



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN INGENIERÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA (ENERGIA)**

**“DESARROLLO DE UN ELECTROCATALIZADOR BASE Ni:Zn:S
PARA SER UTILIZADO COMO CÁTODO, Y UN DIAFRAGMA BASE
NiO PARA ELECTRÓLISIS ALCALINA Y ANÁLISIS DE SU IMPACTO
EN UN DISPOSITIVO PROTOTIPO PARA UN SISTEMA SOLAR –
HIDRÓGENO”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA, AREA
ENERGIA, ORIENTACIÓN FUENTES RENOVABLES.**

PRESENTA:

M. en Ing. MARTÍNEZ MILLÁN WENCESLAO

**Director de Tesis: Dr. Arturo Fernández Madrigal
Codirector de Tesis: Dr. Ulises Cano Castillo**

TEMIXCO, MOR.

SEPTIEMBRE DEL 2006.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

“LLEGARÁ EL DÍA EN QUE EL AGUA NOS SIRVA DE COMBUSTIBLE. EL HIDRÓGENO Y EL OXÍGENO, SUS DOS COMPONENTES, SERÁN FUENTE INAGOTABLE DE LUZ Y CALOR, Y DESPLEGARÁN UNA FUERZA MUCHÍSIMO MAYOR DE LA QUE POSEE EL CARBÓN. LAS BODEGAS DE LOS BUQUES Y LOS VAGONES DE LAS LOCOMOTORAS LLEVARÁN, EN VEZ DE CARBÓN, ESTOS DOS GASES CONDENSADOS, QUE ARDERÁN EN LAS CALDERAS PRODUCIENDO UN CALOR ENORME, Y EN NUESTRAS CASAS TAMBIÉN NOS CALENTAREMOS CON AGUA CUANDO SE AGOTEN LAS MINAS DE CARBÓN. EL AGUA ES EL CARBÓN DEL FUTURO”.

Ingeniero Cyrus Harding

Personaje de la novela “La isla misteriosa” de Julio Verne 1870.

DEDICATORIAS

A mis padres: **Rosa Ma. Millán M. y Andrés Martínez M.**

Por su confianza, comprensión, cariño y apoyo incondicional, sin los cuales no habría concluido esta etapa de mi vida, mil gracias.

A Mi hermana: **Eva**

Por haberme dado su apoyo y fortaleza en esta meta fijada.

A **mis**: tíos, primos y sobrinos

A todo ellos muchas gracias por darme su apoyo y amistad, mil gracias.

A la memoria de mi hermano **Adrián**

Por ese ejemplo de dedicación y trabajo que me dejaste

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Arturo Fernández Madrigal y al Dr. Ulises Cano Castillo, por su incondicional ayuda e invaluable enseñanzas recibidas durante el desarrollo de mi proyecto de investigación.

Un especial agradecimiento a los miembros del jurado de tesis, por sus valiosos y atinados consejos a este trabajo: Dr. Omar Solorza Feria, Dra. Hailin Zhao Hu, Dra. Suilema M. Fernández Valverde, Dr. Gerardo Arriaga Hurtado y Dr. Raúl Suárez Parra.

Agradezco también al Centro de Investigaciones en Energía de la Universidad Autónoma de México (UNAM) por haberme brindado el tiempo y el espacio para la realización de esta tesis

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) por permitir desarrollar gran parte de mi proyecto de tesis en sus instalaciones, particularmente al Departamento de Energías No Convencionales

A la Coordinación del Programa de Posgrado, encabezado por el Dr. Wilfredo Rivera, y en especial al Dr. Edgard Santoyo, así como a la Sra. Lourdes Araujo.

Deseo externar mi agradecimiento al Ing. Oscar Gómez-Daza por su ayuda en la enseñanza de las técnicas de depósito químico y serigrafía, a la M. en C. Maria Luisa Ramón García por las mediciones de Difracción

de Rayos X realizadas. Al Dr. Aarón Sánchez J. y al M. en C. José Campos Álvarez por sus enseñanzas.

Mis agradecimientos al personal de la biblioteca del CIE por el apoyo brindado: Lic. Angélica Ma. Rosas G., Patricia García, Bertha Cuevas P. y Carlos Ramírez V.

Con especial cariño a todos mis amigos del CIE y del IIE: Erendira, Magali, Luis, Manuela, Rogelio, Verónica, Yolanda, Enrique, Alberto, Dulce, Rogelio, Roberto, y a tantas personas que me brindaron su apoyo y amistad, que sería imposible nombrarlos a todos, pero quiero agradecerles el que cada uno, en su tiempo y a su manera, contribuyeron para la finalización de esta tesis.

Y en especial agradezco también el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo por parte de CONACYT mediante la beca crédito

A TODOS ELLOS
¡MUCHAS GRACIAS!

Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación en energía (CIE-UNAM), bajo la Dirección del Dr. Arturo Fernández Madrigal y en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) bajo la Co-Dirección del Dr. Ulises Cano Castillo.

INDICE GENERAL

	Página
PRESENTACIÓN.....	i
DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	viii
INDICE GENERAL.....	xi
INDICE DE FIGURAS Y DIAGRAMAS.....	xiv
INDICE DE TABLAS.....	xxi
LISTA DE SIMBOLOS.....	xxv
INTRODUCCIÓN.....	xxvii
OBJETIVO.....	xxx
OBJETIVOS PARTICULARES.....	xxx
JUSTIFICACIÓN.....	xxxii
METAS.....	xxxiii
CAPITULO 1.....	1
MARCO TEÓRICO.....	1
1.1.- Introducción.....	1
1.2.- Procesos de electrodo.....	1
1.2.1.- Transporte de materia.....	1
1.2.2.- Transferencia de electrones.....	2
1.3.- Electrólisis.....	4
1.3.1.- Antecedentes.....	4
1.3.2.- Principios de electrólisis.....	4
1.4.- Principios de las técnicas de síntesis utilizadas en los materiales.....	5
1.4.1.- Electrodeposición.....	6
1.4.1.1.- Bases del electrodeposición.....	7
1.4.2.- Depósito por Baño Químico.....	10
1.4.2.1.- Depósito de ZnS.....	11
1.5.- Principios de las Técnicas de caracterización utilizadas en los materiales de electrodo.....	13
1.5.1.- Análisis Termogravimétrico (TGA).....	13
1.5.2.- Análisis por Difracción de rayos -X (DRX).....	14

1.5.3.- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	16
1.5.4.- Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X (EDAX).....	19
1.5.5.- Voltamperometria Cíclica (VC).....	21
1.5.6.- Cronoamperometría.....	22
1.5.7.- Curvas de Tafel.....	23
1.5.8.- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	26
CAPITULO 2	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S.....	29
2.1.- INTRODUCCIÓN.....	29
2.2.- PARTE EXPERIMENTAL.....	30
2.2.1.- Síntesis de los electrodos de Ni:Zn:S.....	30
2.2.2.- Condiciones de la caracterización de los electrodos de Ni:Zn:S.....	31
2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
2.3.1.- Análisis de los electrodos de Ni:Zn:S por Difracción de Rayos X (DRX)....	32
2.3.2.- Caracterización de los electrodos de Ni:Zn:S por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	35
2.3.3.- Análisis de los electrodos de Ni:Zn:S por Energía Dispersiva de Rayos - X (EDAX).....	36
2.3.4.- Caracterización Termogravimétrica (TGA) de los electrodos de Ni:Zn:S.....	37
2.3.5.- Caracterización electroquímica de los electrodos de Ni:Zn:S.....	38
2.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.....	46
CAPITULO 3	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE NÍQUEL RANEY (Ni-Al).....	48
3.1.- INTRODUCCIÓN.....	48
3.2.-PARTE EXPERIMENTAL.....	49
3.2.1.- Síntesis de los electrodos de níquel Raney	49
3.2.2.- Condiciones de la caracterización de los electrodos de níquel Raney.....	51
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.3.1.- Análisis de los electrodos de níquel Raney por Difracción de Rayos X (DRX).....	52
3.3.2.- Caracterización de los electrodos de níquel Raney por Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) y Análisis de los electrodos por Energía Dispersiva de Rayos - X (EDAX).....	54
3.3.3.- Caracterización electroquímica de los electrodos de níquel Raney.....	57
3.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.....	62
CAPITULO 4	
SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS DIAFRAGMAS DE Ni:O.....	63
4.1.- INTRODUCCIÓN.....	63
4.2.- PARTE EXPERIMENTAL.....	64
4.2.1.- Síntesis de los electrodos de NiO (óxido de níquel).....	64
4.2.2.- Condiciones de la caracterización de los Diafragmas de NiO.....	64
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.3.1.- Análisis de los diafragmas de NiO por Difracción de Rayos X (DRX).....	65
4.3.2.- Caracterización de los diafragmas de NiO por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	67

4.3.3.- Análisis de los diafragmas de NiO por Energía Dispersiva de Rayos - X (EDAX).....	71
4.3.2.- Medición de la resistencia iónica de los diafragmas de Ni:O a través de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	73
4.4.- CONCLUSIONES PARCIALES.....	77
CAPITULO 5	
EVALUACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S, ASI COMO DEL DIAFRAGMA DE Ni:O EN UN ELECTROLIZADOR ALCALINO PROTOTIPO..	79
5.1.- INTRODUCCIÓN.....	79
5.2.- PARTE EXPERIMENTAL.....	80
5.2.1.- Diseño del electrolizador alcalino.....	80
5.2.2.- Pruebas electroquímicas con el electrolizador alcalino prototipo utilizando los electrodos de Ni:Zn:S.....	88
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	88
5.3.1.- Caracterización electroquímica del electrolizador alcalino prototipo.....	88
5.3.2.- Calculo de eficiencias del electrolizador.....	93
5.4.- CONCLUSIONES.....	95
CONCLUSIONES GENERALES.....	97
Anexo A.- ELECTROLIZADORES ALCALINOS.....	100
Anexo B.- CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE CRECIMIENTO Y PARÁMETROS QUE AFECTAN LA FORMACIÓN DEL MISMO, EN LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO.....	109
Anexo C.- ANÁLISIS DE DATOS A TRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) A TRAVÉS DEL MODELADO CON CIRCUITOS ELÉCTRICOS.....	111
Anexo D.- CALCULO DE LA EFICIENCIA EN VOLTAJE Y DE LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA DEL SISTEMA ELECTROLIZADOR.....	119
REFERENCIAS.....	126

INDICE DE FIGURAS Y DIAGRAMAS

Capítulo 1	MARCO TEÓRICO	
1.1.	Principio de un electrolizador alcalino.....	5
1.2.	Representación esquemática de un sistema para el electrodeposito...	7
1.3.	Tipos de fuerzas motoras eléctricas (corriente o potencial): a) Fuente de corriente directa; b) una onda cuadrada o pulso; c) una onda triangular; d) una rampa cíclica; e) una onda sinusoidal.....	9
1.4.	Modos de análisis termogravimétrico: A) Termogravimetría isotérmica; B) Termogravimetría quasi isotérmica; C) Termogravimetría dinámica.....	13
1.5.	Características de una curva de TGA de una reacción de un solo paso.....	14
1.6.	Arreglo geométrico para demostrar la Ley de Difracción de Bragg	15
1.7.	Arreglo del método de cristal rotante. La muestra gira y el haz es monocromático.....	16
1.8.	El bombardeo con electrones a un material trae como consecuencia que este tenga una serie de radiaciones secundarias: rayos X, electrones transmitidos, electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, etc.....	17
1.9.	Principios básicos de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	18
1.10.	Ejemplo de análisis cualitativo de una muestra a través de EDAX...	20
1.11.	Variación del potencial con el tiempo. a) voltamperometría lineal; b) voltamperometría triangular; c) voltamperometría cíclica.....	22
1.12.	Cronoamperometría de pulso sencillo.....	23
1.13.	Representación esquemática de la variación de energía libre estándar al imponer un potencial E , ΔG_{ac}° ΔG_{aa}° , son respectivamente, la energía libre estándar de activación catódica y anódica y ΔG_c y ΔG_a son la energía libre de activación catódica y anódica.....	25
1.14.	Esquema de un circuito equivalente que representa un fenómeno de transferencia de carga.....	27

Capítulo 2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S	
2.1.	Espectros de difracción de rayos X para los electrodos elaborados por baño químico, y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Se observa la presencia de dos diferentes fases: Níquel (Ni) y Sulfuro de Zinc (ZnS, fase wurtzita).....	33
2.2.	Espectros de difracción de rayos X para los electrodos elaborados por baño químico, y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas y usados en pruebas de voltamperometría cíclica. Se observa solo la presencia de la fase níquel (Ni).....	34
2.3.	Microfotografías obtenidas a través del microscopio de barrido electrónico a 5000 aumentos de los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en el pie de la microfotografía con un asterisco (*). Se muestra el electrodo de níquel y un electrodo sin tratamiento térmico como comparación. Además se muestra el corte transversal del electrodo sin tratamiento térmico.....	36
2.4.	Curva de termogravimetría, que muestra la pérdida de peso de los electrodos de níquel y el electrodo con electrodeposición sin tratamiento térmico en un rango de temperatura que va del ambiente hasta los 800°C.....	38
2.5.	Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente (inciso a) y a 70°C (inciso b), para los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a 200, 250 y 300°C, junto con un electrodo sin tratamiento térmico y un electrodo de níquel en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso a un $\text{pH} \cong 14$). El barrido en ambas figuras es de 60 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido.....	40
2.6	Curvas de Tafel obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico, a diferentes temperaturas en un electrólito con agitación de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). La velocidad de barrido es de 1 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido.....	42
2.7	Curvas cronoamperométricas obtenidas a temperatura ambiente, durante 2 días seguidos (172,800 segundos) a un potencial de -1.259 vs SHE (-1.5 V vs ECS), para los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).....	46

Capítulo 3	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE NÍQUEL RANEY (Ni-Al).	
3.1	a) electrodos de níquel Raney de 4 cm de diámetro y de 4 mm de espesor; b) Electrodos de níquel Raney encapsulados en una resina epóxica.....	50
3.2	Se muestra el proceso de lixiviado llevado a cabo con los electrodos de níquel Raney: a) la caja de guantes empleada para el lixiviado con suministro de gas nitrógeno; b) el interior de ésta donde se muestra a la parrilla usada para mantener a 70 °C el lixiviado de los electrodos.....	51
3.3.	Espectros de difracción de rayos X para los electrodos de níquel Raney: a) antes del lixiviado; b) lixiviado 30 minutos y c) lixiviado 3 horas. La mayoría de los picos del espectro corresponden a la fase binaria hexagonal Al ₃ Ni ₂ , y en menor proporción a la fase Al ₃ Ni.....	53
3.4	Microfotografías obtenidas a través del microscopio de barrido electrónico (SEM) a 500 aumentos de los electrodos de níquel Raney pulidos exclusivamente para la prueba, a diferentes tiempos de lixiviado, con y sin prueba electroquímica realizadas con ellos, estos últimos denotados con un asterisco.....	56
3.5	Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de níquel Raney sin lixiviar, lixiviados durante 30 minutos, y 3 horas en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). El barrido fue de 20 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido y el pico en cada curva denotado con la letra “a” corresponde a la oxidación del níquel ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$).....	58
3.6	Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de níquel Raney lixiviados durante 30 minutos, 3 horas y sin lixiviar en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). El barrido fue de 60 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido y el pico en cada curva denotado con la letra “a” corresponde a la oxidación del níquel ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$).....	59
3.7	Curvas de Tafel obtenidas a temperatura ambiente de los electrodos de níquel Raney lixiviados a 2 tiempos diferentes: 30 minutos y 3 horas, junto con un electrodo sin lixiviar. Las curvas se obtuvieron en un electrólito con agitación de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). La velocidad de barrido fue de 1 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido. Se muestra también las dos líneas rectas trazadas en la zona catódica y anódica, así como su intersección. Es en esta	

	intersección donde se calculó el par de valores de i_0 y E_0 mostrados en la tabla 3.3.....	59
3.8	Curvas cronoamperométricas obtenidas a temperatura ambiente, durante aproximadamente 11 horas continuas (40,000 segundos) a un potencial de -1.259 V vs SHE (-1.5 V vs ECS), para los electrodos de níquel Raney lixiviados a 2 diferentes tiempos: 30 minutos y 3 horas, junto con un electrodo sin lixiviar. Las pruebas se realizaron en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).....	61
Capítulo 4	SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE DIAFRAGMAS DE NiO	
4.1.	Espectros de difracción de rayos X para los diafragmas elaborados por electrodeposición y después oxidados por diversos métodos: a) “níquel sumergido en peróxido de hidrógeno (H_2O_2)” durante una semana a 50°C; b) “níquel oxidado inmerso en KOH a temperatura ambiente”; c) níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C; d) y níquel tratado térmicamente a 500°C. Se observa en cada uno de ellos la presencia de diferentes fases: níquel (etiquetado como Ni) en todos ellos; $Ni(OH)_2$ en los diafragmas sumergidos en KOH y NiO solamente se observa en el electrodo tratado térmicamente a 500°C en aire.....	66
4.2	Microfotografías obtenidas a través de Microscopia Electrónica de Barrido en la cual se muestra los diferentes diafragmas: a) substrato de acero inoxidable; b) diafragma con electrodeposición de níquel; c) diafragma del inciso b inmerso durante una semana en una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a 50°C; d) a los diafragmas del inciso c, se les mantuvo durante 4 semanas inmersos en una solución de KOH a temperatura ambiente; e) a los diafragmas del inciso c, se sumergieron en KOH durante 4 semanas a 50°C; f) diafragma con electrodeposición de níquel horneada en aire a 500°C durante 20 minutos; g) diafragmas que se oxidaron electroquímicamente a un potencial de +300 mV vs Eoc, durante 5 horas.....	69
4.3	Celda en la cual se determinó la resistencia total de cada diafragma. Los electrodos usados fueron 2 barras cilíndricas de platino. En la unión de las dos semiceldas se colocaron los diafragmas de prueba..	75
4.4	Curvas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para los diferentes diafragmas de Ni:O. El valor obtenido en la intersección con el eje X (Z_{real}) es la resistencia total (ohms) presentada por todo el sistema obtenido en altas frecuencias, incluyendo la resistencia del diafragma. La diferencia entre este valor y la resistencia total del sistema electroquímico sin diafragma nos da el valor de la resistencia total (ΔR) del diafragma en	76

cuestión.....

Capítulo 5	EVALUACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S, ASI COMO DEL DIAFRAGMA DE Ni:O EN UN ELECTROLIZADOR ALCALINO PROTOTIPO	
5.1	Diversas vistas del diseño del electrolizador alcalino de electrodos rectangulares.....	81
5.2	Dibujo donde se muestra la forma y medidas del separador de teflón del electrolizador cuyos electrodos son rectangulares.....	82
5.3	Diseño en 3 dimensiones del stack electrolizador cuyos electrodos son redondos.....	83
5.4	Se muestra el diseño del contenedor de electrólito, del contenedor de agua que tiene como función el “lavado” de los gases y el secador de gases.....	84
5.5	Fotografías que muestran los dos diseños de electrolizador alcalino prototipo: a) diseño del electrolizador cuyos componentes son de forma rectangular; b) diseño de electrolizador cuyos componentes son de forma circular.....	85
5.6	Diagrama de flujo del sistema electrolizador alcalino prototipo.....	86
5.7	Fotografía que muestra al sistema electrolizador completo: a) dibujo en 3 dimensiones; b) fotografía en donde se puede ver de izquierda a derecha: al electrolizador cuyos electrodos son circulares, el primer par de contenedores del electrólito (KOH), el segundo par de contenedores de agua desionizada (etapa de lavado) y por último un par de secadores de gases.....	87
5.8	Curvas de voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 20 mV/s para los 2 electrolizadores. El pico que aparece en todas las curvas, indicado con la letra “a” corresponde a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo y probablemente a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH).....	89
5.9	Curvas de voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 60 mV/s para los dos electrolizadores. Al igual que en la figura anterior, la letra “a” corresponde a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo y probablemente a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH).....	90
5.10	Curvas potenciodinámicas a una velocidad de barrido de 1 mV/s con el electrolizador alcalino prototipo con electrodos redondos. Se	

	muestra las rectas trazadas en la zona de franca evolución de hidrógeno y oxígeno, cuyo punto de intersección con el eje de las abscisas, corresponde al potencial de celda de inicio de evolución de hidrógeno y oxígeno. Aparece nuevamente el pico en todas las curvas indicado con la letra a, correspondiente a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo y a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH).....	92
5.11	Curvas de cronoamperometria obtenidas a temperatura ambiente a un potencial de celda de 2 V, con el electrolizador alcalino prototipo con electrodos circulares, utilizando como cátodos los electrodos de Ni:Zn:S tratado térmicamente a 250, 300oC, y níquel, como ánodo se utilizó en todos los casos el electrodo de níquel. Se uso como electrólito hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).....	95
Anexo A	ELECTROLIZADORES ALCALINOS	
A1	Principio de la electrólisis del agua con electrólito de polímero sólido. (PEM).....	100
A2	Principio de operación de la electrólisis de agua en un electrolizador de óxido sólido a alta temperatura.....	101
A3	Principio de un diseño de electrolizador a) monopolar; b) bipolar...	105
A4	Diagrama de flujo de un electrolizador alcalino presurizado de la empresa Norks.....	108
Anexo C	ANÁLISIS DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA A TRAVÉS DEL MODELADO CON CIRCUITOS ELÉCTRICOS	
C1.	Circuito en serie de dos componentes, $R = 100 \text{ Ohm}$, y $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$	114
C2	Gráfica de Z'' vs. Z' (Gráfico de Nyquist) para el circuito serie de la figura C.1.....	114
C3	Gráficos de Bode: a) logaritmo de $ Z $ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia.....	115
C4	Circuito en paralelo con dos elementos $R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$	

		115
C5	Gráfico de Nyquist para el circuito R-C en paralelo de la figura C.4.....	116
C6	Gráficos de Bode: a) logaritmo de $ Z $ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia.....	116
C7	Circuito serie-paralelo con: $R_s = 10 \Omega$ $R_{ct} = 100 \Omega$, y $C_{dl} = 20 \mu F$	117
C8	Gráfico de Nyquist para el circuito serie paralelo de la figura C.7...	117
C9	Gráficos de Bode para el circuito de la figura C.7 a) logaritmo de $ Z $ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase e impedancia compleja vs. logaritmo de la frecuencia.....	118

INDICE DE TABLAS

Capítulo 1.	Marco Teórico	
1.1.	Se muestra cada uno de los reactivos utilizados en el baño químico para el depósito de ZnS.....	12
Capítulo 2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S	
Tabla 2.1.	Reactivos utilizados para la elaboración de la solución utilizada para hacer el baño químico de ZnS.....	30
Tabla 2.2.	Resultados del estudio de composición estructural en porcentaje atómico de los elementos hallados en los electrodos de Ni:Zn:S antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en la tabla con un asterisco al final (*)......	37
Tabla 2.3.	Valores de los sobrepotenciales de los electrodos de Ni:Zn:S obtenidos de las curvas de la figura 2.5. Estos valores fueron calculados en la zona de evolución de hidrógeno a una densidad de corriente de -30.5 mA/cm^2	41
Tabla 2.4.	Valores de densidad de corriente de intercambio (i_0) y su correspondiente valor de potencial de equilibrio (E_0) de los electrodos de Ni:Zn:S calculados de las intersecciones halladas en las curvas de la figura 2.7.....	43
Tabla 2.5.	Se muestra diversos parámetros de materiales sintetizados de manera similar, reportados en la literatura. Los parámetros son: densidad de corriente de intercambio (i_0), sobrepotencial de evolución de hidrógeno (η), pendiente de Tafel (b) y condiciones de la prueba.....	44

Capítulo 3	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE NÍQUEL RANEY (Ni-Al).	
Tabla 3.1	La tabla nos muestra los resultados del estudio de composición estructural en porcentaje atómico de los elementos hallados en los electrodos de níquel Raney antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en la tabla con un asterisco (*).....	57
Tabla 3.2	Valores de sobrepotencial de los electrodos de Ni:Z:S obtenidos de las figuras 3.5 y 3.6. Estos valores fueron calculados en la zona de evolución de hidrógeno a una densidad de corriente de 150 mA/cm ²	58
Tabla 3.3	Valores de la densidad de corriente de intercambio (i _o) y su correspondiente valor de potencial de equilibrio (E _o) de los electrodos de níquel Raney calculados a partir de las intersecciones halladas en las curvas de la figura 3.7.....	60
Capítulo 4	SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE DIAFRAGMAS DE NiO	
Tabla 4.1.	Se muestra diversos parámetros calculados a partir de las microfotografías obtenidas a través de SEM mostradas en la figura 4.2, tales como: área transversal del poro, área del poro y diámetro del mismo.....	70
Tabla 4.2.	Se muestra el análisis de composición atómica porcentual obtenido a través de estudios de Microsonda (EDAX) de los diafragmas de Ni:O, con diversos tratamientos de oxidación. Como comparación se muestra también la composición del sustrato acero inoxidable 316 SS.....	72
Tabla 4.3.	Se muestran el promedio de los pesos de los diferentes diafragmas oxidados a diversas condiciones, en donde se muestra como comparación la malla de acero inoxidable y con electrodeposición de níquel. Los diafragmas pesados tienen un área aparente de 3 cm x 3 cm = 9 cm ²	73
Tabla 4.4.	Valores medidos de resistencia total de cada diafragma (ΔR), la diferencia entre el valor de la resistencia medido con diafragma (R _{diafragma}) y el valor medido de Resistencia sin diafragma (R _{sin diafragma}), a altas frecuencias donde el cambio de fase es cero, y la impedancia de la celda es la resistencia del electrolito.....	77

Capítulo 5	EVALUACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S, ASI COMO DEL DIAFRAGMA DE Ni:O EN UN ELECTROLIZADOR ALCALINO PROTOTIPO	
Tabla 5.1.	Valores del potencial de celda de inicio de evolución de hidrógeno, calculados a partir de la línea trazada en la zona de potenciales francos de evolución de hidrógeno de las curvas presentadas en la figura 5.10, y además se muestra el valor de las pendientes de las líneas rectas correspondiente.....	93
Anexo A	ELECTROLIZADORES ALCALINOS	
Tabla A.1.	Características técnicas de Electrolizadores comerciales.....	104
Anexo C	ANÁLISIS DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA A TRAVÉS DEL MODELADO CON CIRCUITOS ELÉCTRICOS	
Tabla C.1.	Lista de elementos, símbolos correspondientes y las relaciones de dispersión.....	110

LISTA DE SIMBOLOS

La siguiente lista muestra los símbolos utilizados a lo largo de este trabajo de tesis

a_o, a_R	Actividades de las especies oxidadas y reducidas respectivamente
Y	Admitancia (Siemen)
TGA	Análisis termogravimétrico
EDAX	Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X
C	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
C_{dl}	Capacitancia de la capa de Helmholtz ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
α_a	Coefficiente de transferencia anódico
α_c	Coefficiente de transferencia catódico
C_O, C_R	Concentración de especies oxidadas y reducidas respectivamente
K_1	Constante de inestabilidad del ión complejo
k_1, k_2	Constantes de velocidad para la reducción y oxidación respectivamente
h	Constante de Planck
I_a	Corrientes de oxidación
i_c	Corrientes de reducción
i_o	Densidad de corriente de intercambio
DRX	Difracción de rayos X
E.C.S	Electrodo de calomel saturado
e^-	Electrón
EFC, Q	Elemento de Fase Constante
E	Energía incidente
ΔG_{ac}^o	Energía libre estándar de activación y catódica
ΔG_{aa}^o	Energía libre estándar de activación y anódica
ΔG_c	Energía libre de activación catódica
ΔG_a	Energía libre de activación anódica
C_e	Equivalente químico
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
β	Fracción en que varía la barrera de energía libre estándar por efecto de un exceso de potencial respecto a su valor de equilibrio.
ν	Frecuencia
ω	Frecuencia angular
L	Inductancia (Henry)
M^{Z+}	Iones positivos
X^{Z-}	Iones negativos
Z	Impedancia (ohm)
Z_{im}	Impedancia imaginaria (ohm)
Z_{real}	Impedancia real (ohm)
λ	Longitud de onda
PEM	Membrana de intercambio iónico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Z	Modulo de la impedancia
n	Número de electrones transferidos en una reacción
b	Pendiente de Tafel (V/Dec)
PTFE	Poli tetra-flúor etileno
U_e	Potencial de electrodo (eV)
E_{oc}	Potencial a circuito abierto (V)

E°	Potencial estándar
E_o	Potencial de equilibrio
E°	Potencial formal
V	Potencial de Celda
HER	Siglas en inglés de la Reacción de Evolución de Hidrógeno
OER	Siglas en inglés de la Reacción de evolución de oxígeno
R	Resistencia (ohm)
R_{dl}	Resistencia de la capa de Helmholtz
R_s	Resistencia de la solución electrolítica
R_{ct}	Resistencia que representa una transferencia de carga (ohm)
R superficie	Resistencia de superficie ($m\Omega\text{-cm}^2$)
η	Sobrepotencial
PPS	Sulfuro de poli fenileno
T	Temperatura (K)
t	Tiempo (s)
c	Velocidad de la luz
Níquel	Electrodo que consiste en un sustrato de acero 316 SS con electrodeposición de níquel.
Sin tratamiento térmico	Electrodo que consiste en un sustrato de acero 316 SS con electrodeposición de níquel más el depósito de ZnS mediante baño químico.
200°C	Electrodo que consiste en un sustrato de acero 316 SS con electrodeposición de níquel más el depósito de ZnS mediante baño químico y tratamiento térmico en atmósfera inerte a 200°C
250°C	Electrodo que consiste en un sustrato de acero 316 SS con electrodeposición de níquel más el depósito de ZnS mediante baño químico y tratamiento térmico en atmósfera inerte a 250°C
300°C	Electrodo que consiste en un sustrato de acero 316 SS con electrodeposición de níquel más el depósito de ZnS mediante baño químico y tratamiento térmico en atmósfera inerte a 300°C

RESUMEN

En este proyecto de tesis se presenta el diseño, construcción y caracterización de un electrolizador alcalino a nivel laboratorio. Previo a su implementación, se realizó la síntesis y caracterización de dos tipos de materiales para emplearlos como cátodos en la electrolisis alcalina, uno de ellos son los electrodos de Ni:Zn:S, mientras que los otros fueron electrodos de níquel Raney. Por otra parte, se realizó la síntesis y caracterización de mallas de NiO, para ser utilizadas como diafragmas.

La síntesis de los electrodos de Ni:Zn:S se realizó sobre un substrato de acero inoxidable 316, sobre los cuales se electrodepositó níquel, utilizando para ello un baño de Watt. Posteriormente se hizo un segundo depósito de una película de ZnS, utilizando la técnica del depósito químico y por último se realizó un tratamiento térmico a 3 temperaturas diferentes, 200, 250 y 300°C en atmósfera inerte. Los electrodos de níquel Raney fueron sintetizados a partir de polvos de níquel y aluminio (50% en peso de níquel y 50% en peso de aluminio), fundidos en un horno de inducción a 1600°C, en atmósfera inerte, para posteriormente lixiviarlos en NaOH a 2 tiempos diferentes: 30 minutos y 3 horas. Es en este último proceso en el que se forman los electrodos porosos finales. Posterior a esto se les oxida lentamente en una cámara de guantes para evitar su autoignición en aire.

Pruebas electroquímicas muestran que los electrodos de níquel Raney tienen bajos sobrepotenciales para la HER, siendo el electrodo lixiviados durante 3 horas el que mejor desempeño mostró, con un sobrepotencial de -311 mV a 150 mA/cm², le sigue el lixiviado durante 30 minutos con valores de sobrepotencial de -330 mV y por último el electrodo sin lixiviar con -461 mV. En cuanto a los electrodos de Ni:Zn:S, el electrodo que tuvo el menor sobrepotencial, fue el electrodo tratado térmicamente a 300°C con -193 mV, a una densidad de corriente de -30.5 mA/cm². Las densidades de corriente de intercambio determinadas mostraron que los electrodos de níquel Raney son mejores electrocatalizadores, pues dichos valores son mayores, en promedio de 1×10^{-3} A/cm², mientras que la de los electrodos de Ni:Zn:S están en valores de 1×10^{-6} A/cm². La estabilidad electroquímica de los electrodos de níquel Raney es aceptable, mientras que la de los electrodos de Ni:Zn:S tendrá que mejorarse bastante en trabajos futuros.

La síntesis de los diafragmas de NiO se realizó haciendo un electrodeposito de níquel sobre un diafragma de acero inoxidable 316, posterior a esto, se oxidaron dichos diafragmas por diferentes métodos: a) inmersión del diafragma de Níquel en peróxido de hidrógeno (H₂O₂) durante una semana; b) inmersión en KOH a temperatura ambiente, durante 4 semanas; c) inmersión en KOH a 50°C durante 4 semanas; d) tratamiento térmico del diafragma a 500°C durante 20 minutos en presencia de aire y e) Oxidación electroquímica del diafragma a un potencial de +300 mV vs E_{oc} durante 5 horas en KOH. Los diámetros de los poros son lo bastante pequeños, pues esto rondan entre 7 y 24 μm, suficientes para impedir la difusión de las burbujas de gas hidrógeno. Tienen una Resistencia de superficie (R_S) a temperatura ambiente, del orden de 1 mΩ-cm² para todos los diafragmas oxidados, siendo determinada mediante mediciones de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y por lo tanto, una adecuada conductividad iónica.

A pesar de que tiene un diámetro de poro intermedio que ronda en los 11.2 μm, el diafragma de níquel con tratamiento en aire a 500°C, es el único con presencia clara de NiO, aunque los otros diafragmas muestran presencia de Ni(OH)₂, y probablemente este sea un óxido de níquel hidratado. La presencia de NiO en la superficie de la muestra prevé una mejor estabilidad del diafragma. Así, se eligió a éste material para

construir y hacer pruebas con el electrolizador alcalino, también debido a que presenta la mayor conductividad en el electrólito en hidróxido de potasio (KOH).

Al realizar pruebas de voltamperometría lineal con el electrolizador, se encontró que el electrodo de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a 250°C, muestra mayores densidades de corrientes en potenciales francos de evolución de hidrógeno, siguiéndole el electrodo con tratamiento térmico a 300°C y al último el electrodo de níquel. Curvas potenciodinámicas mostraron que el níquel electrodepositado presenta un menor potencial de celda de inicio de evolución de hidrógeno, conocido potencial onset (E_{onset}), siguiéndole el electrodo con tratamiento térmico a 250°C y por último el electrodo con tratamiento térmico a 300°C. No obstante en la zona de franca evolución de hidrógeno, estos dos últimos tienen mayores densidades de corriente. Por otra parte los cálculos de eficiencia en voltaje muestran que el electrodo de níquel es el electrodo con la mayor eficiencia (76.3%), siguiéndole el electrodo con tratamiento térmico a 250°C (69.3%) y por último el electrodo con tratamiento térmico a 300°C (68.5%). Sin embargo, los cálculos de la eficiencia energética del electrolizador mostraron que con el electrodo con tratamiento térmico a 250°C, se tiene una mayor eficiencia de conversión de energía (79.2%), siguiéndole el electrolizador con electrodo tratado a 300°C (77.2%) y por último el de níquel con (74%).

Por otra parte, las pruebas de estabilidad mostraron que el comportamiento del electrodo tratado a 300°C es aceptable, ya que demuestra tener una densidad de corriente casi constante en el periodo de prueba, no así los electrodos de níquel junto con el tratado a 250°C, ya que su densidad de corriente baja con el tiempo. Los resultados anteriormente comentados nos sugieren la conveniencia de elegir al electrodo tratado térmicamente a 300°C como el mejor material para utilizarse como cátodo en el electrolizador, ya que presenta la mejor estabilidad de los 3 electrodos analizados; a pesar de tener una eficiencia en voltaje y una eficiencia de conversión de energía intermedia comparado a los demás electrodos analizados.

ABSTRACT

In this thesis project the design, construction and characterization of a prototype alkaline electrolyzer are presented. Prior its implementation, the synthesis and characterization are done for two kind of materials to used them as cathodes in the alkaline electrolysis, one of them are the Ni:Zn:S electrodes and the other ones are the Raney nickel, likewise the synthesis and characterization were made of NiO meshes, to be used as diaphragms.

The synthesis of the Ni:Zn:S electrodes were carried out on 316 stainless steel substrates, which a nickel electrodeposit was made on them, using for it a Watt bath, later on a second deposit of a ZnS layer was made on them, using the chemical bath technique, and lastly they were submitted to thermal treatment at 3 different temperatures, 200, 250 and 300°C in an inert atmosphere. Raney nickel electrodes were synthesized from nickel and aluminum powders (50% in weight of nickel and 50% in weight of aluminum), fused in an induction oven at 1600°C, in inert atmosphere, and later on leaching them in NaOH at 2 different times: 30 minutes and 3 hours. It is in this last process which transforms them into porous materials. Later to this they were oxidized slowly in a gloves camera to avoid their autoignition in air.

Electrochemistry test show that Raney nickel electrodes have low overpotentials for HER, being the electrode leached during 3 hours, the one which have better performance with a overpotential of -311 mV at 150 mA/cm², followed by the one leached during 30 minutes with overpotential value of -330 mV and lastly the electrode without leaching with -461 mV. As for the Ni:Zn:S electrodes, the one which have the smallest overpotential, is the electrode annealed at 300°C with -193 mV, at current density of -30.5 mA/cm². The exchange current densities (i_0) calculated, showed that the Raney nickel electrodes are better electrocatalyzers, because their values are bigger, and they are about 1×10^{-3} A/cm², while the Ni:Zn:S electrodes are about of 1×10^{-6} A/cm². The electrochemical stability of the Raney nickel electrodes are acceptable, while the Ni:Zn:S electrodes, it will be improved enough in future works.

The synthesis of the NiO diaphragms were carried out, with a nickel electrodeposit on a 316 stainless steel mesh, after this they were oxidized by different methods: a) immersion the Nickel diaphragm into hydrogen peroxide (H₂O₂) during one week; b) immersion into KOH at room temperature, during 4 weeks; c) immersion in KOH at 50°C during 4 weeks; d) thermal treatment of the diaphragm at 500°C in air during 20 minutes and e) electrochemical oxidation of the diaphragm at +300 mV vs E_{oc} during 5 hours in KOH. The diameters of the measured pores are quite small, they are between 7 and 24 μm, enough to impede the diffusion of the hydrogen bubbles. They have surface Resistance values (R_s) at room temperature of about 1 mΩ-cm² for all the oxidized diaphragms determined by electrochemistry impedance spectroscopy test and therefore, an appropriate ionic conductivity.

Although the nickel diaphragm with thermal treatment in air at 500°C has a intermediate pore diameter of about 11.2 μm, it is the only one which NiO is detected on it, although on the others oxidized diaphragms show the compound Ni(OH)₂ on them, probably it is an hydrated nickel oxide. The NiO presence on the surface of the sample predicts a best stability of the diaphragm. Also, this material was chosen to build and do some tests with the alkaline electrolyzers, because it presents the best ionic conductivity in KOH.

When lineal voltammetry test were carried out with the alkaline electrolyzer, it was found that the electrode of Ni:Zn:S with thermal treatment at 250°C, shows bigger current densities in a zone of hydrogen evolution potentials, followed by the electrode with thermal treatment at 300°C, and the lastly the nickel electrode. Potenciodynamics

curves showed that the electrodeposited nickel presents a smaller onset potential (E_{onset}), potential which the electrodes start the hydrogen evolution, It was followed by the electrode annealed at 250°C and lastly the electrode annealed at 300°C. Nevertheless in the zone of hydrogen evolution, these last ones have bigger current densities. On the other hand the voltage efficiency calculations show that the nickel electrode is the one with the biggest efficiency (76.3%), followed by the electrode annealed at 250°C (69.3%) and lastly the one annealed at 300°C (68.5%). However, the energy efficiency calculations of electrolyzer showed that, the electrode annealed at 250°C has a bigger efficiency of energy conversion (79.2%), followed by the one annealed at 300°C (77.2%) and lastly the nickel electrode with (74%).

The stability tests showed that the electrode annealed at 300°C is acceptable, because it has current density almost constant in the period of test, and the nickel and the one annealed at 250°C, their current density low with the time. The previously commented results suggest us the convenience of choosing the electrode annealed at 300°C as the best material to be used as cathode in an electrolyzer, because it presents the best stability between the 3 analyzed electrodes; in spite of it has an voltage efficiency and an energy conversion efficiency intermediate compared to the other analyzed electrodes.

INTRODUCCIÓN

Diversos sectores de nuestra sociedad se han manifestado en contra de continuar utilizando los combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica, ya que los gases contaminantes que se generan, inciden fuertemente en la salud de los habitantes de nuestras ciudades, y que probablemente (aunque no está demostrado plenamente) pueden causar un cambio climático.

El empleo de las fuentes renovables de energía para la generación de energía eléctrica ha tenido desarrollos notables, que le han permitido ser una de las fuentes con mayores posibilidades de sustituir a las de origen fósil. Dicho desarrollo se ha logrado, dado que éstas no emiten prácticamente ningún tipo de contaminantes al ambiente, contribuyendo de esta manera a disminuir la cantidad de emisiones.

Hay diversos países que han iniciado programas ambiciosos en sus diversos sectores de sus economías [1]. para la implementación de estas nuevas fuentes de energía,

Dentro de estas nuevas fuentes de energía se encuentra la del hidrógeno como una de las más importantes, ya que posee diversas características que le permiten ser considerado como un combustible alternativo por su gran potencial como conductor de energía, libre de contaminación en su proceso de transformación.

El hidrógeno está destinado a jugar un papel importante en la economía energética mundial, debido a factores como su alto contenido energético; la combustión u oxidación electroquímica produce energía eléctrica, además de generar energía como calor y agua, Además de ser uno de los elementos de mayor abundancia en el universo [2].

El hidrógeno es extensamente usado en la industria química de los alimentos y en la industria del combustible. Muchas plantas generadoras de electricidad son enfriadas mediante hidrógeno en forma de gas, por su alto calor específico. Sin embargo la utilidad de éste como combustible fue evidente a mediados de los años sesentas, cuando se empleo por primera vez para operar una celda de combustible en naves espaciales. Actualmente es posible utilizarlo como combustible en algunos prototipos de autos desarrollados en países como Estados Unidos, Alemania, Japón y Canadá [2, 3]. Se estima que, en Estados Unidos se podría hacer una transición hacia el hidrógeno como combustible para el año 2020.

Actualmente el 80% de la producción de hidrógeno a nivel mundial se realiza por procesos químicos como el de reformado catalítico, la oxidación parcial o el cracking catalítico de hidrocarburos [4]. Dichos métodos, producen además de hidrógeno, uno de los principales gases causantes del efecto invernadero, el bióxido de carbono (CO_2). Como una consecuencia de las características del hidrógeno antes mencionadas, se han realizado diversos avances en la investigación para el desarrollo e implementación de hidrógeno como combustible en diversos procesos de generación de energía, a partir de la biomasa y agua [2, 4].

Uno de los procesos que permite la obtención del hidrógeno de forma limpia y eficiente lo constituye la electrólisis. La electrólisis es un proceso que permite la descomposición de compuestos (como el agua) en sus elementos que la componen (oxígeno e hidrógeno), mediante la acción de una corriente eléctrica. Gracias a ello se obtiene hidrógeno y oxígeno con una alta eficiencia [5]. Dicho proceso resulta altamente atractivo desde el punto de vista técnico ya que la materia prima para su obtención es el agua, la cuál es de relativa abundancia; sin embargo, el costo del hidrógeno gaseoso producido mediante electricidad convencional es de aproximadamente \$5.4 dólares/kg de hidrógeno a un costo de electricidad de

\$0.045/kWhr en las grandes plantas [6]. Dicho costo es alto y para reducirlo, es necesario optimizar adecuadamente las características electrocatalíticas de los materiales de electrodos.

La electrólisis, tiene un enorme potencial al poder ser energizada mediante fuentes renovables como la energía solar, energía eólica y presentar eficiencias de entre 80 % y 95 % en electrolizadores comerciales.

La producción de hidrógeno mediante energía solar, puede hacerse mediante la conversión de energía solar previamente convertida a energía eléctrica y en un electrolizador convertirla a hidrógeno. El conjunto de paneles solares, el electrolizador, junto con otros componentes, tales como una celda de combustible, y los medios de almacenamiento, constituyen el denominado sistema solar – hidrógeno.

El sistema solar-hidrógeno posee varias ventajas, el almacenar la energía luminosa intermitente del sol mediante un combustible con un alto contenido energético (energía química) y obtener energía eléctrica de una forma continua, con pérdidas en el almacenamiento muy por debajo de los sistemas de baterías.

Este combustible puede ser convertido a energía calorífica o eléctrica de una forma muy eficiente y sobretodo limpia, ya que el empleo del hidrógeno en celdas de combustible comerciales alcanza eficiencias superior al 50%, produciendo vapor de agua como subproductos. Además, si el calor obtenido del agua vaporizada, es utilizado con un sistema de cogeneración, la eficiencia de las celdas de combustible aumenta.

Este trabajo de tesis contribuye al desarrollo e investigación de nuevos materiales que puedan ser utilizados en los procesos de electrólisis alcalina, tales como un electrocatalizador de Ni:Zn:S que puede ser empleado como cátodo y un diafragma base Ni, mismos que serán implementados en el desarrollo de un prototipo de electrolizador alcalino, el cual podría ser energizado con fuentes renovables de energía.

El trabajo de tesis consta de 5 capítulos, de los cuales el primer capítulo inicia con las teorías de los procesos de electrodo que se llevan a cabo en una celda electroquímica, para después continuar con los aspectos fundamentales de la electrólisis, además incluye las técnicas usadas para la síntesis de los electrodos tales como el electrodeposición, el depósito por baño químico, así como los fundamentos de las técnicas de caracterización estructurales, morfológicas y de composición como son: la Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis de la energía dispersiva de Rayos-X (EDAX). Así mismo se presentan los principios básicos de las técnicas electroquímicas empleadas a lo largo de este trabajo, tales como la voltamperometría cíclica, las Curvas de Tafel, la Cronoamperometría y principios básicos de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), mismas que nos permitirán elucidar los parámetros más importantes de los materiales ya mencionados.

En el capítulo 2 se describe la síntesis de electrodos de Ni:Zn:S preparados sobre un sustrato de acero inoxidable 316 SS, para su empleo como electrodos en un electrolizador alcalino. La síntesis del electrodo consistió en el electrodeposición de níquel sobre acero inoxidable 316 SS utilizando el baño Watt y posteriormente la técnica de baño químico para el depósito de ZnS. Este electrodo se trató térmicamente a 3 diferentes temperaturas: 200, 250, y 300°C en una atmósfera inerte y los tres electrodos resultantes se comparan entre sí y contra un electrodo sin tratamiento térmico y uno sin recubrimiento químico. Estos electrodos se caracterizan física y químicamente por diversas técnicas DRX, SEM, EDAX, TGA; electroquímicamente por voltamperometría cíclica, curvas de Tafel, cronoamperometría, usando para ellos un electrolito de KOH 5M, todo esto con la finalidad de elucidar parámetros importantes, como la densidad de corriente de intercambio (i_0), la pendiente catódica y la estabilidad.

La síntesis de los electrodos de níquel Raney se discute en el capítulo 3, donde se detalla el proceso del tratamiento térmico, el lixiviado en NaOH a 2 tiempos: 30 minutos y 3 horas. Estos electrodos se caracterizan junto con un electrodo sin lixiviar, usando para ellos las mismas técnicas, condiciones y procedimientos mencionados en el capítulo 2.

El capítulo 4 aborda la síntesis y caracterización de un diafragma de NiO, utilizando para ello un substrato de malla de acero inoxidable No. 500 (en una pulgada lineal hay 500 hilos), a cual se le electrodeposita níquel y se oxidan los materiales utilizando diversas metodologías. Estos diafragmas se caracterizan por DRX, SEM, y EDAX; se les mide su resistencia iónica utilizando un sistema de 2 semiceldas, usando la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

El capítulo 5 abarca el diseño del prototipo del electrolizador, la caracterización electroquímica utilizando los materiales de electrodo y diafragmas previamente mencionados. Además se calculan las eficiencias en voltaje y la eficiencia en conversión energética de dicho prototipo.

OBJETIVO

Desarrollar y sintetizar un electrocatalizador basado en níquel, zinc y azufre, para un electrolizador alcalino y compararlo con un electrodo de níquel Raney, para utilizarlos como cátodos en la descomposición de agua para la generación de hidrógeno gas. También es objetivo de la tesis desarrollar un diafragma para un electrolizador alcalino a base de mallas de acero inoxidable con electrodeposición de níquel y su posterior oxidación.

OBJETIVOS PARTICULARES

Para lograr dicho objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares:

- ❖ Sintetizar y caracterizar compuestos a base de Ni:Zn:S, los cuales serán preparados mediante diversas técnicas, para construir electrodos candidatos a ser utilizados en electrolizadores. Se caracterizará al material de tal forma que se permita elucidar aspectos del tipo estructural, de composición, morfológico y electroquímico, así como el efecto del tratamiento térmico en su desempeño electroquímico.
- ❖ Sintetizar y caracterizar electrodos del tipo níquel Raney (aleación níquel y aluminio), los cuales serán preparados mediante el empleo de un horno de inducción para la fundición de polvos de níquel y aluminio a alta temperatura. La caracterización del material se hará de tal forma que se permita elucidar aspectos del tipo estructural, de composición, morfológico y electroquímico.
- ❖ Sintetizar y caracterizar diafragmas de óxido de níquel las cuales serán preparadas por electrodeposición y una posterior oxidación por varios métodos. La caracterización de los diafragmas se hará a través de la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), así como con microscopía SEM, DRX y microsonda.
- ❖ Se diseñará, construirá y caracterizará un electrolizador del tipo alcalino a nivel escala de laboratorio empleando para ello los compuestos de Ni:Zn:S, usados como cátodos, mientras que como ánodos se utilizará níquel electrodepositado. Los diafragmas de óxido de níquel serán empleados como separadores, realizando además pruebas de operación.

JUSTIFICACIÓN

De la misma manera que el uso de combustibles fósiles produce contaminación ambiental, la producción de hidrógeno a partir de fuentes de hidrocarburos (aunque en menor escala) también emite gases contaminantes, por lo que debe disminuirse su producción por dichos métodos. Éstos últimos, se han utilizado para generar hidrógeno ya que resultan mucho más baratos que la electrólisis directa del agua. Lo anterior es cierto, si consideramos que con los precios actuales de la electricidad, el operar un sistema de electrólisis convencional es más caro para la obtención del hidrógeno que los métodos de reformado catalítico.

A pesar de lo anterior, una de las principales ventajas en la producción de hidrógeno mediante la electrólisis utilizando fuentes alternas de energía, se basa principalmente en que con éstas últimas no se genera ningún tipo de contaminante; ya que al combinarse con un dispositivo que convierte la radiación solar directamente a electricidad, ayudamos a que dicha producción de hidrógeno se realice sin la emisión de ningún tipo de contaminante que afecte a nuestro sistema ecológico. Así mismo, el hidrógeno obtenido es prácticamente puro sin ningún tipo de compuesto asociado, lo que le permite su aplicación directa dada su alta pureza, por ejemplo en una celda de combustible, simplificando cualquier proceso de purificación. También es un proceso muy eficiente, ya que no se obtienen productos secundarios de la reacción, contribuyendo con ello a la obtención de únicamente hidrógeno y oxígeno como productos.

Dentro de los tipos de electrolizadores que existen, los denominados alcalinos son sistemas cuyas eficiencias de conversión de agua a hidrógeno van del 80% al 95%, y los rangos de pureza del hidrógeno producido fluctúan entre 99.8% – 99.9998%, a presiones que van desde la ambiente hasta los 689.5 bar (10,000 psig). Se llaman electrolizadores alcalinos por que utilizan como electrólito (conductor iónico) una solución alcalina que puede ser hidróxido de potasio o bien hidróxido de sodio. Hasta hace poco eran los únicos electrolizadores comerciales disponibles, es una tecnología madura, pero no en el límite, todavía quedando mucho por hacer. Son más baratos de construir que sus contrapartes denominados electrolizadores tipo PEM (se llaman así por que en su construcción utilizan una membrana polimérica intercambiadora de protones), ya que estos últimos utilizan en su construcción catalizadores a base de metales preciosos, además de que la membrana de intercambio iónico utilizada como electrólito es costosa y tiene la limitante que se degrada a altas temperaturas, inconveniente si se quiere aumentar la eficiencia del sistema.

Las eficiencias dependen básicamente del tipo de materiales que actúan como electrodos, así como del tipo de interconexión que se realice entre ellos. La eficiencia de los electrolizadores puede aumentar al emplearse materiales químicamente más estables y con mejores propiedades electrocatalíticas. Para ello se recomienda el uso de compuestos y/o aleaciones de níquel para el caso de los electrolizadores alcalinos.

Una de las razones para realizar la síntesis de los materiales de Ni:Zn:S es con el propósito de bajar el sobrepotencial de hidrógeno asociado y por ende aumentar la eficiencia al utilizarlos como cátodos en un electrolizador alcalino, debido a que en la literatura existen reportes de que electrodos de aleaciones y/o compuestos binarios de NiS y NiZn exhiben bajos sobrepotenciales para la evolución de hidrógeno. El propósito inicial será obtener un material ternario de Ni:Zn:S (mismo que no está reportado en la literatura), y que exhiba buenas propiedades electrocatalíticas. Además en su síntesis se

utilizarán técnicas de bajo costo, como es la técnica de electrodeposición (para el depósito de níquel, utilizando para ello un baño de Watt) y el depósito por baño químico (para hacer el depósito de una película de ZnS). Una de las grandes ventajas de utilizar esta última técnica, es que se producen materiales de alta calidad en áreas grandes, además de que la estequiometría de las películas es relativamente insensible a las condiciones de depósito de un compuesto, lo cual no se presenta en otras técnicas; las impurezas bajo ciertas condiciones de depósito, se espera que no se incorporen a las películas. Esto permite el uso de reactivos de baja pureza química y por lo tanto de bajo costo, además de que el proceso de depósito es muy sencillo (se explicará en el capítulo 1 con más detalle).

Adicionalmente, se sintetizarán materiales de níquel Raney (aleaciones de níquel y aluminio, 50 y 50 % en peso), con el propósito de utilizarlos como cátodos en el electrolizador alcalino, con el fin de tener una base comparativa con los electrodos de Ni:Zn:S mencionados, además de desarrollar la metodología de síntesis, ya que los electrodos de níquel Raney tienen un alto desempeño ya conocido y mencionado en la literatura. Estos se prepararán mediante la fundición de polvos para formar la aleación inicial y su posterior lixiviación en una solución alcalina a diferentes tiempos.

Dentro de los objetivos y metas en este proyecto está el de sintetizar un diafragma de óxido de níquel (posiblemente NiO), material no tóxico, cuya síntesis es relativamente barata. Se sintetizó este material con el objeto de sustituir al tradicional diafragma de asbesto, que comúnmente se ha venido utilizando, ya que este es un material caro y tóxico (se mencionará más detalles de este material en el capítulo 1). Al igual que en el caso de los electrodos de Ni:Zn:S, para la síntesis de los diafragmas de óxido de níquel, se utilizará la técnica del electrodeposición (para el depósito de níquel) y posteriormente usando diversas técnicas, se oxidará el material. En la literatura hay poca información para su síntesis, solo se sabe que exhibe una excelente estabilidad y que es muy buen conductor iónico.

El diseño y construcción de un electrolizador alcalino, experimentalmente demostrará la posibilidad del uso de materiales y elementos desarrollados en un dispositivo a nivel laboratorio, que podría incorporarse a un sistema solar – hidrógeno. El desarrollo de este tipo de dispositivos en México ayudará a contribuir al desarrollo tecnológico de estos sistemas, los cuales permitirán producir hidrógeno a un bajo costo, mismo que podrá ser usado en la generación de energía eléctrica en zonas remotas.

Es por eso que las contribuciones que surjan de este proyecto de tesis doctoral ayudarán a completar el esquema de uso de las tecnologías del hidrógeno, lo cual es de suma importancia para el sistema energético mexicano con un gran crecimiento en la demanda de energía eléctrica, particularmente en zonas alejadas de la red de distribución y en donde las fuentes de energía renovables existen la mayor parte del año.

METAS:

Las metas propuestas para alcanzar los objetivos anteriores son las siguientes:

- ❖ Sintetizar electrodos de Ni:Zn:S por la técnica de electrodeposición y baño químico, para ser tratados térmicamente a 200, 250 y 300°C.
- ❖ Sintetizar electrodos de níquel Raney por fundición de polvos de aluminio - níquel en una proporción de 1:1 en un horno de inducción a una temperatura de 1600°C; posteriormente cortar las obleas a partir del lingote fundido y preparar dichas obleas para convertirlos en electrodos.
- ❖ Lixiviar los electrodos de níquel Raney a diferentes tiempos: 30 minutos, 3 horas en una solución altamente alcalina de hidróxido de sodio (6M), en una atmósfera inerte.
- ❖ Determinar características físicas tales como tamaño de grano, policristalinidad, composición química, morfología, etc. de los materiales de electrodos anteriormente citados, empleando para ello técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X (EDAX), etc.
- ❖ Estudiar el comportamiento electroquímico, para obtener parámetros cinéticos tales como: sobrepotenciales de evolución de H₂, densidad de corriente de intercambio (i₀), potencial de equilibrio, pendientes de Tafel, estabilidad, etc. de todos los electrodos anteriormente citados, utilizando para ello las técnicas de voltamperometría cíclica, curvas de Tafel, cronoamperometría, etc.
- ❖ Sintetizar diafragmas de óxido de níquel a partir de sustratos (mallas) de acero inoxidable, deposición y posterior oxidación de níquel, para ello empleando diversas metodologías de oxidación y utilizarlos como diafragmas en un prototipo de electrolizador alcalino.
- ❖ Caracterizar morfológica y estructuralmente los diafragmas de óxido de níquel, con el propósito de conocer: tamaño de grano, grosor de los hilos, apertura de los mismos, policristalinidad, composición química, etc, empleando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X (EDAX), etc.
- ❖ Estudiar la estabilidad química y propiedades relevantes como la conductividad iónica de estos diafragmas, utilizando la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

- ❖ Diseñar y desarrollar un prototipo de electrolizador alcalino basado en el uso de Ni:Zn:S, como electrodos catódicos, como diafragma utilizar las mallas de óxido de níquel, el acrílico para la fabricación del contenedor de la monocelda, así como de los contenedores de electrólito y de agua. Empleando además tornillos y tuercas de acero inoxidable, tuberías de teflón, separadores de teflón, sellos de teflón, etc.
- ❖ Caracterizar el electrolizador anterior, usando las técnicas de voltamperometría lineal, curvas potenciodinámica, cronoamperometría, etc. Con el propósito de obtener los parámetros importantes para la evaluación de su desempeño tales como, potencial de inicio de evolución de hidrógeno, eficiencia en voltaje, eficiencia de conversión energética, estabilidad, etc.
- ❖ Calcular la eficiencia en voltaje y de la eficiencia de conversión energética del sistema electrolizador.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

1.1.- Introducción

En este capítulo se abordan los aspectos teóricos de los procesos de electrodo y mecanismos de transporte de materia en sistemas electroquímicos, tales como la difusión, migración y convección, mismos que permitirán entender las bases fundamentales de la electrólisis del agua; se detallan los principios y fundamentos de las técnicas químicas y electroquímicas utilizadas para la síntesis de los materiales Ni:Zn:S, níquel Raney, y diafragmas de óxido de níquel (NiO); tales técnicas son el electrodeposición, depósito por baño químico. Las técnicas de caracterización utilizadas de estos materiales son la difracción de rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X (EDAX), Voltamperometría Cíclica, Cronoamperometría, Curvas de Tafel, y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

1.2.- Procesos de electrodo.

La eficiencia con la cual una celda electroquímica (por ejemplo un electrolizador) se desempeña, depende en mucho de los procesos y reacciones que se llevan a cabo en los electrodos. Estas reacciones se clasifican de acuerdo con el grado de interacción de los reaccionantes, intermediarios y productos que se forman en la superficie del electrodo. Si las interacciones son fuertes, se crean enlaces con la superficie que como en el electrodeposición de metales forman iones metálicos que integran el núcleo crítico de la red cristalina.

Las interacciones como la quimisorción y la adsorción física son importantes en muchas reacciones de electrodo, en todos los casos los parámetros termodinámicos y cinéticos quedan definidos cuando se caracteriza la reacción.

Al variar el potencial de la interfase formado entre el metal y la solución con respecto al tiempo, se obtiene respuestas en corriente que se asocian con los cambios físicos y químicos que existen a nivel de interfase. Se obtienen corrientes capacitivas debido al rearrreglo físico de los iones en la doble capa y corrientes faradaicas por los cambios químicos en los estados de oxidación de especies electroactivas de la solución. La corriente faradéica que se observa con el tiempo, es la medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo y ésta depende fundamentalmente de la rapidez con que las especies lleguen del seno de la solución al electrodo, proceso conocido como transporte de masa o de materia, y la velocidad con la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución o viceversa, es conocido como de transferencia de electrones [7, 8]. Es importante considerar que el proceso global puede estar controlado en forma independiente, ya sea por el transporte de materia o por la transferencia de electrones, dependiendo de cual proceso sea la etapa determinante de la reacción. A continuación se detalla cada uno de dichos procesos.

1.2.1.- Transporte de Materia

En general en sistemas electroquímicos se consideran 3 formas de transporte de materia:

Capítulo 1

a) Difusión

La difusión es el movimiento de las especies debido a la diferencia de concentración en la solución y ocurre siempre que existe un cambio químico en la interfase electrodo-solución. Una reacción de electrodo transforma la especie O inicialmente presente a producto ($O \rightarrow R$), y en las cercanías del electrodo se crea una región (del orden de 10^{-2} cm de espesor) en la cual las concentraciones de O y R varían en función de la distancia al electrodo. La concentración de O disminuye en la interfase lo que ocasiona la difusión de las especies O del seno de la solución al electrodo. El proceso inverso se tiene con las especies R que se forman en la interfase.

b) Migración

La migración es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial en la celda, y es el mecanismo por el cual ocurre la conducción de cargas en el electrólito. La corriente de electrones al circuito exterior se balancea con el movimiento de iones de la solución a los electrodos (cationes al cátodo y aniones al ánodo).

Al ser las fuerzas conductoras de la migración del tipo puramente electrostático, las cargas se transportan por cualquier especie iónica en solución. Por lo tanto, si el experimento electroquímico se realiza con un exceso de electrólito indiferente (soporte), las cargas se transportan por estas especies iónicas y solamente una pequeña parte de las especies electroactivas se transportaran por migración. Es común utilizar una concentración del electrólito soporte entre diez y cien veces mayor al de las especies electroactivas para reducir el fenómeno de migración de estas especies.

c) Convección

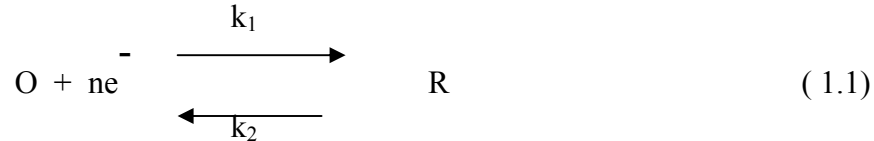
La convección es el movimiento de las especies iónicas debido a fuerzas mecánicas (movimiento hidrodinámico). Esta se presenta como convección natural o como convección forzada. Las dos formas de convección, cuando se presentan, tienen una marcada influencia en la densidad de corriente total. Es posible eliminar la convección forzada, no agitando la solución, pero la convección natural surge por una diferencia de densidad en la solución, generalmente a tiempos de electrólisis superiores a diez segundos.

1.2.2.- Transferencia de electrones

Al introducir un material conductor en una solución electrolítica se forma un campo eléctrico en la interfase, debido a la acumulación de cargas en ambas fases. Es este campo eléctrico y la diferencia de potencial que se crea en esta unión la que permite el proceso de transferencia de electrones.

Una reacción de transferencia electroquímica de intercambio electrónico entre iones de una solución electrolítica y un electrodo se representa como:

Capítulo 1



Donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad para la reducción y la oxidación respectivamente. El potencial de equilibrio de esta reacción viene dado por la ecuación de Nerst:

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_o}{a_R} \quad (1.2)$$

Donde a_o y a_R son las actividades de O y R en la superficie del electrodo. El potencial de equilibrio se relaciona con el potencial estándar E^o , de la pareja O/R, y establece que tan desplazado se encuentra el sistema de las condiciones estándar; n es el número de electrones transferidos por molécula; F la constante de Faraday; R , la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta a la que se lleva a cabo la reacción.

La ecuación 1.2 se reduce a la ecuación 1.3 considerando que las actividades son el producto de la concentración por el coeficiente de actividad y que este último término queda integrado en el valor del potencial formal $E^{o'}$.

$$E_{eq} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \quad (1.3)$$

En el equilibrio no existen cambios químicos por lo que no hay flujo de corriente eléctrica en la celda. A nivel interfase se tiene un equilibrio dinámico donde las reacciones de reducción de la especie O y la oxidación de la especie R ocurren a la misma velocidad. La corriente que intercambian el electrodo y la solución en el equilibrio, es una característica cinética importante del proceso de transferencia de electrones llamada corriente de intercambio. Las constantes de velocidad de reacción mantienen una dependencia con el potencial aplicado, E , al sistema que lo desplaza del equilibrio, dada por las ecuaciones 1.4 y 1.5.

$$\bar{k} = k^o \exp\left(\frac{-\alpha_c nF(E - E^{o'})}{RT}\right) \quad (1.4)$$

$$\bar{k} = k^o \exp\left(\frac{-\alpha_a nF(E - E^{o'})}{RT}\right) \quad (1.5)$$

Donde k^o es la constante de velocidad estándar y α_a y α_c , los coeficientes de transferencia anódico y catódico, respectivamente.

Estos coeficientes de transferencia surgen debido a que solo una fracción de la energía que se suministra al sistema (a través del potencial aplicado) disminuye la energía de activación. Su valor varía de cero a la unidad, a menudo es del orden de 0.5, dependiendo de la forma de la superficie de energía libre (indicador de la simetría de la barrera de energía de la

Capítulo 1

reacción) de los reaccionantes y productos, en la sección 1.5.7 se aborda este tema en forma más detallada.

1.3.- Electrólisis

1.3.1.- Antecedentes

La electrólisis es un proceso que permite la descomposición de compuestos (como el agua), en sus elementos que la componen (oxígeno e hidrógeno) mediante la acción de una corriente eléctrica. Esto sucede en un dispositivo llamado electrolizador. Gracias a ello se obtiene hidrógeno y oxígeno puros con una alta eficiencia. La electrólisis del agua resulta altamente atractiva desde el punto de vista técnico ya que la materia prima para su realización es agua, la cuál es de relativa abundancia.

La historia de la electrólisis del agua comienza en los inicios de la revolución industrial, cuando en el año de 1800, Nicholson y Carlisle descubrieron la posibilidad de descomponer el agua electroquímicamente. Por el año de 1912 más de 400 electrolizadores de agua industriales estaban en operación y en 1939 se puso en operación una planta de electrólisis con una capacidad de $10,000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$. A mediados de 1948 se construyeron los primeros electrolizadores presurizados industriales, por Zdansky/Lonza. La historia continua hasta nuestros días con la invención de membranas intercambiadoras protónicas, usadas como electrólito ácido para la electrólisis de agua [9], así como para las celdas de combustible, y del inicio de la tecnología de los electrolizadores con electrólitos de óxido sólido a altas temperaturas, en el anexo A se da una clasificación de los tipos de electrolizadores que existen.

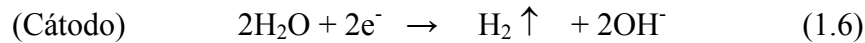
A pesar del hecho de que el descubrimiento de la descomposición del agua electrolíticamente fue hecho en agua ácida, se prefiere en las plantas industriales el medio alcalino, debido a que la corrosión es más fácil de controlar y los materiales de construcción son más baratos que en medio ácido [10].

La diferencia de potencial de descomposición teórico del agua es de 1.23 V a temperatura ambiente (25°C) y a 1 atmósfera de presión. En la práctica sin embargo, la evolución del hidrógeno se ha observado desde 1.55 V (en electrolizadores de laboratorio y bajo ciertas configuraciones de celda) [11]. En electrolizadores comerciales el voltaje de operación de la celda de electrólisis está entre el intervalo de 1.8 a 2.6 V. La eficiencia de la energía del proceso es del orden de 80 – 95 %, y por cada metro cúbico normal de hidrógeno obtenido, se requieren en promedio 4 kW-hr de energía eléctrica y 0.9 litros de agua [6]. El voltaje de operación se incrementa alrededor de 90 mV cuando aumenta 10 veces la presión de operación. El gas a alta presión puede ser generado a un alto costo con solamente un mínimo incremento en el voltaje de electrólisis (en el anexo A se describe la clasificación de los electrolizadores alcalinos y se da información de las características técnicas de algunos electrolizadores alcalinos comerciales disponibles en el mercado).

Capítulo 1

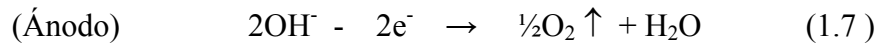
1.3.2.- Principios de electrólisis

El principio de la electrólisis de agua en un medio alcalino se muestra esquemáticamente en el ejemplo del electrolizador (figura 1.1). En el cátodo la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La reacción 1.6 nos indica que 2 moléculas de agua reciben en el cátodo 2 electrones (provenientes de la terminal negativa de la fuente de alimentación), descomponiéndose en una molécula de hidrógeno y 2 iones hidroxilo, de tal forma que el hidrógeno escapa de la superficie del cátodo en una forma gaseosa y los iones hidroxilo emigran bajo la influencia de un campo eléctrico desde el cátodo hacia el ánodo, pasando a través de un diafragma, que es utilizado como separador de los gases (en el anexo A se detalla las partes esenciales de un electrolizador alcalino, además de presentarse el diagrama de flujo de un sistema electrolizador alcalino comercial).

En el ánodo ocurre la siguiente reacción:



De acuerdo a la reacción 1.7, los dos iones hidroxilo al llegar a la superficie del ánodo descargan sus dos electrones, formándose $\frac{1}{2}$ molécula de oxígeno gaseoso y una molécula de agua. Por lo que la reacción total en la celda de electrólisis alcalina es:

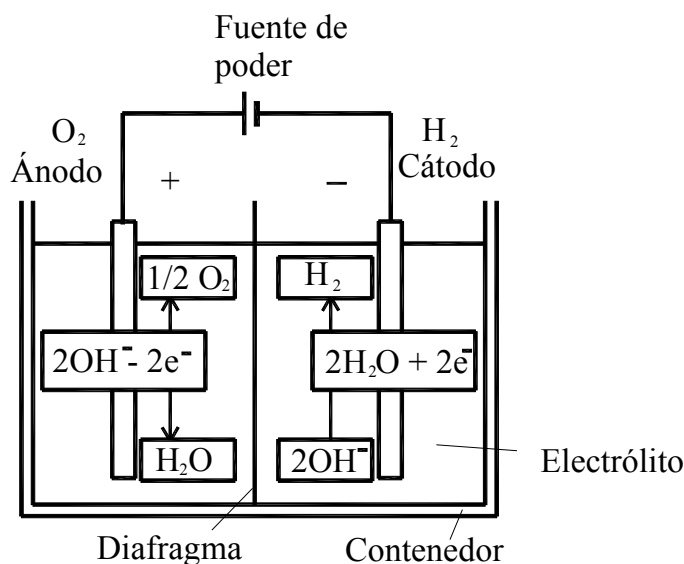
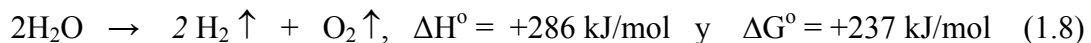


Figura 1.1. - Principio de un electrolizador alcalino.

Capítulo 1

1.4.- Principios de las técnicas de síntesis utilizadas en los materiales

A continuación se detallan los principios teóricos básicos de cada una de las dos técnicas de síntesis utilizadas en este proyecto de tesis: el electrodeposición, utilizada para depositar níquel sobre un sustrato de acero inoxidable 316 (para el caso de la síntesis de los electrodos de Ni:Zn:S) y sobre una malla de acero inoxidable (para la síntesis de los diafragmas de Ni:O), y de la técnica de depósito por baño químico (sólo usada en la síntesis de los electrodos de Ni:Zn:S).

1.4.1.- Electrodeposición

La tecnología de la película delgada es la base para el desarrollo en la ingeniería de materiales, electrónica del estado sólido, ingeniería fotovoltaica, etc. Las películas delgadas pueden obtenerse ya sea por métodos físicos (por ejemplo evaporación térmica, sputtering, crecimiento epitaxial) o por métodos químicos (depósito por vapor químico (CVD), anodización, baño químico, electrodeposición). Los métodos físicos son caros pero dan una relativa fiabilidad y resultados más reproducibles. La mayoría de los métodos químicos son de bajo costo, pero el potencial para obtener dispositivos de película delgada de alta calidad no ha sido explorado totalmente. El electroplateado o electrodeposición es el más simple de los métodos químicos, y es sorprendente que los esfuerzos para obtener una buena calidad en las películas apenas hayan comenzado [12].

La viabilidad de usar la técnica del electrodeposición como una herramienta de la tecnología de los materiales está atrayendo la atención como un medio para obtener películas delgadas de una gran variedad de materiales incluyendo metales, semiconductores, superconductores, polímeros, etc.

Algunas de las ventajas para la técnica del electrodeposición son:

- 1.- Crecimiento de películas uniformes en grandes áreas, incluso en superficies de forma irregular.
- 2.- Electroplatear estructuras moduladas composicionalmente o aleaciones no equilibradas.
- 3.- Gran experiencia industrial que puede ser documentada.
- 4.- Muy atractiva en términos de costo y escalabilidad.

El proceso de electrodeposición incluye fenómenos físicos y químicos que requieren un entendimiento de los siguientes aspectos:

- 1.- La influencia de los campos eléctricos y el transporte iónico en el proceso de descarga
- 2.- Los factores cinéticos y termodinámicos relacionados al proceso de electrodeposición.
- 3.- Factores que controlan la composición, estructura y morfología.
- 4.- El papel de los aditivos durante el electrodeposición. ¿Qué sucede con ellos?
- 5.- El uso de pruebas in situ y ex situ para la caracterización de electrodeposiciones
- 6.- ¿Qué esquemas puede uno imaginarse que controlen las propiedades de depósito que satisfagan los estándares puestos por las industrias de materiales, electrónica, fotovoltaica y otras?

Capítulo 1

1.4.1.1.- Bases del electrodeposición

El electrodeposición de películas metálicas (comúnmente conocido como electroplateado), ha sido extensamente usado para preparar espejos metálicos y superficies resistentes a la corrosión, entre otras cosas. En su forma más simple, el electroplateado o electrodeposición consiste de un electrólito conteniendo iones del metal (por ejemplo NiSO_4 para el depósito de níquel), un electrodo o sustrato en el cual se desea el depósito y un contraelectrodo. Cuando una corriente fluye a través del electrólito, los cationes y aniones se mueven hacia el cátodo y ánodo respectivamente y puede depositarse en los electrodos después de sufrir una reacción de transferencia de carga. Suponga que se quiere depositar níquel, entonces el baño para el electrodeposición debe de contener alguna sal de níquel tal como sulfato de níquel como se muestra en la figura 1.2. Los iones Ni^{2+} se depositan en el sustrato, y se obtiene una cubierta de níquel. Históricamente el descubrimiento del electroplateado puede remitirse a Michael Faraday y su famosa ley de la electrólisis.

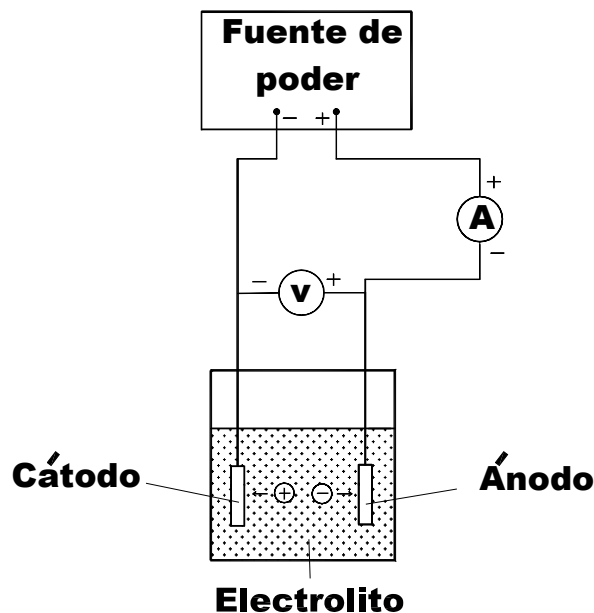


Figura 1.2.- Representación esquemática de un sistema para el electrodeposición.

Las leyes de Faraday se enuncian a continuación:

Primera Ley de Faraday.- La cantidad total de cambio químico producido por una corriente eléctrica es proporcional a la carga total que pasa a través del electrólito.

Segunda Ley de Faraday.- Las masas de las diferentes sustancias liberadas en la electrólisis son proporcionales en peso a sus equivalentes químicos.

Expresadas matemáticamente las leyes anteriores relacionan la masa Δm depositada sobre una unidad de área, con la densidad de corriente j fluyendo en un tiempo t :

Capítulo 1

$$\Delta m = \text{constante} \times jt = C_e jt \quad (1.9)$$

Donde C_e es el equivalente químico.

Una importante implicación de la segunda ley de Faraday es que la razón de la masa del electrodepósito a su peso equivalente gramo es una constante igual a un Faraday ó 96500 coulombs (C) ó 26.8 amper-hora (Ah).

La velocidad del crecimiento del electrodepósito por unidad de área puede escribirse como:

$$\frac{d\Delta m}{dt} = C_e j \quad (1.10)$$

Si Z es la carga iónica, entonces j/zF da la velocidad de crecimiento del electrodepósito en moléculas gramo de la sustancia.

Un sistema de electrodepósito simple se muestra esquemáticamente en la figura 1.2. Este consiste de los siguientes componentes:

Electrólito.- El electrólito o baño da los iones para ser electrodepositados. Éste tiene que ser conductor de iones. Puede ser acuoso, no acuoso o una pasta y debe contener la sal metálica. Algunas veces se incluye un aditivo para mejorar la calidad del electrodepósito. Un aditivo ideal no se deberá incorporar en la película pero deberá hacer que se mejore su adhesión, acabado de superficie, uniformidad [13], etc.

Electrodos.- Al menos se necesitan dos electrodos (cátodo y ánodo). Un campo eléctrico aplicado a través de éstos provee la fuerza motora principal para los iones. El depósito de iones positivos (M^{Z+}) y iones negativos (X^{Z-}) se hace en el cátodo y ánodo respectivamente. El depósito catódico es más popular en electroplateado debido a que: (1) la mayoría de los iones metálicos son iones positivos y (2) el depósito anódico ha dado una pobre estequiometría y adhesión.

Fuente de Poder.- La fuente de poder puede ser: (1) un voltaje constante, lo cual significa un depósito potencioestático; (2) una corriente constante, ó depósito galvanostático; o bien (3) un pulso o forma de onda de voltaje o corriente. Algunos tipos de fuerzas motoras eléctricas que pueden usarse para el electroplateado se muestran en la figura 1.3.

El proceso que conduce al electrodepósito puede ser explicado en términos simples. En la aplicación de un campo eléctrico, M^{Z+} deberá moverse al cátodo, y el proceso de electrodepósito elemental puede ser escrito como:



Por otro lado, si el electrólito contiene más de una especie iónica que pueda ser simultáneamente depositada, entonces el proceso de electrodepósito para dos tipos de especies iónicas puede escribirse como:



Capítulo 1

O bien



Según esto, uno puede depositar un compuesto de una aleación de un sistema multicomponente.

Conforme el electrodeposito se lleva a cabo, la concentración iónica en el baño se agota y tiene que ser repuesta por la adición de sal. Otra alternativa es usar uno de los electrodos (el ánodo en el depósito catódico) como un electrodo de sacrificio, uno que se oxide y disuelva durante el electrodeposito para mantener la concentración iónica constante. Por ejemplo un ánodo de níquel se oxidará para mantener la concentración de Ni^{2+} en un baño de $NiSO_4$ mientras el agotamiento de iones Ni^{2+} ocurra en el cátodo.

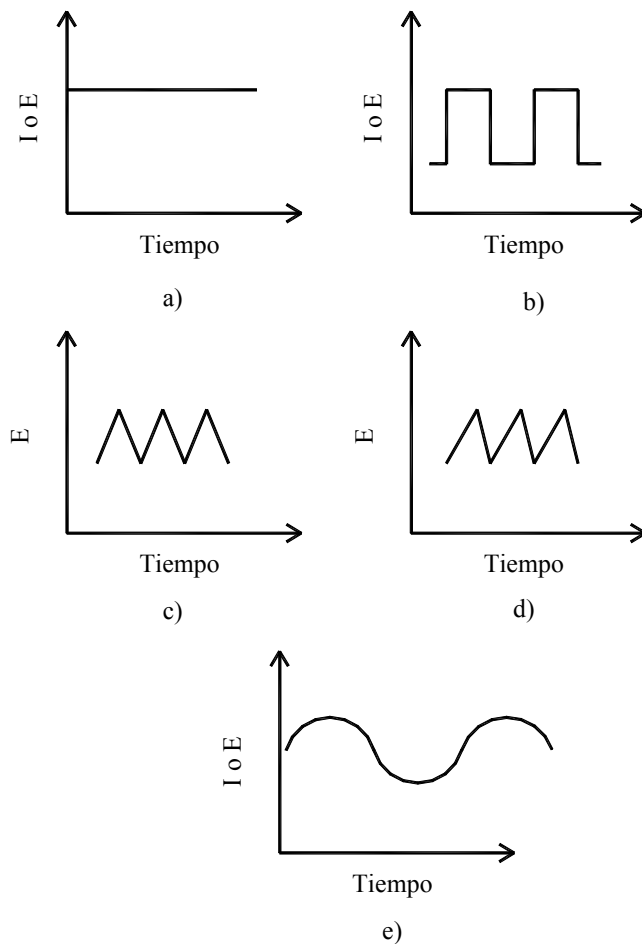


Figura 1.3.- Tipos de fuerzas motoras eléctricas (corriente o potencial): a) Fuente de corriente directa; b) una onda cuadrada o pulso; c) una onda triangular; d) una rampa cíclica; e) una onda sinusoidal.

Capítulo 1

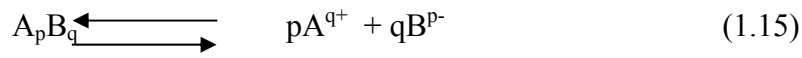
1.4.2.- Depósito por Baño Químico

El depósito por baño químico es una técnica en la cual películas delgadas de semiconductores son depositadas en substratos sumergidos en soluciones diluidas que contienen iones del metal y una fuente de aniones de sulfuro o selenuro [14].

Esta técnica es muy adecuada para producir películas delgadas en área grande, para aplicaciones relacionadas con la energía solar, y es aplicable para el depósito de compuestos altamente insolubles.

El depósito químico es básicamente, una modificación de los bien conocidos procesos de precipitación química. En una solución saturada de un compuesto ligeramente soluble, el producto de la concentración molar de sus iones (cada termino de concentración debe estar elevado a una potencia igual al numero de iones dado por la estequiometría del compuesto), es constante a una temperatura dada.

En general para un electrólito A_pB_q que se ioniza en iones pA^{q+} y qB^{p-}



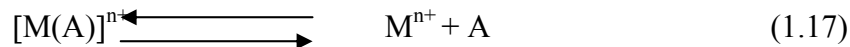
El producto de solubilidad esta dado por:

$$PS = [A^{q+}]^p [B^{p-}]^q \quad (1.16)$$

De acuerdo con el principio de solubilidad, existe una relación numérica definida entre las concentraciones de los iones en una solución saturada de un electrólito que está en contacto con su fase sólida. No existe equilibrio si esta relación no se satisface. Consecuentemente, o el compuesto disuelto precipitará o el sólido se disolverá, hasta que las concentraciones iónicas satisfagan la ecuación para la constante del producto de solubilidad.

La precipitación ocurre cuando el producto iónico (denominado PI, y que no es más que el producto de las concentraciones iónicas de los iones A^{q+} y B^{p-} presentes en la solución acuosa, cuando no esta en saturación) excede el producto de solubilidad (PS), si el PI es menor que el PS, la precipitación no ocurre.

Para la formación controlada de una película delgada mediante una reacción ión - ión, es necesario eliminar la precipitación espontánea. Esto se puede lograr induciendo la formación de un complejo bastante estable de los iones del metal, el cual suministrará un número controlado de iones libres, de acuerdo a una reacción de equilibrio del tipo



donde M^{n+} representa al ión de metal, A representa el material ligante y $[M(A)]^{n+}$ representa un complejo soluble.

La concentración de los iones de metal libres, a temperatura constante, está implícita en:

$$[M^{2+}][A]/[MA]^{2+} = K_1 \quad (1.18)$$

Donde K_1 es conocida como la constante de inestabilidad del ión complejo. La

Capítulo 1

concentración de los iones del metal es controlada por la concentración y la temperatura del agente acomplejante.

En el caso de este trabajo de tesis, cuando el producto iónico de los iones calcógeno y del metal excede el producto de solubilidad del calcógeno correspondiente, el calcogenuro de metal es formado mediante una combinación de procesos ión - ión, sobre una superficie (substrato) inmersa en una solución para propiciar la formación de los centros de nucleación. En el caso de las películas delgadas de calcogenuros del metal, la formación de películas ocurre cuando los iones condensan sobre un substrato; si la precipitación es controlada mediante el uso de los agentes complejantes convenientes, tales como la trietanolamina para los iones del metal (para reducir la cantidad de iones del metal libres); y la cantidad de iones sulfuros, selenuros o hidróxidos es controlada estableciendo un equilibrio químico apropiado, puede desarrollarse la deposición de la película delgada. Además es necesario satisfacer la condición de la disponibilidad de centros de nucleación del substrato. Tales centros son normalmente formados mediante la absorción de especies de hidróxido del metal sobre la superficie. El grupo hidróxido será substituido por los iones sulfuro o selenuro, los cuales en consecuencia formaran una película inicial de calcogenuro de metal. La deposición de la película delgada toma lugar mediante la unión de los iones del metal y sulfuro / selenuro en esta capa inicial, la cual actúa como una superficie catalítica [15].

Se pueden identificar tres etapas durante la deposición química de películas delgadas, comenzando con la fase de nucleación (también conocida como periodo de incubación o de inducción), seguida por una fase de crecimiento, durante la cual el espesor de la película crece regularmente, y culminando en la fase terminal, durante la cual el espesor de la película deja de incrementarse (llamado espesor terminal, producto del agotamiento de los iones constituyentes del baño para la formación de la película.

En el anexo B se dan las características de los procesos de crecimiento en el depósito por baño químico y los parámetros que afectan la formación del mismo.

1.4.2.1.- Depósito de ZnS

El ZnS es un material con una brecha de energía óptica de 3.7 eV y un índice de refracción de 2.37 para la región del visible. La combinación de estas propiedades ha proporcionado una amplia gama de aplicaciones para las películas de ZnS: paneles electroluminiscentes dopados con Mn, paneles catodoluminiscentes dopados con Ag, Cu, Al o In. La síntesis del ZnS basada en la técnica anteriormente descrita, produjo buena uniformidad de las películas. Son electrodos muy resistivos. El método de preparación fue desarrollado de trabajos anteriores [14 - 17].

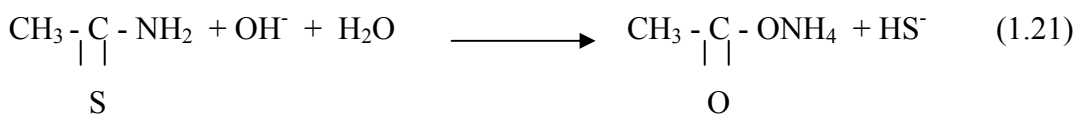
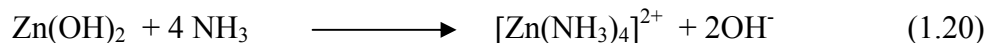
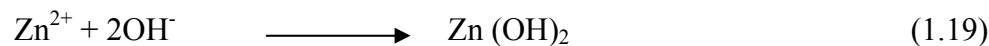
En un vaso de precipitado de 100 ml se colocaron 2.5 ml de $ZnSO_4$ con una concentración 1M. Posteriormente se agregaron 2.2 ml de NH_3/NH_4Cl con un pH 10 (solución buffer), después se adicionaron 2.7 ml de TEA al 50 % volumen, después se agregó 1 ml de TA 1M y finalmente se agregaron 91.6 ml de agua destilada. La mezcla se va agitando cada vez que se agrega cada una de las soluciones.

Capítulo 1

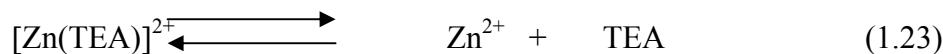
Tabla 1.1. Se muestra cada uno de los reactivos utilizados en el baño químico para el depósito de ZnS.

Reactivo	Cantidad
ZnSO ₄ (1M)	5.0 ml
NH ₄ Cl + NH ₄ OH (pH 10)	4.4 ml
TEA (50%), N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	5.4 ml
TA (1M), H ₃ C-CSNH ₂	2.0 ml
H ₂ O	83.2 ml
Total	100.0 ml

Al agregar iones de Zn²⁺ en una solución buffer (pH=10) se forma una solución lechosa que indica la presencia del Zn(OH)₂, cuando continúa la adición de NH₃/NH₄OH, el Zn(OH)₂ la presencia en exceso de NH₃ da como resultado la formación de un ión complejo [Zn(NH₃)_n]²⁺ dando las siguientes reacciones:



En presencia de TEA (trietanolamina) los iones de Zn²⁺ y S²⁻, dan la formación del ión complejo [Zn(TEA)]²⁺ el cual también es soluble en agua. La disociación del complejo produce los iones del metal dentro del baño, produciéndose las siguientes reacciones.



Los iones de Zn²⁺ y S²⁻ precipitan ión por ión en los substratos formando la película delgada de ZnS.

Es también posible que el crecimiento de la película se realice durante la etapa de nucleación en la formación de la película a través de la reacción:



Finalmente en el baño están presentes los iones (Zn²⁺ y S²⁻) decreciendo estos conforme se precipitan en el baño, para la formación de la película. En ese sentido, el espesor en la fase terminal de la película se incrementa con una prolongada inmersión del sustrato en el baño. No obstante, el periodo de incubación debe ser considerablemente corto.

Capítulo 1

1.5.- Principios de las técnicas de caracterización utilizadas en los materiales de electrodo

A continuación se da una breve explicación de los fundamentos y principios básicos de cada una de las técnicas de caracterización estructural, morfología y electroquímica utilizadas para caracterizar a los electrodos de Ni:Zn:S, níquel Raney y/o los diafragmas de NiO.

1.5.1.- Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Se utilizan normalmente tres modos de análisis termogravimétrico, tal y como se muestra en la figura 1.4(A), Termogravimetría isotérmica, en la cual la masa de la muestra varía como una función del tiempo a una temperatura dada; figura 1.4(B) Termogravimetría quasi isotérmica, en la que la muestra es calentada hasta una masa constante en cada una de las series de incremento de temperatura, y figura 1.4(C) Termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en un ambiente cuya temperatura va cambiando de una manera predeterminada, preferiblemente a velocidad constante [18].

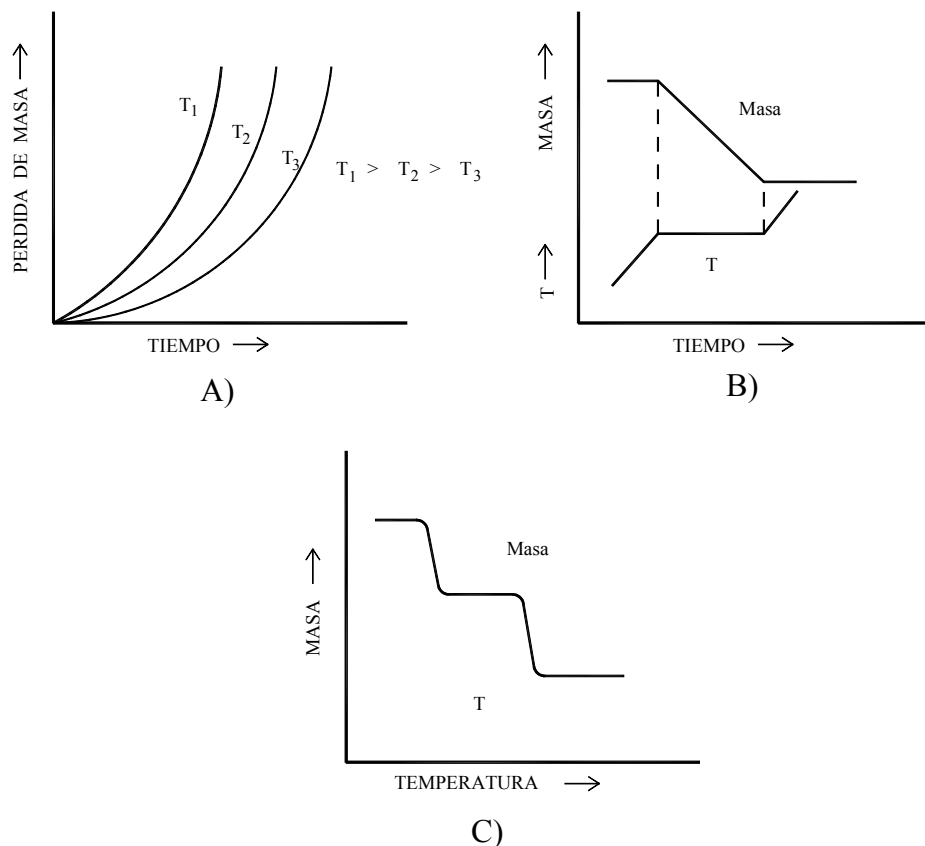


Figura 1.4.- Modos de análisis termogravimétrico: A) Termogravimetría isotérmica; B) Termogravimetría quasi isotérmica; C) Termogravimetría dinámica

Capítulo 1

La curva resultante del cambio de masa vs temperatura proporciona información relativa a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, a la estabilidad térmica y composición de cualquiera de los compuestos intermedios que se pudieran formar, y a la composición del residuo (si queda), los cuales pueden ser formados mediante procesos físicos y químicos.

Las características de una curva con solo una etapa de pérdida de masa se muestra en la figura 1.5. Se pueden seleccionar tres temperaturas como características de cualquier reacción no isoterma de un solo paso: T_i o temperatura inicial, que es la temperatura a la cual el cambio de masa acumulado alcanza una magnitud que la termobalanza puede detectar; T_f o temperatura final, que es la temperatura a la cual el cambio de masa acumulada alcanza su valor máximo, el cual corresponde con el fin de la reacción, y T_p , la temperatura en el punto de inflexión, que es donde se alcanza la máxima variación de pérdida de masa con respecto a la temperatura. A una velocidad lineal de calentamiento, T_f debe ser mayor que T_i , y a la diferencia $T_f - T_i$ se le llama intervalo de reacción.

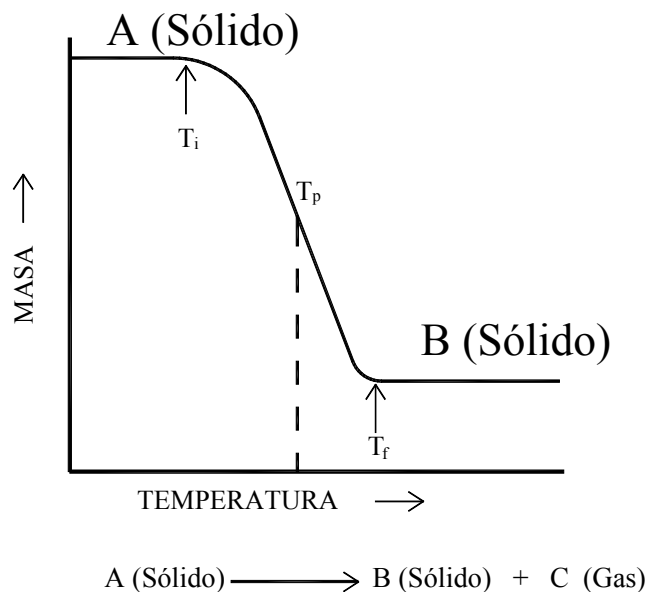


Figura 1.5.- Características de una curva de TGA de una reacción de un solo paso

1.5.2.- Análisis por Difracción de rayos X (DRX)

Para la determinación de la estructura de un cristal, las técnicas basadas en la difracción son muy utilizadas, usando radiación de una longitud de onda comparable con las dimensiones atómicas.

En 1912, Von Laue sugirió que un cristal podía ser considerado como centro de dispersión de ondas electromagnéticas (Rayos X) de una longitud de onda comparable con el espaciado atómico y que el patrón de dispersión de dichas ondas debería proveer información acerca de los arreglos de los átomos [19].

Capítulo 1

La energía incidente sobre la muestra (fotones) necesaria para lograr la difracción se relaciona con la longitud de onda (en el rango de los rayos X), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E} \quad (1.25)$$

Donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia y E es la energía incidente.

En 1913, W. L. Bragg formuló las condiciones geométricas que deben ser satisfechas para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos de átomos. La condición de difracción de Bragg establece que los ángulos de incidencia y reflexión deben ser iguales (reflexión especular), y que esta reflexión es eficiente solo cuando el ángulo de incidencia es el adecuado para la longitud de onda y para la distancia entre planos paralelos. La figura 1.6 muestra la geometría de la deducción de Bragg.

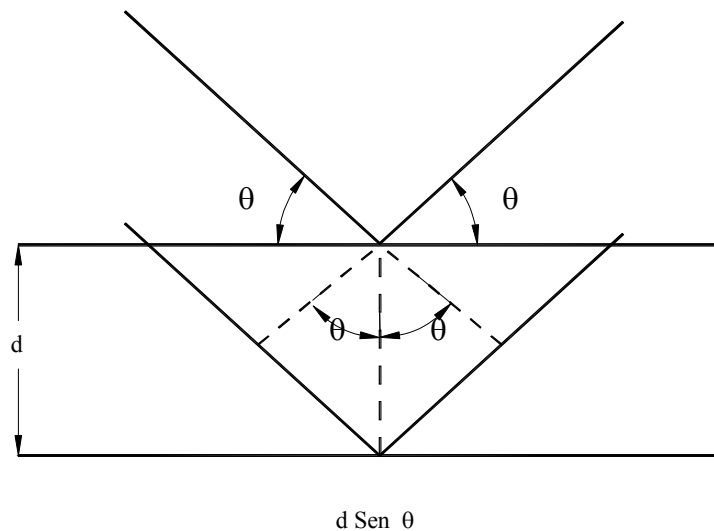


Figura 1.6.- Arreglo geométrico para demostrar la Ley de Difracción de Bragg

El análisis de Bragg hizo que la difracción se expresara de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.26)$$

Conocida como la Ley de Bragg, donde d es la distancia entre planos, λ es la longitud de onda del haz incidente, θ ángulo de incidencia y reflexión del haz y n es un número entero. Para obtener información acerca de la estructura de una muestra, se utilizan varios métodos:

Uno de los más comunes es el método del cristal rotante, donde el haz incidente es de una sola longitud de onda y permanece constante, el ángulo de incidencia θ es variable. En este método la muestra se coloca en el centro de la cámara de difracción y se hace incidir

Capítulo 1

sobre ella un haz de rayos X de longitud de onda conocida; la muestra es girada sobre su propio eje, de tal forma que cuando la longitud de onda y el ángulo de incidencia satisfacen la ley de Bragg, aparecen patrones de difracción. Una placa fotográfica situada coaxialmente con el eje de rotación, graba los patrones de difracción (figura 1.7)

Otro método es el conocido como de Debye- Scherrer, en el cual se analizan polvos finos de una muestra, en los que la orientación de los cristales es aleatoria y el haz incidente de rayos X, a diferencia del caso anterior, no es de una solo longitud de onda. De esta manera, un cristal con un cierto ángulo θ difracta rayos X también cuando se satisface la ley de Bragg.

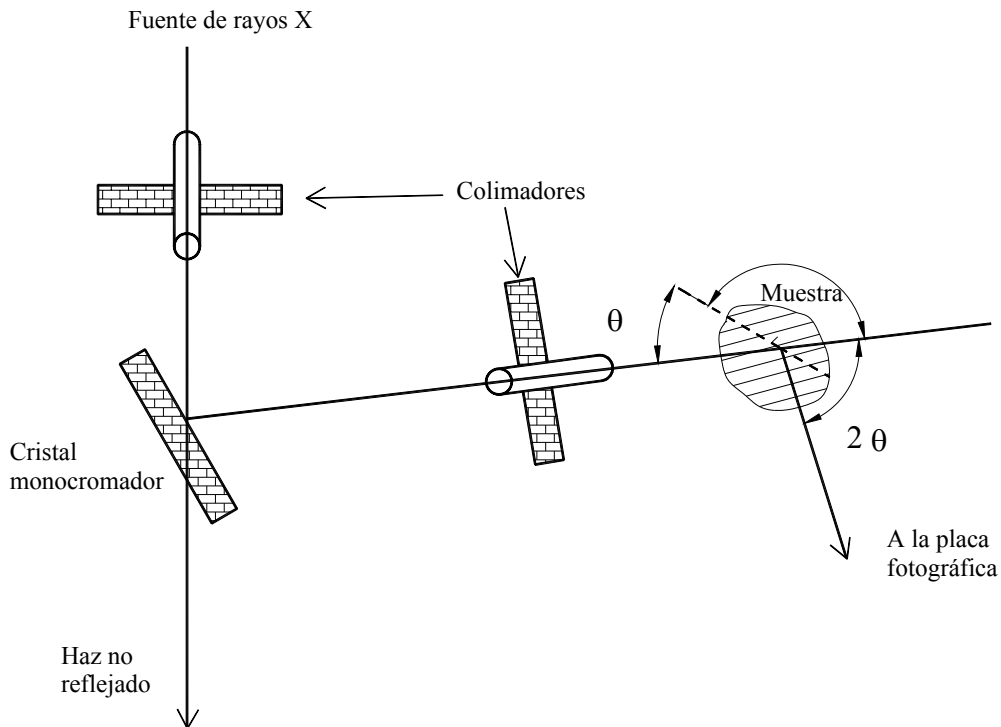


Figura 1.7.- Arreglo del método de cristal rotante. La muestra gira y el haz es monocromático.

Al utilizar DRX en una muestra, se puede obtener información acerca de su estructura, localización y espaciamiento entre los átomos que la forman. Este estudio implica que la longitud de onda de la radiación usada sea más pequeña que las distancias involucradas.

1.5.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El primer microscopio electrónico fue un microscopio de transmisión, sin embargo fue el microscopio de barrido el que realmente revolucionó la microscopía electrónica. Actualmente existe toda una familia de microscopios electrónicos surgidos tras las numerosas

Capítulo 1

investigaciones llevadas a cabo en los últimos veinte años. Estos aparatos combinan la posibilidad de obtener imágenes de gran resolución con el análisis químico de pequeñas áreas del material, por ello se ha incrementado notablemente el campo de aplicación de esta técnica.

El límite de resolución de un microscopio óptico viene determinado por la longitud de onda de la luz con la que se ilumina el objeto. El límite de resolución puede disminuirse si emplea una radiación con una menor longitud de onda (λ). La longitud de onda efectiva de un haz de electrones fuertemente acelerados es muchos órdenes de magnitud menor que la de la luz visible e incluso que la de la luz ultravioleta (0.004 nm a 100 kV frente a los 800-200 nm de la luz). La ventaja que tienen los electrones sobre otras partículas de pequeña longitud de onda, es que los electrones son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos [20].

En microscopía electrónica se trabaja siempre en el vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones que viajan con una trayectoria prefijada desde la fuente hasta su destino es imprescindible que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Por ello la columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, esto se consigue con potentes bombas de vacío. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los 10^{-7} y los 10^{-10} bares, es decir, se reduce la presión por debajo de una millonésima parte de la presión atmosférica. La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias (ver figura 1.8): electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida (por la muestra). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra.

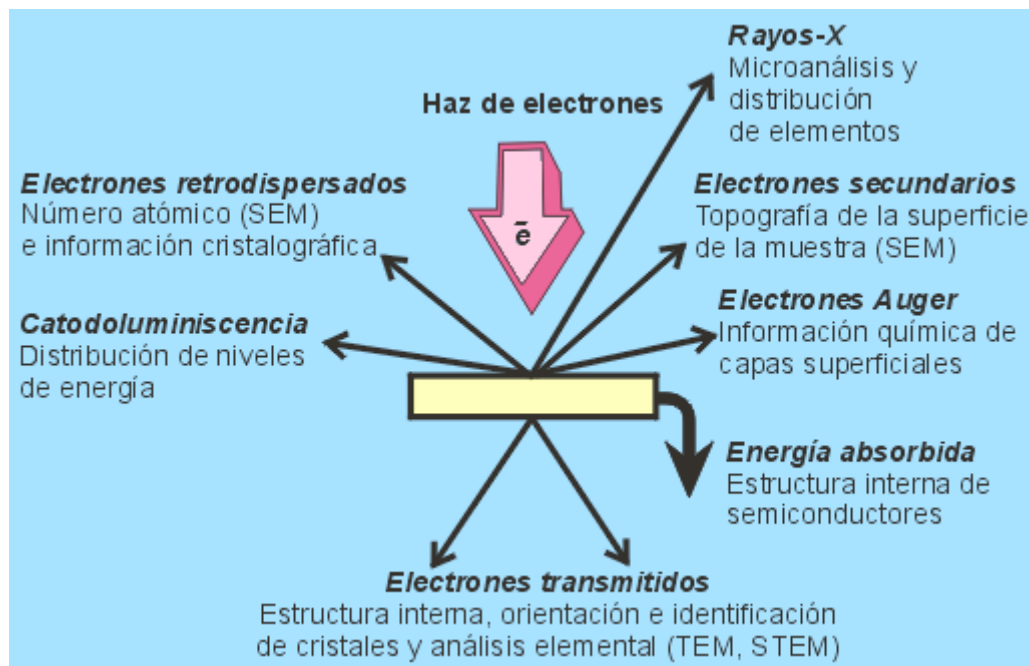


Figura 1.8.- El bombardeo con electrones a un material trae como consecuencia que este tenga una serie de radiaciones secundarias: rayos X, electrones transmitidos, electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, etc.

Capítulo 1

Tipos de microscopios

La base de la microscopía electrónica es la utilización como fuente de luz de un haz de electrones acelerados y su focalización sobre la superficie de la muestra mediante unas lentes condensadoras. Existen diferentes tipos de microscopios electrónicos, pero dos son los más conocidos y empleados: el *microscopio electrónico de barrido* (también conocido por SEM, de sus siglas del inglés: "Scanning Electron Microscope") y el *microscopio electrónico de transmisión* (del inglés "Transmission electron microscope (TEM)"). Ambos difieren mucho en los principios de funcionamiento así como en los resultados que se obtienen con su uso. Existe además una combinación de los dos anteriores, el STEM con el que se analiza una muestra delgada barriendo su superficie.

Principios básicos del Microscopio electrónico de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones (ver figura 1.9). Este haz se enfoca sobre la superficie de la muestra, de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

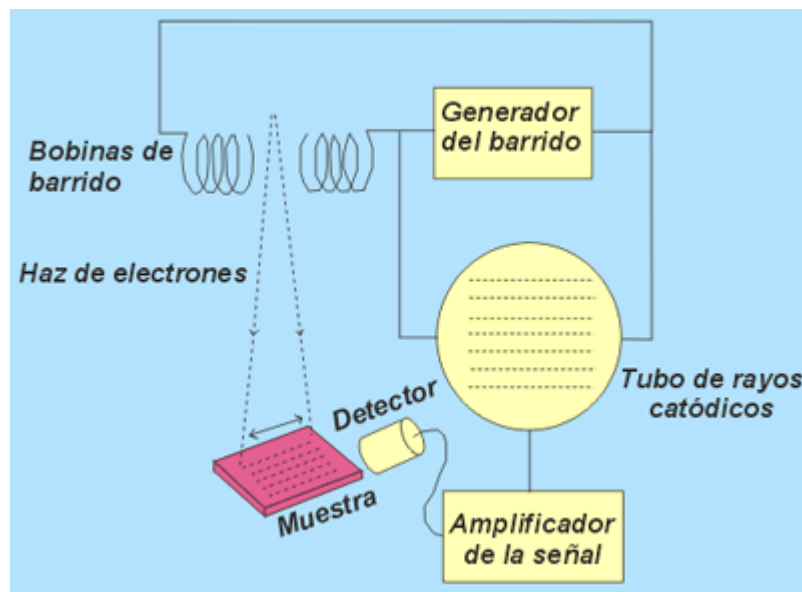


Figura 1.9.- Principios básicos de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra (ver figura 1.8) hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía

Capítulo 1

(decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200,000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Modos de operación: si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

1.5.4.- Análisis de la Energía Dispersiva de Rayos-X (EDAX)

En los análisis de microsonda electrónica, el bombardeo de electrones sobre la muestra, provoca que esta genere rayos X que son exhaustivamente analizados. La emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ), es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda, es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa longitud de onda. Así, con la longitud de onda o la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas. El uso de un haz de electrones muy finamente focalizado consigue seleccionar un área muy pequeña para ser analizada [21].

Capítulo 1

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1 mm) (ver figura 1.10). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X a cualquier longitud de onda, con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm en circunstancias excepcionales.

Es preciso hacer una corrección (ZAF) en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) antes de extraer los resultados cuantitativos.

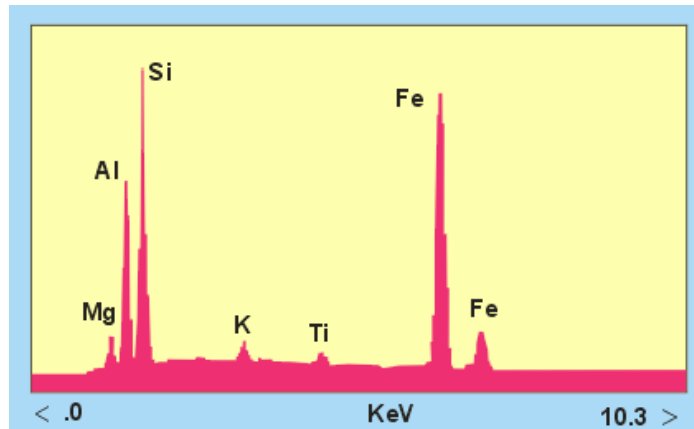


Figura 1.10.- Ejemplo de análisis cualitativo de una muestra a través de EDAX.

Los análisis *cualitativos* (identifican los elementos presentes) suponen la grabación del espectro mediante un espectrómetro de rayos X, por encima del rango de longitudes de onda o energías dentro de las cuales las líneas relevantes pueden estar presentes. Las líneas son identificables por referencia a las tablas.

En los análisis *cuantitativos*, las intensidades de las líneas de rayos X del espécimen son comparadas con aquellas originadas por estándares de composición conocida. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales, incluyendo la eliminación del fondo, de la que es origen principalmente el "espectro continuo" (fotones emitidos por electrones decelerados en colisiones con átomos). La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades, corregidas por la "matriz de correcciones", que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición. Esto es lo que se aplica comúnmente en forma de correcciones ZAF (con factores de corrección separados dependientes del número atómico, de la absorción y de la fluorescencia).

Modos de operación del análisis de Microsonda: Los electrones incidentes normalmente tienen una energía cinética de 10-30 KeV (un eV es la energía asociada con un cambio de 1 voltio en el potencial de un electrón), y penetra la muestra a una profundidad del orden de 1 μm , extendiéndose lateralmente a una distancia similar. Esto impone un límite inferior para el volumen analizado y por tanto para la resolución espacial. La mejora de la resolución mediante la reducción de la energía del electrón es generalmente impracticable ya que éstos deben poseer suficiente energía para conseguir una excitación eficiente de rayos X.

Capítulo 1

En los análisis de microsonda, el espectro de rayos X es grabado con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (WDS, por sus siglas del inglés de wavelength-dispersive spectrometers,), o de dispersión de energía (EDS de energy-dispersive spectrometers,). El primero utiliza un cristal difractor que actúa como un monocromador, seleccionando una longitud de onda cada vez, dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X. Muchos instrumentos tienen dos o más espectrómetros con cristales que cubren diferentes rangos de longitudes de onda. Los espectrómetros de energía dispersiva emplean detectores complementarios de rayos X en estado sólido y para algunos objetivos han reemplazado a los WDS. Los EDS graban el espectro completo simultáneamente, se analiza la altura del pulso electrónico para tipos de pulsos producidos en el detector de acuerdo con la energía de los rayos X.

La platina portadora de muestras aloja normalmente varias muestras y estándares. Las muestras son siempre redondas o rectangulares con dimensiones típicas del orden de 2 o 3 cm. Los patrones pueden ser montados individualmente o agrupados en soportes de tamaño normalizado. Se requiere que las muestras sean gruesas y estén pulidas, y que sean situadas en un sitio plano. Lo normal es fijar el foco del microscopio óptico acoplado y usar un fino ajuste de la platina en la dirección z para enfocar. Esto asegura que la posición de la fuente de rayos X es constante, lo cual es especialmente importante para espectrómetros de dispersión de longitudes de onda. En la actualidad, mediante ordenadores se controla la posición de los movimientos en x, y, y z. Esto posibilita el análisis de un gran número de puntos sin intervención del operador, usando coordenadas previamente almacenadas.

1.5.5.- Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas electroanalíticas más ampliamente utilizada en el estudio de las reacciones de oxidación y reducción de diferentes compuestos en solución. Proporciona información sobre la reversibilidad o irreversibilidad de una reacción electroquímica, cuantifica concentraciones de especies presentes en solución, determina áreas de superficie conductoras, etc [22]. En este proyecto de tesis se utilizó para determinar los potenciales de evolución de hidrógeno de cada uno de nuestros electrodos. Esta técnica consiste en medir la corriente de la celda como una función del potencial de electrodo. El voltamperograma se utiliza para determinar parámetros cualitativos y cuantitativos, así como también información termodinámica y cinética de reacciones químicas sencillas o de reacciones químicas acopladas.

La voltamperometría cíclica se basa en aplicar un barrido de potencial lineal con respecto al tiempo, entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. La técnica voltamperométrica más sencilla consiste en aplicar un potencial E que varíe linealmente con el tiempo (conocido como barrido de potencial), partiendo de un potencial inicial o potencial base, E_i , hasta un potencial final E_λ . Esta variación del potencial se ilustra en la figura 1.11. La diferencia $E_\lambda - E_i$ es la amplitud de la señal [23].

Una onda triangular o voltamperometría triangular se muestra en la figura 1.11b, donde se tiene una variación del potencial hasta un valor E_λ . Después de este intervalo recorrido, el barrido invierte su dirección hasta el valor del potencial inicial. La función que describe el potencial con el tiempo ($E(t)$), varía según el intervalo de potencial.

Capítulo 1

$$E(t) = E_i - vt \quad \text{para} \quad 0 < t < \lambda \quad (1.27)$$

$$E(t) = E_i - 2vt + vt \quad \text{para} \quad \lambda < t < 2\lambda \quad (1.28)$$

En estas expresiones v representa la velocidad de barrido (Vs^{-1}), que puede variar con el tiempo desde 40 mVs^{-1} (1 V en 25 segundos) hasta 1000 Vs^{-1} (1 V en 0.001 segundo). A menudo a la voltamperometría triangular se le da el nombre de voltamperometría cíclica, aunque este termino implique el proceso repetitivo, tal como lo muestra la figura 1.11c. La respuesta en corriente en todos los casos mencionados se grafica como una función del potencial aplicado. En ocasiones existe diferencia entre el primer ciclo y los ciclos sucesivos. Sin embargo, los cambios que se observan en los voltamperogramas con los ciclos sucesivos dan información importante que abren paso al conocimiento de los mecanismos de reacción [23].

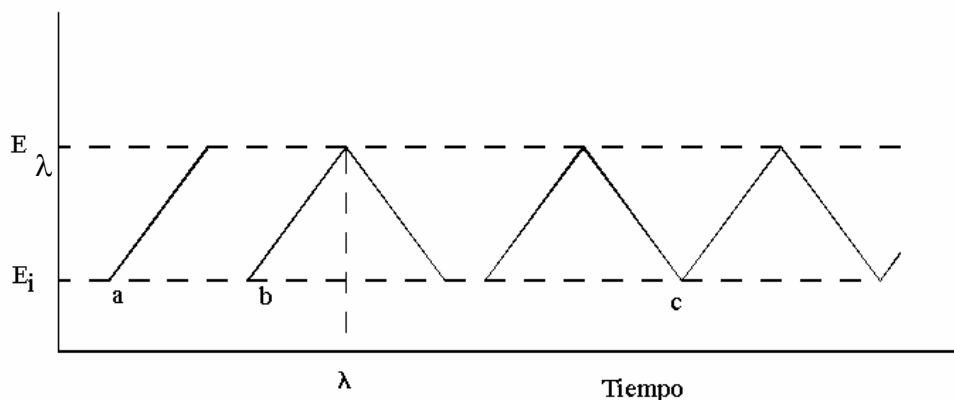


Figura 1.11.- Variación del potencial con el tiempo. a) voltamperometría lineal; b) voltamperometría triangular; c) voltamperometría cíclica.

1.5.6.- Cronoamperometría

La cronoamperometría más sencilla, consiste simplemente en la aplicación de un potencial durante un cierto intervalo de tiempo y el registro de la corriente resultante en dicho lapso (figura 1.12). Esta corriente se conoce como cronoamperometría de pulso sencillo y la variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el potencial.

El comportamiento corriente tiempo se evalúa mediante la ecuación de Cottrell [7, 8]:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.29)$$

Capítulo 1

Donde A es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión, C la concentración de la especie, n el número de cargas intercambiadas, F la constante de Faraday y t el tiempo.

Esta técnica ha sido utilizada ampliamente en electrodeposición de metales, así como para determinar las propiedades de estabilidad de los materiales [7, 8]. Por lo que puede usarse para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, denominados de control difusional, que forman una capa, obstaculizando el contacto de especies con el metal; asimismo, se ha encontrado aplicación en la evaluación de aditivos que se agregan a las celdas de electrorefinación de metales con el propósito de promover los mecanismos de transporte de las especies electroactivas. Hay una modalidad de la técnica, denominada cronoamperometría de doble impulso, ya que nuevamente se aplica un voltaje, pero con dos intervalos de tiempo diferente; la duración de la aplicación estará determinada por el proceso que se analiza. Con esta técnica se intenta establecer la participación de las especies químicas, producto del primer estímulo, en reacciones posteriores.

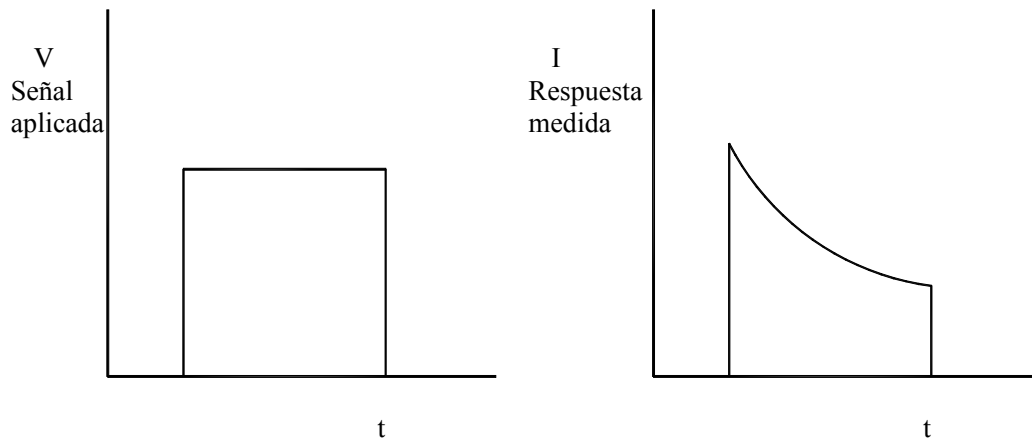


Figura 1.12- Cronoamperometría de pulso sencillo.

1.5.7.- Curvas de Tafel

Las curvas de Tafel son gráficos de sobrepotencial vs logaritmo de la corriente llevadas a cabo a velocidades de barrido de potencial muy bajas (desde 0.1 mV/s hasta 10 mV/s); el propósito de utilizar velocidades tan bajas es con el fin de “dar tiempo” a que sucedan todas las reacciones de óxido - reducción en el electrodo, que por naturaleza se deben de llevar a cabo. El fin de realizar estas curvas es el de calcular parámetros cinéticos del electrodo. En nuestro caso el objetivo es calcular la densidad de corriente de intercambio i_0 de los electrodos de Ni:Zn:S y de níquel Raney.

Capítulo 1

La ecuación de Tafel y la ecuación de Butler – Volmer

Un hecho experimental muy importante fue observado a principios del siglo XX por Julios Tafel, quien en 1905 encontró que existe una relación exponencial empírica entre el sobrepotencial η (diferencia entre un potencial de disequilibrio y el potencial de equilibrio) y la rapidez de una reacción, expresada como la corriente i .

$$i = a e^{\eta/b} \quad (1.30)$$

O bien

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (1.31)$$

Un modelo cinético que explica la validez de la ecuación 1.31, conocida como ecuación de Tafel, fue el realizado simultáneamente por Erdey-Gruz y Volmer, y por Butler en 1930, quienes derivaron la expresión:

$$i = i_0 \left[\exp \frac{-\beta n \eta F}{RT} - \exp \frac{(1-\beta) n \eta F}{RT} \right] \quad (1.32)$$

Esta expresión es la ecuación central de la cinética de electrodo (interfase metal – solución) y es conocida como ecuación de Butler- Volmer y representa la rapidez de la reacción de electrodo gobernada por la transferencia de carga eléctrica en la interfase y no por fenómenos de transporte de masa (difusión y convección) [8, 24]. En la ecuación F es la constante de Faraday; T la temperatura en grados Kelvin, R la constante ideal de los gases; i_0 es la densidad de corriente de intercambio, éste es un valor de la densidad de la corriente en la cual la velocidad de perdida de electrones (reducción) de un electrodo (de un metal en una interfase metal - solución) y su ganancia de electrones (oxidación) es igual; es decir que, las corrientes de oxidación (i_a) y la reducción (i_c) sean iguales [7].

$$i_0 = i_a = i_c \quad (1.33)$$

Cuando esto sucede la carga en el metal y en la solución se hacen constantes. La reducción y oxidación continúan ocurriendo, pero a la misma velocidad. Las corrientes correspondientes a estas reacciones son iguales en magnitud y opuestas en dirección; y por lo tanto no hay un flujo neto de corriente, razón por la cual no se puede medirla directamente, sino simplemente calcularla. La densidad de corriente de intercambio refleja las propiedades cinéticas de sistemas interfaciales particulares, y esta puede variar de una reacción a otra y de un material de electrodo a otro por muchos ordenes de magnitud. Una densidad de corriente de intercambio alta, es sinónimo de que los materiales usados como electrodos son buenos electrocatalizadores.

Capítulo 1

β es un parámetro considerado como la fracción en que varía la barrera de energía libre estándar por efecto de un exceso de potencial respecto a su valor de equilibrio, esto se encuentra esquematizado en la figura 1.13

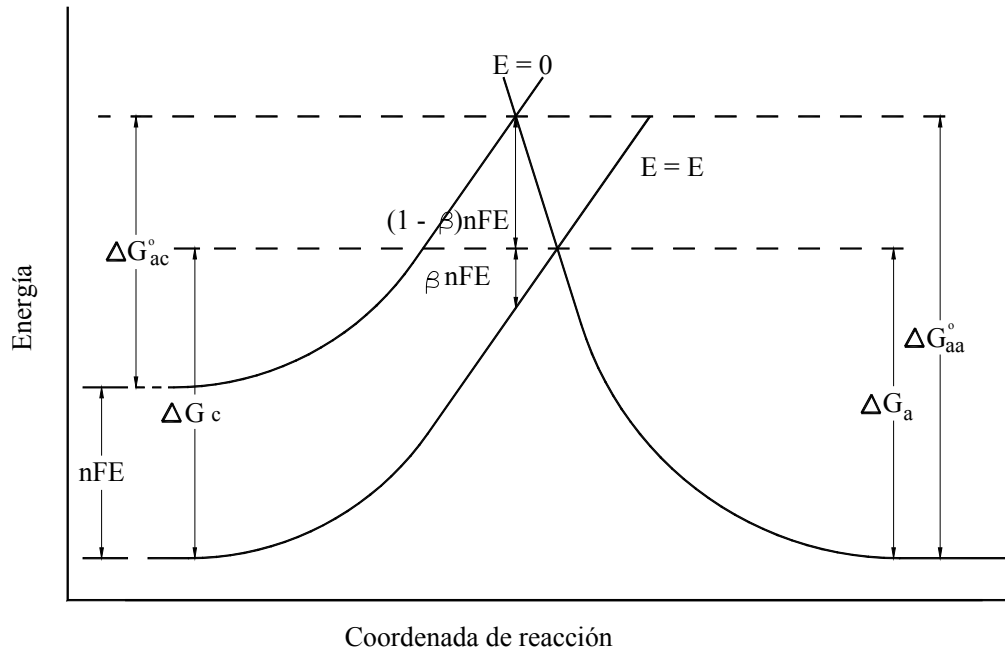


Figura 1.13.- Representación esquemática de la variación de energía libre estándar al imponer un potencial E , ΔG_{ac}° y ΔG_{aa}° son respectivamente, la energía libre estándar de activación catódica y anódica y ΔG_c y ΔG_a son la energía libre de activación catódica y anódica.

Algunos autores prefieren usar β cuando n es igual a 1 (el número global de electrones en una reacción electroquímica) y α (coeficiente de transferencia) cuando n es mayor a la unidad [24].

La ecuación de Butler – Volmer (ecuación 1.32), muestra que pequeños cambios en el sobrepotencial produce grandes cambios en la densidad de corriente (puede demostrarse que un cambio en 120 mV en el sobrepotencial, puede producir un cambio diez veces mayor en la corriente) [7]. La ecuación de Butler - Volmer se usa frecuentemente en una forma empírica para analizar los datos cinéticos del electrodo, dándonos la información de la corriente de intercambio i_0 . Hay dos formas de extraer estos parámetros de datos experimentales. Ambas involucran el análisis de las curvas corriente – sobrepotencial.

A un alto sobrepotencial negativo $\eta = E - E_{eq} \ll 0$, la parte anódica de la ecuación (1.32) puede ser despreciada, obteniendo:

$$i = i_0 e^{(-\beta nF\eta/RT)} \quad (1.34)$$

o bien

Capítulo 1

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta nF} \log i_0 - \frac{2.303RT}{\beta nF} \log i \quad (1.35)$$

Como puede apreciarse (1.34) y (1.35) son ecuaciones homologas a (1.30) y (1.31), conocidas como ecuaciones de Tafel. De aquí se desprende que la pendiente b , se obtenga de un grafico η contra $\log i$, y sea conocida como la pendiente de Tafel $b = -2.303 RT/\beta nF$. Un tratamiento similar puede realizarse a altos sobrepotenciales anódicos en cuyo caso es despreciable la reacción catódica.

Como probablemente las reacciones que nos ocupan (evoluciones de hidrógeno y oxígeno) son consideradas multielectrónicas usaremos α en lugar de β .

La ecuación de Tafel sugiere los medios por los cuales pueden determinarse la corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia. Si en una mezcla en equilibrio de O y R, la corriente se mide como una función del sobrepotencial y se grafica como $\log i$ vs η , habrá en la mayoría de los casos una región lineal. La extrapolación de las porciones lineales del grafico a sobrepotenciales nos da con la intercepción del eje de las abscisas, el logaritmo de la corriente de intercambio. La ecuación de Tafel sugiere que la corriente se incrementa exponencialmente con el incremento del sobrepotencial. Debe de haber un punto en el cual la corriente se limita por la velocidad del transporte y el grafico $\log i$ vs η comienza a aplanarse [7, 8, 22].

1.5.8 .- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica poderosa que actualmente se ha establecido para el estudio e investigación de materiales, particularmente de los procesos de transferencia y almacenamiento de carga. EIS es una técnica electroquímica en la cual el sistema estudiado es perturbado eléctricamente por un potencial o corriente de forma sinusoidal de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también sinusoidal, se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada [22].

La relación perturbación-respuesta expresada como cantidad vectorial está determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia $|Z|$, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase (θ) del vector impedancia.

Así si se aplica al sistema un potencial sinusoidal $E = E_0 \sin \omega t$, donde E_0 es la amplitud, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia) y $t =$ tiempo, la respuesta en corriente, también sinusoidal es $I = I_0 \sin (\omega t + \theta)$, I_0 representa su amplitud y θ la diferencia de fase con respecto a E . En este sistema la magnitud de la impedancia es $|Z| = E_0/I_0$ y el ángulo de fase es θ .

Una forma de obtener información rápida de las medidas de impedancia, así como presentar una idea general del comportamiento del sistema, es mediante representaciones gráficas de estas medidas (espectros de impedancia). Las representaciones gráficas más ampliamente utilizadas son los diagramas de Nyquist (diagramas en el plano complejo) y los

Capítulo 1

diagramas de Bode. Ambas representaciones aprovechan la característica de considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo con componente real (Z') e imaginario (Z'') ó ser descrito como un módulo y un ángulo de fase:

$$\bar{Z} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} = |Z|(\cos\theta + i\text{sen}\theta) \quad (1.36)$$

Los diagramas de Nyquist representan los datos de impedancia en un plano complejo, con la componente real a lo largo del eje X y la componente imaginaria en el eje Y. Estos diagramas muestran un panorama global del comportamiento del sistema, ya que se puede visualizar de manera rápida el tipo de arreglo que presentan los elementos eléctricos asociados a dicho comportamiento, así como qué elemento predomina en una región dada del espectro, y la magnitud de los elementos resistivos [25, 26].

Los diagramas de Bode hacen uso del módulo y el ángulo de fase para representar los datos de impedancia en función de la frecuencia (f). La representación de $\log|Z|$ vs. $\log f$, y de θ vs. $\log f$, ofrecen la ventaja de que la frecuencia es la variable independiente por lo que es posible identificar los fenómenos a bajas y altas frecuencias, para un intervalo de frecuencias generalmente amplio.

Existen dos maneras de obtener información de las respuestas de impedancia, una es a través de un análisis algebraico basado en las ecuaciones cinéticas y termodinámicas que describen al proceso estudiado, y la otra es mediante circuitos eléctricos equivalentes como modelos de ajuste a las medidas de impedancia.

La forma convencional de representar un fenómeno de transferencia de carga en sistemas electroquímicos mediante circuitos equivalentes, es utilizando un resistor asociado a la transferencia de carga en paralelo con un capacitor relacionado con la carga de la doble capa. Ambos elementos están dispuestos en serie con un segundo resistor, el cual corresponde a la resistencia de la solución [22, 26]. Este circuito se representa como $R_s(R_{ct}C_{dl})$ y se muestra en la figura 1.14.

La representación en el diagrama de Nyquist de este circuito muestra un semicírculo que corta al eje real a altas frecuencias, dando el valor de R_s , y a bajas frecuencias dando el correspondiente R_{ct} sumado al valor de R_s .

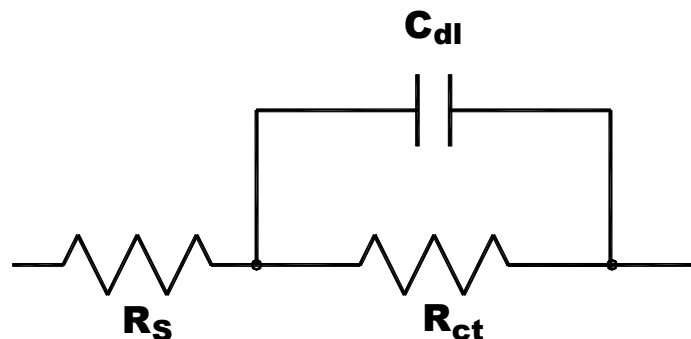


Figura 1.14.- Esquema de un circuito equivalente que representa un fenómeno de transferencia de carga.

Capítulo 1

Como en este proyecto de tesis no fue necesario hacer un modelado de los datos obtenidos a través de circuitos eléctricos, sino simplemente conocer el valor de la resistencia del electrolito R_S (ver capítulo 4), en este capítulo no se ahondará más en el tema de la técnica EIS, sino hasta el anexo C, donde se da una breve introducción al análisis de datos obtenidos por EIS, y el modelado de los mismos con circuitos eléctricos.

Capítulo 2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S

En este capítulo de la tesis se muestra la síntesis y caracterización estructural, morfológica, química y electroquímica, de los electrodos de Ni:Zn:S, utilizando estudios de Difracción de rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Análisis a través de microsonda (EDAX), y pruebas electroquímicas tales como la voltamperometría cíclica, curvas de Tafel y cronoamperometría, con el fin de elucidar las propiedades y parámetros más importantes de dichos electrodos, para utilizarlos en un electrolizador alcalino prototipo.

2.1.- INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, aproximadamente el 96% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles. Un proceso alternativo que actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno es mediante la electrólisis del agua. La producción de hidrógeno vía electrólisis alcalina es una tecnología convencional bien establecida, sin embargo, debido a los requisitos de energía sumamente altos, de aproximadamente 4.5 – 5 kWh/m³n H₂ en la mayoría de los electrolizadores alcalinos industriales, el costo de hidrógeno producido de semejante manera es alto [6]. Éste es un factor limitante para el uso de este método, excepto en países donde la electricidad es muy barata.

Hoy en día en todo el mundo hay investigaciones que se llevan a cabo con el fin de mejorar la eficiencia y disminuir el consumo de energía durante el proceso de electrólisis alcalina. Estos esfuerzos incluyen la optimización de la geometría de la celda electroquímica donde se lleva a cabo la electrólisis, así como el desarrollo de nuevos materiales para utilizarlos como diafragmas, así como de nuevos materiales catalizadores para utilizarlos como cátodos y ánodos, etc. Es en este último campo donde la mayoría de los trabajos recientes se han enfocado en materiales electrocatalizadores relativamente baratos, por ejemplo el níquel y sus aleaciones [27]. El desempeño de los materiales electrocatalíticos, se ha mejorado de diversas maneras (ver anexo A), entre las cuales, el incremento del área superficial real del electrodo (aumentando su porosidad) [28, 29], aumenta la densidad de corriente y baja el sobrepotencial asociado. Así mismo se han utilizado diversos métodos de elaboración, entre los cuales se encuentran la formación de aleaciones y/o compuestos cuyas actividades electrocatalíticas para la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER por sus siglas en inglés) superan la de los componentes puros [30-33]. Una forma menos común de mejorar la actividad electrocatalítica es modificando la microestructura de las aleaciones; por ejemplo tratando de formar estructuras amorfas [28, 34, 35].

Existen antecedentes en la literatura de la síntesis de NiS [28, 30, 31] y NiZn [32] mismos que han mostrado buen desempeño para el HER, y en la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés), para el caso de NiZn, pues han logrado bajar el potencial de celda significativamente. Por ejemplo Sheela G. et al [32] reportó la síntesis de electrodos de Zn-15%Ni obtenidos por electrodeposición seguido por un lixiviado en NaOH, de tal forma que los electrodos reportados era porosos y presentaban una densidad de corriente de intercambio de 2.9764×10^{-4} A/cm², una pendiente de Tafel (b) de 330 mV/dec con un sobrepotencial de 95 mV, a una corriente de 40 mA/cm². Qin Han et al. [28] reportó electrodos de Ni-S sintetizados por electrodeposición los cuales contenían 17% en peso de azufre

Capítulo 2

y que presentaban un sobrepotencial para la evolución de hidrógeno de 213 mV a una densidad de corriente de 150 mA/cm² con una densidad de corriente de intercambio de 0.0131 A/cm² a 35°C.

En este capítulo se reporta el trabajo realizado en la síntesis y caracterización de electrodos de Ni:Zn:S. El propósito de este trabajo es de conseguir un buen material electrocatalizador superior a las aleaciones binarias ya mencionadas, de tal forma que se puedan utilizar como cátodos en un electrolizador alcalino. Así mismo, se hace mención de las técnicas electroquímicas utilizadas para caracterizar estos electrodos (voltamperometría cíclica, curvas de Tafel y cronoamperometrías). Dicha investigación se ha orientado en la búsqueda de los parámetros que permitan determinar los datos más relevantes de las propiedades químicas, electroquímicas y estructurales de los electrodos.

2.2.- PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1.- Síntesis de los electrodos de Ni-Zn-S

La síntesis de los electrodos de Ni:Zn:S comenzó con un electrodeposición de níquel sobre un sustrato de acero inoxidable 316. Dicho proceso se llevó a cabo en una celda compuesta de dos electrodos: cátodo y ánodo. El electrodeposición se realizó sobre el cátodo; utilizando sustratos de placas de acero inoxidable 316 cuya área fue de 12 cm² por lado y 1 mm de espesor. Como contraelectrodo se utilizó una placa de níquel de aproximadamente 16 cm². La solución usada fue un baño de Watt (29 g de NiSO₄, 4.5 g de NiCl₂, 3.5 g de H₃BO₃ y una solución buffer a un pH de 1, en 100 ml de H₂O [13]). La solución se mantiene caliente a 40°C y en agitación durante el proceso de electrodeposición. Se aplicó una corriente constante de 0.2 A durante 40 minutos, a un potencial de celda de 1.4 V.

Una vez logrado el electrodeposición se procedió a cortar las placas de níquel electrodepositado sobre acero inoxidable en 4 partes (aproximadamente de un área expuesta de 3 cm² por lado cada uno).

Posteriormente se realizó el depósito de una película de ZnS mediante la técnica del depósito químico (ver sección 1.4.2.1 del capítulo 1 y el anexo B), el método de síntesis fue desarrollado de trabajos anteriores [14 - 17]. La preparación de la mezcla se realizó a partir de diferentes soluciones químicas que permitirán formar la película de ZnS bajo el proceso de precipitación. Para esto se utilizaron los reactivos mostrados en la tabla 2.1, los cuales fueron mezclados en el orden y cantidad que se muestra.

Tabla 2.1.- Reactivos utilizados para la elaboración de la solución utilizada para hacer el baño químico de ZnS.

Sulfato de Zinc (ZnSO ₄) 1M	Trietanolamina (TEA) 50% en volumen	Solución buffer a pH 10	Tioacetamida (1 M)	Agua desionizada
10 ml	10.8 ml	8.8 ml	4 ml	66.4 ml

Capítulo 2

Los valores que se muestran corresponden a un total de solución de 100 mililitros, donde el ZnSO_4 tiene las siguientes características, peso molecular (PM) de 287.54 g y una concentración de 1M. La solución buffer de $\text{pH} = 10$ fue preparada con NH_4Cl y NH_4OH (amonía), TEA (trietanolamina al 50 %, PM 149.19 g), TA (Tioacetamida 1M, PM 7.513 g). Completándose la solución a 100 ml con 66.4 ml de agua desionizada. El tiempo de depósito de la película de ZnS fue de 12 horas, para posteriormente sumergir este electrodo por otras 12 horas en un baño nuevo, por lo que el tiempo total de depósito fue de 24 horas. Los electrodos de Ni:Zn:S así obtenidos, recibieron tratamiento térmico a 3 diferentes temperaturas: 200, 250, y 300°C en un horno al vacío, con flujo de nitrógeno (de aquí en adelante nos referiremos a estos electrodos a lo largo del texto, haciendo referencia a la temperatura del tratamiento térmico).

Es importante decir que inicialmente se utilizó como vías alternativa para obtener los electrodos de Ni:Zn:S, a la técnica de serigrafía y sinterizado, así como la combinación de baño químico con serigrafía y sinterizado después del proceso de electrodeposición de níquel, pero ambas vías se abandonaron porque los electrodos resultantes eran muy pulverulentos y con poca adherencia.

2.2.2.- Condiciones de la caracterización de los electrodos de Ni:Zn:S.

El espesor del sustrato (película de níquel) se midió con un perfilómetro Alpha Step 100, y fue de 6 - 7 μm .

La cristalinidad de los electrodos se determinó en un equipo de difracción de Rayos X (difractómetro Siemens modelo D500), a 35 KV y 30 mA, radiación $\text{Cu K}\alpha$.

La caracterización morfológica y de composición de los electrodos se realizó usando microscopía electrónica de barrido (SEM) en un Microscopio STEREOSCAN 440 a 20 KV acoplado a un equipo de microsonda DSM 960 Zeiss.

El análisis termogravimétrico se llevo a cabo utilizando una termobalanza Mettler Toledo Modelo TGA851/LFe (TG) con determinación simultánea de intercambio de calor (DTA) con una temperatura máxima de 1600°C, y una resolución de hasta 1 μg .

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica típica de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo fue el electrodo de Ni:Zn:S cuya área expuesta es de 1 cm^2 , como contraelectrodo se utilizó una malla de platino cuya área aparente fue de 16 cm^2 y como electrodo de referencia uno de calomel saturado (ECS), cuyo potencial es de +0.241V vs SHE. El equipo utilizado para ello fue un potenciostato-galvanostato EG&G INSTRUMENTS modelo 263A conectado a una PC. En la caracterización electroquímica se usó la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría y curvas de Tafel. El electrolito acuoso fue de 5 M de KOH (28 % en peso a un $\text{pH} \cong 14$), el cual todo el tiempo estuvo con agitación.

Para el caso de las voltamperometrías cíclicas se realizaron desde -1.359 V hasta +0.241 V vs. SHE (-1.6 V hasta 0 V vs ECS) a 25 y 70°C a dos velocidades de barrido: 20 y 60 mV/s. En el caso de las cronoamperometrías, éstas se realizaron a un potencial de -1.259 V vs SHE (-1.5 VS ECS) durante 48 horas (2 días) consecutivos a temperatura ambiente y a 70°C. Las curvas potenciodinámicas de Tafel se realizaron desde -1.359 V hasta +1.041 V vs. SHE (-1.6 hasta +0.8 V vs ECS) a una velocidad de barrido de 1 mV/s a temperatura ambiente, pero el análisis se llevó a cabo cerca del área activa.

Capítulo 2

2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1.- *Análisis de los electrodos de Ni:Zn:S por Difracción de rayos X (DRX)*

En la figura 2.1 se muestran los espectros de difracción de rayos X de los electrodos con baño químico y con tratamiento térmico, así mismo se muestran como comparación los espectros de los electrodos sin tratamiento térmico y el sustrato níquel. Con este equipo de difracción es posible obtener dos patrones diferentes de difracción: uno obtenido en el modo de película delgada, que muestra la difracción de los primeros planos del electrodo, y que son los estratos más superficiales (aproximadamente la difracción alcanza una profundidad de 2 a 3 μm a un ángulo de incidencia fijo de 1.5°), y el otro obtenido en el modo de película gruesa, que nos muestra la difracción de los planos más profundos del electrodo. El uso del modo de película gruesa se realizó con el propósito de indagar una posible formación de algún compuesto ternario Ni:Zn:S en la interfase del sustrato de níquel y el depósito del baño químico. En ambos modos se observa que, independientemente de la temperatura del tratamiento térmico, predominan los patrones de difracción asignados al níquel electrodepositado (JCPDS: 04-0850) donde los planos de crecimiento preferencial son 111, 200 y 220. En todos los espectros obtenidos con los electrodos que tienen baño químico, tanto en el modo de película gruesa como delgada, se muestra la presencia de la fase wurtzita del ZnS (wurtzita, JCPDS: 36-1450 y 39-1363), cuyos planos preferenciales de crecimiento son: 100, 002, 101 [17].

Es importante mencionar que no se obtuvieron pruebas contundentes de que se formara el compuesto ternario $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{S}_z$ en alguno de nuestros electrodos elaborados, al menos en fase policristalina. Probablemente este compuesto pudo haberse formado, pero en tal caso sus picos de difracción pudieran estar enmascarados con los picos del níquel, o que el compuesto esté en estado amorfo. El compuesto ternario se esperaba debido a la expectativa que se tenía de la alta difusión entre los átomos del níquel y del zinc promovidos por la temperatura. Sin embargo vale la pena comentar que existe poca literatura sobre el sistema Ni:Zn:S debido quizás, a que el Ni (II)($3d^8$) prefiere sitios octaédricos y es difícil que se introduzca en la estructura tetraédrica del ZnS [36].

La figura 2.2 muestra mediciones de difracción de rayos X, tanto en el modo de película delgada como gruesa, en electrodos después de haber sido usados en pruebas de voltamperometría cíclica (a diferencia de las muestras de la figura 2.1). En todos los espectros de la figura 2.2 no apreciamos trazas de ZnS ni del sustrato de acero inoxidable. Si los elementos y otros compuestos vistos anteriormente, tales como el Zn, S y algunos óxidos y/o hidróxidos siguen presentes en las muestras, éstos estarían en forma amorfa ya que no se detectan en las mediciones de rayos X. Otra posibilidad es que durante las pruebas electroquímicas el compuesto ZnS haya sido alterado.

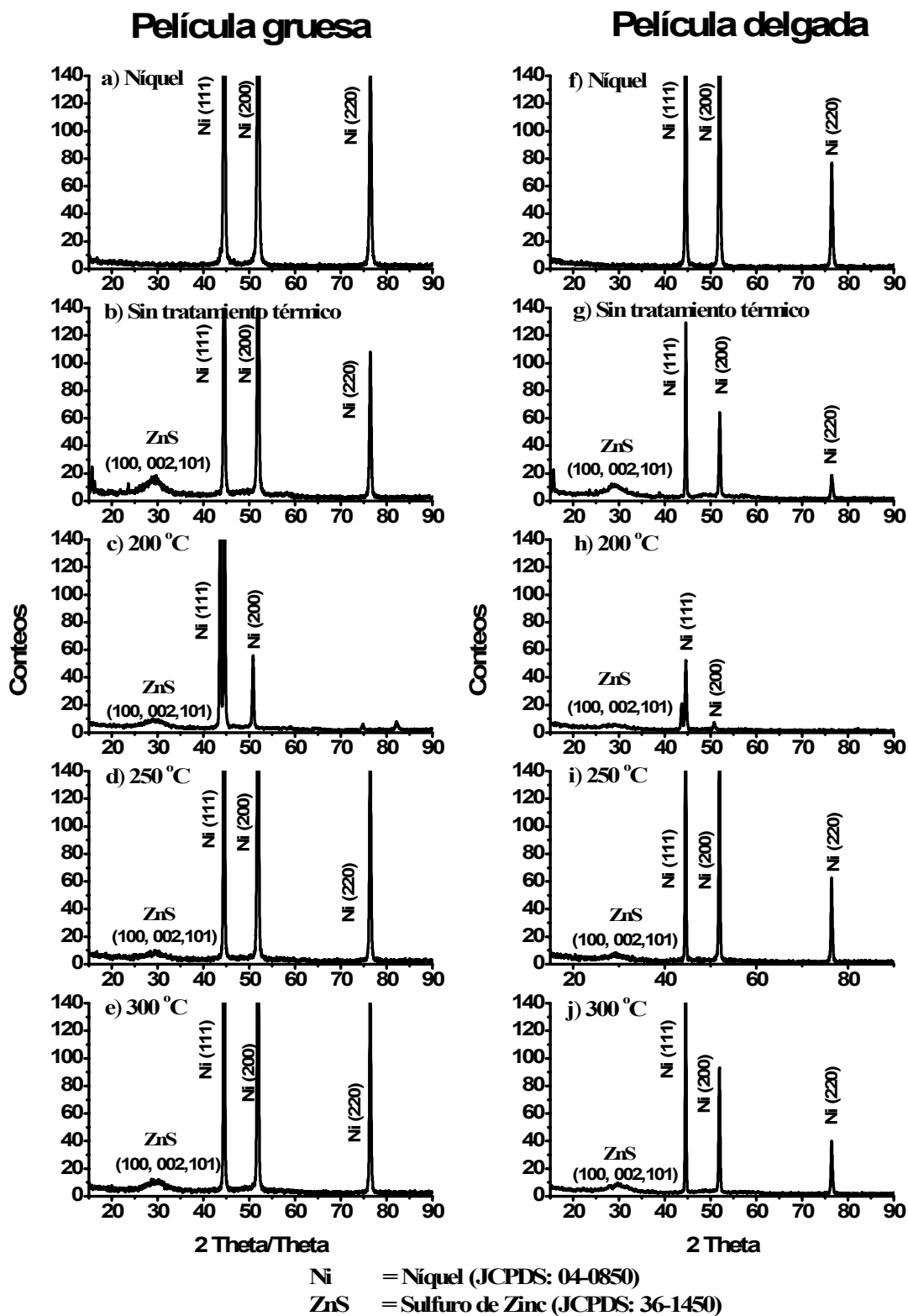


Figura 2.1.- Espectros de difracción de rayos X para los electrodos elaborados por baño químico, y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Se observa la presencia de dos diferentes fases: Níquel (Ni) y Sulfuro de Zinc (ZnS, fase wurtzita).

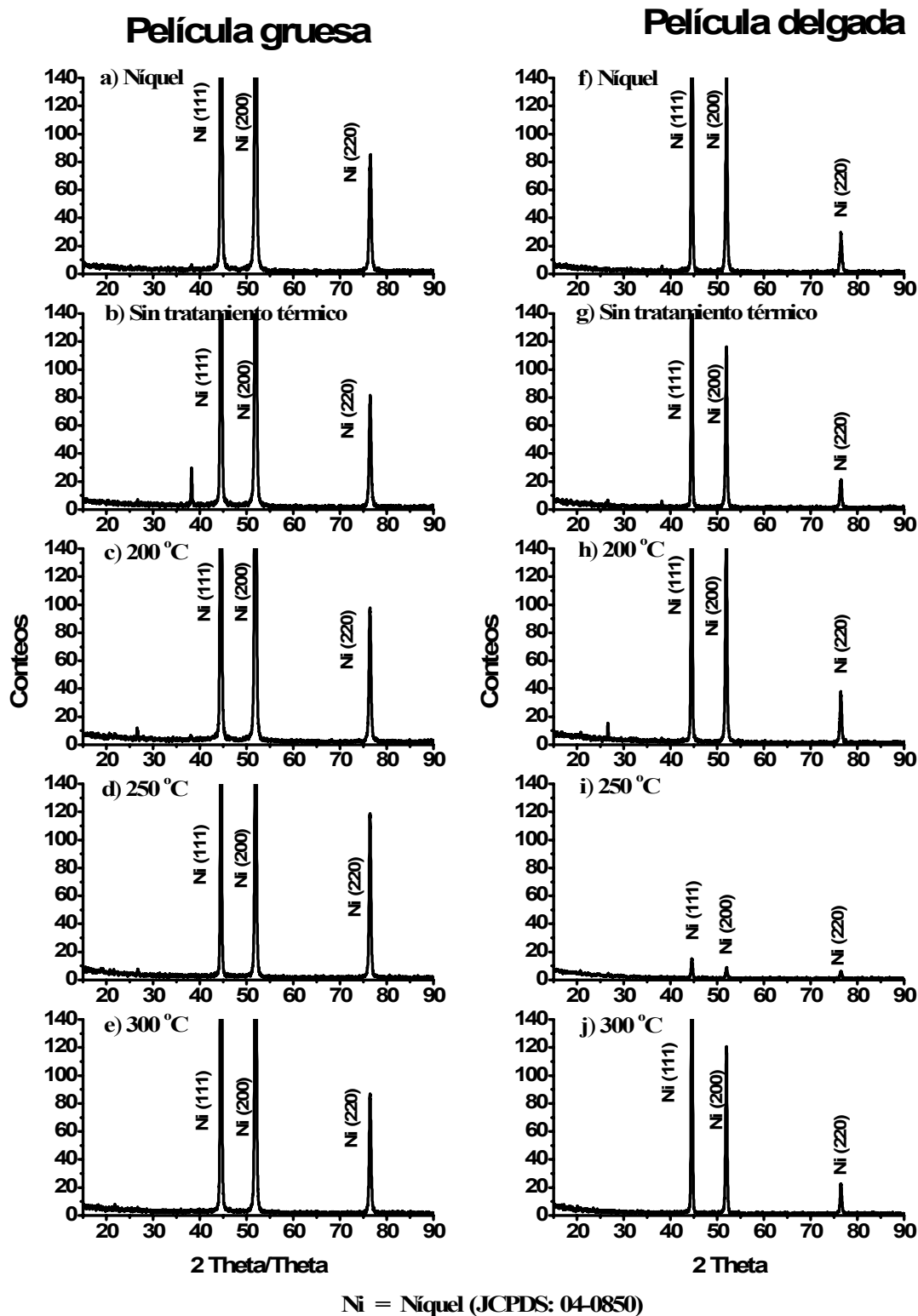


Figura 2.2.- Espectros de difracción de rayos X para los electrodos elaborados por baño químico, y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas y usados en pruebas de voltamperometría cíclica. Se observa solo la presencia de la fase níquel (Ni).

Capítulo 2

2.3.2.- Caracterización de los electrodos de Ni:Zn:S por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la figura 2.3 se muestran las microfotografías obtenidas a través del Microscopio de Barrido Electrónico a 5 000 aumentos, de los electrodos sintetizados antes y después de haber sido utilizados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en el pie de la microfotografía con un asterisco. La microfotografía 2.3(a) muestra al electrodo de níquel obtenido por electrodeposición; se comprueba una vez más, al igual que en los estudios presentados previamente de DRX, su naturaleza policristalina, y ratificamos su tamaño de grano que está entre 1 y 1.5 μm . La microfotografía 2.3(b) muestra al electrodo de níquel el cual fue utilizado en una prueba de voltamperometría cíclica, en él vemos que aparentemente no le paso nada, pues los granos siguen viéndose casi inalterables. La figura 2.3(c) muestra al electrodo sin tratamiento térmico que consiste en níquel más el ZnS, en esta microfotografía se puede ver el cambio en la superficie que sufrió como consecuencia del baño químico (en microfotografías de este mismo electrodo obtenidas a mayores aumentos se ve perfectamente el recubrimiento de algo parecido a una “pasta”, lo que intuimos es el recubrimiento de ZnS). Además aparecen en el electrodo pequeñas zonas blancas y estudios de EDAX en estas zonas denota una riqueza en oxígeno, que llega hasta del 50% de composición atómica. La figura 2.3(d) muestra al electrodo anterior al cual ha sido utilizado en una prueba de voltamperometría cíclica, puede notarse la ausencia de la zona blanca, aparentemente en él, todo el recubrimiento se deshizo como resultado de la prueba, quedando al descubierto el sustrato de níquel, ya que la superficie de este electrodo es muy similar a la de los electrodos de níquel mostrados en 2.3(a) y 2.3(b), mientras que el tamaño de los granos remanentes es muy homogéneo. La superficie del electrodo con tratamiento térmico de 200°C, figura 2.3(e), es muy similar a la de los electrodos con depósito químico sin tratamiento térmico y con el que recibió tratamiento térmico de 300°C mostrados en las figuras 2.3(c) y 2.3(g) respectivamente, es decir se aprecia una modificación de su superficie como resultado del depósito químico, aparecen en todos ellos las zonas blancas, ya comentadas. La microfotografía mostrada en 2.3(f) es muy similar a las microfotografías 2.3(h), y en las cuales el cambio en morfología con respecto a los electrodos sin prueba es evidente, pues no se ven bien definidos los tamaños de grano, tampoco se ven las zonas blancas vistos en las figuras 2.3(c), 2.3(e) y 2.3(g).

En la figura 2.3(i) se tiene la microfotografía del corte transversal del electrodo sin tratamiento térmico; cabe mencionar que para obtener esta microfotografía se tuvo que encapsular al electrodo en una resina epóxica transparente, y posteriormente pulir al electrodo. Se nota en la microfotografía una clara división en la interfase entre el material y la resina epóxica, es decir un canal surgido en el momento del estudio, debido al calentamiento de la muestra como consecuencia del bombardeo de electrones. La parte derecha del canal en la microfotografía corresponde a la resina epóxica, mientras que la parte izquierda corresponde al electrodo. En esta última parte, la zona más cercana al canal (ver la línea divisoria puesta con ese fin) que es una zona muy delgada, nos reveló la presencia de los elementos de Zn y S gracias a un análisis de composición química. Analizando la microfotografía vemos más a la izquierda una zona con tamaños de grano muy definidos, la primera capa corresponde al níquel electrodepositado, y los granos grandes y más internos, corresponde a los granos del acero inoxidable. Se obtuvieron microfotografías de cortes transversales de los demás electrodos, es decir de los electrodos con tratamiento térmico de 200, 250 y 300°C, cuya zona de ZnS es más angosta, pero no se muestran aquí por que son muy similares.

Capítulo 2

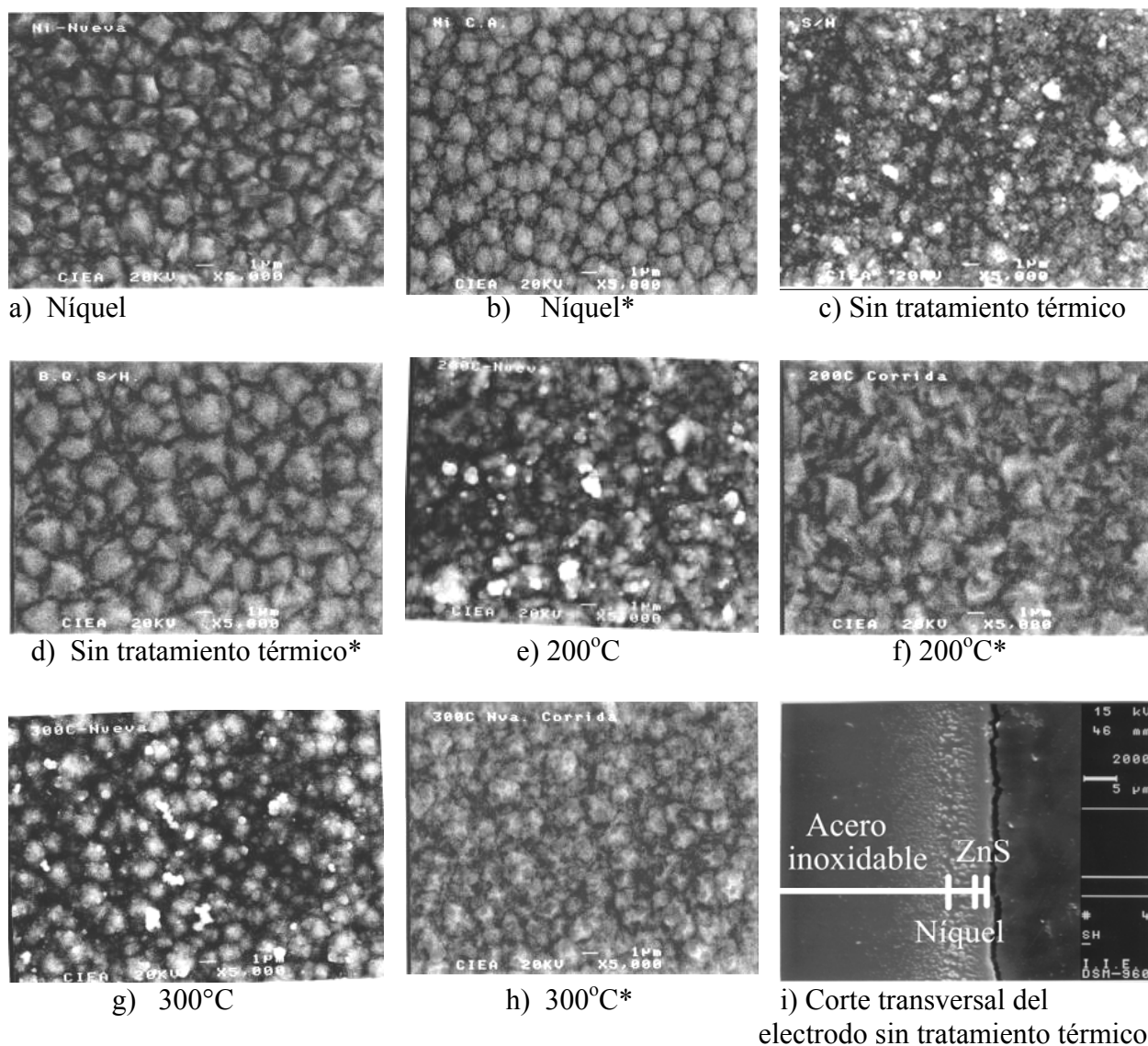


Figura 2.3.- Microfotografías obtenidas a través del microscopio de barrido electrónico a 5000 aumentos de los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en el pie de la microfotografía con un asterisco (*). Se muestra el electrodo de níquel y un electrodo sin tratamiento térmico como comparación. Además se muestra el corte transversal del electrodo sin tratamiento térmico.

2.3.3. Análisis de los electrodos de Ni:Zn:S por la Energía Dispersiva de Rayos - X (EDAX).

La tabla 2.2 muestra los resultados del estudio de composición en porcentaje atómico realizados por EDAX de los elementos hallados en los electrodos preparados, antes y después de realizar pruebas de voltamperometría cíclica con ellos, es decir que estos últimos fueron

Capítulo 2

expuestos a un ambiente altamente alcalino y oxidante de hidróxido de potasio, mismos que están denotados en la tabla con un asterisco al final. Cabe mencionar que los resultados numéricos dados en dicha tabla, son el promedio de 3 zonas puntuales analizadas para cada electrodo, y por lo tanto la suma puede no dar 100%, además de que las cifras significativas presentadas no corresponden a la resolución del equipo, donde cada electrodo estudiado tiene un área aproximada de 1 cm² (estos electrodos proceden a su vez, de uno más grande que fue cortado en 4 partes y cuya área fue de 9 cm²).

De acuerdo a los valores de la tabla 2.2, todos los electrodos mostraron altos porcentajes de níquel. En los electrodos en donde se aplicó el baño químico, la presencia de Zn y S fue evidente, en la proporción 1 a 1, lo cual correspondería a la composición química del ZnS. El tratamiento térmico en las muestras tiende a disminuir ligeramente la cantidad de Zn y S. Después de que los electrodos se sometieron a pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica, exponiéndose al KOH y a altos potenciales, todas las muestras mostraron una proporción menor de Zn y S, cayendo a cero en algunos casos, dando evidencia de la disolución o degradación de la capa exterior de ZnS. Los estudios muestran además trazas de potasio (K) y de oxígeno debido a la oxidación y/o pasivación del substrato de níquel.

Tabla 2.2.- Resultados del estudio de composición estructural en porcentaje atómico de los elementos hallados en los electrodos de Ni:Zn:S antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en la tabla con un asterisco al final (*).

Electrodo	% Atómico				
	S	Zn	K	Ni	O
Níquel	----	----	----	100	----
Níquel *	----	----	1	83	16
S/t	11	12	----	77	----
S/t *	1	----	1	78	20
200°C	11	11	----	78	----
200°C *	1	----	----	80	19
250°C	10	10	----	80	----
250°C *	----	----	1	82	17
300°C	9	10	----	81	----
300°C *	1	----	1	85	13

2.3.4.- Caracterización Termogravimétrica (TGA) de los electrodos de Ni:Zn:S

La gráfica mostrada en la figura 2.4 muestra el análisis TGA hecho a los electrodos de níquel y al electrodo sin tratar térmicamente (este electrodo consiste en un electrodepósito de níquel con depósito químico). De acuerdo a ésta figura observamos que el níquel es muy estable, sin pérdida de peso, en un amplio rango de temperatura (siendo su punto de fusión de 1453°C [37]). En cambio, el electrodo con depósito químico y sin tratamiento térmico,

Capítulo 2

presenta una variación de pérdida de peso considerable, del 5% aproximadamente al llegar a los 200°C; a los 250°C la pérdida de peso es de aproximadamente 6.5% y a los 300°C es del 8%. Esta tendencia continúa hasta casi llegar a los 650°C. Como se vio anteriormente, resultados de SEM muestran menor contenido de azufre atómico debido al tratamiento térmico.

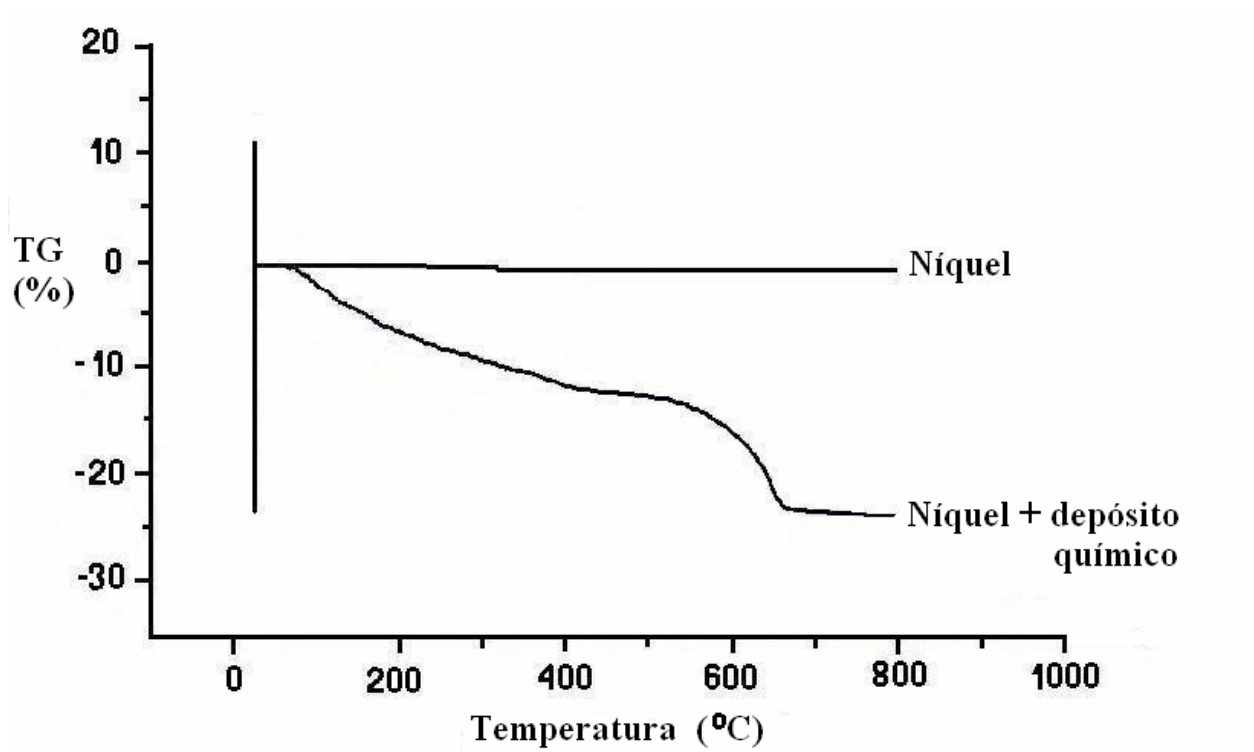


Figura 2.4.- Curva de termogravimetría, que muestra la pérdida de peso de los electrodos de níquel y el electrodo con electrodeposición sin tratamiento térmico en un rango de temperatura que va del ambiente hasta los 800°C.

2.3.5- Caracterización Electroquímica de los Electrodos de Ni:Zn:S

La figura 2.5 muestra dos graficas correspondientes a curvas de voltamperometría cíclica de los electrodos con tratamiento térmico a 3 diferentes temperaturas: 200, 250 y 300°C, junto con el electrodo de níquel y un electrodo con baño químico pero sin tratar térmicamente. Las curvas en la figura 2.5(a) se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25°C), y las de la figura 2.5(b) fueron realizadas a 70°C, ambas obtenidas a una velocidad de barrido de 60 mV/s, las flechas en negro nos indican el sentido del barrido. En dichas figuras el eje de las abscisas es el sobrepotencial de cada electrodo contra hidrógeno, tomando en consideración que se está usando un electrólito con un pH de 14. De las figuras 2.5, es posible ver la zona de los sobrepotenciales para el HER de los 4 electrodos. En la tabla 2.3 se resumen los valores de los sobrepotencial, calculados a una densidad de corriente de 30.5 mA/cm². Estos valores muestran que cuando la temperatura de la solución se incrementa, los valores de los sobrepotenciales disminuyen. Por ejemplo, el electrodo tratado térmicamente a 250°C

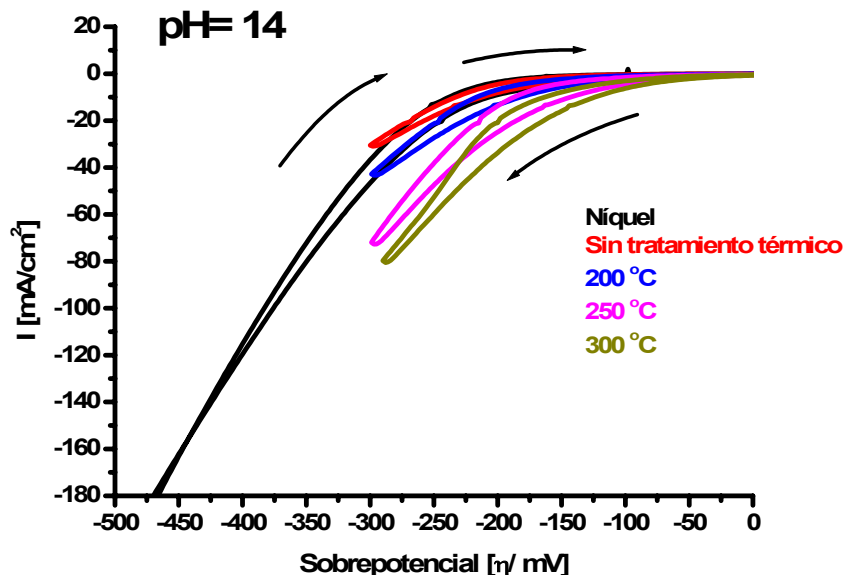
Capítulo 2

reduce su sobrepotencial de -215 mV a temperatura ambiente a -167 mV a 70°C. Valores similares se calcularon para el electrodo tratado térmicamente a 300°C (-193 mV a temperatura ambiente y -188 mV a 70°C). Además se ve que los electrodos sin tratamiento térmico y el tratado térmicamente a 200°C tienen valores de sobrepotencial menores que el electrodo de níquel, pero mayores que los electrodos tratados térmicamente a 250 y 300°C.

Pruebas de voltamperometría cíclica adicionales, y no mostradas aquí, realizadas a diferentes velocidades de barrido y a temperaturas intermedias (30, 40, 50, y 60°C), indican que dicha velocidad de barrido no afecta el sobrepotencial de evolución de hidrógeno de cada electrodo, y que tal como esperábamos, a mayor temperatura de la solución, los sobrepotenciales para la evolución de hidrógeno disminuyen. Vemos además en dichas figuras que aparentemente no se presentan reacciones secundarias (picos o valles) dentro del intervalo de potencial barrido. Más sin embargo, los potenciales a circuito abierto (E_{OC}) de los electrodos, y no mostrados aquí, no muestran una tendencia de cambio directamente relacionada al tratamiento térmico, dichos potenciales tienen variaciones de +/- 100 mV.

Capítulo 2

a) Temperatura ambiente



b) 70°C

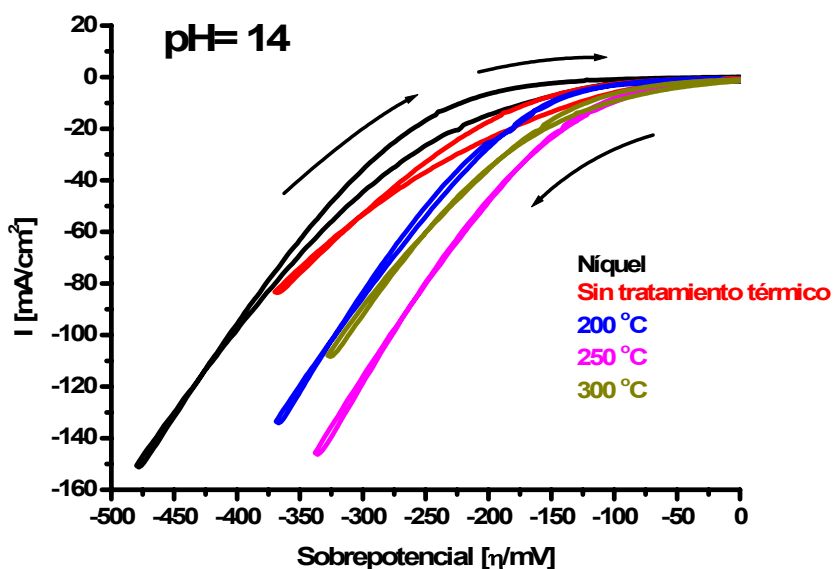


Figura 2.5.- Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente (inciso a) y a 70°C (inciso b), para los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a 200, 250 y 300°C, junto con un electrodo sin tratamiento térmico y un electrodo de níquel en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso a un $\text{pH} \cong 14$). El barrido en ambas figuras es de 60 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido.

Capítulo 2

Tabla 2.3.- Valores de los sobrepotenciales de los electrodos de Ni:Z:S obtenidos de las curvas de la figura 2.5. Estos valores fueron calculados en la zona de evolución de hidrógeno a una densidad de corriente de -30.5 mA/cm^2 .

Electrodo	$\eta_{-30.5}$	
	25°C	70°C
Níquel	-300	-288
Sin tratamiento térmico	-271	-243
200°C	-259	-212
250°C	-215	-167
300°C	-193	-188

En la figura 2.7 se muestran las curvas de Tafel realizadas a temperatura ambiente, de la zona catódica hasta la zona anódica con los electrodos de Ni:Zn:S, obtenidas a una velocidad de barrido de 1 mV/s . Según la teoría de Tafel (ver sección 1.8 del capítulo 1 y referencias [7, 8]), es posible calcular la densidad de corriente de intercambio (i_0) de cada electrodo a partir de las curvas de Tafel. Se eligió una región lineal cerca de E_{oc} de cada electrodo, el valor de E_{oc} usualmente coincide con la caída pronunciada de corriente vista en cada gráfica. Cuando hacemos las dos líneas rectas en la zona anódica y catódica, las prolongamos y hallamos un punto de intersección (ver figura 2.7). En esta intersección tenemos un par de valores para i y E , ellos son las densidades de corriente (i_0) y su correspondiente potencial de equilibrio (E_0). En la tabla 2.4 se dan estos valores junto con la pendiente de la línea catódica (b).

Capítulo 2

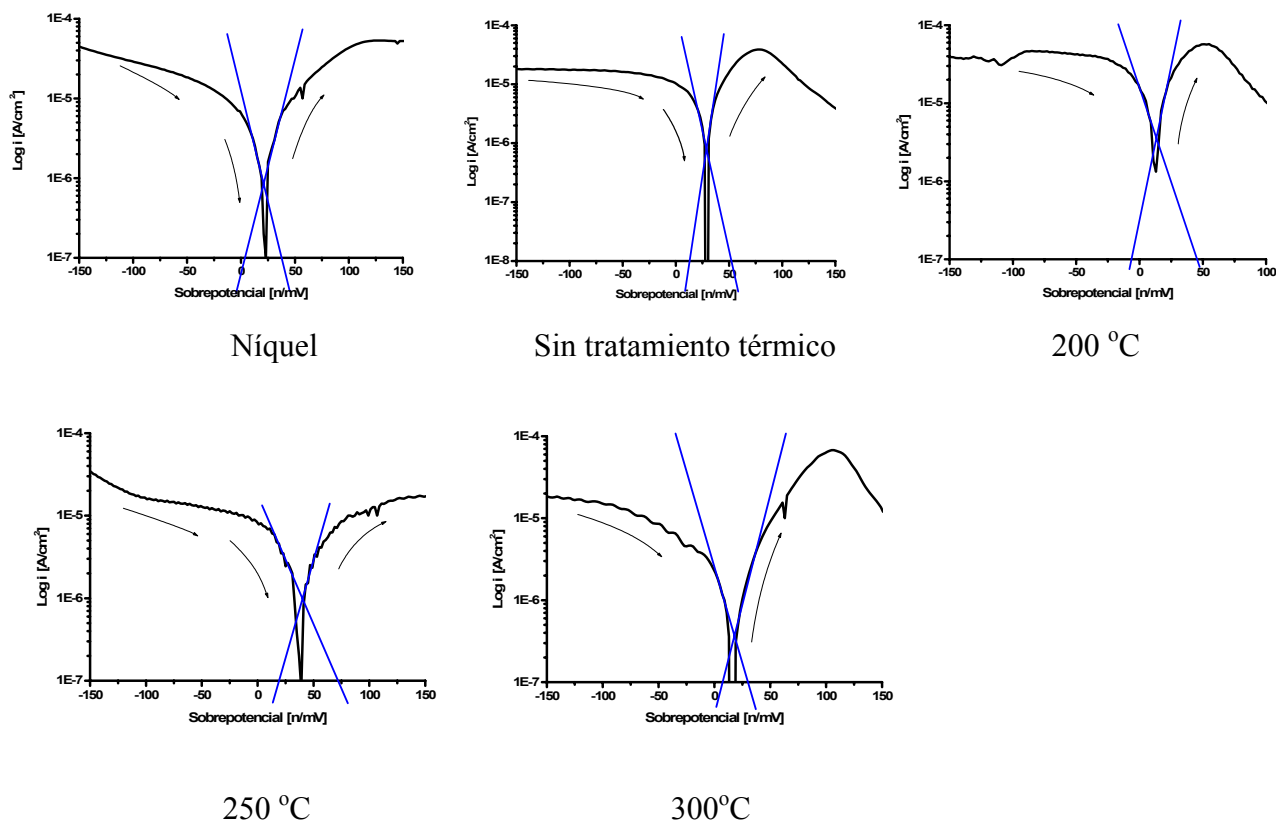


Figura 2.6.- Curvas de Tafel obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, en un electrólito con agitación de hidróxido de potasio (KOH), a una concentración de 5 M (28 % en peso). La velocidad de barrido es de 1 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido.

Los valores obtenidos y presentados en la tabla 2.4 nos sugieren que aparentemente el electrodo que tiene la mejor actividad electrocatalítica es el electrodo con tratamiento térmico a 200°C, debido a que tiene la mayor densidad de corriente de intercambio (i_0), con 3.7×10^{-6} A/cm² y la segunda pendiente más pequeña (115 mV/dec), le sigue el electrodo con tratamiento térmico a 250°C con un valor de $i_0 = 1.2 \times 10^{-6}$ A/cm². El níquel tiene una densidad de corriente de intercambio intermedia en nuestros electrodos de 1.0×10^{-3} A/cm², valor que concuerda con los reportados en la literatura (ver tabla 2.4), y la mayor pendiente 119 (mV/dec). El electrodo con tratamiento térmico a 300°C tiene la menor densidad de corriente de intercambio, y una pendiente intermedia (110 mV/dec). No obstante a que haya tenido un excelente comportamiento en las pruebas de voltamperometría cíclica. El electrodo sin tratamiento térmico tiene el valor de densidad de corriente de intercambio más pequeño con 8.0×10^{-7} A/cm². Nuevamente comprobamos que el tratamiento térmico favorece a que los electrodos tengan una mejor actividad electrocatalítica. Además, el hecho de que las pendientes de Tafel sean de magnitudes relativamente grandes, es indicativo de que las reacciones de evolución de Hidrogeno (HER), son multielectronicas, y que se están llevando a cabo en varias etapas [38].

Capítulo 2

Tabla 2.4.- Valores de densidad de corriente de intercambio (i_0) y su correspondiente valor de potencial de equilibrio (E_0) de los electrodos de Ni:Zn:S calculados de las intersecciones halladas en las curvas de la figura 2.7.

Electrodo	i_0 (A/cm ²)	E_0 (mV)	b (mV/dec)
Níquel	1.0×10^{-6}	19	119
Sin tratamiento térmico	8.0×10^{-7}	29	115
200°C	3.7×10^{-6}	13	105
250°C	1.2×10^{-6}	39	100
300°C	3.8×10^{-7}	19	110

La tabla 2.5 fue realizada con el propósito de recabar los datos de electrodos parecidos a los que aquí se reportan, con el propósito de comparación. En dicha tabla se tiene el reporte de dos tipos de níquel, uno obtenido a partir de polvos fundidos en un horno de inducción y el otro es una lamina comercial, el primero reporta una densidad de corriente de intercambio de 1.09×10^{-6} A/cm² y en el segundo de 9×10^{-6} A/cm². Como puede verse ambos son del orden de magnitud al níquel aquí sintetizado, aunque los datos reportados fueron determinados en NaOH a diferentes concentraciones. También en dicha tabla se reportan 2 electrodos de Ni-Zn obtenidos por electrodeposición y después lixiviados, de forma similar a los electrodos de níquel Raney (Ni-Al) presentados en el capítulo 3. Ambos electrodos son altamente porosos y presentan sobrepotenciales de evolución de hidrógeno muy bajos, así como densidades de corriente relativamente altas, sobre todo para el electrodo Zn-15%Ni. Los electrodos de Ni-S, que contienen un 17% en peso de azufre, también tienen excelentes sobrepotenciales de evolución de hidrógeno (213 mV a 150 mA/cm²).

Capítulo 2

Tabla 2.5.- Se muestra diversos parámetros de materiales sintetizados de manera similar, reportados en la literatura. Los parámetros son: densidad de corriente de intercambio (i_0), sobrepotencial de evolución de hidrógeno (η), pendiente de Tafel (b) y condiciones de la prueba.

Electrodo	Síntesis	i_0 (A/cm ²)	b (mV/de c)	η (mV)	Condiciones de las pruebas
Níquel	Polvos de Ni fundidos en un horno de inducción	1.09×10^{-6}	120	-522 a 0.025 A/cm ²	En 1M de NaOH a temperatura ambiente [39]
Níquel	Lamina comercial	9×10^{-6}	118	-523 a 250 mA/cm ²	En 1 mol/dm ³ de NaOH a 25 °C [40]
Zn-15%Ni	Electrodepósito y lixiviado	2.9764×10^{-4}	330	95 mV a 40 mA/cm ²	6.25 N de NaOH [32]
Zn-75% Ni	Electrodepósito y lixiviado	8.1113×10^{-6}	560	105 mV a 40 mA/cm ²	Iguals condiciones a la anterior
Ni-S 17 %	Electrodepósito	0.0131	----	213 a 150 mA/cm ²	A 35°C [28]

Aunque la literatura de la electroquímica del ZnS es limitada, se ha reportado que en soluciones alcalinas se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones [41 – 43]:



Y claramente la reacción de interés en este trabajo a pH = 14 es:



Por consiguiente en la solución altamente alcalina usada en este trabajo, las reacciones 2.1, y 2.2 pueden llevarse a cabo en los electrodos de Ni:Zn:S sólo si hay un sobrepotencial negativo lo suficientemente grande. Los valores de potencial dados en las reacciones anteriores, son los correspondientes potenciales de reducción estándar para cada reacción. La reacción 2.1 ocurre a aproximadamente -1.47 V, con la descomposición del ZnS en zinc elemental en la superficie del electrodo y S²⁻ en la solución [41]. Si esta reacción se lleva a cabo, el zinc metálico puede ser adsorbido o incorporado a la red del níquel. Si esto ocurre puede conferir una actividad electrocatalítica diferente para el HER, por ejemplo alterando el sobrepotencial de los electrodos de Ni:Zn:S, esto puede ser importante cuando se compara dichos sobrepotenciales con los del níquel (ver figuras 2.5 y 2.6).

Capítulo 2

Durante los experimentos en este trabajo de tesis, se pudo ver abundante evolución de hidrógeno y aunque se ha dicho que existe una competición entre la reacción de hidrógeno y la reducción de ZnS, no vemos ningún pico en las figuras 2.5 y 2.6, el cual pudiera corresponder a la reacción 2.1. La mayoría de la literatura reportada usó en sus experimentos soluciones de NaOH a concentraciones muy bajas y por lo tanto a valores de pH también bajos.

Los valores de i_0 reportados en la tabla 2.3 son debidos a la reacción de evolución de hidrógeno debido al rango de potencial explorado durante su determinación (hasta $\eta \geq -500$ mV), y que está a valores negativos mucho mayores que los reportados para el potencial de reducción del Zn a partir del ZnS. Se puede considerar que la reacción 2.2 ocurra, pero para esto se tiene que tener un potencial más positivo que el potencial de reducción del zinc, es decir, un valor de potencial más cercano al valor del HER termodinámico. En el trabajo hecho por S. Pilyte et al.[43], se reportó que a partir de voltamperogramas, la oxidación del zinc en medio alcalino puede formar una capa pasiva de hidróxido de zinc muy limitada, pero en cualquier caso para tener la oxidación del zinc, primero debería haber la presencia del metal, algo improbable bajo estas condiciones. S. Pilyte et al. [43] calculó la transferencia de carga en picos anódicos concluyendo que esta reacción es muy insignificante.

Finalmente la figura 2.8 muestra los cronoamperogramas realizados a temperatura ambiente, a un potencial fijo de -1.259 vs SHE (-1.5 V vs ECS), durante 2 días seguidos (172 800 segundos). Este potencial cae en condiciones de corrientes intermedias para generación de hidrógeno en cada electrodo. Para el caso del electrodo de níquel la corriente es casi constante durante los primeros 110,000 segundos (30 horas), el mismo comportamiento se observó con el electrodo con tratamiento térmico a 200°C y con electrodo sin tratamiento térmico. Digno de notar es el hecho de que los electrodos que tuvieron los valores de sobrepotencial más bajos en las figuras 2.5 y 2.6, son los que presentan una corriente inicialmente alta (aunque del mismo orden de magnitud) en la figura 2.8, sin embargo, después de 80,000 segundos (22 horas) esta corriente baja a los valores idénticos al de los otros electrodos. Estas corrientes inicialmente altas podrían deberse a los cambios en la superficie de estos electrodos sufrida durante el tratamiento químico, mismo que pudiera estar teniendo un impacto positivo en su respuesta electroquímica. No obstante estas corrientes mayores de inicio disminuyen después de algunas horas. La estabilidad de los electrodos podría verse afectada por varias razones, una de ellas podría ser las reacciones catódicas secundarias que modifiquen el material y/o la química cerca de los electrodos o las burbujas de hidrógeno que deterioran la superficie por cavitación. Ciertamente, el potencial fijo al cual las pruebas se llevaron a cabo está cercano al potencial al cual se puede llevar a cabo la reducción del ZnS. Si la reacción se lleva a cabo, la capa superficial se transformará primero en un electrodo bimetálico con Ni y Zn, para eventualmente pasivarse con la oxidación del Zn. Todos los electrodos con baño químico terminan con valores de corriente similares al del electrodo de níquel.

Capítulo 2

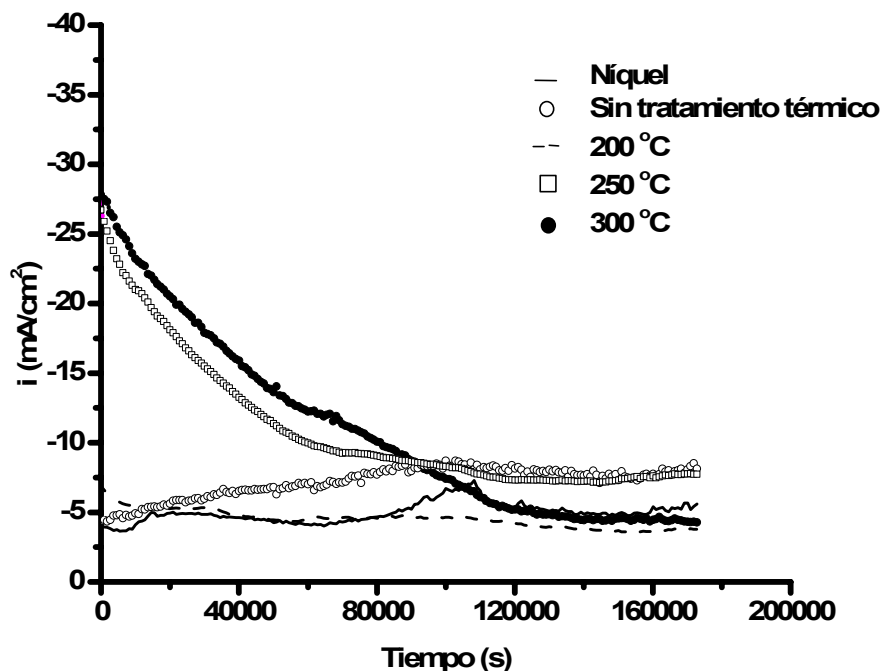


Figura 2.7.- Curvas cronoamperométricas obtenidas a temperatura ambiente, durante 2 días seguidos (172,800 segundos) a un potencial de -1.259 vs SHE (-1.5 V vs ECS), para los electrodos de Ni:Zn:S con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).

2.3.- CONCLUSIONES PARCIALES

Los diversos análisis realizados a los electrodos de Ni:Zn:S nos muestran materiales consistentes en un recubrimiento ZnS sobre una fase de níquel policristalino. El recubrimiento de ZnS es muy delgado y heterogéneo, siendo el espesor del orden de 0.5 micras. Los estudios de SEM nos muestran que existen óxidos sobre la superficie de los electrodos con baño químico, incluso antes del tratamiento térmico; después del tratamiento térmico y de las pruebas electroquímicas con dichos electrodos, se observó que el contenido de azufre (S) y zinc (Zn) disminuye drásticamente en la superficie de los electrodos, probablemente debido a una reducción inicial del ZnS y a una subsiguiente oxidación del zinc. Sin embargo, los valores de sobrepotencial para la evolución de hidrógeno de estos electrodos son más bajos que los del níquel. El por que de la mejora de estos sobrepotenciales no es claro, quizás es debido a la actividad electrocatalítica del ZnS o a una acción sin-energética del Ni y del ZnS.

Por otro lado, las densidades de corriente de intercambio calculadas sugieren que el electrodo con la mejor actividad electrocatalítica para el HER, corresponde al tratado térmicamente a 200°C , con un valor de 3.7×10^{-6} A/cm², siguiéndole el electrodo con tratamiento térmico a 250°C con un valor de 1.2×10^{-6} A/cm². El valor de la densidad de corriente de intercambio para el níquel fue de 1.0×10^{-3} A/cm², el cual además presentó el valor de la pendiente de Tafel más grande (119 mV/dec). El electrodo con tratamiento térmico de 300°C tiene la densidad de corriente de intercambio más pequeña, y una pendiente intermedia (110 mV/dec). Aquí parece haber un efecto de la temperatura del tratamiento

Capítulo 2

térmico en la actividad de la superficie del electrodo, pero de los análisis físicos y químicos, estas diferencias no son tan obvias. El principal desafío de este material es aumentar la estabilidad, particularmente a potenciales muy bajos, donde se lleva a cabo la reducción del ZnS.

Capítulo 3

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS ELECTRODOS DE NIQUEL RANEY (Ni-Al).

En este capítulo de tesis se explica la síntesis, caracterización morfológica, estructural y electroquímica de los electrodos de níquel Raney, dicho material se utiliza como electrodo debido a que es un material poroso, pirofórico, altamente electroactivo, sintetizado a partir de una aleación que contiene 50% en peso de aluminio y 50% en peso de níquel; todo este análisis y estudio, es con la finalidad de usarlos como cátodos en un electrolizador alcalino, y poder comparar su desempeño y eficiencia con los electrodos de Ni:Zn:S vistos en el capítulo 2.

3.1.- INTRODUCCIÓN

El níquel del tipo Raney es un material que se sintetiza a partir de la aleación de níquel – aluminio, y el cual es utilizado como catalizador, ya que es muy eficiente en su desempeño, altamente electroactivo y relativamente barato debido a que no incluye en su síntesis metales nobles, es por eso que es extensamente empleado en la industria para la electrólisis alcalina y la hidrogenación de compuestos orgánicos [44-48]. Se utilizaron por primera vez en 1924 por su inventor Murray Raney, quien fue el primero en patentarla (US No. 1 563 5879), desde entonces este tipo de catalizadores continúan empleándose bajo forma de polvo, gránulos o sólidos [44, 45].

Existen varios métodos de síntesis de níquel Raney que se han descrito en la literatura, entre las que se cuentan las siguientes: por depósito electroquímico [39, 49]; el spray-plasma, o la aplicación de pinturas basadas en poli-silicatos conteniendo níquel y aluminio seguido por sinterizado, o bien la interdifusión de capas de níquel y aluminio las cuales previamente se depositaron en un soporte, por calentamiento [50, 51]. También se ha intentado con el aleado mecánico [51]. Se puede decir que en términos generales, las aleaciones comerciales del cual se produce el níquel tipo Raney, contiene alrededor de 50 % en peso de níquel y 50 % en peso de aluminio [45]. El procedimiento usual de preparación del catalizador tipo níquel Raney involucra la inmersión de la aleación en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a una temperatura específica, con el propósito de tener una gran área superficial porosa. Esto no solo remueve el aluminio, sino que además genera hidrógeno gas que sirve para activar el catalizador de níquel de acuerdo a la siguiente reacción [52].



Parte del hidrógeno permanece absorbido en la superficie del níquel, haciéndolo un catalizador hidrogenado a baja temperatura. Incluso aunque el nombre del níquel tipo Raney es muy común, se conoce además como níquel esponjoso o “níquel de esqueleto” reflejando su morfología. El tamaño de grano es del orden nanométrico [52].

La actividad y selectividad del catalizador níquel Raney para diversas reacciones se ha investigado como una función del contenido del aluminio residual después del lixiviado. Donde las diferentes composiciones de la aleación precursora y las condiciones aplicadas durante el lixiviado afectan no solo su composición final, sino además otras propiedades tales

Capítulo 3

como el área superficial específica, porosidad y oxidación superficial, una correlación directa de la composición química del catalizador metálico con sus propiedades químicas es virtualmente imposible [52, 53].

Parte del hidrógeno generado durante la reacción del lixiviado se adsorbe en los microporos del catalizador y lo hace altamente pirofórico. El carácter pirofórico del catalizador puede ser eliminado por la completa remoción del hidrógeno de los sitios con el níquel y formando una fina capa de óxido de cierto espesor en la superficie. Este proceso es conocido como despiroforización o estabilización del catalizador. La capa de óxido de níquel que se forma en la superficie del metal mejora la adsorción del hidrógeno y lo hace más activo electrocatalíticamente que el níquel puro debido al incremento de la rugosidad de la superficie. La estabilización convencional utiliza métodos de oxidación controlados de superficie muy caros, ya que involucra a que el catalizador se seque en atmósfera de nitrógeno con pequeñas dosis de oxígeno/aire que se introduce para oxidar lentamente el catalizador [52, 54].

Aunque el catalizador níquel Raney ha sido usado industrialmente por mucho tiempo, todavía hay muchas incógnitas por despejar respecto a los procesos involucrados en la catálisis, por ejemplo en la transferencia de hidrógeno y el fenómeno de envenenamiento por envejecimiento del material. Es por eso que se eligió este material para sintetizarlo a partir de polvos de níquel y aluminio que fueron fundidos para formar la aleación en un horno de inducción. En este capítulo se describen los resultados obtenidos de la síntesis de los electrodos, así mismo se inicia con la caracterización electroquímica y estructural de ellos. Todo esto para utilizar a los electrodos como cátodos en un electrolizador alcalino prototipo y compararlos en su desempeño con los electrodos de Ni:Zn:S.

3.2.- PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1.- Síntesis de los electrodos de níquel Raney

A continuación se describen las diversas etapas de síntesis de los electrodos de níquel Raney.

a).- Obtención de la aleación Níquel – aluminio (níquel Raney).- Se mezclaron 50% en peso de polvos comerciales de níquel y 50% en peso de polvos de aluminio (ambos polvos de grado analítico, elaborados por J.T. Baker) en un horno de inducción, en atmósfera inerte, con flujo de gas argón. La temperatura del horno se llevó hasta los 1600°C. Al llegar a esta temperatura se procedió a mezclar varias veces la fundición con el objeto de hacer homogénea la aleación. Posterior a esto se dejó enfriar a temperatura ambiente, para nuevamente hacer un tratamiento de homogeneizado, es decir se llevó la aleación a 700°C durante 24 horas. Para hacer el vaciado de la aleación se usó un crisol cilíndrico de acero inoxidable 316 con un diámetro de 4 cm y de una longitud de 10 cm. Con el fin de obtener electrodos de forma circulares se procedió a cortar el lingote en obleas de 2 y 4 mm de espesor.

También se intentó hacer la síntesis de los electrodos de níquel Raney, mezclando 50% en peso de polvos comerciales de níquel (Marca Fermont) y 50% en peso de polvos de aluminio (povos obtenidos a partir del lijado de una lamina de aluminio), en un molino de aleado metálico y posteriormente, utilizando dicha mezcla de polvos, se usó una máquina de prensado para poder obtener los electrodos en forma de oblea. Dicho procedimiento se desechó debido a la pobre cohesión del material.

Capítulo 3

La aleación de níquel Raney es muy frágil, razón por la cual a los electrodos se les aplicó un encapsulado con resina epóxica para poder lijar la superficie para su posterior caracterización a través de SEM. En la figura 3.1 se muestra dichos electrodos de níquel Raney con y sin encapsular.



a)

b)

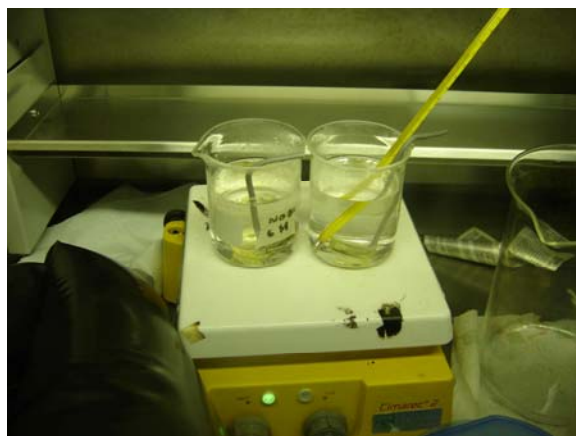
Figura 3.1.- a) electrodos de níquel Raney de 4 cm de diámetro y de 4 mm de espesor; b) Electrodos de níquel Raney encapsulados en una resina epóxica.

b) Lixiviación de los electrodos.- Los electrodos se sumergieron en una solución acuosa de 100 ml de hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración de 6 M. Se requirió de esta alta concentración de hidróxido de sodio para evitar la precipitación de la bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la cual puede bloquear los poros del catalizador y bloquear la superficie del níquel [52]. Debido a que se lleva a cabo una reacción exotérmica, la temperatura se incremento rápidamente hasta 70°C aproximadamente, la cual fue mantenida constante durante la reacción utilizando para ello una parrilla eléctrica. Después del tiempo de reacción deseado, el electrodo se retiró del hidróxido de sodio, para posteriormente ser lavado varias veces con agua desionizada. Para evitar la exposición al aire, todo el proceso anterior se tuvo que llevar a cabo en una caja de guantes, a la cual previamente se le hizo vacío y se le suministro una atmósfera de gas nitrógeno; la figura 3.2 muestra el equipo utilizado para ello. Los tiempos de lixiviado fueron: 30 minutos y 3 horas. Se intentó lixiviar a tiempos más largos pero el material se volvía demasiado frágil.

Capítulo 3



a)



b)

Figura 3.2.- Se muestra el proceso de lixiviado llevado a cabo con los electrodos de níquel Raney: a) la caja de guantes empleada para el lixiviado con suministro de gas nitrógeno; b) el interior de ésta donde se muestra a la parrilla usada para mantener a 70°C el lixiviado de los electrodos.

c) Oxidación de los electrodos de níquel Raney.- Después del lixiviado, los electrodos se mantuvieron inmersos en un recipiente con agua para evitar su combustión al exponerlos al aire, por lo que fue necesario oxidar lentamente la superficie de los electrodos, para esto se llevó su lenta oxidación dentro de la cámara de guantes anteriormente citada, exponiendo los electrodos 24 horas en vacío (aproximadamente a un vacío de -5 mm de agua y otras 24 horas a en -3 mm de agua); una vez realizado esto, se sacaron los electrodos y se expusieron al aire.

3.2.2- Condiciones de Caracterización de los electrodos de níquel Raney

La cristalinidad de los electrodos de níquel Raney se determinó en un equipo de difracción de rayos X (difractómetro Siemens modelo D500), a 35 KV y 30 mA, radiación $\text{Cu K}\alpha$.

La caracterización estructural se realizó usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y se llevó a cabo utilizando un Microscopio STEREOSCAN 440 a 20 KV acoplado a un equipo de microsonda DSM 960 Zeiss.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica típica de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo fue el electrodo de níquel Raney cuya área expuesta es de 1 cm^2 , como contraelectrodo se utilizó una malla de platino cuya área aparente fue de 16 cm^2 y como electrodo de referencia uno de calomel saturado (ECS por sus siglas en inglés y cuyo potencial es $+0.241\text{V}$ vs SHE). El equipo utilizado para ello fue un potenciostato-galvanostato EG&G INSTRUMENTS modelo 263A conectado a una PC. En la caracterización electroquímica se utilizó la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría y curvas de Tafel. El electrolito acuoso fue de 5 M de KOH (28 % en peso a un $\text{pH} \cong 14$), el cual todo el tiempo estuvo con agitación.

Capítulo 3

Para el caso de las voltamperometrías cíclicas, éstas se realizaron desde -1.359 V hasta +0.241 V vs SHE (-1.6 V hasta 0 V vs ECS), a temperatura ambiente a velocidades de barrido 20 y 60 mV/s.

Las cronoamperometrías se realizaron a un potencial de -1.259 V vs SHE (-1.5 V vs ECS) durante 11 horas consecutivas a temperatura ambiente.

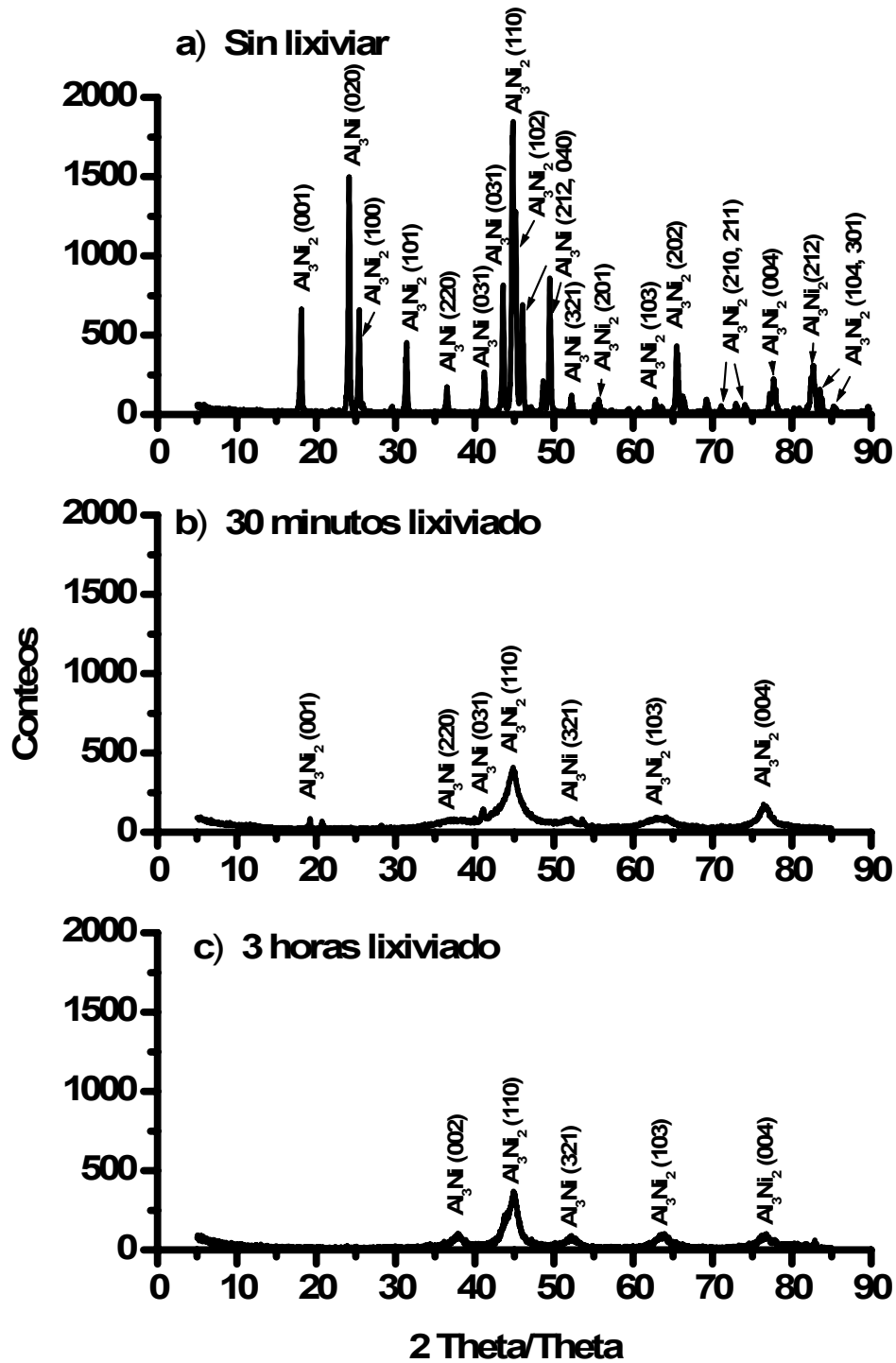
Las curvas de Tafel se realizaron desde -1.359 V hasta +1.041 V vs SHE (-1.6 hasta +0.8 V vs ECS), a una velocidad de barrido de 1 mV/s a temperatura ambiente.

3.3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1.- *Análisis de los electrodos de níquel Raney por Difracción de rayos X (DRX)*

La figura 3.3 muestra los espectros de difracción obtenidos en los modos de película gruesa de los electrodos de níquel Raney sintetizados. En la figura 3.3(a) vemos al electrodo sin lixiviar, notamos la clara naturaleza policristalina del material. En el espectro se ve que la mayoría de los picos corresponden a la fase binaria hexagonal Al_3Ni_2 (JCPDS: 14-0648) y en menor medida a la fase orthorhombica de Al_3Ni (JCPDS: 02-0416), mismo que está de acuerdo con el diagrama de fases del níquel-aluminio [37]. No está presente la fase NiAl que otros autores han encontrado en materiales sintetizados similarmente, tampoco hay picos correspondientes a los elementos níquel, aluminio, y/o de alguno de sus óxidos [52]. Esto nos indica que aparentemente hay una reacción completa de los polvos precursores níquel y aluminio. En la figura del 3.3(b) se muestra al espectro correspondiente al electrodo de níquel Raney lixiviado 30 minutos, en este espectro aparecen las mismas fases de Al_3Ni_2 y Al_3Ni , pero el número de picos es menor, son más anchos y de menor intensidad con respecto a los picos vistos en el espectro del electrodo sin lixiviar (ver figura 3.3(a)), además es notario que hay más picos correspondientes a la fase Al_3Ni_2 que de la fase Al_3Ni , sinónimo de que hay más material correspondiente al primero. En la figura 3.3(c) se muestra el espectro correspondiente al electrodo de níquel Raney con 3 horas de lixiviado, este espectro es muy similar al anterior, ya que en el también se muestra los picos correspondientes a las fases de Al_3Ni_2 y Al_3Ni , aunque los picos de las fases son ligeramente menores que en el espectro de la figura 3.3(b).

Capítulo 3



Al_3Ni_2 (JCPDS: 14-0648)

Al_3Ni (JCPDS: 02-0416)

Figura 3.3.- Espectros de difracción de rayos X para los electrodos de níquel Raney: a) antes del lixiviado; b) lixiviado 30 minutos y c) lixiviado 3 horas. La mayoría de los picos del espectro corresponden a la fase binaria hexagonal Al_3Ni_2 , y en menor proporción a la fase Al_3Ni .

Capítulo 3

3.3.2.- Caracterización de los electrodos de níquel Raney por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Análisis de los electrodos por Energía Dispersiva de Rayos – X (EDAX).

En la figura 3.4 se muestran las microfotografías obtenidas a través de SEM a 500 aumentos, de los electrodos sintetizados de níquel Raney: a) sin lixiviar; b) lixiviado 30 minutos; c) lixiviado 3 horas; así mismo se presentan las microfotografías de estos electrodos pero ahora usados en pruebas de voltamperometría cíclica (incisos d, e, y f, de los electrodos citados respectivamente), denotados con un asterisco en el texto de la imagen.

En la microfotografía del inciso 3.4(a), se pueden ver claramente la distribución de las dos fases principales constituyentes del material fundido (sin lixiviar), una fase oscura correspondiente a la aleación Al_3Ni y otra más clara que concuerda con la aleación de Al_3Ni_2 , se hace esta aseveración con base en los resultados conjuntos de microsonda mostrados en la tabla 3.1 y a los resultados de difracción de rayos X ya mostrados previamente, además esto concuerda con lo reportado en la literatura [52]; haciendo una inspección visual de la microfotografía notamos que hay más área superficial del material Al_3Ni_2 que de Al_3Ni , y que concuerda con rayos DRX, ya que en éstos se ven más picos del primero que del segundo; estudios de composición atómica porcentual promedio de toda la zona (y no mostrados en la tabla 3.1) muestra la presencia de oxígeno, y que probablemente se deba a la presencia de algún óxido de níquel o de aluminio. La microfotografía 3.4(b) nos muestra al electrodo sin lixiviar que fue usado en una prueba de voltamperometría cíclica, en el notamos que debido a la solución empleada como electrólito en la prueba y que es fuertemente alcalino (5 M de KOH a un pH = 14), el material empieza a lixivarse. No obstante la poca duración de la prueba, esto trae como consecuencia el inicio del resquebrajamiento de la superficie y a pesar de esto apreciamos todavía las dos fases. El análisis de composición química (tabla 3.1) nos muestra que la zona oscura correspondiente a la fase Al_3Ni sufrió una pérdida considerable de aluminio, no así la fase clara donde los niveles son casi iguales. Si el material se lixivia durante 30 minutos (microfotografía 3.4(c)) es ya muy claro el resquebrajamiento de la superficie del material, en la imagen se ve una zona blanca que bordea la parte fragmentada, independientemente de que se haya cargado la muestra por el bombardeo electrónico, esto es debido a que es una zona muy rica en oxígeno (ver el alto porcentaje de oxígeno en la tabla 3.1 de la zona fragmentada). Cuando el electrodo lixiviado durante 30 minutos se utiliza en pruebas de voltamperometría cíclica (figura 3.4(d)) aparentemente no hay grandes cambios, la morfología de su superficie es muy similar a la de los electrodos lixiviados 3 horas sin y con prueba electroquímica. Los datos de la tabla 3.1 muestran que en todos los electrodos lixiviados, la zona agrietada es una zona pobre en aluminio, debido a que es o fue la zona de la fase de Al_3Ni , y que la meseta o zona plana corresponde a la fase de Al_3Ni_2 . En el medio alcalino, principalmente el Al_3Ni se descompone más fácilmente bajo condiciones moderadas de lixiviación, mientras que el Al_3Ni_2 se descompone más lentamente o solamente a mayores temperaturas y mayores concentraciones alcalinas [52]. Las pérdidas adicionales de aluminio causan los resquebrajamientos como puede verse en los electrodos lixiviados de la figura 3.4. El resultado final es la formación de una estructura porosa de gran área superficial.

Los catalizadores comerciales de níquel Raney contienen alrededor del 5 al 12 % de aluminio, según el método de producción. Al discutir el contenido residual de aluminio es importante distinguir entre el aluminio metálico, el óxido e hidróxido de aluminio. El aluminio metálico puede estar presente en el catalizador como consecuencia de la disolución insuficiente de la fase Al_3Ni_2 . Como se ha observado en el caso de las aleaciones de Ni-Al, el

Capítulo 3

aluminio tiene una tendencia de difundirse en la superficie del material a temperatura ambiente, pero especialmente a mayores temperaturas dentro de sus grietas y profundidades, acumularse y posiblemente oxidarse allí, esta tendencia puede explicar las discrepancias en los estudios de DRX y microsonda. El bombardeo electrónico de la muestra a analizar en SEM calienta la muestra, intensificando la migración y oxidación del aluminio.

El contenido de óxido de aluminio es altamente dependiente de la técnica de preparación [55]. Si se agrega una gran cantidad de solución acuosa de NaOH a una alta concentración, el aluminio reacciona según la siguiente ecuación:



y posiblemente:



De la reacción 3.2, el aluminato sódico puede reaccionar originando:



Y el $\text{Al}(\text{OH})_3$ envejece rápidamente a través de la formación de varios compuestos oxo, por ejemplo la sustancia cristalina $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Este tipo de cristal no fue detectado en nuestras pruebas de DRX, sin embargo, puede estar presente en nuestros materiales en las grietas del mismo como fue reportado por Birkenstock [55].

Capítulo 3

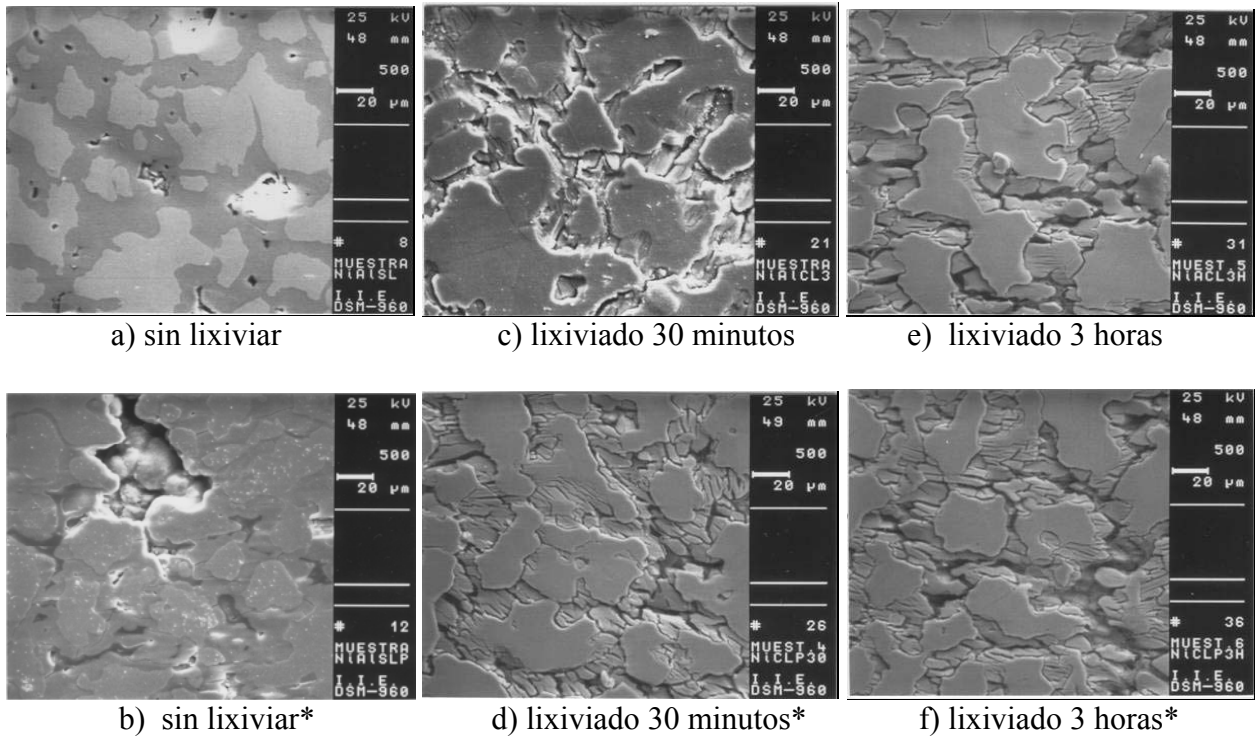


Figura 3.4.- Microfotografías obtenidas a través del microscopio de barrido electrónico (SEM) a 500 aumentos de los electrodos de níquel Raney pulidos exclusivamente para la prueba, a diferentes tiempos de lixiviado, con y sin prueba electroquímica realizadas con ellos, estos últimos denotados con un asterisco.

Capítulo 3

Tabla 3.1 .- La tabla nos muestra los resultados del estudio de composición estructural en porcentaje atómico de los elementos hallados en los electrodos de níquel Raney antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en la tabla con un asterisco (*).

Tipo de electrodo		% Atómico		
		Al	Ni	O
Sin lixiviar	Fase oscura	59	41	---
	Fase clara	44	56	---
Sin lixiviar *	Fase oscura	14	86	---
	Fase clara	53	47	---
Lixiviado 30 minutos	Zona plana	30	60	10
	Zona agrietada	21	41	38
Lixiviado 30 minutos*	Zona plana	26	64	10
	Zona agrietada	20	42	38
Lixiviado 3 horas	Zona plana	17	70	13
	Zona agrietada	13	77	10
Lixiviado 3 horas*	Zona plana	15	71	14
	Zona agrietada	12	77	11

3.3.3- Caracterización electroquímica de los electrodos de níquel Raney

Las figuras 3.5 y 3.6 son voltamperometrias cíclicas llevadas a cabo para los electrodos de níquel Raney sin lixiviar, lixiviado durante 30 minutos y lixiviado 3 horas. La velocidad de barrido fue de 20 y 60 mV/s respectivamente; las flechas grandes en negro indican el sentido del barrido. En ambas figuras las curvas se llevaron a cabo a temperatura ambiente; originalmente las curvas se realizaron desde -1.359 V hasta +0.241 V vs SHE (-1.6 V hasta 0 V vs ECS), pero aquí se presenta el eje de las abscisas como el eje de los sobrepotenciales. Estas curvas fueron realizadas para calcular los valores de sobrepotenciales de evolución de hidrógeno de cada electrodo en una zona franca de evolución, de tal forma que los valores dados en la tabla 3.2 son los valores de sobrepotencial obtenidos a una densidad de corriente de 150 mA/cm². De estos valores podemos comentar que en general, es claro que la velocidad de barrido no afecta los sobrepotenciales de evolución de hidrógeno, ni las densidades de corriente de cada electrodo y comprobamos que a mayor tiempo de lixiviado menor sobrepotencial para la evolución de hidrógeno tienen los electrodos. De tal forma que los electrodos lixiviados durante 3 horas son los electrodos que tienen los sobrepotenciales para la evolución de hidrógeno más bajos, con -315mV y -311 mV, a 20 y 60 mV/s respectivamente, le siguen los electrodos lixiviados 30 minutos con valores de sobrepotencial de -314 mV y -330 mV a 20 y 60 mV/s respectivamente, y por último los electrodos sin lixiviar con valores de sobrepotencial de -450 mV/s a una velocidad de barrido de 20 mV/s y -461 mV/s a una velocidad de barrido de 60 mV/s. Por último debemos comentar que en ambas curvas, aparece un pico en el intervalo de los sobrepotenciales de 300 - 400 mV, este pico es probablemente la

Capítulo 3

oxidación del níquel ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$). Por otra parte, las curvas de la figuras 3.5 y 3.6 son muy anchas, es decir presentan una histéresis muy grande debido a las pseudocapacitancias de los electrodos [56].

Tabla 3.2.- Valores de sobrepotencial de los electrodos de Ni:Z:S obtenidos de las figuras 3.5 y 3.6. Estos valores fueron calculados en la zona de evolución de hidrógeno a una densidad de corriente de 150 mA/cm^2 .

Electrodo	η_{150}	
	20 mV/s	60 mV/s
Sin lixiviar	-450	-461
30 minutos de lixiviado	-341	-330
3 horas de lixiviado	-315	-311

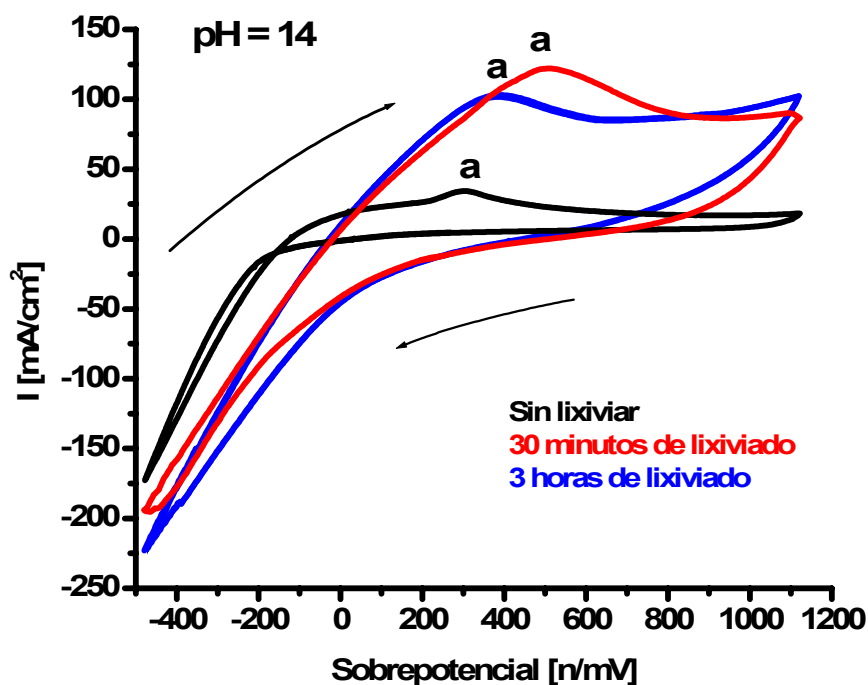


Figura 3.5.- Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de níquel Raney sin lixiviar, lixiviados durante 30 minutos, y 3 horas en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). El barrido fue de 20 mV/s ; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido y el pico en cada curva denotado con la letra “a” corresponde a la oxidación del níquel ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$).

Capítulo 3

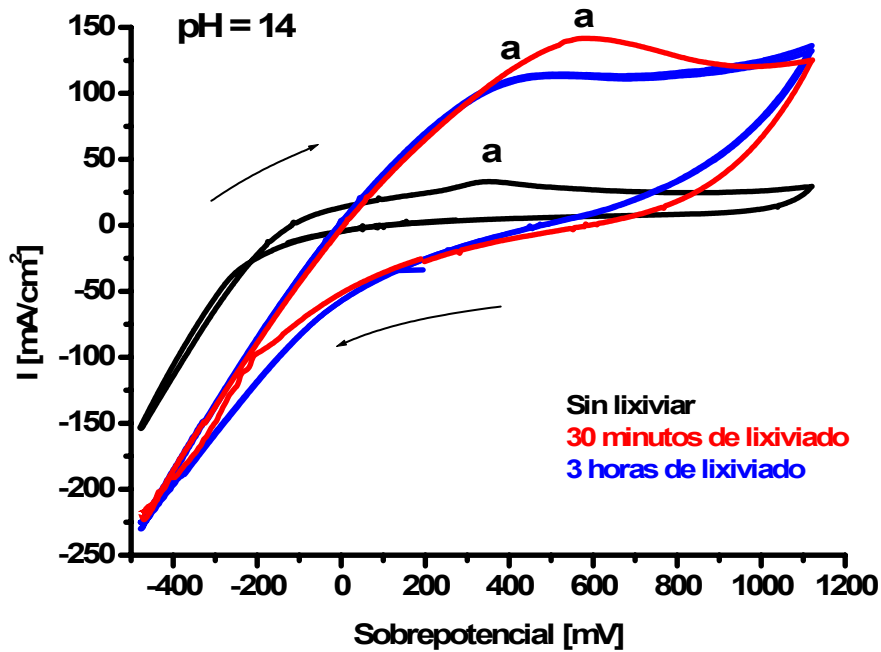


Figura 3.6.- Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de níquel Raney lixiviados durante 30 minutos, 3 horas y sin lixiviar en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). El barrido fue de 60 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido y el pico en cada curva denotado con la letra “a” corresponde a la oxidación del níquel ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$).

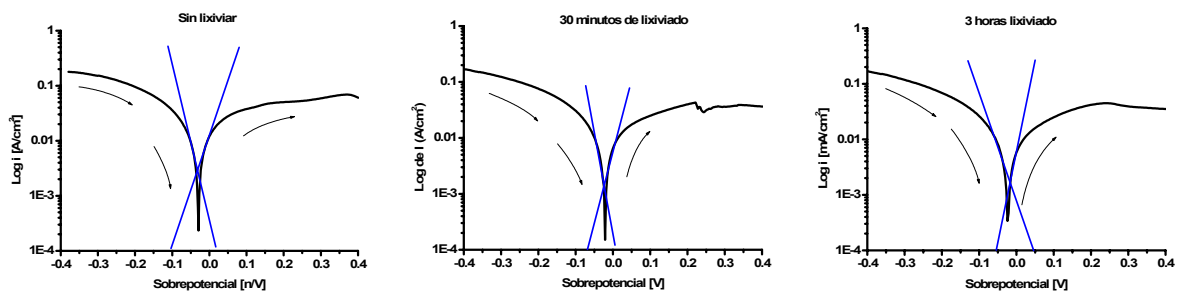


Figura 3.7.- Curvas de Tafel obtenidas a temperatura ambiente de los electrodos de níquel Raney lixiviados a 2 tiempos diferentes: 30 minutos y 3 horas, junto con un electrodo sin lixiviar. Las curvas se obtuvieron en un electrolito con agitación de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). La velocidad de barrido fue de 1 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido. Se muestra también las dos líneas rectas trazadas en la zona catódica y anódica, así como su intersección. Es en esta intersección donde se calculó el par de valores de i_0 y E_0 mostrados en la tabla 3.3

Capítulo 3

En la figura 3.7 se muestran las curvas de Tafel obtenidos a velocidades de barrido de 1 mV/s realizadas a temperatura ambiente, de la zona catódica hasta la zona anódica de cada uno de los electrodos de níquel Raney (las flechas en negro indican la dirección del barrido). Se calculó la densidad de corriente de intercambio, utilizando la misma metodología realizada con los electrodos de Ni:Zn:S en la sección 2.3.5. En la tabla 3.3 se dan los valores de la densidad de corriente de intercambio i_0 y E_0 hallados para cada electrodo.

Tabla 3.3.- Valores de la densidad de corriente de intercambio (i_0) y su correspondiente valor de potencial de equilibrio (E_0) de los electrodos de níquel Raney calculados a partir de las intersecciones halladas en las curvas de la figura 3.7

Electrodo	i_0 (A/cm ²)	E_0 (V)	b(mV/década)
Sin lixiviar	0.00121	-0.031	230
Lixiviado 30 minutos	0.00134	-0.0240	200
Lixiviado 3 horas	0.00170	-0.0179	190

De los datos calculados en la tabla 3.3 es claro que el electrodo que tiene la mayor densidad de corriente de intercambio (i_0), y por ende la mejor actividad electrocatalítica es el electrodo lixiviado durante 3 horas con una densidad de corriente de intercambio de 0.00170 A/cm², seguido del electrodo lixiviado durante 30 minutos con 0.00134 A/cm², y por ultimo el electrodo sin lixiviar con 0.0112 A/cm². Esto concuerda con los valores reportados en la literatura [49] y con los resultados obtenidos en las pruebas de voltamperometría cíclica, en donde el electrodo con mayores densidades de corriente en la zona de franca evolución de hidrógeno fue el electrodo lixiviado 3 horas, seguido del lixiviado 30 minutos y por ultimo el electrodo sin lixiviar. Los valores de las pendientes de Tafel son valores muy grandes, indicando de que son electrodos porosos [57], además de evidenciar de que las reacciones de transferencia son multi-electrónicas (HER) y que se llevan a cabo en 2 o más etapas. Estos valores coinciden con lo reportado en la literatura [57]. En algunos casos la no linealidad de las curvas de Tafel puede estar relacionado con la polarización por concentración en los pequeños poros o por el bloqueo de la superficie en los electrodos debido a las burbujas de hidrógeno. Es de notar que los parámetros calculados en la tabla 3.3 no difieren mucho entre si, debido a que los electrodos lixiviados son materiales muy similares entre si, cuya estructura es básicamente la misma, aunque el contenido de aluminio sea menor en el lixiviado durante 3 horas.

Capítulo 3

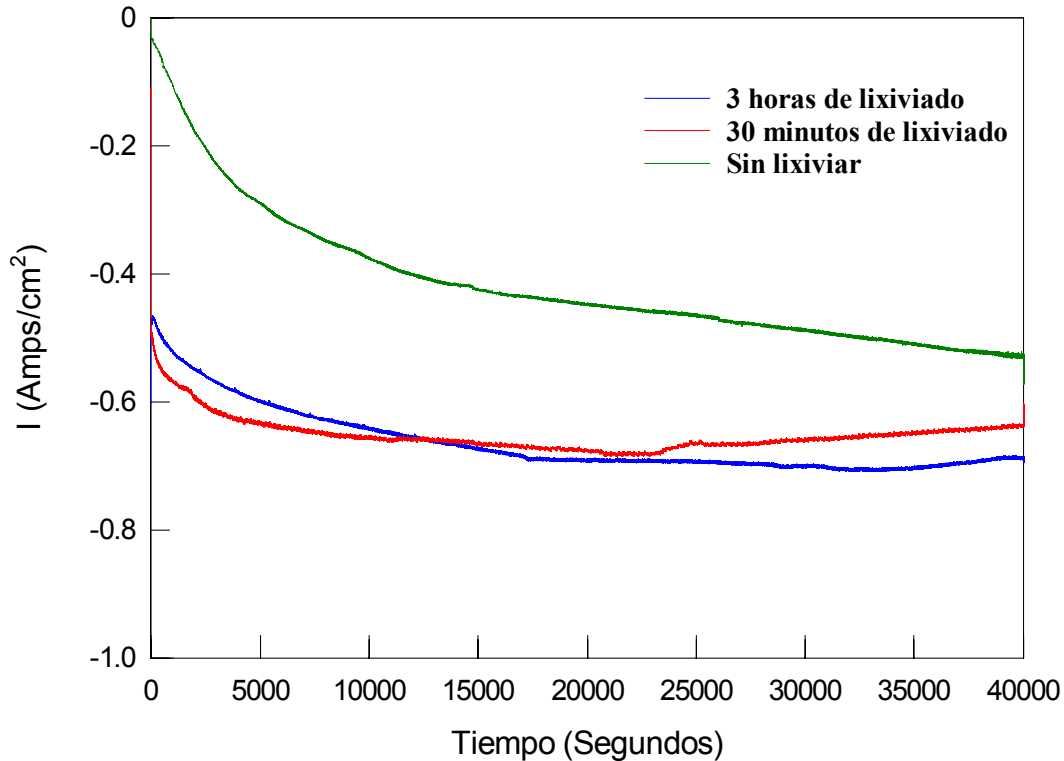


Figura 3.8.- Curvas cronoamperométricas obtenidas a temperatura ambiente, durante aproximadamente 11 horas continuas (40,000 segundos) a un potencial de -1.259 V vs SHE (-1.5 V vs ECS), para los electrodos de níquel Raney lixiviados a 2 diferentes tiempos: 30 minutos y 3 horas, junto con un electrodo sin lixiviar. Las pruebas se realizaron en un electrólito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).

La figura 3.8 muestra los cronoamperogramas realizados a temperatura ambiente a un potencial fijo de -1.259 V vs SHE (-1.5 V vs ECS) durante 11 horas seguidas (40 000 segundos). Este potencial cae en condiciones de corrientes intermedias para generación de hidrógeno en cada electrodo (ver figuras 3.5 y 3.6). En dicha figura se muestra al electrodo lixiviado durante 3 horas con una estabilidad aceptable. La curva del electrodo con 30 minutos de lixiviado es muy similar a la del electrodo comentado anteriormente, salvo que tiene una corriente más errática, pues tiene una protuberancia en aproximadamente 25 000 segundos, ambos electrodos tuvieron una corriente promedio de 0.7 mA . El comportamiento del electrodo sin lixiviar es menos constante que la de los electrodos lixiviados, pues inicia con una corriente muy baja y esta empieza a subir lentamente. La estabilidad de los electrodos podría verse afectada por varias razones: un potencial catódico (i.e. reacciones secundarias que modifiquen al material y/o la química del ambiente), en el caso concreto del electrodo sin lixiviar es claro que al ser un material rico en aluminio, el material empieza a lixiviar (perder aluminio) al sumergirse en el electrólito de KOH, en un rango de potenciales (este electrólito es muy básico, con $\text{pH} \approx 14$), también la inestabilidad puede afectarse por el burbujeo de hidrógeno cuya cavitación pueda deteriorar físicamente la superficie del material.

Capítulo 3

Las posibles causas de una pérdida prematura de la estabilidad y actividad catalítica son: fenómenos de recristalización que pudieran ocurrir en la superficie del electrodo. Los crecimientos de cristales de níquel (no detectados en estos materiales, pero es muy probable que existan, ya que son reportados en la literatura en materiales con una síntesis similar [55]) y la consecuente disminución del área superficial, la cual ha sido observada en reacciones del gas promovido por el níquel Raney. Además se tiene el efecto del envenenamiento, debido al depósito de trazas de elementos los cuales actúan como una capa “extraña”, o por el contrario, la lixiviación de la sustancia activa catalíticamente, en este caso la disolución del aluminio residual, cuando alcanza zonas de potenciales catódicos desfavorables. Estos sobrepotenciales catódicos del níquel Raney, dependen fuertemente de la cantidad del aluminio residual presente en la estructura. Si su contenido cae a valores menores al 0.5% atómico, se observa un aumento muy grande en los valores del sobrepotencial para el HER [56-57].

3.4.- CONCLUSIONES PARCIALES

Los diversos estudios realizados a los materiales de níquel Raney nos muestran que en el material sin lixiviar se encuentran presentes las fases binaria hexagonal Al_3Ni_2 y en menor medida la fase orthorhombica de Al_3Ni (mismo que está de acuerdo con el diagrama de fases del níquel - aluminio). Al lixiviarse el material durante 30 minutos y 3 horas, DRX nos muestra que se encuentran todavía presentes las fases anteriormente citadas, aunque con menos picos de difracción, más anchos y de menor intensidad con respecto a los picos vistos en el espectro del electrodo sin lixiviar; además es notario que hay más picos correspondientes a la fase Al_3Ni_2 que de la fase Al_3Ni , sinónimo de que hay más material correspondiente al primero. Estudios de SEM y de microsonda nos muestran que hay una gran proporción de oxígeno presente en los materiales, antes y después del lixiviado, y que pudiera estar presente bajo la forma de óxidos, hidróxidos de aluminio y/o de níquel. Además el lixiviado trae como consecuencia que las fases Al_3Ni_2 y Al_3Ni tiendan a descomponerse, trayendo como consecuencia la pérdida de aluminio en el material, así como el resquebrajamiento o porosidad de éste. En la zona que permaneció sin resquebrajar todavía está presente la fase Al_3Ni_2 , es decir es una zona rica en aluminio, y la zona porosa o resquebrajada es una zona pobre de aluminio, donde estaba la fase más fácil de disolver que es la fase Al_3Ni .

Los estudios electroquímicos muestran que los 3 electrodos de níquel Raney tienen casi los mismos sobrepotenciales de evolución de hidrógeno, no importando la velocidad de barrido, pero los lixiviados tienen mayores densidades de corriente a esos sobrepotenciales, siendo el electrodo lixiviado durante 3 horas el que presenta la mayor densidad de corriente. Sabemos, gracias a los estudios de cronoamperometría que el electrodo lixiviado 3 horas tiene una adecuada estabilidad, junto con el electrodo lixiviado 30 minutos. Ambos tienen una densidad de corriente de intercambio alta, que nos indicaría que son electrodos altamente eficientes para la evolución de hidrógeno.

Capítulo 4

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DIAFRAGMAS DE NiO

Este capítulo de tesis explica la síntesis, caracterización morfológica, estructural y electroquímica de los diafragmas oxidados por diferentes métodos con el propósito de obtener un diafragma de óxido de níquel (NiO). El substrato utilizado en todos los casos para la síntesis de los diafragmas es una malla de acero inoxidable. Los diafragmas así obtenidos se utilizarán en un electrolizador alcalino prototipo.

4.1.- INTRODUCCIÓN

La generación de hidrógeno a través de la electrólisis del agua, tiene una alta eficiencia (80-90%). Mediante este proceso se separa al hidrógeno y oxígeno del agua. Estos gases son separados dentro del electrolizador por un diafragma, cuya presencia no debe impedir el transporte iónico en la solución entre los electrodos [58, 59]. El desarrollo de un nuevo diafragma deberá estar dirigido a que tenga una baja resistencia iónica y una alta estabilidad en un medio altamente corrosivo, como es el electrolito KOH altamente concentrado, y algunas otras características que se mencionan en la literatura (ver anexo C).

Actualmente es común usar asbestos como diafragmas, debido a que un diafragma de asbesto con un espesor de algunos milímetros, exhibe bajo condiciones de trabajo (90°C, 30 % en peso de KOH) resistencias del orden de 0.5 ohm-cm^2 [60], pero el asbesto tiene muchas limitaciones, tales como una baja resistencia a la corrosión, costo y toxicidad. Los asbestos serán prohibidos para su uso en las celdas electrolíticas dentro de pocos años. Como resultado la industria esta buscando una alternativa para este material separador.

La búsqueda en la actualidad por encontrar materiales que sirvan como diafragmas en la electrólisis alcalina es intensa. Como ejemplos de materiales a utilizar como diafragmas podemos mencionar a los siguientes: Materiales de composito poroso compuesto de una matriz polisulfona de ZrO_2 , y comúnmente denominado zirfon [61]; sulfuro de poli (fenileno) (PPS), y que no es más que una resina termoplástica amorfa obtenida por una reacción de policondensación del p-diclorobenceno y sulfuro de sodio [59]. También el poli (tetra fluoretileno) (PTFE), mejor conocido como teflón [59, 62, 63, 64]. Así mismo se ha intentado con asbestos cubiertos con polisulfona: los tejidos de asbestos pueden cubrirse con polisulfona disuelta en n-metil piperidina NMP al 15% en peso [59, 65]. También se ha intentado con membranas de intercambio iónico, en especial la denominada Nafión (Dupont) [66]. A esa larga lista mencionada hay que agregar al níquel poroso, sintetizado a partir de materiales sinterizados, y de nueva cuenta propuesto para la electrólisis de agua a temperaturas mayores a las comúnmente usadas [63, 67].

Todos estos materiales de alguna forma son unos más estables que otros, igual podemos decir de sus conductividades iónicas (éstos y otros parámetros se discuten más ampliamente en el anexo D). Desgraciadamente la mayoría son materiales caros y difíciles de producir; por eso el propósito en este proyecto de tesis es mostrar la síntesis de un diafragma relativamente barato y fácil de sintetizar. Este diafragma consiste básicamente en una malla de acero inoxidable al cual se le deposita níquel y posteriormente oxidarlo para obtener un diafragma de óxido de níquel (NiO). Además de ser mecánicamente fuerte a altas presiones de los gases, y de tener una alta resistencia a la corrosión en el medio alcalino [46, 67, 68].

Capítulo 4

4.2.- PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1- Síntesis de los diafragmas de NiO (óxido de níquel)

El electrodeposito de níquel se realizó utilizando el mismo procedimiento y la misma celda descrita en la sección 2.2.1 (capítulo 2), en donde en este caso el electrodeposito de níquel se realizó sobre el cátodo; utilizando como sustrato una malla de acero inoxidable 316 cuya área fue de 6 cm^2 (3×2) y de un mesh de 500 (en una pulgada lineal hay 500 hilos).

Una vez que se hizo el electrodeposito de níquel, se obtuvieron diafragmas, que se etiquetaron de la forma siguiente, en base a las condiciones de oxidación que se realizaron:

a).- Níquel sumergido en peróxido de hidrógeno (H_2O_2).- Estos diafragmas consisten en mallas con níquel electrodepositado, y que se sumergieron durante una semana en una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a 50°C , vertiendo constantemente peróxido de hidrógeno al vaso precipitado contenedor con el objetivo de mantener constante el nivel de la solución.

b).- Níquel oxidado inmerso en KOH a temperatura ambiente. Es un diafragma que tuvo las mismas condiciones descritas en el apartado anterior, pero además se le mantuvo durante 4 semanas inmerso en una solución de KOH a temperatura ambiente.

c).- Níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C .- Es un diafragma que se le hizo el tratamiento descrito en el inciso a, y que además, se sumergió en KOH durante 4 semanas a 50°C .

d).- Níquel con tratamiento térmico a 500°C .- Es un diafragma consistente en una malla con electrodeposito de níquel que se trató térmicamente a 500°C durante 20 minutos en aire.

e).- Níquel oxidado electroquímicamente.- Son diafragmas consistentes en una malla oxidada electroquímicamente a un potencial de $+300 \text{ mV vs } E_{oc}$, durante 5 horas, utilizando para ello una celda electroquímica de 3 electrodos, una malla de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). El electrólito usado fue KOH a una concentración de 5 M.

4.2.2.- Condiciones de la caracterización de los Diafragmas de NiO

La cristalinidad de los diafragmas se determinó en un equipo de difracción de Rayos X (difractor Rigaku modelo D500), a 35 KV y 30 mA, radiación $\text{Cu K}\alpha$.

La caracterización estructural se realizó usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y se llevó a cabo utilizando un Microscopio electrónico marca Leica STEREOSCAN 440 a 20 KV acoplado a un equipo de microsonda DSM 960 Zeiss.

En la caracterización electroquímica se utilizó la técnica conocida como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y para ello se utilizó una celda electroquímica de dos electrodos, en los cuales el cátodo y el ánodo fueron dos mallas de platino de 16 cm^2 de área aparente cada una. La celda básicamente es la unión de 2 semiceldas que se conectan entre si, a través de un dispositivo de presión, en cuya unión se coloca el diafragma de prueba. La solución empleada para ello fue KOH a una concentración de 5 M. En todos los casos, las mediciones de la impedancia compleja en función de la frecuencia, se realizaron al potencial a circuito abierto (E_{oc}), realizando un barrido de frecuencia desde un valor de 0.01Hz hasta 100,000 Hz, con una amplitud de la señal de 10 mV. El equipo utilizado para ello fue un potencióstato Solartron SI-1287 acoplado

Capítulo 4

a un analizador de respuesta en frecuencia modelo Solartron 1260. Una vez realizadas las pruebas de impedancia, los resultados fueron representados en diagramas complejos, pero sólo en la zona de alta frecuencia para determinar el valor del componente óhmico del espectro.

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1.- Análisis de los diafragmas de NiO por Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 4.1 muestra los espectros de difracción, en los modos de película delgada (modo en el cual se difractan los planos más superficiales de material) de los diversos diafragmas sintetizados a diversas condiciones de oxidación.

Los espectros de difracción de rayos X se llevaron a cabo a una velocidad muy lenta de barrido (0.2 grados/minuto), con el objeto de poder aminorar el ruido del sistema y diferenciar los picos propios del espectro. En todos los casos se maximizó la zona de cada una de las figuras en una escala de 0 a 2000 conteos, con el fin de poder visualizar mejor los picos más pequeños y evitar que se enmascaren con los picos más grandes correspondientes al níquel.

La figura del 4.1(a) (superior izquierda) corresponde al espectro del diafragma el cual está etiquetado como “níquel sumergido en peróxido de hidrógeno (H_2O_2)”, y en el cual solo vemos picos correspondientes al níquel y que en la figura se asigna solamente como “Ni” (fase cúbica del níquel, JCPDS: 04-0850), no hallamos picos correspondientes a óxidos en este diafragma. En la figura 4.1(b) (superior derecha) corresponde al espectro del diafragma etiquetado como “níquel oxidado inmerso en KOH a temperatura ambiente”, en este espectro hallamos, además de los picos del níquel (Ni), picos correspondientes al compuesto $Ni(OH)_2$ (fase hexagonal del hidróxido de níquel, JCPDS: 01-1047), este mismo compuesto aparece en el espectro de la figura inferior izquierda (figura 4.1(c)), que corresponde al diafragma etiquetado como “níquel inmerso en KOH a $50^\circ C$ ”; además en este espectro, al igual que en 4.1(b), hallamos picos asignados al níquel. En la figura 4.1(d) (inferior derecha), tenemos el espectro correspondiente al diafragma etiquetado como “níquel tratado térmicamente a $500^\circ C$ ”. En este espectro hallamos además de los picos del níquel, picos de la fase de óxido de níquel (NiO), también llamada “bursenita” (fase hexagonal del óxido de níquel, JCPDS: 47-1049). En la figura no mostramos espectros del diafragma del “níquel oxidado electroquímicamente” ya que en este solo encontramos picos asignados al níquel.

Capítulo 4

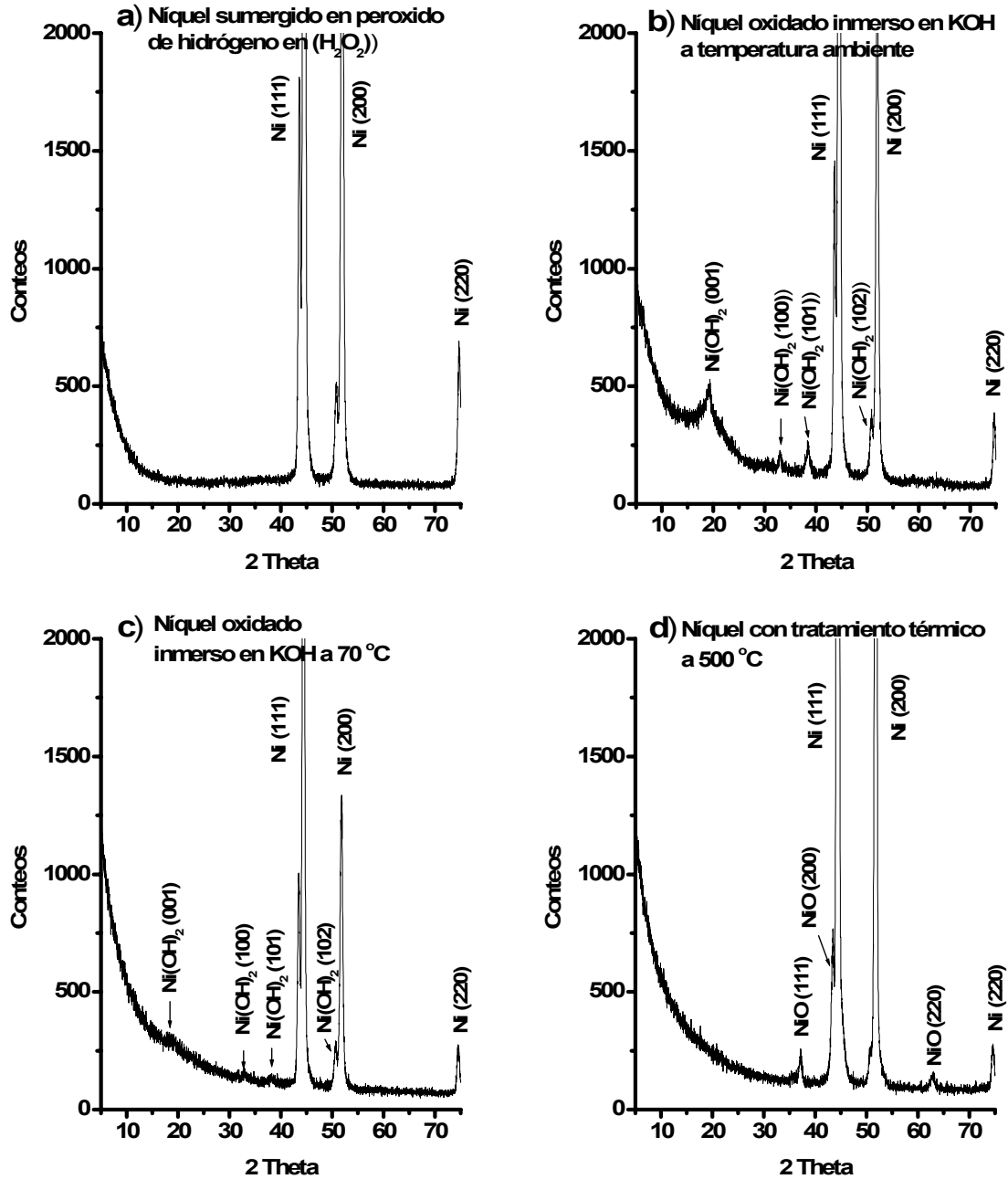


Figura 4.1.- Espectros de difracción de rayos X para los diafragmas elaborados por electrodeposición y después oxidados por diversos métodos: a) “níquel sumergido en peróxido de hidrógeno (H_2O_2)” durante una semana a $50^\circ C$; b) “níquel oxidado inmerso en KOH a temperatura ambiente”; c) níquel oxidado inmerso en KOH a $50^\circ C$; d) y níquel tratado térmicamente a $500^\circ C$. Se observa en cada uno de ellos la presencia de diferentes fases: níquel (etiquetado como Ni) en todos ellos; $Ni(OH)_2$ en los diafragmas sumergidos en KOH y NiO solamente se observa en el electrodo tratado térmicamente a $500^\circ C$ en aire.

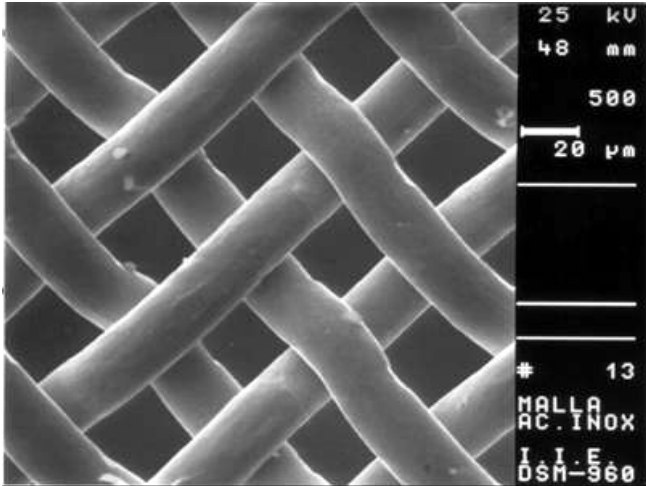
Capítulo 4

4.3.2.- Caracterización de los Diafragmas de NiO por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

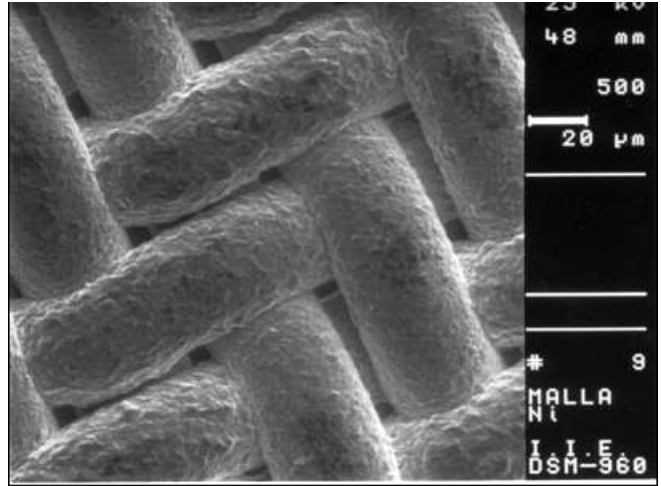
La figura 4.2 muestra las microfotografías obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), de los diferentes diafragmas sintetizados. Vemos en la figura 4.2(a) la microfotografía correspondiente al sustrato de acero inoxidable 316, el espesor del hilo mide aproximadamente $23.6\ \mu\text{m}$ y tiene una separación entre hilos en promedio de $24\ \mu\text{m}$. En la figura 4.2(b) vemos al diafragma con electrodepósito de níquel, donde observamos que el espesor del hilo aumenta hasta aproximadamente $41\ \mu\text{m}$ (comparándolo con el espesor del hilo del sustrato de acero inoxidable) y por lo tanto el espaciado entre los hilos disminuye drásticamente (hasta $7\ \mu\text{m}$), por lo que el espesor del depósito de níquel calculado es de aproximadamente $8.7\ \mu\text{m}$. En la microfotografía 4.2(c) se muestra al diafragma correspondiente al níquel oxidado en peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se nota que la separación de los hilos es mayor con respecto al níquel electrodepositado mostrado en 4.2(b), ya que el grosor del hilo es de aproximadamente $24\ \mu\text{m}$; además la oxidación del material es notorio, pues el cambio en color lo evidencia, además esto se ve reforzado por los resultados mostrados por DRX, pues estos muestran la presencia de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Las microfotografías de los incisos 4.2(d) y 4.2(e) corresponden a los electrodos inmersos en KOH a temperatura ambiente y a 50°C respectivamente, ambas microfotografías muestra diafragmas cuyas características físicas son muy similares a las del níquel sumergido en H_2O_2 y comentado previamente, pues el espesor del hilo de cada diafragma constituyente ($24\ \mu\text{m}$ aproximadamente) es casi igual, y por ende la separación de los mismos, igual podemos decir de su color. Cuando el diafragma con electrodepósito de níquel es tratado térmicamente a 500°C durante 20 minutos (figura 4.2(f)), el espesor de los hilos es de aproximadamente $33\ \mu\text{m}$, menor que la malla con electrodepósito de níquel pero mayor que las demás mallas. La microfotografía 4.2(g) corresponde al níquel oxidado electroquímicamente, vemos en ella a un diafragma muy similar al diafragma con electrodepósito de níquel en cuanto al color, tamaño de grano, etc, pero el espesor de los hilos es menor, y por ende el espacio entre ellos es mayor.

También es importante mencionar que a partir de observaciones de microfotografías obtenidas a mayores aumentos y no mostradas aquí, es posible mencionar la naturaleza policristalina del diafragma con depósito de níquel, donde el tamaño de grano es bien definido del orden de $1.5\ \mu\text{m}$ (similar al níquel electrodepositado en las placas del níquel reportado en el capítulo 2). La naturaleza policristalina se conserva en los demás diafragmas oxidados y también su tamaño de grano, solo cambia el color de los diafragmas, pues este es gris brillante para el diafragma oxidado electroquímicamente, es café con tonalidades azules en los diafragmas oxidados en H_2O_2 , así como en los inmersos en KOH a temperatura ambiente y a 50°C y una tonalidad gris azulada, con zonas verdes y negras en algunos casos, para el tratado térmicamente a 500°C . El color negro y verde concuerda con el color que puede tener el compuesto NiO hallado en este diafragma por DRX. El por que el espesor de los hilos de todos los diafragmas oxidados es menor, comparado con el espesor del hilo del diafragma con electrodepósito de níquel, puede deberse a las condiciones altamente corrosivas a las que fueron sometidas, que hizo que parte del níquel se disolviera, antes de que se oxidara.

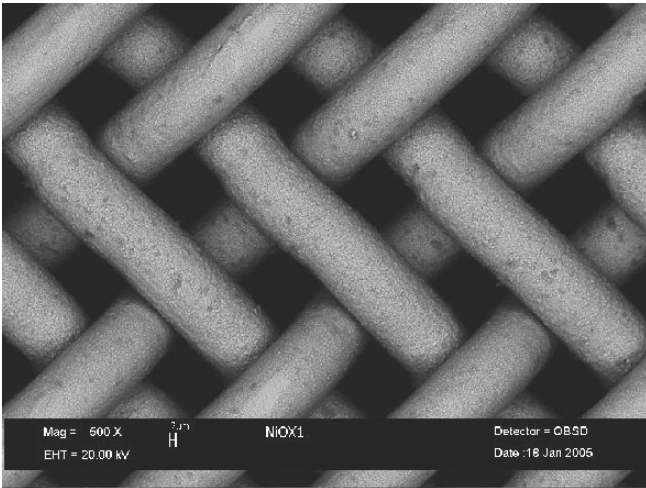
Capítulo 4



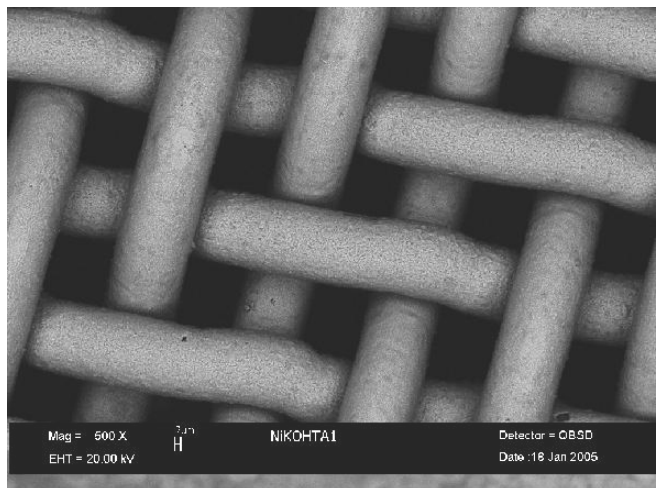
a) Acero Inoxidable



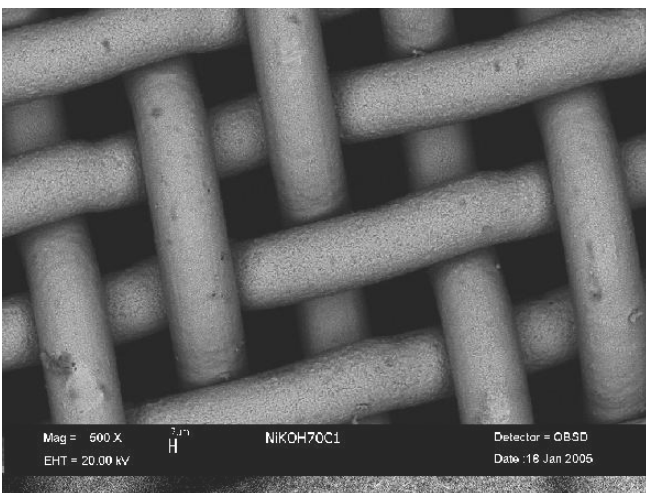
b) Electrodeposición de Níquel



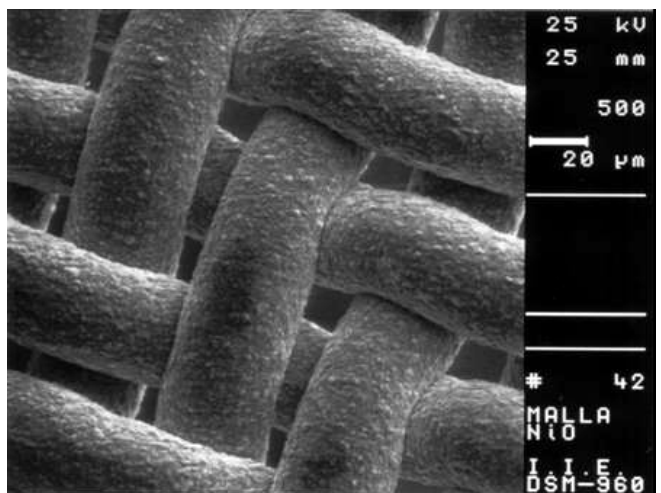
c) Níquel Oxidado en H₂O₂



d) Inmerso en KOH a T. A.



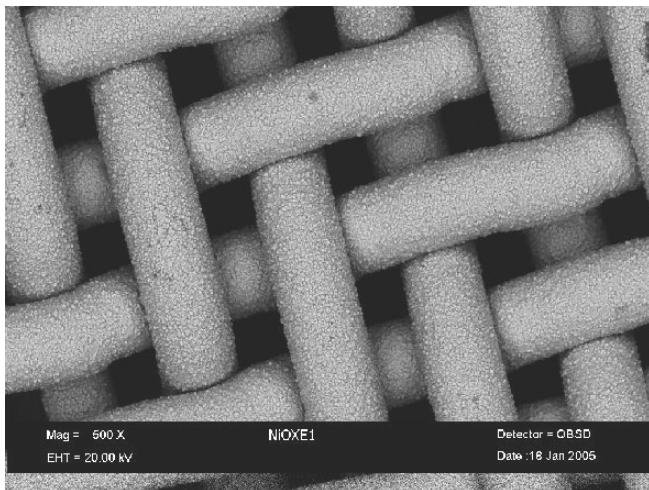
e) Inmerso en KOH a 50°C



f) Níquel con tratamiento térmico a 500°C

Capítulo 4

(continuación de microfotografías de SEM)



g) Níquel oxidado electroquímicamente

Figura 4.2.- Microfotografías obtenidas a través de Microscopía Electrónica de Barrido en la cual se muestra los diferentes diafragmas: a) substrato de acero inoxidable; b) diafragma con electrodeposición de níquel; c) diafragma del inciso b inmerso durante una semana en una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) a $50^\circ C$; d) a los diafragmas del inciso c, se les mantuvo durante 4 semanas inmersos en una solución de KOH a temperatura ambiente; e) a los diafragmas del inciso c, se sumergieron en KOH durante 4 semanas a $50^\circ C$; f) diafragma con electrodeposición de níquel horneada en aire a $500^\circ C$ durante 20 minutos; g) diafragmas que se oxidaron electroquímicamente a un potencial de $+300\text{ mV vs Eoc}$, durante 5 horas.

La tabla 4.1 muestra parámetros medidos a partir de las microfotografías de SEM anteriormente mostradas (y de otras obtenidas a mayores aumentos y no presentadas aquí), como son: el por ciento del área transversal efectiva del hilo de la malla, el por ciento del área transversal efectiva del poro (espacio vacío no cubierto por la malla) y el diámetro del poro. Entiéndase que en este caso, de acuerdo a lo visto en las figuras de SEM mostradas anteriormente, los diafragmas no tienen un poro, sino una separación entre hilos cuya forma es cuadrada o rectangular, pero para propósitos prácticos y de comparación, la longitud de dicha separación se puede tomar como una aproximación a las dimensiones de un poro de un área dada. De tal forma que el acero inoxidable tiene un diámetro de poro de aproximadamente $24\ \mu m$, siendo su por ciento de área transversal cubierta por hilo de aproximadamente 75% , por lo que el por ciento del área del poro o espacio vacío es del 25% . Para el diafragma de níquel, como ya vimos en SEM, el diámetro del hilo aumenta, trayendo como consecuencia que el por ciento del área transversal efectiva del hilo aumente hasta 98% , aumentando un 23% , si lo comparamos con el por ciento de área transversal efectiva del acero inoxidable, y su diámetro de poro disminuye hasta $7\ \mu m$. Para los diafragmas oxidados como son: níquel sumergido en H_2O_2 , níquel oxidado por inmersión en KOH a temperatura ambiente y níquel oxidado inmerso en KOH a $50^\circ C$, todos sus parámetros son muy similares entre sí, ya que los

Capítulo 4

diámetro de poro son de aproximadamente 17 μm , el por ciento de área transversal efectiva del hilo disminuye, pues tiene un valor de 80%, si lo comparamos con el por ciento del área transversal del hilo del diafragma del níquel electrodepositado (la disminución es del 18%), pero superior a la del acero inoxidable respectivo ya comentado (5% mayor). Es decir, estos diafragmas tienen valores intermedios entre los valores del acero inoxidable y del níquel. El diafragma del níquel tratado térmicamente a 500°C tiene valores de diámetro de poro de 11.2 μm y un valor de por ciento de área transversal efectiva de 92 %, este último valor es inferior al del níquel electrodepositado (6% menor), pero superior a los valores de los diafragmas oxidados ya comentados. El diafragma de níquel oxidado electroquímicamente tiene valores de diámetro de poro de 16 μm y un por ciento de área transversal efectiva del hilo de 85 %, valor que es menor al del níquel electrodepositado y al níquel oxidado a 500°C, pero mayor a los otros diafragmas oxidados.

Tabla 4.1.- Se muestra diversos parámetros calculados a partir de las microfotografías obtenidas a través de SEM mostradas en la figura 4.2, tales como: área transversal del poro, área del poro y diámetro del mismo.

Diafragma	Por ciento de Área Transversal efectiva del hilo	Por ciento de Área Transversal efectiva del poro	Diámetro del “poro”(μm)
Acero inoxidable	75%	25%	24
Níquel	98%	2%	7
Níquel sumergido en H₂O₂	80%	20%	17.3
Níquel oxidado inmerso en KOH a T. Amb.	80%	20%	17.6
Níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C	80%	20%	17
Níquel con tratamiento térmico a 500°C	92%	8%	11.2
Níquel oxidado electroquímicamente	85%	15%	16

El diámetro de los poros en el asbesto ronda entre los 0.02 y los 0.05 micras [69], y en la literatura se han reportado mediciones de poros de aproximadamente 2 μm en materiales sintetizados de manera similar al níquel tratado térmicamente a 500°C [70]. No obstante lo anterior, a pesar de que el “diámetro de los poros” de los materiales de Ni:O son mayores, son suficientemente pequeños para evitar la difusión del hidrógeno hacia el ánodo, debido a que el diámetro es más pequeño que las burbujas del hidrógeno evolucionado en el cátodo. Dichas

Capítulo 4

burbujas se desprenden de la superficie del cátodo cuando alcanzan un diámetro crítico de aproximadamente 200 μm [71]; este diámetro dependerá de la concentración del electrolito (directamente proporcional) y de la densidad de corriente (inversamente proporcional) [72]. Muestra de ello son las mediciones hechas a los gases de electrolizadores, cuyos diafragmas son sintetizados de manera similar a los aquí presentados (Divisek et al.[70]) y que muestran una pureza de 0.1 - 0.3% de H_2/O_2 .

4.3.3.- Análisis de los diafragmas de NiO por energía Dispersiva de Rayos -X (EDAX)

La tabla 4.2 nos muestra el estudio de composición atómica porcentual, realizados a los diafragmas de Ni:O, obtenidos a través de un análisis por microsonda (EDAX) donde se muestra como comparación, al substrato de acero inoxidable 316, el cual contiene los siguientes elementos: Fe, Ni, y Cr en las siguientes proporciones 72%, 10%, 18% respectivamente. Estos datos concuerdan con los porcentajes característicos de los elementos presentes en el acero inoxidable 316 comercial, éste tiene además de los elementos ya mencionados, cantidades muy pequeñas de molibdeno (2%), manganeso (2%), silicio (1%), y trazas aún más pequeñas de carbono, fósforo y azufre, ninguno de ellos se halló en este estudio. El diafragma al cual se le ha electrodepositado níquel y que en la tabla se denota simplemente como “níquel”, muestra como era de esperarse, un 100% de níquel. Lo anterior nos da una idea de lo compacto y homogéneo del recubrimiento, es decir, buena calidad. En el diafragma al que hemos llamado “Níquel sumergido en H_2O_2 ” se observa que la cantidad de oxígeno (34%), presente en su superficie es digna de tomarse en cuenta, denotando y corroborando la clara presencia de óxidos. Al diafragma al que hemos denominado “níquel oxidado inmerso en KOH a temperatura ambiente”, la presencia de oxígeno (56 %) es también alta; además también se encontraron, como se esperaba, pequeñas trazas de potasio (K), debido a la inmersión del diafragma en la solución de KOH. En cuanto al diafragma al cual hemos llamado como “níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C ”, la cantidad presente de oxígeno determinada fue de 51%, muy similar al diafragma anteriormente citado; hallamos también trazas de K. En cuanto al diafragma denominado “níquel tratado térmicamente a 500°C ” el porcentaje atómico de oxígeno hallado es muy alta, de 37%. Por último tenemos en la última fila de la tabla al diafragma etiquetado como “Níquel oxidado electroquímicamente”. En el podemos decir que la presencia de oxígeno es muy poca (1%). Por lo que se puede decir que en este electrodo hay muy pocos óxidos o ninguno, resultado que está de acuerdo con los estudios de XRD. Las relaciones de Ni/O en los compuestos de NiO, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO_2 , Ni_2O_3 son de 3.6, 1.8, 1.8 y 2.4 respectivamente y el hecho de que no se haya encontrado una coincidencia con los porcentajes de níquel y oxígeno hallado en la prueba, se puede deber a que los errores al detectar oxígeno mediante EDAX es muy grande; en algunos equipos y bajo ciertas condiciones el margen de error llega a ser del 20%. Además la estequiometría de NiO puede no ser de 1:1, ya que, como es sabido, el NiO es un semiconductor tipo p con vacancias Ni^{2+} formadas por un déficit de níquel, lo cual puede expresarse como $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$. Cuando el níquel se oxida en aire a altas temperaturas, se logran composiciones típicas de $\text{Ni}_{0.9967}\text{O}$ [70].

Capítulo 4

Tabla 4.2.- Se muestra el análisis de composición atómica porcentual obtenido a través de estudios de Microsonda (EDAX) de los diafragmas de Ni:O, con diversos tratamientos de oxidación. Como comparación se muestra también la composición del substrato acero inoxidable 316 SS.

Diafragma	% Atómico			
	O	Cr	Fe	Ni
Acero inoxidable	---	18	72	10
Níquel	---	----	---	100
Níquel sumergido en H ₂ O ₂	34	1	2	63
Níquel oxidado inmerso en KOH a T. Amb.	56	1	1	42
Níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C	51	1	1	47
Níquel con tratamiento térmico a 500°C	37	---	1	62
Níquel oxidado electroquímica mente	1	1	1	97

La tabla 4.3 muestra el promedio de los pesos de los diferentes diafragmas sintetizados en este trabajo de tesis, así como el por ciento de la ganancia o pérdida de peso, según sea el caso, este último valor es calculado con respecto al níquel electrodepositado, además se resume los elementos y/o compuestos detectados en rayos X. Cabe mencionar que todos los diafragmas pesados tuvieron un área aparente de 9 cm². En dicha tabla se muestra que una malla de acero inoxidable tiene un peso 0.1392g, y que una vez que se electrodepositó níquel sobre ella, su peso se incrementa hasta 0.2544g. Cuando el diafragma se sumerge en H₂O₂ durante una semana, disminuye su peso hasta 0.2520g, muy probablemente debido a la disolución del níquel, antes de que se oxide su superficie. Cuando estos mismos diafragmas se sumergen en KOH, ya sea a temperatura ambiente o a 50°C, estos también pierden peso, siendo su valor promedio de 0.2530g y 0.2512g respectivamente; esto debido también, como consecuencia de la disolución del níquel en los primeros segundos antes de su oxidación en el medio alcalino. Cuando el diafragma con el electrodeposito de níquel se hornea a 500°C en aire, sufre también una disminución en peso, ya que disminuye hasta 0.2509g. El diafragma oxidado electroquímicamente no sufre casi ningún cambio apreciable en su peso, pues es muy similar al del níquel. La incertidumbre que tiene la balanza analítica al pesar en el modo de gramos, puede ser de ± 0.2 mg, por lo que la última cifra significativa en la columna de pesos puede ser incierta, otro factor de error puede estar en el cortado de las muestras, ya que se hizo con tijeras, trayendo como consecuencia de que no todas los diafragmas tengan el área superficial exacta de 9 cm².

Capítulo 4

Tabla 4.3.- Se muestran el promedio de los pesos de los diferentes diafragmas oxidados a diversas condiciones, en donde se muestra como comparación la malla de acero inoxidable y con electrodeposición de níquel. Los diafragmas pesados tienen un área aparente de 9 cm².

DIAFRAGMA	PESO (G)	POR CIENTO DE GANANCIA EN PESO (CON RESPECTO AL NÍQUEL ELECTRODEPOSITADO)	ELEMENTOS Y/O COMPUESTOS DETECTADOS EN RAYOS X (DRX)
Acero inoxidable	0.139	-	Fe, Cr, Ni
Níquel	0.254	0	Ni
Níquel sumergido en H ₂ O ₂	0.252	-0.94 %	Ni
Níquel oxidado inmerso en KOH a T. ambiente	0.253	-0.55 %	Ni, Ni(OH) ₂
Níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C	0.251	-1.25%	Ni, Ni(OH) ₂
Níquel con tratamiento térmico a 500°C	0.251	-1.37%	Ni, NiO
Níquel oxidado electroquímicamente	0.254	-0.15%	Ni

4.2.3.- Medición de la resistencia iónica de los diafragmas de Ni:O través de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 4.3 muestra la celda electroquímica empleada en la medición de la resistencia iónica de los diafragmas. Dicha celda consiste en dos semiceldas que se unen entre si a través de un dispositivo de presión. En la unión se ponen los diafragmas cuya resistencia total se ha de medir. La forma de cada diafragma para ser utilizada en esta celda es circular, y su diámetro es de 1 cm y un área = $3.1416 \times (0.5)^2 = 0.7854 \text{ cm}^2$. Se utilizaron 2 barras cilíndricas de platino de igual área como electrodos (ánodo y cátodo). La solución utilizada como electrólito es hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5M.

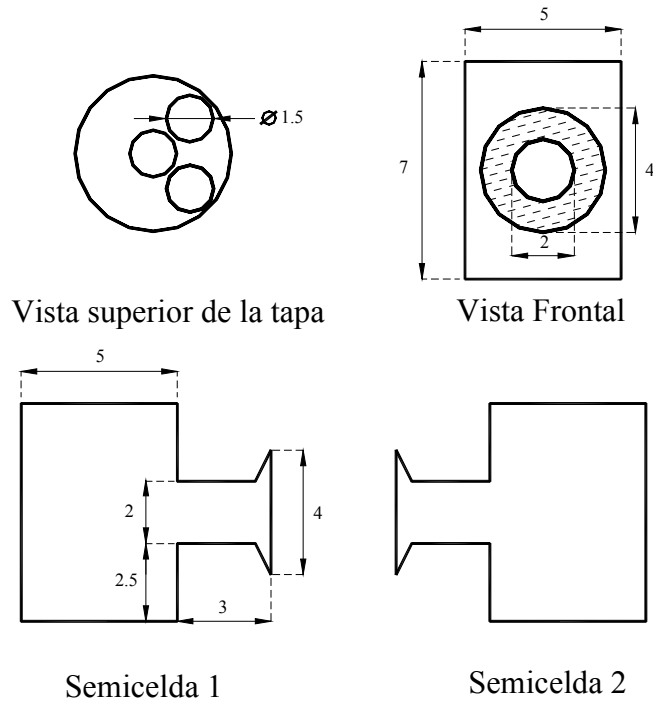
La resistencia total de la celda fue medida usando para ello la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) [25, 26, 59]. Perturbamos la celda con una señal alterna de pequeña magnitud, y medimos la corriente, de tal forma que fuera posible medir la impedancia de la celda (Z) como una función de la frecuencia de la señal aplicada (f). La principal ventaja de este método es la alta sensibilidad a separar procesos en un sistema como éste. Analizamos la región de altas frecuencias donde el componente imaginario de la impedancia es cero, lo cual implica que sólo se trata de un componente de carácter resistivo, i.e. equivale a la resistencia del electrólito (ver la sección 1.5.8 del capítulo 1), de tal forma

Capítulo 4

que para cada curva realizada de cada diafragma, nos interesa el punto de intersección con el eje de las abscisas. Este punto de intersección, es el valor de la resistencia total que presenta todo el sistema al paso de la corriente ($R_{\text{diafragma}}$), es por eso que es necesario medir como referencia la resistencia total que presente la celda sin ningún diafragma de por medio ($R_{\text{sin diafragma}}$), la diferencia entre estos dos últimos valores corresponderá con el valor de la resistencia total iónica del diafragma (ΔR).

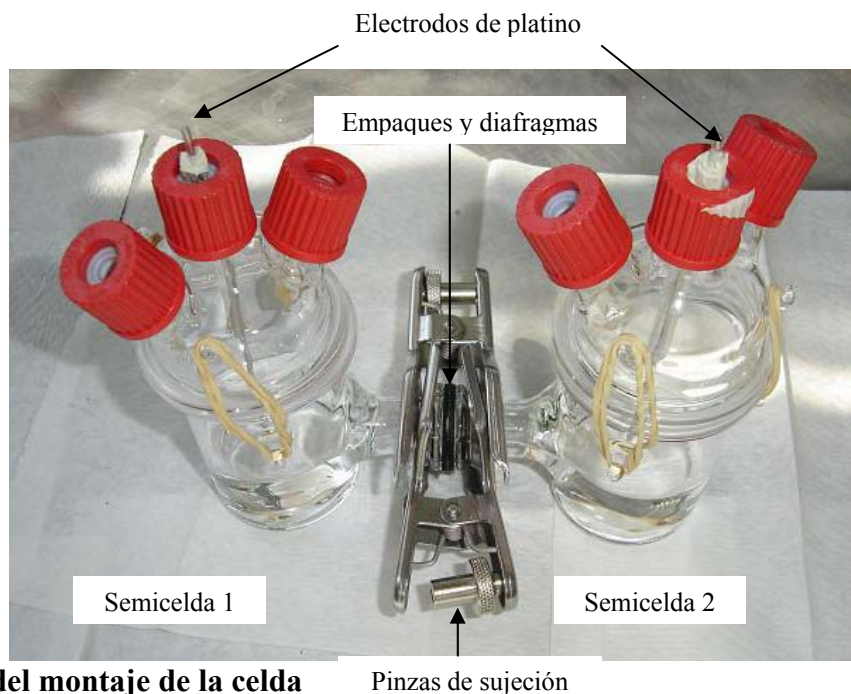
En la figura 4.4 se muestra la región de alta frecuencia de las curvas de impedancia electroquímica (EIS) obtenidas para cada diafragma y como comparación y referencia, la que corresponde al sistema sin diafragma. Los valores obtenidos de estas curvas se muestran en la tabla 4.4. En dicha tabla y de la segunda columna, se muestra la resistencia total que presenta toda la celda electroquímica o sistema con los diafragmas ($R_{\text{diafragma}}$), en la tercer columna se muestra el valor de la resistencia total que presenta el diafragma en cuestión (ΔR), el cual es el valor de la diferencia entre los valores obtenidos en la segunda columna ($R_{\text{diafragma}}$) y el valor obtenido para el sistema sin diafragma, éste ultimo localizado en la segunda fila y segunda columna y cuyo valor es de $8.64 \text{ m}\Omega$. La cuarta columna es el valor de la resistencia de superficie (R_s) (algunas veces llamada resistencia específica), calculada a partir de los valores medidos y dados en la segunda columna, tomando en consideración que se tiene un área transversal de 0.7854 cm^2 . La quinta columna es la diferencia entre las resistencias de superficie calculadas con el diafragma en cuestión y sin diafragma (es decir ésta quinta columna se calculó igual que la columna 3, pero tomando los valores de la cuarta columna). Cuando se pone la malla de acero inoxidable en el sistema electroquímico (celda), el sistema opone una resistencia total ($R_{\text{diafragma}}$) de $8.56 \text{ m}\Omega$ (y una resistencia de superficie de $6.723 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$), por lo cual la diferencia ΔR es de $-0.08 \text{ m}\Omega$; el valor negativo no nos indica que el diafragma tenga ese valor de resistencia, sino que el sistema es más conductor iónico que sin diafragma. El sistema presenta una resistencia total de $8.03 \text{ m}\Omega$ (y una Resistencia de superficie de $6.3 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$) cuando se mide con un diafragma con níquel, por lo cual ΔR calculado también es negativo de $-0.61 \text{ m}\Omega$. Todos los demás diafragmas presentan una resistencia de sistema ($R_{\text{diafragma}}$) y por lo tanto una resistencia de superficie ($R_{S\text{diafragma}}$) menores a la presentada sin diafragma, por lo que los valores de ΔR y ΔR_s siempre son negativos, de tal forma que cuando se mide la resistencia total del sistema con una malla con electrodepósito de níquel que fue tratado térmicamente a 500°C en aire, se obtiene una resistencia total de $7.79 \text{ m}\Omega$, y se calcula una resistencia de superficie de $6.118 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$, los cuales dan los menores valores de ΔR y ΔR_s con $-0.85 \text{ m}\Omega$ y $-0.67 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$.

Capítulo 4



NOTA: Todas las unidades están en centímetros

a) Diseño de la celda de prueba



b) fotografía del montaje de la celda

Figura 4.3.- Celda en la cual se determinó la resistencia total de cada diafragma. Los electrodos usados fueron 2 barras cilíndricas de platino. En la unión de las dos semiceldas se colocaron los diafragmas de prueba.

Capítulo 4

Los resultados antes presentados, presentan un sistema con mayor conductividad iónica con los diafragmas oxidados, que sin diafragma; esto puede ser debido a que las resistencias de los diafragmas sean tan pequeñas, que se estuviera midiendo y calculando las resistencias comentadas en el intervalo de incertidumbre que da el equipo Solartron 1287 (el valor de precisión para el electrodo de referencia llega hasta $1 \mu\text{V}$, y para el electrodo de trabajo hasta 1 pA). Los valores reportados de resistencia de superficie para diafragmas sintetizados en condiciones similares, están entre 50 y $90 \text{ m}\Omega\text{-cm}^2$ a 25°C en 10 M de KOH , en diafragmas con tamaño de poro de $2 \mu\text{m}$ de diámetro [70]. Los tamaños de poro ya reportados en la tabla 4.1 van desde los $7 \mu\text{m}$ hasta $17.6 \mu\text{m}$, siendo el valor intermedio de $11.2 \mu\text{m}$ que corresponde al diafragma del níquel tratado térmicamente a 500°C durante 20 minutos, además es el diafragma con la menor resistencia iónica total, por lo que se eligió a este diafragma para diseñar y probar el electrolizador prototipo alcalino (ver capítulo 5), además el hecho de que la estabilidad de los óxidos térmicamente producidos, es mejor en medios alcalinos que los formados a través de medios electroquímicos (formados anódicamente). Divisek et. al. [70] no observó ni midió corrosión apreciable después de 1000 horas de trabajo en un electrolizador con configuración de “cero separación” de diafragma - electrodo (en la terminología inglesa se utiliza el termino “zero gap”) en diafragmas de NiO sintetizados de forma similar, bajo condiciones de 120°C a 10 M de KOH .

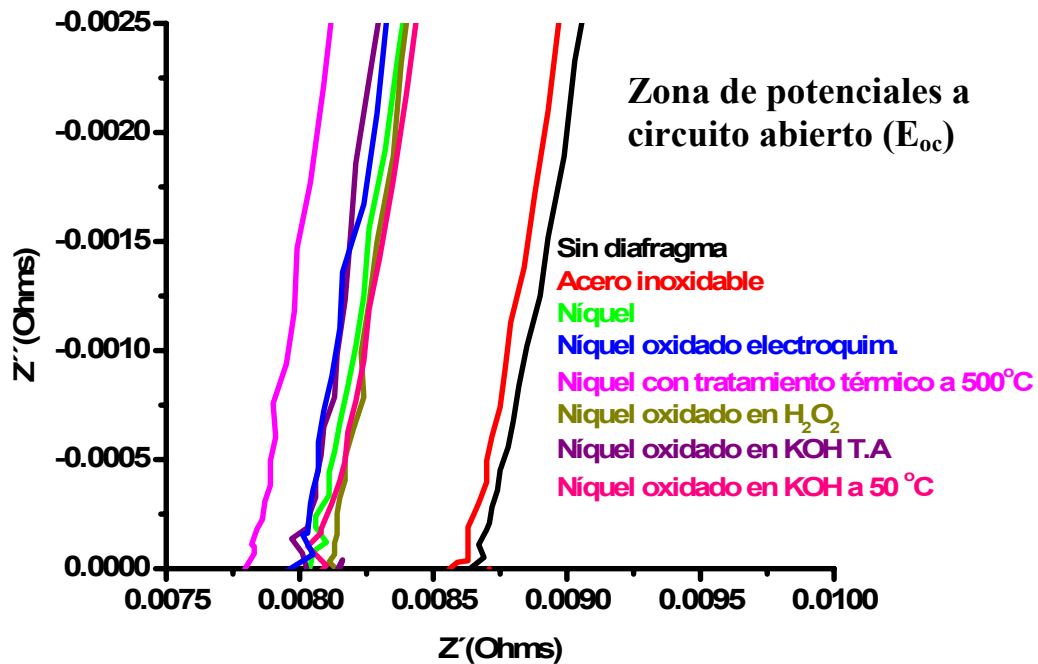


Figura 4.4.- Curvas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para los diferentes diafragmas de Ni:O . El valor obtenido en la intersección con el eje X (Z_{real}) es la resistencia total (ohms) presentada por todo el sistema obtenido en altas frecuencias, incluyendo la resistencia del diafragma. La diferencia entre este valor y la resistencia total del sistema electroquímico sin diafragma nos da el valor de la resistencia total (ΔR) del diafragma en cuestión.

Capítulo 4

Tabla 4.4.- Valores medidos de resistencia total de cada diafragma (ΔR), la diferencia entre el valor de la resistencia medido con diafragma ($R_{\text{diafragma}}$) y el valor medido de Resistencia sin diafragma ($R_{\text{sin diafragma}}$), a altas frecuencias donde el cambio de fase es cero, y la impedancia de la celda es la resistencia del electrolito.

Diafragma	Resistencia total ($m\Omega$)	ΔR ($R_{\text{diafragma}} - R_{\text{sin diafragma}}$) ($m\Omega$)	Resistencia de superficie (R_s) ($m\Omega - \text{cm}^2$)	ΔR_s (R_s diafragma - R_s sin diafragma) ($m\Omega - \text{cm}^2$)
Sin diafragma	8.64	-----	6.786	----
Acero inoxidable	8.56	-0.08	6.723	-0.063
Níquel	8.03	-0.61	6.307	-0.479
Níquel con tratamiento térmico a 500°C	7.79	-0.85	6.118	-0.668
Níquel oxidado Electroquímico.	7.95	-0.69	6.244	-0.542
Níquel sumergido en H ₂ O ₂	8.11	-0.53	6.370	-0.416
Níquel oxidado inmerso en KOH a Temp. Amb.	8.03	-0.61	6.307	-0.479
Níquel oxidado inmerso en KOH a 50°C	8.10	-0.54	6.362	0.424

4.4.- CONCLUSIONES PARCIALES

Los diversos estudios realizados a los materiales propuestos para usarse como diafragmas en un electrolizador alcalino, muestran que los materiales electrodepositados tienen un recubrimiento compacto y homogéneo de níquel, el cual es un material policristalino, con tamaño de grano de aproximadamente 1 μm . Cuando éstos se oxidan por diversos métodos, los elementos o compuestos hallados son: Ni(OH)₂ y níquel para los diafragmas oxidados en KOH a temperatura ambiente y a 70°C; sólo níquel para el oxidado en H₂O₂ y oxidado electroquímicamente; finalmente níquel y NiO para el oxidado a través del tratado térmicamente a 500°C en aire. Los picos de NiO y de Ni(OH)₂ hallados en los espectros de DRX de los diafragmas mencionados, son muy pequeños, evidenciando que probablemente la capa oxidada sea muy pequeña.

Capítulo 4

Microfotografías obtenidas a través de SEM muestran que el recubrimiento de níquel sobre la malla de acero inoxidable, hizo que el diámetro de poro (espaciado entre los hilos) se hiciera aun más pequeño (7 μm de diámetro), comparándolo con el tamaño de poro del sustrato (aproximadamente de 24 μm). Sin embargo, una vez oxidados los diafragmas y no importando el método de oxidación, el diámetro de los poros de los diafragmas vuelven a aumentar, pues los diámetros de poro son de 11.2 μm para el tratado térmicamente a 500°C, 16 μm para el oxidado electroquímicamente, y aproximadamente de 17 μm para los oxidados en H_2O_2 y oxidados en KOH a temperatura ambiente y a 70°C. Esto es debido probablemente a las condiciones de corrosión al que estuvo expuesto el níquel momentos antes de empezar a oxidarse. La pérdida de material se ve corroborada al pesar los diafragmas en cuestión, siendo el níquel el diafragma que más peso. Los diámetros de poros medidos son lo bastante pequeños para impedir la difusión de las burbujas de gas hidrógeno, debido a que el diámetro de dicha burbuja se desprenden del cátodo cuando alcanzan un diámetro de 200 μm .

En las pruebas de microsonda se corroboró que hay óxidos en los materiales, debido a la gran cantidad de oxígeno que hay en las muestras, sin embargo no se pudo corroborar las relaciones estequiométricas de los óxidos, debido entre otras cosas a que la estequiometría de NiO puede no ser de 1:1, ya que dicho óxido es un material semiconductor tipo p con vacancias Ni^{2+} formadas por un déficit de níquel, lo cual puede expresarse como $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$. Además de que cuando el níquel se oxida en aire a altas temperaturas, se logran composiciones típicas de $\text{Ni}_{0.9967}\text{O}$.

Los estudios de EIS evidencian una Resistencia de superficie (R_s) a temperatura ambiente, del orden de 1 $\text{m}\Omega\text{-cm}^2$ para todos los diafragmas oxidados y por lo tanto, una adecuada conductividad iónica.

El diafragma de níquel tratado térmicamente en aire a 500°C presenta la mayor conductividad en el electrolito en hidróxido de potasio (KOH); además es el que tiene el diámetro de poro más pequeño después del níquel electrodepositado y de ser el único diafragma al cual se le detectó el compuesto de NiO como tal (aunque en los otros diafragmas oxidados el compuesto de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pudiera ser un óxido de níquel hidratado, por lo que se prevé una mayor estabilidad de los óxidos así producidos.

Capítulo 5

EVALUACION DE LOS ELECTRODOS DE Ni:Zn:S, ASI COMO DEL DIAFRAGMA DE Ni:O EN UN ELECTROLIZADOR ALCALINO PROTOTIPO

En este capítulo de tesis se muestran las pruebas de operación de un electrolizador alcalino prototipo, utilizando para ello los electrodos de Ni:Zn:S y los diafragmas de NiO sintetizados y caracterizados en el capítulo 2 y 4 respectivamente de este trabajo.

5.1.- INTRODUCCIÓN

El desempeño y eficiencia de un electrolizador depende de muchos factores, entre ellos la actividad electrocatalítica y estabilidad de los electrodos, así como la conductividad iónica y estabilidad de los diafragmas (características ya discutidas en capítulos anteriores y en el anexo A), la eficiencia y desempeño de un electrolizador también dependen de la geometría de la celda, por ejemplo la separación entre los electrodos, de la forma de los mismos, del diseño de sus ductos de salida de los gases (para evitar la acumulación de los mismos dentro de las celdas), del tipo de conexiones eléctricas de los electrodos, etc. En general, la ingeniería del diseño de un dispositivo de esta naturaleza ejerce fuerte impacto en el desempeño del mismo. Mención aparte merece la seguridad que se debe guardar dentro de un electrolizador y el grado de pureza que se quiere al obtener los gases producidos (H_2 y O_2). Todo esto hace al sistema electrolizador un sistema bastante complejo y sofisticado, que debe cumplir los siguientes requisitos [10]:

1. Alta eficiencia
2. Bajo costo
3. Capacidad para operación intermitente
4. Facilidad en su operación
5. Respuesta inmediata al control

Así, los procesos básicos en un sistema de electrólisis alcalina son:

1. Suministro de agua
2. Suministro de potencia
3. Manejo de temperatura
4. Separación del gas
5. Acondicionamiento del gas
6. Control del proceso
7. Supervisión analítica
8. Sistemas con apagado de seguridad.

Como un electrolizador moderno tiene que ser seguro, no solo para los materiales de construcción, también para los modos de operación. Se tiene que tener en cuenta que un electrolizador produce no solamente hidrógeno, también oxígeno, separado solamente por una membrana muy delgada (el diafragma), por lo que no es suficiente con obedecer las reglas del manejo de un gas inflamable. Debido a las leyes físicas, cada gas es ligeramente contaminado

Capítulo 5

con el otro componente y tiene que ser cuidadosamente monitoreado a fin de evitar el límite de ignición (que no debe ser mayor para el caso del hidrógeno del 4.1 % de volumen en aire [3]). Usualmente el flujo de oxígeno producido es el flujo más crítico debido a la alta permeabilidad del hidrógeno.

Los sensores y analizadores modernos, que pueden parecer redundantes, así como los controladores de procesos computarizados hacen, sin embargo, un trabajo casi perfecto. En el anexo A se tiene el diagrama de flujo de un electrolizador presurizado comercial.

En este proyecto de tesis se diseñó un sistema electrolizador sencillo y simple, cuyo único propósito es el de operar los materiales desarrollados en un sistema completo, ya que como se mencionó anteriormente, el potencial uso de un material en un dispositivo aún depende de la ingeniería en el diseño y construcción de un sistema.

5.2.- PARTE EXPERIMENTAL

Uno de los objetivos en este proyecto de tesis al diseñar y fabricar electrolizadores alcalinos prototipo, es el de validar en ellos a los materiales de Ni:Zn:S tratados térmicamente a 250 y 300°C, ya que fueron los electrodos que tuvieron menores sobrepotenciales para la evolución de hidrógeno, de acuerdo a los resultados en el capítulo 2, además para efectos de comparación se utilizó también el níquel electrodepositado. Como diafragmas se utilizaron aquellos con mayor conductividad iónica desarrollados en este trabajo y anteriormente descritos (ver capítulo 4). Se usaron solo dos diseños de electrolizador alcalino, uno cuyos electrodos, separadores y diafragmas son rectangulares y otro en el cual fueron redondos. Las dos geometrías distintas de los electrolizadores, se basan en el hecho de que en un electrolizador con electrodos rectangulares, puede haber más pérdidas eléctricas debido a las corrientes parásitas originadas en los vértices del electrodo (las esquinas), como consecuencia de la acumulación de campos magnéticos en dichos vértices, ocasionados por una densidad de corriente no uniforme, fenómeno que disminuiría en electrolizadores con electrodos de forma circular [56, 70]. A continuación se discuten los diseños de cada uno de los electrolizadores mencionados.

5.2.1.- Diseños del electrolizador Alcalino

En la figura 5.1 se muestra las diferentes vistas del diseño de electrolizador alcalino prototipo, construido con el propósito de probar a los electrodos sugeridos, este electrolizador tiene a sus electrodos, diafragmas y separadores de forma rectangular. Se hace hincapié en la forma de los mismos, ya que más adelante se mostrará el diseño de un electrolizador alcalino de forma circular. En dicha figura no se muestra a detalle, pero conviene aclarar que el electrolizador consta de dos contenedores que se ensamblan y atornillan entre sí en forma de sándwich. El material del contenedor fue de acrílico cuyo propósito fue el de observar cuidadosamente la evolución de los gases en cada electrodo dentro de la celda, ya que el acrílico es transparente, además de ser un material estable e inerte a la solución fuertemente alcalina usada como electrólito (en el apéndice A se da detalle de los materiales que pueden ser utilizados en los contenedores). Los tornillos y tuercas usados para apretar el ensamble fueron de acero inoxidable 316. En la figura 5.1 se puede ver que cada electrodo está empotrado al contenedor, unido con un tornillo de acero inoxidable (sin hacer contacto físico

Capítulo 5

ni eléctrico) y presionado a dicho contenedor por un separador de teflón. El contacto eléctrico entre el electrodo y el conductor eléctrico (mediante cable del No. 18), se hizo empleando pintura de plata cubierta con resina epóxica “Loctite”, capaz de soportar el medio fuertemente alcalino. La distancia entre ánodo y cátodo es de 1.1 cm. En medio del sándwich está localizado el diafragma cuya área es $= 7 \text{ cm} \times 6.4 \text{ cm} = 44 \text{ cm}^2$. Se utilizaron 2 diafragmas en lugar de 1, con el propósito de poder disminuir aún más la difusión de los gases producidos. Para las salidas de los gases (tanto de O_2 como de H_2) y entradas del electrolito se utilizaron conectores de acero inoxidable 316.

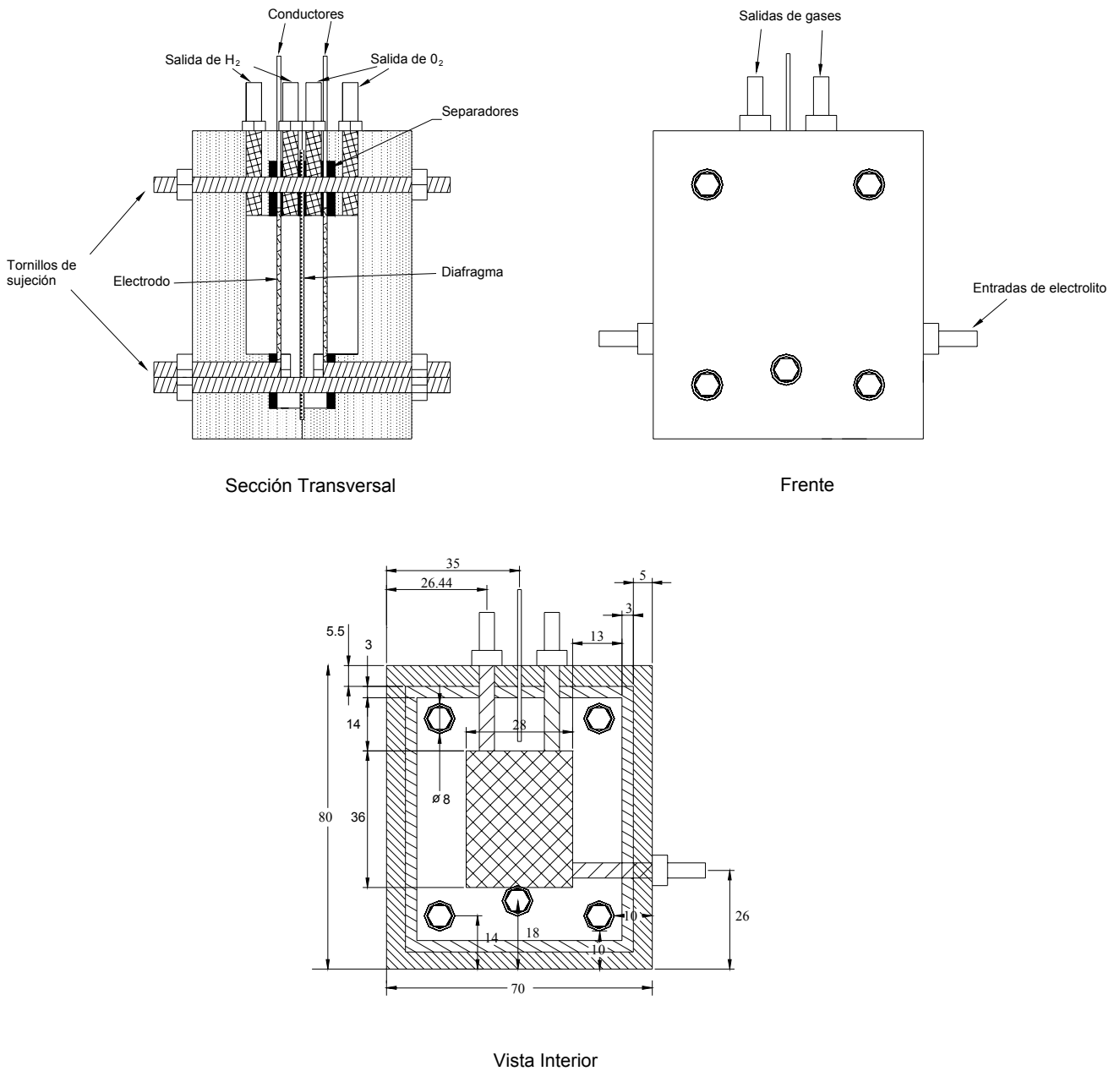


Figura 5.1.- Diversas vistas del diseño del electrolizador alcalino de electrodos rectangulares.

Capítulo 5

En la figura 5.2 se muestra a detalle el dibujo de lo que es el separador de teflón; se escogió al teflón para la fabricación del separador por que es un material eléctricamente aislante, muy estable e inerte en medios fuertemente alcalinos [59, 62]. Este separador tiene como propósito, como su nombre lo indica, separar a los electrodos, tanto al ánodo como al cátodo del diafragma, con el fin de que no haya contacto físico y por lo tanto eléctrico entre ellos. Para este caso el separador tiene forma de ventana y de dicha figura vemos que el rectángulo interno de la ventana tiene un área de $= 2.8 \times 3.6 = 10.08 \text{ cm}^2$ (y que es el área expuesta de cada electrodo). El espesor del separador es de 6 mm y se utilizaron 2 separadores, uno para el lado del cátodo y otro para el del ánodo.

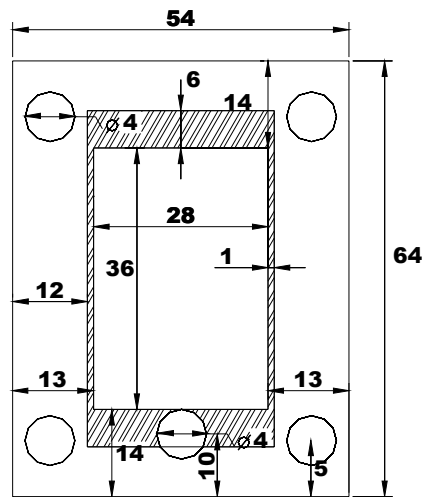


Figura 5.2.- Dibujo donde se muestra la forma y medidas del separador de teflón del electrolizador cuyos electrodos son rectangulares.

En la figura 5.3 se muestra el dibujo en tres dimensiones del otro electrolizador alcalino probado durante este proyecto de tesis. Como se puede ver en dicho diseño los electrodos, diafragmas y separadores son de forma circular. El contenedor al igual que en el electrolizador anterior también fue de acrílico y fueron 2 ensambles que formaron el sándwich. Para hacer el ensamble se utilizaron 8 tornillos con sus tuercas de acero inoxidable 316 y para lograr un buen sellado se utilizaron 2 o-rings de 6.6 y 5.2 cm de diámetro. Cada electrodo fue circular con un área expuesta de 10.17 cm^2 . El contacto eléctrico del electrodo con el alambre de cobre fue realizado de igual manera que en el electrolizador anterior; la separación entre los electrodos fue también de 1.1 cm. Así mismo en dicha figura se muestra los dos separadores de teflón utilizados en el electrolizador de electrodos circulares, el espesor de dicho separador fue de 2 mm de espesor, y el área interna expuesta del separador, coincide con el área expuesta del electrodo (10.17 cm^2).

Analizando y resumiendo las diferencias entre uno y otro electrolizador, aparte de la forma de sus electrodos y de sus diafragmas, el electrolizador de electrodos cuadrados estuvo empotrado al diafragma y contenedor a través de un tornillo, sin hacer contacto físico ni eléctrico entre ambos. La salida de los gases en el electrolizador de electrodos circulares tuvo un orificio que llevaba a los gases producidos fuera del electrolizador de aproximadamente 5

Capítulo 5

mm de diámetro, el electrolizador de electrodos redondos tenía el mismo orificio de 4 mm (se hizo así por cuestiones de espacio en el diseño).

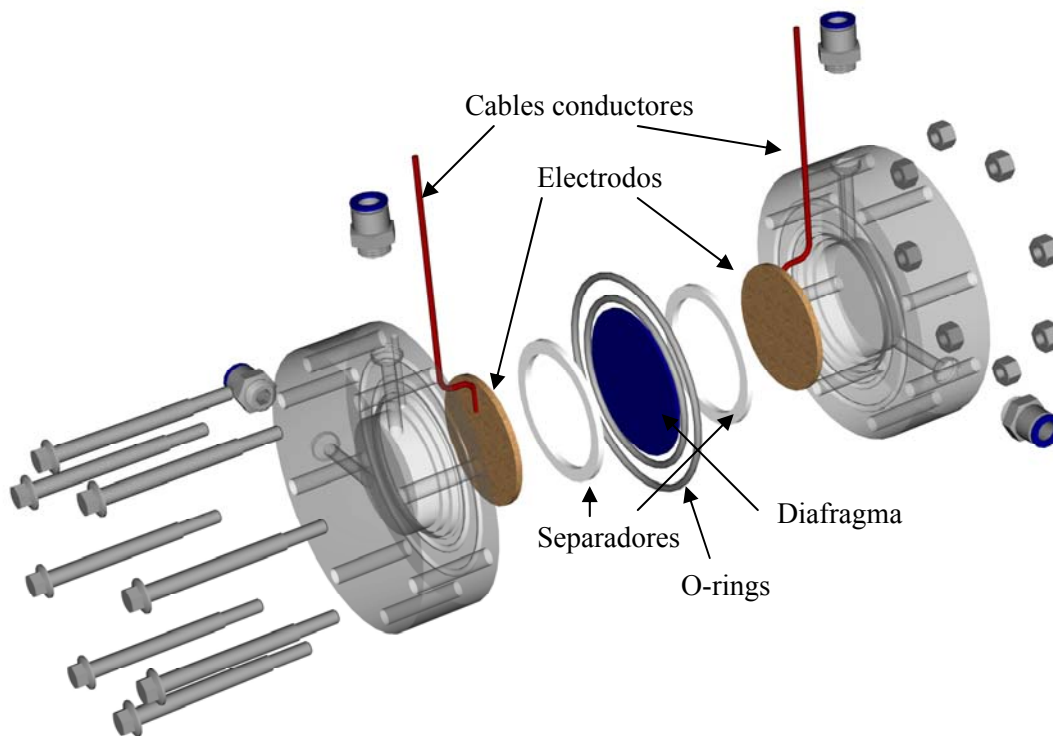


Figura 5.3.- Diseño en 3 dimensiones del stack electrolizador cuyos electrodos son redondos.

La figura 5.4 muestra en la parte izquierda al contenedor del electrólito (KOH) el cual está hecho de acrílico. Este contenedor tiene en la parte baja del mismo una salida del electrólito el cual alimenta al electrolizador, mientras que en la parte media tiene una entrada, la cual sirve como la entrada de gases evolucionados que proviene del electrolizador. En la parte superior tiene una salida, que permitirá, la salida de los gases mencionados. El hecho de que los gases evolucionados entren al contenedor del electrólito es con el fin de “lavar” y/o enfriar a los mismos; el lavado se debe a que los gases traen trazas de KOH (electrólito). La parte central de la figura 5.4 es el dibujo de un contenedor de agua de alta pureza, mismo que servirá para el lavado más completo de los gases que provienen del contenedor del electrólito; estos entran en la parte baja del mismo y salen en la parte superior. El agua contenida en el dispositivo servirá para que “lave” aún más los gases que todavía traen trazas del electrólito. La misma figura 5.4 muestra el diseño de un separador agua-gas ó secador de gases, este dispositivo tiene como fin el de “quitar la humedad” a los gases evolucionados. El funcionamiento de este dispositivo es el siguiente: el gas húmedo, con trazas de agua y/o electrólito, que proviene de la etapa del lavado de los gases, entra en la parte inferior del dispositivo (ver la parte de la derecha de la figura 5.5), una vez dentro del contenedor el gas con trazas de agua tiende a subir, y a la mitad de su camino se encuentra con una malla de acero inoxidable 316 con una separación de 500 (en una pulgada lineal hay 500 hilos), es en esta malla donde el vapor de agua contenida en el gas será condensada, dejando pasar el gas

Capítulo 5

seco. En la parte inferior se deposita el agua condensada y en la parte superior saldrá el gas seco.

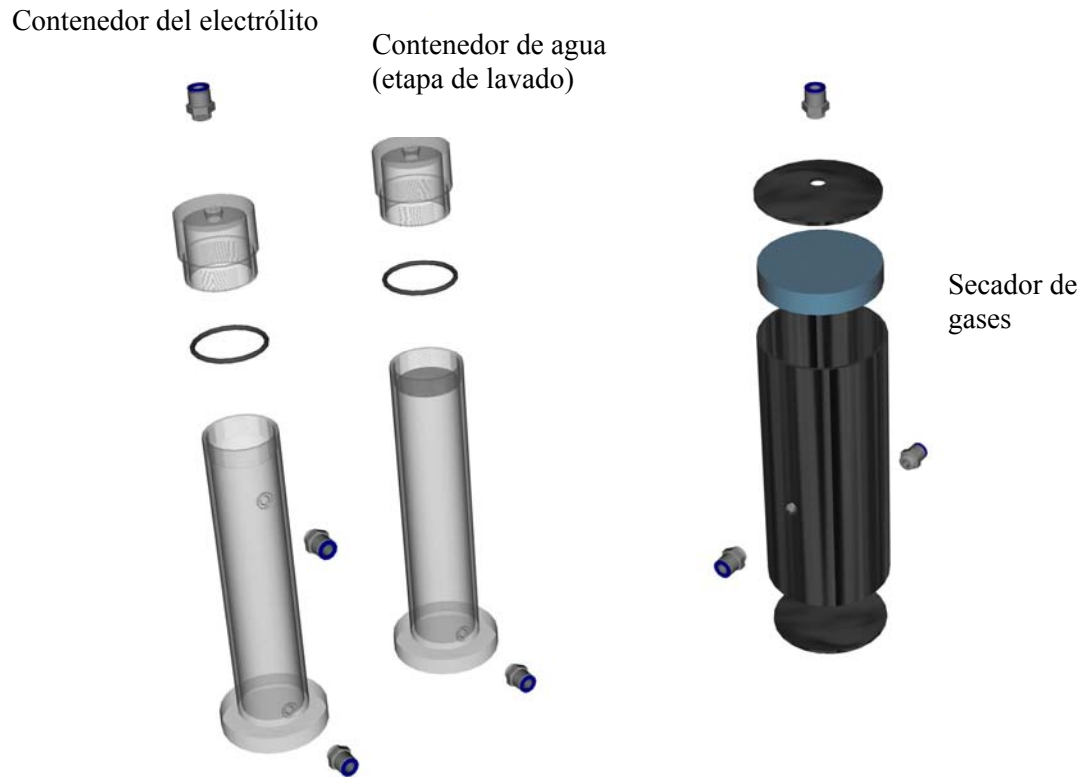
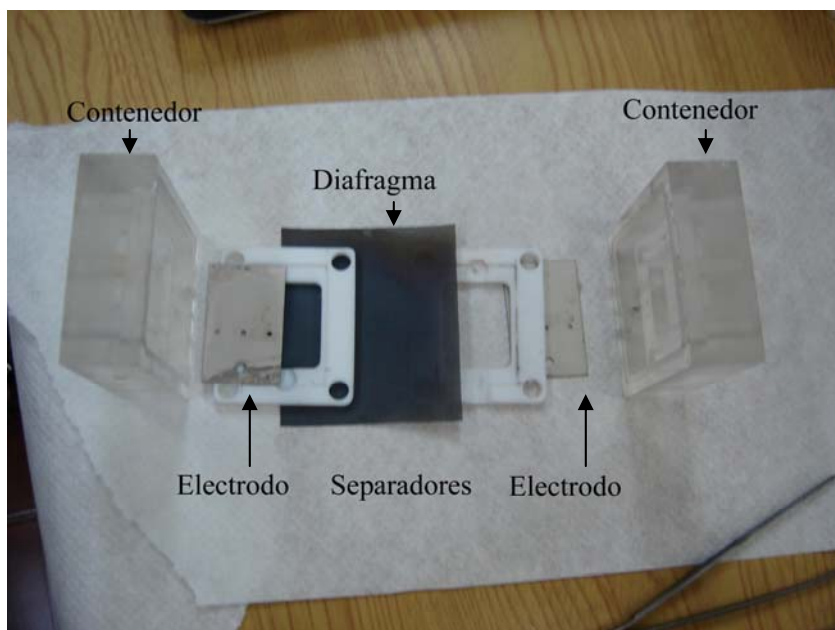


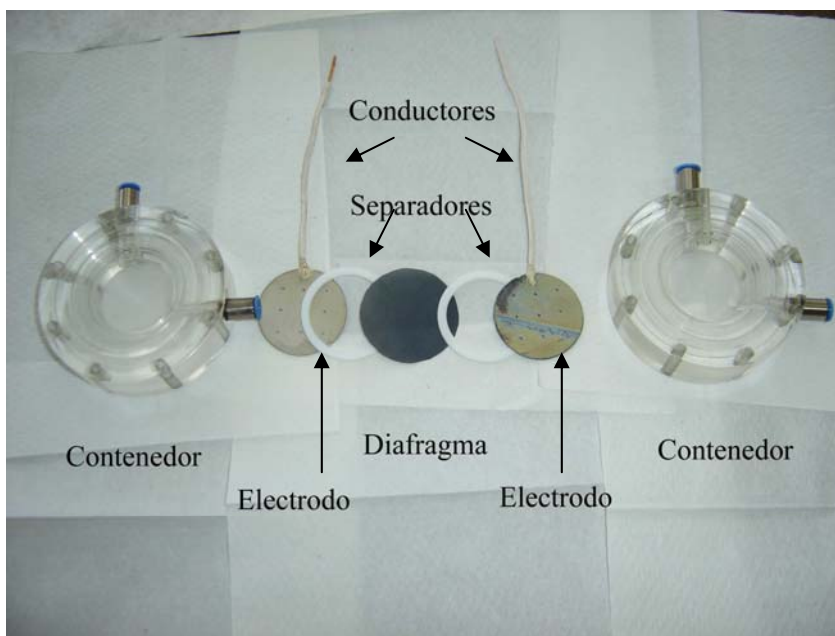
Figura 5.4.- Se muestra el diseño del contenedor de electrolito, del contenedor de agua que tiene como función el “lavado” de los gases y el secador de gases.

En la figura 5.5 se muestra las fotografías de los 2 electrolizadores alcalinos (monoceldas) diseñados y construidos, mediante los cuales se hicieron las pruebas. En ambas fotografías de izquierda a derecha se tiene: contenedor de acrílico, electrodo (ánodo), separador de teflón, diafragma, separador de teflón, electrodo (cátodo), contenedor.

Capítulo 5



a)



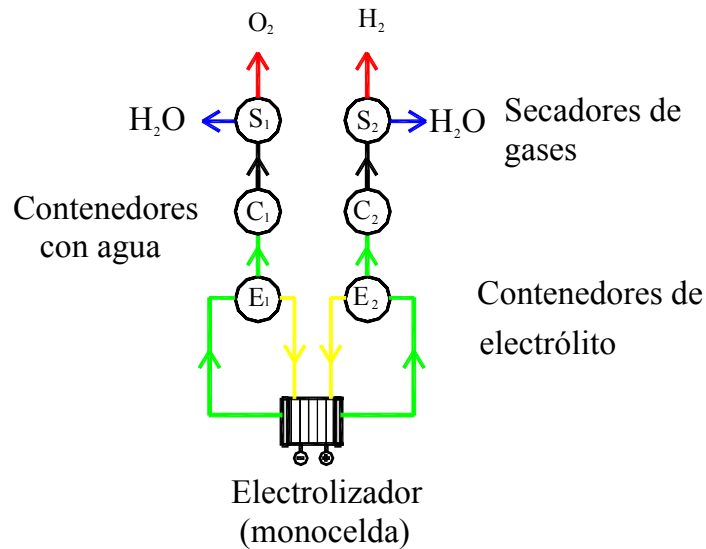
b)

Figura 5.5.- Fotografías que muestran los dos diseños de electrolizador alcalino prototipo: a) diseño del electrolizador cuyos componentes son de forma rectangular; b) diseño de electrolizador cuyos componentes son de forma circular.

En la figura 5.6 se muestra el diagrama de flujo del sistema electrolizador prototipo. En el se muestra que E_1 y E_2 son los contenedores del electrólito (KOH). E_1 alimenta el lado del ánodo y E_2 el lado del cátodo. Al evolucionar los gases, oxígeno en el lado del ánodo e hidrógeno en el lado del cátodo salen hacia E_1 y E_2 respectivamente, con el propósito de que el

Capítulo 5

propio contenedor de electrolito sea la primera etapa de su lavado y enfriado, ya que estos llevan trazas de KOH, y en electrolizadores grandes, que manejan altas densidades de corriente los gases salen calientes. Estos salen de E_1 y E_2 para ir hacia C_1 y C_2 , que no son más que contenedores de agua de alta pureza, y tiene como propósito de lavar nuevamente los gases. De allí salen los gases húmedos para entrar a S_1 y S_2 , que son los secadores de gases, allí la humedad que llevan los gases se condensa y sale de los mismos en forma de agua líquida, mientras que en la salida superior (ver figura 5.4) los gases salen secos para ser usados en cualquier aplicación.



Código de colores de las tuberías

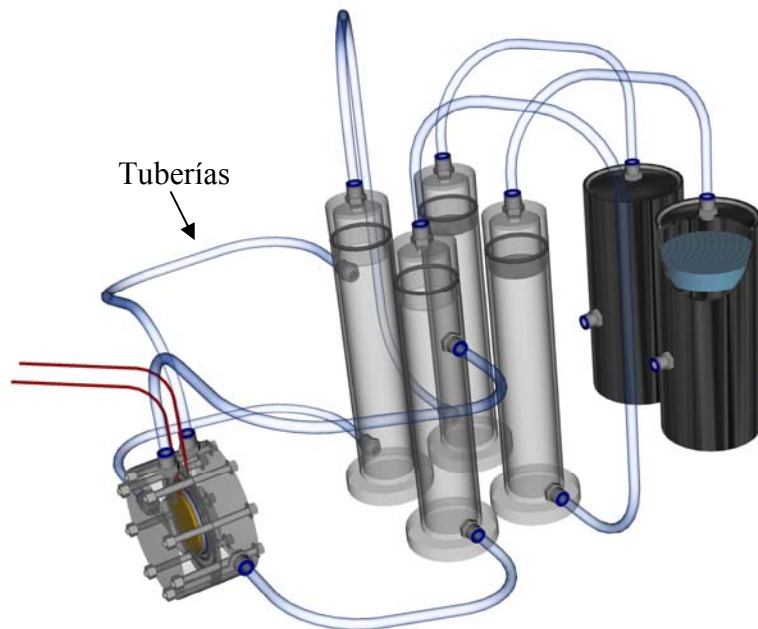
- Electrolito (KOH)
- Gases evolucionados (H_2 y O_2) húmedos y con trazas de electrolito
- Gases húmedos
- Gases secos
- Agua

Figura 5.6.- Diagrama de flujo del sistema electrolizador alcalino prototipo.

La figura 5.7 muestra el sistema electrolizador en diseño dimensiones 5.7(a) y la fotografía del sistema real 5.7(b) y usado para las pruebas. De izquierda a derecha se muestra a la monocelda armada (electrolizador), los dos contenedores de electrolito (KOH), uno para alimentar el contenedor del cátodo y el otro para el del ánodo, los contenedores con agua desionizada, que permitirán lavar los gases evolucionados, y por último, una etapa de secado de gases, los cuales están hechos de acero inoxidable. En el dibujo en 3D se muestra las tuberías de teflón (no así en la fotografía), las cuales permitirán alimentar de electrolito a la monocelda electrolizadora y conducirán fuera de electrolizador a los gases evolucionados para su lavado y secado.

Capítulo 5

a) Diseño del sistema electrolizador en 3 dimensiones



b) Fotografía del sistema electrolizador

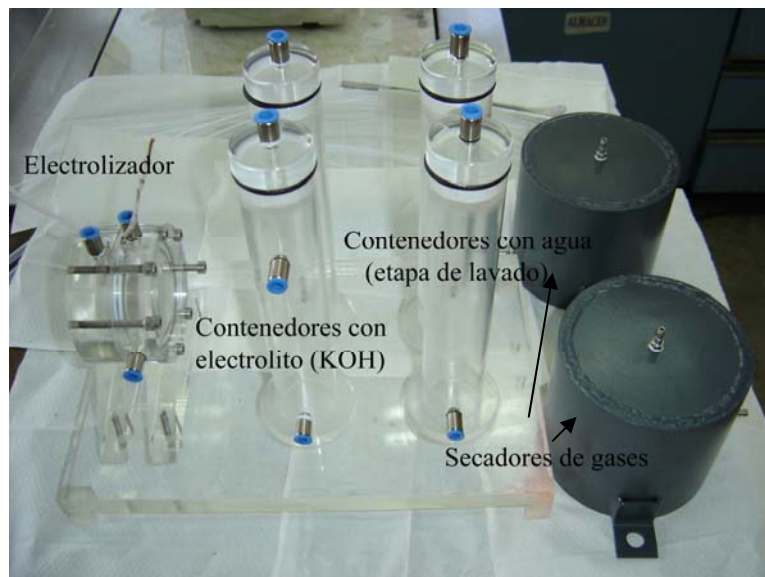


Figura 5.7.- Fotografía que muestra al sistema electrolizador completo: a) dibujo en 3 dimensiones; b) fotografía en donde se puede ver de izquierda a derecha: al electrolizador cuyos electrodos son circulares, el primer par de contenedores del electrolito (KOH), el segundo par de contenedores de agua desionizada (etapa de lavado) y por último un par de secadores de gases.

Capítulo 5

5.2.2.-Pruebas electroquímicas del electrolizador alcalino prototipo utilizando los electrodos los Ni:Zn:S

Para la caracterización electroquímica de los electrolizadores alcalinos prototipos se usó la voltamperometría lineal y la cronoamperometría, utilizando el mismo equipo de electroquímica descrito en los capítulos anteriores. En dichos electrolizadores se utilizó como cátodo un electrodo de Ni:Zn:S tratado térmicamente ya sea a 250°C ó bien el tratado térmicamente a 300°C ó uno de níquel electrodepositado. Por otra parte, como ánodo solamente se utilizó níquel electrodepositado. Se usó la configuración de conexión de 2 electrodos, por lo que el electrodo de trabajo siempre fue el cátodo y el de referencia el ánodo; de tal forma que de aquí en adelante se hará alusión solamente a los electrodos antes mencionados, omitiendo que están en el electrolizador como cátodos, a no ser que se especifique lo contrario.

Las voltamperometrías lineales se llevaron a cabo desde 0 hasta 2 volts a dos velocidades de barrido de 20 y 60 mV/s. Se usó también una curva potenciodinámica a 1 mV/s. La cronoamperometría se realizó a un potencial de celda (o diferencia de potencial) de 2 V, es decir a un potencial de franca evolución de hidrógeno, según los primeros resultados. Todas las curvas se graficaron en el primer cuadrante, aunque las densidades de corriente y el potencial de celda (llamado también diferencia de potencial) fueran negativos.

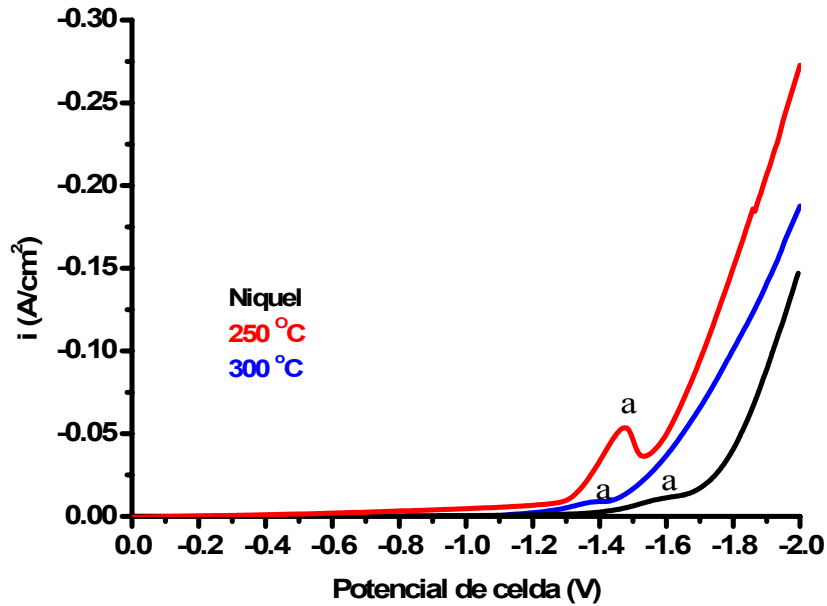
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1.- Caracterización electroquímica del electrolizador alcalino prototipo

Las figuras 5.8 y 5.9 son curvas de voltamperometría lineal obtenidas a dos velocidades de barrido diferentes: 20 y 60 mV/s respectivamente, para ambos electrolizadores a temperatura ambiente. El propósito de utilizar dos velocidades de barrido diferentes, es con el fin de ver posibles diferencias en el comportamiento del electrolizador, ya que pudiera darse el caso de ver reacciones en velocidades lenta y no verlas en altas, o viceversa; debido a que, a una velocidad lenta se estaría dando “tiempo suficiente” a que ocurran reacciones que no ocurrirían a velocidades más rápidas, o bien para descubrir posibles fallas de diseño, por ejemplo fugas de electrolito por un mal ensamble, problemas de cortocircuito, o bien en el caso de electrolizadores grandes, en donde se manejan altas densidades de corriente, las corrientes parásitas se acentúan, por lo que habría diferencias en corriente a diferentes velocidades de barrido, etc. Notamos que en todas las curvas de las figuras mencionadas, sin importar la velocidad de barrido, ni el tipo de electrolizador, aparecen los picos atribuidos a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo [73] y probablemente a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH), debido a que el níquel se transforma de un óxido Ni(II) a un óxido Ni(III), el cual éste último tiene la propiedad de ser un buen electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno [74]). Estos picos aparecen en la superficie del electrodo en aproximadamente en -1.5 V, siendo dicho pico más grande conforme la velocidad de barrido se hace más rápida, además, de manera general, dicho pico es más prominente en el electrodo tratado térmicamente a 250°C en todas las curvas, sin importar la velocidad de barrido, le sigue después el electrodo tratado térmicamente a 300°C y al final el electrodo de níquel.

Capítulo 5

a) Electrolizador con electrodos rectangulares a 20 mV/s



b) Electrolizador con electrodos redondos a 20 mV/s

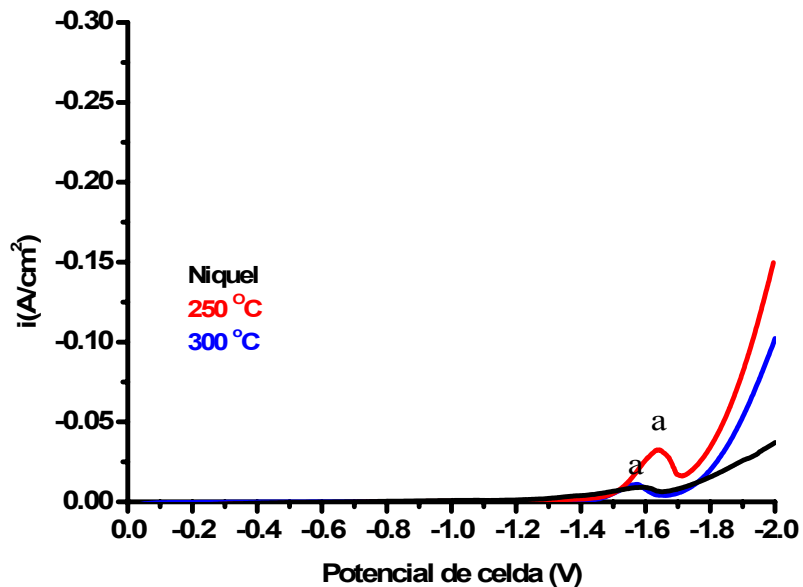
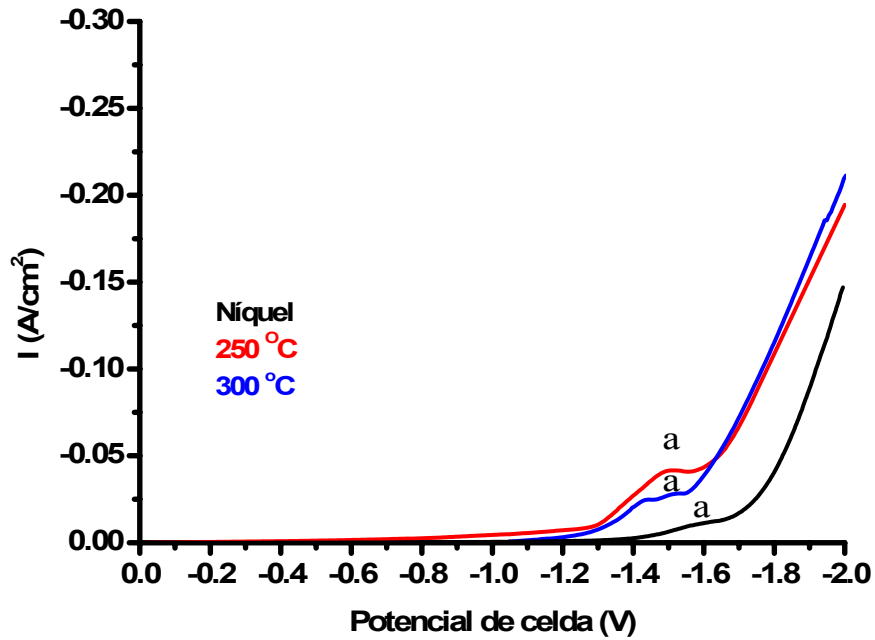
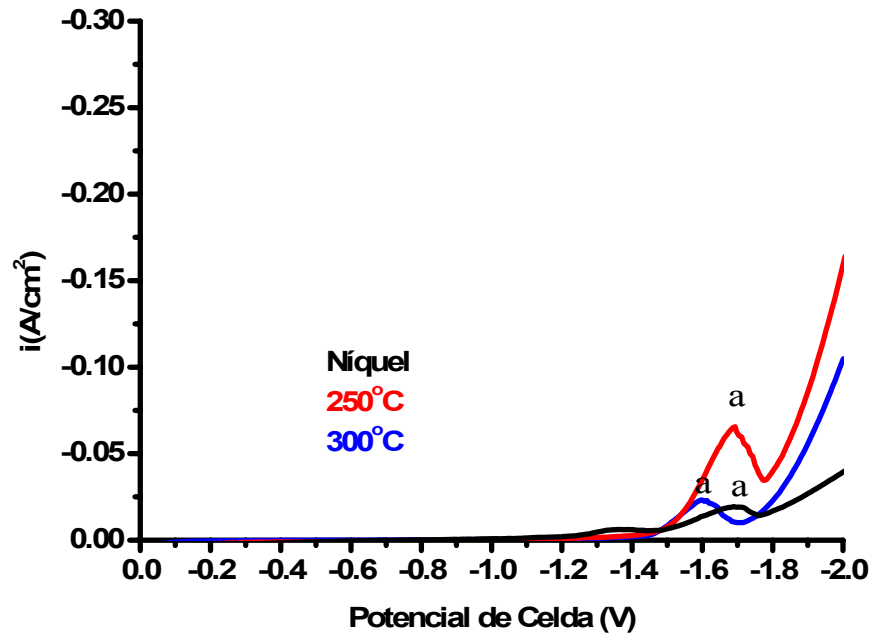


Figura 5.8.- Curvas de voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 20 mV/s para los 2 electrolizadores. El pico que aparece en todas las curvas, indicado con la letra “a” corresponde a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo y probablemente a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH).

Capítulo 5



a) Electrolizador con electrodos rectangulares a 60 mV/s



b) Electrolizador con electrodos redondos a 60 mV/s

Figura 5.9.- Curvas de voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 60 mV/s para los dos electrolizadores. Al igual que en la figura anterior, la letra “a” corresponde a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo y probablemente a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH).

Capítulo 5

Digno de notar es que, no importando que tipo de electrolizador sea, el electrodo con mayores densidades de corriente en potenciales de celda de evolución de hidrógeno, es el electrodo tratado térmicamente a 250°C, le sigue el electrodo tratado térmicamente a 300°C y por último el electrodo de níquel. Esto quizás sea como consecuencia del efecto catalítico del Zn en la superficie y/o incorporación a la red cristalina del níquel, cuestión discutida en el capítulo 2. Algo importante que mencionar es que el electrolizador con electrodos cuadrados genera ligeramente mayores densidades de corriente para un determinado potencial de celda en zona franca de evolución de hidrógeno, indicando que aparentemente tiene mejor diseño (no vemos la influencia negativa en este electrolizador de la forma de sus electrodos, debido a que quizás las densidades de corriente son relativamente pequeñas), una mejora podría estar en el diseño de la salida de los gases de evolución, tanto de hidrógeno como de oxígeno, ya que estos al acumularse dentro del electrolizador, podrían traer como consecuencia una disminución en el área efectiva de los electrodos en contacto con el electrólito, haciendo disminuir la corriente y por ende la evolución de los gases. No obstante lo anterior, el sellado del dispositivo debe de mejorarse en un diseño posterior.

La figura 5.10 es una curva potenciodinámica realizada a una velocidad de barrido de 1 mV/s con el electrolizador alcalino prototipo con electrodos redondos. Se utilizó para esta prueba dicho electrolizador, debido a que en los aspectos de sellado presenta un mejor diseño, pese a que, como ya se comentó en el párrafo previo, tuvo ligeramente menores densidades de corriente que el otro electrolizador. La figura 5.10 mostró el mismo comportamiento de los electrodos visto en las figuras anteriores, es decir, a potenciales francos de evolución de hidrógeno, se tiene una mayor corriente con el electrodo tratado térmicamente a 250, le sigue el tratado térmicamente a 300°C, y por último el electrodo de níquel. Además, dicha figura se aprovechó con el propósito de calcular el potencial de celda donde teóricamente se inicia la evolución de hidrógeno, conocido en la terminología inglesa como “onset voltage” (E_{onset}); para hallar este voltaje se eligió un zona lineal en cada curva de los electrodo mencionados, en potenciales de celda francos de evolución de hidrógeno; en dicha zona se trazo una recta (ver las líneas punteadas en cada curva), y se prolongó hasta intersectar el eje de las abscisas, el valor de potencial de celda en esta intersección es el potencial de celda mostrado en la tabla 5.1; así mismo se calculó la pendiente de cada recta mencionada y cuyos valores se dan también en dicha tabla. Además se calculó un potencial de celda en una zona franca de evolución a una densidad de corriente de 50 mA/cm².

Capítulo 5

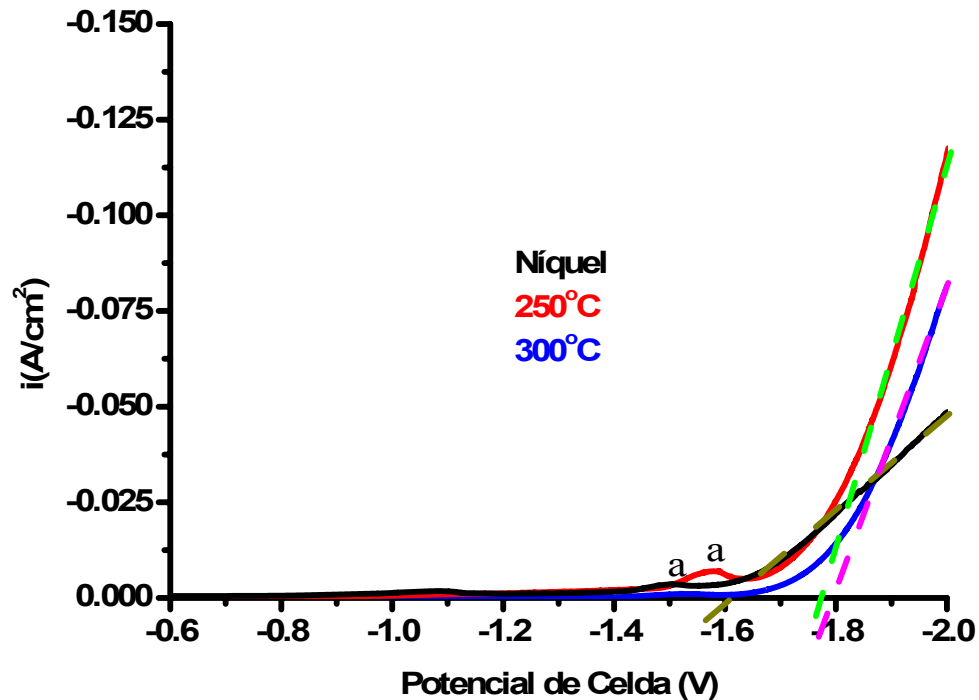


Figura 5.10.- Curvas potenciodinámicas a una velocidad de barrido de 1 mV/s con el electrolizador alcalino prototipo con electrodos redondos. Se muestra las rectas trazadas en la zona de franca evolución de hidrógeno y oxígeno, cuyo punto de intersección con el eje de las abscisas, corresponde al potencial de celda de inicio de evolución de hidrógeno y oxígeno. Aparece nuevamente el pico en todas las curvas indicado con la letra a, correspondiente a la adsorción de hidrógeno en la superficie del cátodo y a la oxidación del ánodo de níquel (formación y crecimiento de β -NiOOH).

De acuerdo a la tabla 5.1 el potencial de celda de inicio de la evolución de hidrógeno más pequeño en magnitud de los 3 electrodos, corresponde al del níquel con un valor de -1.612 V, le sigue el electrodo tratado térmicamente a 250°C y por último el electrodo tratado térmicamente a 300°C, con -1.774 y -1.795 V respectivamente. Lo mismo podemos concluir al analizar las pendientes de dicha tabla, ya que el electrodo que tiene la pendiente más pequeña es la del electrodo de níquel con 0.1319, le siguen en ese orden el electrodo tratado térmicamente a 300°C con 0.3894, y por último el electrodo tratado térmicamente a 250°C con 0.5283. Estos resultados numéricos nos indican que con el níquel se necesita aplicar menos voltaje para iniciar la evolución de hidrógeno, que con los otros electrodos. No obstante, cuando los otros alcanzan su potencial de celda de evolución de hidrógeno, aunque éste es más grande en magnitud, lo hacen con densidades de corriente mayores y asumiendo que toda la corriente se utilice para generar hidrógeno, serían entonces más eficientes. Esta afirmación se ve confirmada con los potenciales de celda calculados a una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 , y dados también en la tabla 5.1, estos valores caen en una zona franca de evolución de hidrógeno, donde el valor más bajo corresponde al electrodo tratado térmicamente a 250°C, siguiéndole el del electrodo tratado térmicamente a 300°C y por último al del níquel. Para corroborar esta aseveración, se procedió a calcular la eficiencia del electrolizador.

Capítulo 5

Tabla 5.1.- Valores del potencial de celda de inicio de evolución de hidrógeno, calculados a partir de la línea trazada en la zona de potenciales francos de evolución de hidrógeno de las curvas presentadas en la figura 5.10, y además se muestra el valor de las pendientes de las líneas rectas correspondiente.

Electrodo	Potencial de celda de inicio de la evolución de hidrógeno (E_{onset}) (V)	Pendiente (ampere/volts- cm^2)	Potencial de celda (V) a 50 mA/cm^2
Níquel	-1.612	0.1210	-2.10
250°C	-1.774	0.5008	-1.87
300°C	-1.795	0.3941	-1.92

5.3.2.-Cálculo de eficiencias del electrolizador

Se realizaron dos tipos de cálculo de eficiencia, una conocida como eficiencia en voltaje y la otra llamada eficiencia energética. La primera realizada con el fin de ver que material tiene la mejor eficiencia tomando en consideración el potencial al cual empieza a evolucionar hidrógeno, y la eficiencia energética del sistema. Los cálculos detallados y la referencia a la cual se evalúan estas eficiencias, se pueden ver en el anexo D y los resultados se presentan a continuación.

Eficiencias de voltaje:

Para el electrodo de níquel la eficiencia de voltaje es: 76.3%

Para el electrodo tratado térmicamente a 250°C la eficiencia de voltaje es: 69.3%

Para el electrodo tratado térmicamente a 300°C la eficiencia de voltaje: 68.5%

Eficiencias de conversión energética del sistema electrolizador

a) Eficiencia del electrolizador cuando se utiliza como cátodo al níquel: 74%

b) Para el electrodo tratado térmicamente a 250°C: 79.2%

c) Para el electrodo tratado térmicamente a 300°C: 77.2%

Viendo los resultados de eficiencias de conversión energética, el electrodo más eficiente es el tratado térmicamente a 250°C (eficiencia = 79.2%), le sigue el electrodo tratado térmicamente a 300°C (eficiencia = 77.2 %) y por último el del níquel (eficiencia = 74 %). Esto es así debido a que el electrodo más eficiente, el tratado térmicamente a 250°C genera

Capítulo 5

más corriente a un potencial de celda dado, en la zona de franca evolución de hidrógeno, que los otros materiales.

Entonces el compromiso en usar uno u otro electrodo para electrolizar el agua, responde al hecho de si queremos ahorrar en el consumo de electricidad, siendo así usaríamos al electrodo de níquel en potenciales de celda menores para la evolución de hidrógeno aunque esto conlleva la penalización de una menor productividad; o bien, si queremos producir mayores volúmenes de gas usaríamos el electrodo tratado térmicamente a 250°C, en potenciales francos de evolución de hidrógeno (mismos que producirían mayores densidades de corriente que su contraparte de níquel) y aun cuando el gasto energético es mayor, el proceso es sin embargo, más eficiente y por lo tanto más productivo.

La figura 5.11 muestra las cronoamperometrías realizadas con el electrolizador alcalino con electrodos redondos. El potencial de celda usado para la prueba fue de 2 V, potencial al cual todos los electrodos presentaban una franca evolución de hidrógeno (ver figuras 5.8, 5.9 y 5.10). Inicialmente se intentó que el tiempo de duración de dichos cronoamperogramas fuera en todos los casos de 5 horas (18 000 segundos), sin embargo para los casos de los electrodos de níquel y del tratado térmicamente a 250°C, la prueba fue concluida con anticipación, al notarse diferencias contundentes en la tendencia de la corriente. En dicha figura se observa que el electrodo tratado térmicamente a 300°C y 250°C iniciaron la prueba con valores de densidades de corriente muy cercanos, con -0.0671 y -0.08 Amperes/cm² respectivamente, pero en la curva del electrodo tratado térmicamente a 250°C se muestra con mucho ruido, debido quizás a las reacciones de descomposición del ZnS y/o la probable incorporación del Zn a la red del níquel o adsorción del mismo a la superficie del níquel (discutido en el capítulo 2). La tendencia de ambos electrodos es la misma hasta los primeros 4000 segundos, pero después, la tendencia del electrodo a 300°C es permanecer estable en un valor de aproximadamente -0.05 mA/cm², y en la de 250°C la tendencia es a una caída continúa hasta los 12 000 segundos, tiempo en el que aproximadamente terminó la prueba. Las curvas de los electrodos de níquel y el tratado térmicamente a 250°C son muy similares en cuanto a la forma y tendencia, con mucho ruido en ambas, pero desfasadas en 5 mA/cm², en los primeros 8000 segundos (\cong 2 horas 20 minutos), tiempo en el cual se terminó la prueba para el electrodo de níquel, ya que la tendencia de su densidad de corriente era llegar a cero. La curva del electrodo de 250°C duró todavía 4000 segundos más, pero conservando la misma tendencia de caída. Todavía mucho trabajo debe de hacerse por mejorar la estabilidad de los electrodos de níquel y el tratado térmicamente a 250°C.

Capítulo 5

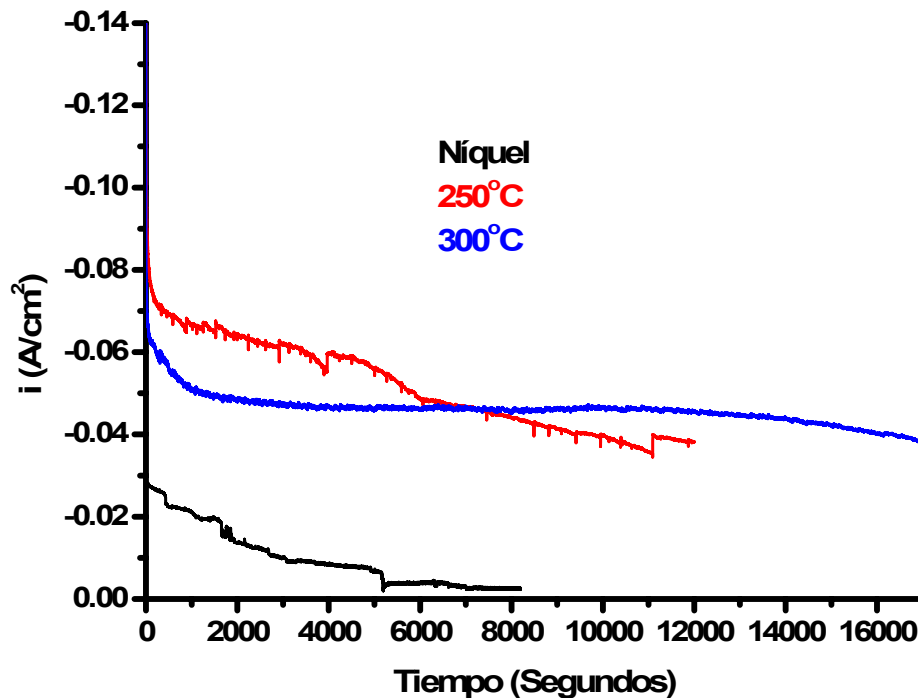


Figura 5.11.- Curvas de cronoamperometría obtenidas a temperatura ambiente a un potencial de celda de 2 V, con el electrolizador alcalino prototipo con electrodos circulares, utilizando como cátodos los electrodos de Ni:Zn:S tratado térmicamente a 250, 300°C, y níquel, como ánodo se utilizó en todos los casos el electrodo de níquel. Se usó como electrolito hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).

5.4.- CONCLUSIONES

Las pruebas realizadas con los dos tipos de electrolizadores, uno con electrodos circulares y otro con electrodos rectangulares, mostraron que éste último tiene ligeramente, mayores densidades de corriente, probablemente debido a que tiene un mejor diseño de salida de los gases, sin embargo, el primero tiene un mejor diseño en cuanto al sellado y fugas del electrolito, es por esto que se eligió a éste en las pruebas de cálculo de eficiencias.

Las pruebas de voltamperometría lineal mostraron al electrodo tratado térmicamente a 250°C con mejores densidades de corrientes en potenciales francos de evolución de hidrógeno, siguiéndole el electrodo tratado térmicamente a 300°C y al último el electrodo de níquel. En todas las curvas realizadas se muestra la formación de un pico en aproximadamente a -1.5 V, atribuido a la adsorción de hidrógeno. Este pico fue mayor en el electrodo tratado térmicamente a 250°C, no importando la velocidad de barrido. Esta mayor adsorción es vista como favorable desde el punto de vista cinético, ya que implica la mayor disponibilidad de hidrógeno listo para recibir carga electrónica y con ello generar mayores cantidades de hidrógeno.

Las curvas potenciodinámicas fueron llevadas a cabo con el fin de calcular el potencial de celda de inicio de evolución de hidrógeno y obtener parámetros para evaluar la eficiencia

Capítulo 5

del dispositivo. Los resultados mostraron que el níquel electrodepositado presenta un menor potencial de celda, le sigue el electrodo tratado térmicamente a 250°C y por último el electrodo tratado térmicamente a 300°C. No obstante en la zona de franca evolución de hidrógeno, estos dos últimos tienen mayores densidades de corriente.

Por otra parte, se usaron estas mismas curvas para calcular la eficiencia en voltaje y la eficiencia en energía. Los resultados de la primera sugieren que el electrodo de níquel es el electrodo con la mayor eficiencia (76.3%), siguiéndole el electrodo tratado térmicamente a 250°C (69.3%) y por último el electrodo tratado térmicamente a 300°C (68.5%). Sin embargo los cálculos de la eficiencia energética del electrolizador mostraron que con el electrodo tratado térmicamente a 250°C se tiene una mayor eficiencia de conversión de energía (79.2%), siguiéndole el electrolizador tratado térmicamente a 300°C (77.2%) y por último el de níquel con (74%).

Las pruebas de cronoamperometría demostraron que la estabilidad del electrodo tratado térmicamente a 300°C es aceptable, ya que demuestra tener una densidad de corriente casi constante en el periodo de prueba, no así los electrodos de níquel y el tratado térmicamente a 250°C, ya que su densidad de corriente baja con el tiempo. Por otra parte también se observó mayor oscilación en los valores de densidad de corriente, indicativo de gran actividad en la superficie, que pudiera poner en riesgo la estabilidad del electrodo, por ejemplo pasivación incompleta, descomposición de la capa de ZnS, etc.

Los resultados anteriormente comentados nos sugieren la conveniencia de elegir al electrodo tratado térmicamente a 300°C como el mejor material para utilizarse como cátodo en un electrolizador, ya que presenta la mejor estabilidad de los 3 electrodos analizados; a pesar de tener una eficiencia en voltaje y una eficiencia de conversión de energía intermedia comparado a los demás electrodos analizados.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron materiales base Ni:Zn:S utilizando dos métodos (electrodepósito y posterior baño químico), los cuales consisten en un recubrimiento de ZnS sobre una fase de níquel policristalino. El recubrimiento de ZnS es muy delgado y heterogéneo, del orden de 0.5 micras, mientras que la capa inicial de níquel es homogénea con espesor de 6 a 7 micras.
- El contenido de azufre (S) y zinc (Zn) disminuye drásticamente en la superficie de los electrodos debido a las pruebas electroquímicas realizadas con ellos, probablemente debido a una reducción inicial del ZnS y a una subsiguiente oxidación del zinc.
- Los valores de sobrepotencial para la HER de los electrodos del Ni:Zn:S son más bajos que los del níquel electrodepositado, debido probablemente a la actividad electrocatalítica del ZnS o a una sinergia entre el Ni y del ZnS. Este comportamiento habrá de ser estudiado en trabajos futuros.
- Las densidades de corriente de intercambio calculadas para los electrodos de Ni:Zn:S, indican que el electrodo con la mejor actividad electrocatalítica para el HER, es el electrodo tratado térmicamente a 200°C, con un valor de $3.7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, seguido del electrodo con tratamiento térmico a 250°C ($1.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$).
- El efecto del tratamiento térmico en la actividad de la superficie de los electrodos de Ni:Zn:S existe, pero no es clara la existencia de una tendencia de dicho efecto. Las pendientes de Tafel relativamente grandes en magnitud de estos electrodos, es indicativo de que la (HER) es multi-electrónica en todos los casos y de que se lleva a cabo en varias etapas.
- El principal desafío en el uso de los electrodos de Ni:Zn:S sintetizados, radica en aumentar su estabilidad, particularmente a potenciales muy bajos, a los cuales se lleva a cabo la reducción del ZnS.
- En el material de níquel Raney sin lixiviar se encuentran presentes las fases Al_3Ni_2 y en menor medida la fase Al_3Ni . El lixiviado trae como consecuencia que dichas fases tienden a descomponerse, trayendo como consecuencia la pérdida de aluminio en el material, así como el resquebrajamiento y porosidad de éste, lixivándose con más facilidad la primera fase. Existe la presencia de óxidos, hidróxidos de níquel y/ o de aluminio en los materiales, antes y después del lixiviado del níquel Raney. En la zona que permaneció sin resquebrajar todavía está presente la fase Al_3Ni_2 , es decir es una zona rica en aluminio, y la zona porosa o resquebrajada es una zona pobre de aluminio, donde estaba la fase más fácil de disolver, i.e. la fase Al_3Ni .
- Los 3 electrodos de níquel Raney tienen casi los mismos sobrepotenciales para la HER, pero aquellos lixivados tienen mayores densidades de corriente. El electrodo lixivado durante 3 horas es el de mejor comportamiento, ya que presenta la mayor

densidad de corriente, además de presentar una densidad de intercambio alta y una adecuada estabilidad.

- Estudios de DRX de los diafragmas sintetizados muestran Ni(OH)_2 y níquel para los diafragmas oxidados en KOH a temperatura ambiente y a 70°C ; sólo níquel para el oxidado en H_2O_2 y oxidado electroquímicamente; finalmente níquel y NiO para el oxidado a través del tratamiento térmico a 500°C en aire. La capa oxidada de NiO y de Ni(OH)_2 es muy pequeña.
- Los diámetros de poros medidos son lo bastante pequeños para impedir la difusión de las burbujas de gas hidrógeno, pues estos rondan entre 7 y $24\ \mu\text{m}$.
- No se pudo corroborar las relaciones estequiométricas de los óxidos, debido entre otras cosas a que la estequiometría de NiO podría no ser de 1:1, ya que dicho óxido es un material semiconductor tipo p con vacancias Ni^{2+} formadas por un déficit de níquel, lo cual puede expresarse como $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$. Además de que cuando el níquel se oxida en aire a altas temperaturas, se logran composiciones típicas de $\text{Ni}_{0.9967}\text{O}$.
- La resistencia de superficie (R_s) a temperatura ambiente es del orden de $1\ \text{m}\Omega\text{-cm}^2$ en KOH, para todos los diafragmas oxidados, valor que muestra una adecuada conductividad iónica,
- El diafragma de níquel con tratamiento térmico a 500°C en aire presenta ligeramente una mayor conductividad; además de tener un diámetro de poro intermedio y presentó NiO en su superficie, por lo que se prevé una mayor estabilidad de los óxidos así producidos.
- Durante pruebas de operación con el electrolizador, el electrodo con tratamiento térmico a 250°C mostró las mejores densidades de corrientes en potenciales francos de evolución de hidrógeno, siguiéndole el electrodo tratado térmicamente a 300°C y al último el electrodo de níquel. Durante dichas pruebas se muestra la formación de un pico aproximadamente a $-1.5\ \text{V}$ (vs. ánodo), asociado a la adsorción de hidrógeno en el cátodo y probablemente a la oxidación del níquel en el ánodo.
- Cálculos de la eficiencia en voltaje muestran que el electrodo de níquel es el electrodo con la mayor eficiencia (76.3%); sin embargo los cálculos de la eficiencia energética del electrolizador mostraron que con el electrodo tratado térmicamente a 250°C se tiene una mayor eficiencia de conversión de energía (79.2%), siguiéndole el electrolizador tratado térmicamente a 300°C (77.2%) y por último el de níquel con (74%).
- Los resultados anteriormente comentados nos sugieren la conveniencia de elegir al electrodo tratado térmicamente a 300°C como el mejor material para utilizarse como cátodo en un electrolizador, ya que presenta la mejor estabilidad de los 3 electrodos analizados; a pesar de tener una eficiencia en voltaje y una eficiencia de conversión de energía intermedia comparado a los demás electrodos analizados.

- El electrolizador alcalino prototipo puede producir hidrógeno con los materiales sintetizados en este proyecto de tesis. Dicho hidrógeno puede ser utilizado para diversas aplicaciones, como por ejemplo, alimentar a una celda de combustible. Además el electrolizador puede ser alimentado con energías renovables, como por ejemplos, con paneles solares, con el fin de formar un sistema solar-hidrógeno.

Anexo A

ELECTROLIZADORES ALCALINOS

A.1.- Tipos de Electrolizadores

Existen básicamente 3 tipos de electrolizadores: los electrolizadores alcalinos, cuyo principio básico ya vimos en la sección del capítulo 1, electrolizadores de membrana polimérica (tipo PEM), y electrolizadores de óxido sólido. A continuación se da una breve explicación de estos dos últimos.

A.1.1.- Electrolizadores de Membrana Polimérica (PEM)

Un electrolizador de membrana polimérica usa una membrana intercambiadora de protones y puede solamente ser alimentado con agua de extremada pureza a las cámaras de las celdas. En el ánodo el agua se descompone en oxígeno y protones (ver figura A.1). Los protones emigran al cátodo a través de la membrana de intercambio iónico, la cual es llenada con grupos sulfónicos activos que transportan los protones, éstos últimos son reducidos a hidrógeno en el cátodo. Esta elegante electrólisis permite dispositivos muy compactos y evitan el uso de electrolitos corrosivos. Sin embargo, presentan el inconveniente de los altos costos asociados a la producción de las membranas, a la necesidad de utilizar electrodos con catalizadores de metales nobles y los problemas de operación causados por la degradación de la membrana [10]. Por lo que todavía queda mucho por hacer en este campo, para obtener hidrógeno a bajo costo por este proceso.

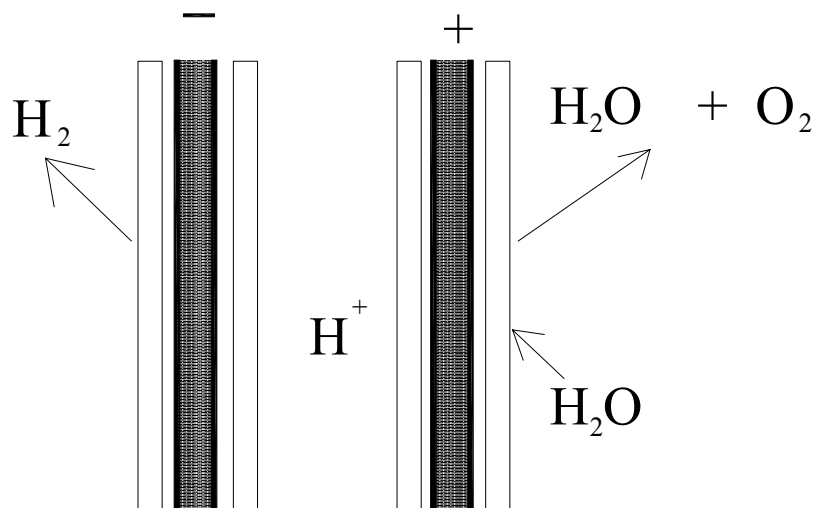


Figura A.1.- Principio de la electrólisis del agua con electrolito de polímero sólido. (PEM).

A.1.2.- Electrolizadores de Óxido Sólido

Los sistemas de electrólisis de óxido sólido de alta temperatura fueron desarrollados y medidos con algunas variantes, inicialmente se hicieron tubulares y seccionados, con formas de celda. La ventaja de los sistemas de alta temperatura es la capacidad de sustituir una parte de la energía eléctrica descomponiendo el agua por calor. El principio es mostrado en el ejemplo de la celda Dornier -Lurgi (figura A.2) [10].

Algunas celdas en forma de anillo se conectan entre si a los tubos construidos. El vapor de agua se alimenta a los tubos y es reducido en el interior del electrodo de níquel a hidrógeno y cargando negativamente a los iones de oxígeno. Los iones de oxígeno emigran a través del conductor iónico de óxido sólido hechos de óxido de zirconio estabilizados con itrio y estos se oxidan por fuera de los tubos en un ánodo de perovskita para liberar oxígeno. El factor que determina la temperatura de operación es la conductividad iónica del óxido sólido. Mucho trabajo tiene que hacerse para bajar la temperatura de operación. La tecnología de alta temperatura puede crear las llamadas celdas regenerativas, las cuales pueden trabajar en el modo electrolizador o también en el modo de celda de combustible.

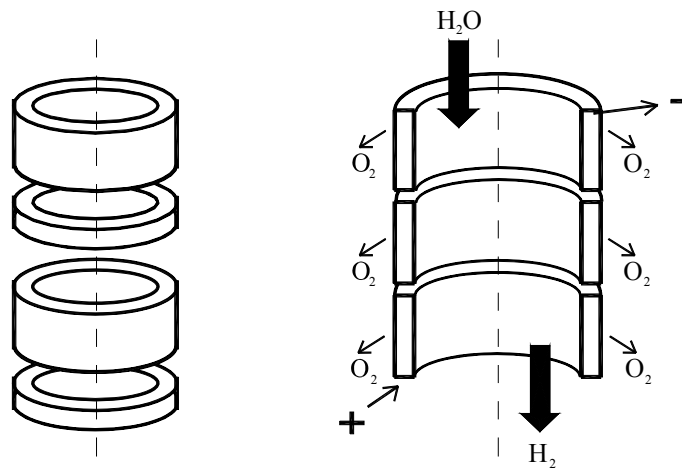


Figura A.2.- Principio de operación de la electrólisis de agua en un electrolizador de óxido sólido a alta temperatura.

A.2.- Partes esenciales de un electrolizador alcalino

Un electrolizador alcalino puede tener una gran cantidad de accesorios y dispositivos adicionales, pero básicamente las partes esenciales son las siguientes: los electrodos (ánodo y cátodo), diafragma, electrolito acuoso, contenedor, fuente de poder de corriente directa. A continuación se detalla brevemente cada uno de estos componentes.

A.2.1.- Electroodos.-

Los electrodos son superficies sobre las cuales se producen las semireacciones de oxidación y reducción, pueden o no participar en las reacciones, los que no reaccionan se llaman electrodos inertes.

Cátodo.- Es el electrodo en el cual se produce la reducción por que algunas especies ganan electrones. Es en este electrodo donde se realiza la evolución del hidrógeno.

Ánodo.- Se define como el electrodo en el cual se produce la oxidación, porque algunas especies pierden electrones. Es en este electrodo donde se realiza la evolución del oxígeno.

Actualmente se están desarrollando materiales eficientes y estables (durables) para utilizarlos como electrodos para la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno en soluciones alcalinas, usando para ello diversos métodos de síntesis, en los cuales algunos de ellos utilizan verdaderos efectos catalíticos, en la sección 2.1. del capítulo 2 se discute brevemente las formas para tratar de lograr buenos materiales electrocatalíticos, con el fin reducir el voltaje operacional.

A continuación se mencionan como ejemplo materiales utilizados en electrólisis alcalina como cátodos y como ánodos:

CÁTODOS:

- a).- Acero dulce
- b).- Níquel (policristalino y amorfo), platino disperso.
- c).- NiFe, NiS, NiSn, NiP, NiB, NiLa, NiPd, NiMo, NiZn.
- d).- Ni Raney (Ni-Al), y aleado con: Cr, Ti, Sn, Mo, Pb, Tl, Cd.
- e).- Compuestos y/o aleaciones ternarias: NiFeZn.
- d).- Aleaciones cuaternarios FeCoSiB.
- e).- Multicapas: NiAl/Mo; Ni/hidruro metálico/NiMo;
LaNi/Ni; Ni/MmNiCoAl.

ÁNODOS:

- a).- Níquel policristalino, Cobalto, Platino disperso.
- b).- Níquel Raney, RuO₂, IrO₂, Co₃O₄ (espinela)
- c).- Compuestos y/o aleaciones ternarias: NiCo₂O₄ (espinelas), LaCoO₃ (perovskita)
- d).- Compuestos y/o aleaciones cuaternarios: FeNiSiB, FeNiCoB, LaCo_xNi_(1-x)O₃
- e).- Multicapas: NiAl/Co₃O₄ ; Ni/NiCo₂O₄

Como se puede ver en la lista anterior, el níquel es muy utilizado como electrodo (tanto como ánodo y cátodo) de importancia sobresaliente para aplicaciones industriales practicas particularmente en la electrólisis de agua alcalina [73]. El níquel se localiza en la tabla periódica arriba de los metales nobles y se comporta similarmente a ellos, ya que exhibe características electroquímicas muy semejantes, además muestra características de pasivación muy pronunciadas (tiene mayor estabilidad que el cobalto), principalmente en medio alcalino

[73]; es por eso que en la búsqueda de nuevos materiales para electrólisis alcalina, se ha experimentado con el níquel y sus aleaciones. Algunas aleaciones del níquel han mostrado un mejoramiento respecto a la electrocatalisis del electrodo del níquel; tal mejora es caracterizada por un incremento de 15 a 22 veces la densidad de corriente de intercambio aparente y por una disminución de hasta 200 mV en el sobrepotencial, a una densidad de corriente de 250 mA/cm². Algunos estudios muestran que una pequeña cantidad de P [33], Zn[32], Fe [27] o S [28, 31] en el níquel aumenta la actividad catalítica, y ha sido propuesto que la absorción del hidrógeno en la aleación y/o compuesto juega un papel importante en el mecanismo de reacción. Otros mencionan que la alta actividad catalítica es debido a los microporos en la superficie, como resultado del codepósito. En general se ha intentado mejorar el rendimiento de un material electrocatalítico utilizando 3 métodos:

- a).- Disminuyendo la razón entre el área superficial aparente y real de un electrodo.
- b).- Combinando componentes electrocatalíticos (buscando una aleación ó compuesto binario, ternario, cuaternario)
- c).- Modificación de la microestructura de las aleaciones (se ha visto que una aleación amorfa es más electrocatalítica que su contraparte policristalina).

Entre los diversos electrodos utilizados en la electrólisis alcalina, se encuentra la aleación llamada níquel Raney (aleación de níquel y aluminio), el cual es un material muy poroso y electroactivo, obtenido disolviendo una aleación de níquel - aluminio (los cuales comúnmente contienen 50% en peso de Ni y 50% en peso de Al) en una disolución de sosa cáustica al 40%. Los electrodos de níquel Raney se preparan industrialmente por un codepósito electroquímico. El aluminio se disuelve mientras queda el níquel en estado finamente dividido. Se decanta y se lava con un chorro delgado de agua para eliminar todo el aluminato sódico formado. Se conservan al abrigo del aire por que son muy pirofóricos [39, 44].

La aleación níquel Raney es muy frágil, no tiene resistencia al impacto y no puede ser fabricada por técnicas convencionales. Su actividad catalítica puede incrementarse dopándola con metales de transición tales como Cr, Ti, Sn, Mo, Pb, Tl y Cd [39, 44]. Aunque la relación entre la actividad catalítica y el tercer elemento no ha sido esclarecida en detalle, estos metales se incorporan en el níquel Raney, resultando en un incremento de la actividad catalítica.

En la literatura se describen diversas síntesis de materiales de níquel Raney, como por ejemplo: polvos de níquel Raney obtenidos a partir de un baño químico, utilizando técnicas de laminado, aplicación de pinturas basadas en poli-silicatos conteniendo níquel y aluminio seguido por sinterizado, interdifusión de capas de níquel y aluminio las cuales fueron previamente depositadas en un soporte, por calentamiento.

De acuerdo a la literatura, los parámetros involucrados en los procesos de preparación (por ejemplo la temperatura de lixiviado, tiempo de reacción, propiedades de la aleación inicial) afectan grandemente el rendimiento del electrodo catalizador. Se sabe que el lixiviado a alta temperatura (arriba de 100°C) da al catalizador, diferentes propiedades de los preparados a menores temperaturas (abajo de 50°C) [55].

A.2.2.- Diafragmas

Los diafragmas son los materiales donde se lleva a cabo el intercambio de iones, gracias a su selectividad iónica, evitando así la mezcla de gases y/o electrólito. Estos deben cumplir con los siguientes requisitos:

Alta permiselectividad.- Un diafragma deberá ser altamente permeable para los iones hidroxilo (OH^-), pero deberá ser impermeable a los iones de H^+ , y a los gases H_2 , y O_2 .

Baja resistencia iónica.- La permitividad de una diafragma para los iones OH^- bajo fuerzas motoras de un gradiente de potencial eléctrico deberá ser tan alto como sea posible.

Buenas propiedades mecánicas y una estabilidad a conservar su forma.- El diafragma deberá ser mecánicamente fuerte y deberá tener un bajo grado de engrosamiento o disminución en la transición de soluciones iónicas diluidas o concentradas.

Una estabilidad química alta.- Los diafragmas deberán ser estables sobre un rango de pH de 1 a 14 y en la presencia de agentes oxidantes.

En los electrolizadores es posible el uso de varios tipos de diafragmas, siendo los más conocidos los asbestos y las membranas iónicas. A continuación se describe brevemente las características de los asbestos. En la sección 4.1 del capítulo 4 se hace mención de los materiales que se han venido investigando para ser usados como diafragmas.

Asbestos.- Es común usar asbestos como diafragmas en la electrólisis del agua, pero hay ciertas limitaciones tales como una baja resistencia a la corrosión, costo y toxicidad. Los asbestos son silicatos fibrosos los cuales tienen una gran variedad. El principal es la crisolita o asbesto blanco, cuya fórmula estructural es $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Debido a su estructura alcalina, la crisolita no puede ser usada en medios ácidos; sin embargo, en un medio básico, la corrosión ocurre si la temperatura es lo suficientemente alta.

La velocidad de corrosión se incrementa con la temperatura, por lo que no es posible aumentar la eficiencia del electrolizador incrementando la temperatura de la solución cuando se usa la crisolita como diafragma. También conforme el nivel de corrosión se incrementa, se incrementa también la deformación mecánica. Otro gran problema de los asbestos es su toxicidad. Es bien conocido que las fibras de los asbestos pueden producir asbestosis, mesothelioma, disminución pleural y cáncer. Además los asbestos usados en los electrolizadores deben ser de alta pureza a fin de evitar la contaminación del electrólito, lo cual hace del diafragma un componente sumamente caro.

A.2.3.- Electrólito

Son sustancias cuyas soluciones acuosas conducen la corriente eléctrica. La corriente eléctrica se transporta a través de la solución acuosa por el movimiento de los iones.

Se han utilizado como electrólito el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH), pero se prefiere este último por que, a iguales concentraciones, la conductividad del hidróxido de potasio es mayor que la del hidróxido de sodio. Por otra parte, la solubilidad del dióxido de carbono (CO_2), el cual contamina el electrólito y hace que disminuya su conductividad, es más baja en el hidróxido de potasio que en el hidróxido de sodio, por lo que la disminución en la conductividad por absorber la misma cantidad de

dióxido de carbono es más baja en el primero [60]. Las concentraciones de hidróxido de potasio usadas en los electrolizadores comerciales van del 20 - 30 % en peso debido a la conductividad óptima y a la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en este rango de concentración [75]. Las temperaturas de operación típicas y presiones de estos electrolizadores están en el rango de 70 - 100°C y a presiones que van desde la ambiente hasta los 689.5 bar (10,000 psig.) [60].

Cualquier impureza no volátil presente en el agua suministrada, permanece como contaminante en la solución alcalina y a fin de preservar las características de operación de la celda electrolítica, se debe de utilizar agua de alta pureza.

A.2.4.- Contenedor

El contenedor debe ser de un material resistente a la corrosión. Los contenedores tradicionalmente están fabricados de acero inoxidable, algunas veces recubiertos con una fina capa de níquel o bien una cubierta de una aleación al 25% de níquel. Se utiliza el monel (aleación que está compuesta de 65% níquel, 30% de cobre y el resto hierro, comercialmente tiene la especificación: 2.4360) para válvulas, tuberías y conectores [76].

A.3.- Clasificación de electrolizadores alcalinos

A.3.1.-Electrolizadores monopolares y bipolares

Dos diseños distintos de celdas existen en los electrolizadores alcalinos: monopolar y bipolar.

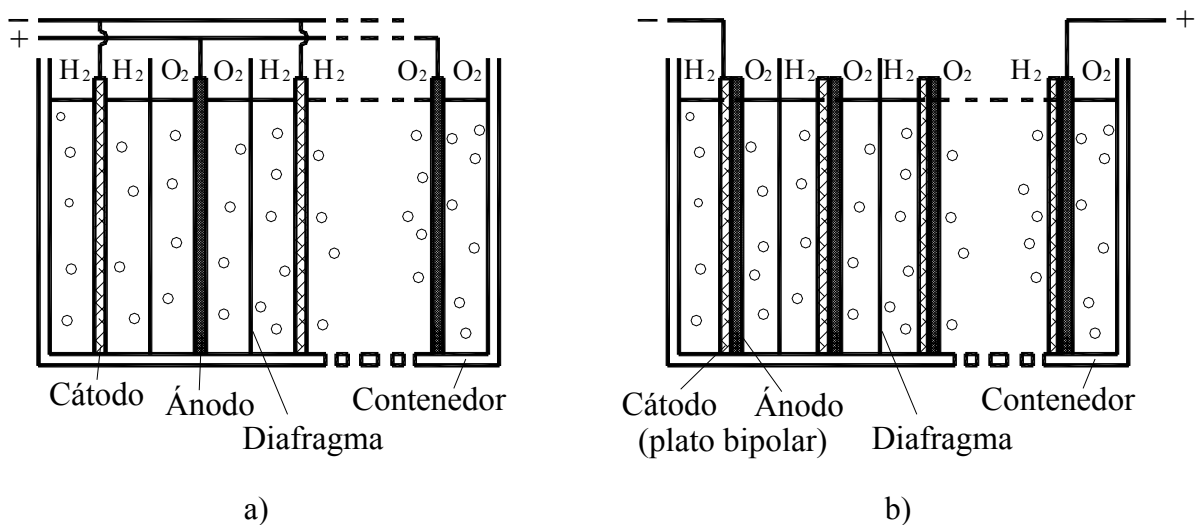


Figura A.3.- Principio de un diseño de electrolizador a) monopolar; b) bipolar.

En el diseño monopolar (también llamado unipolar) los electrodos de las celdas individuales (ya sean negativos o positivos) están con conexiones eléctricas paralelas (figura A.3(a)). Los electrolizadores despresurizados son principalmente construidos en tanques monopolares. Los sistemas electrolizadores monopolares son robustos y relativamente simples y por lo tanto menos costosos para manufacturar [75].

Los electrolizadores monopolares tradicionales operan con cátodos de hierro dulce y ánodos electrodepositados con níquel en una solución de KOH al 28 - 30 % y 80°C aproximadamente.

En el diseño bipolar las celdas individuales se enlazan en serie, eléctrica y geométricamente (figura A.3(b)). Una ventaja del stack del electrolizador bipolar es que son más compactos que los sistemas monopolares. Los electrolizadores presurizados son construidos en los llamados arreglos bipolares. La ventaja de lo reducido del diseño de la celda bipolar es que da rutas más cortas al paso de la corriente en el alambrado eléctrico y en los electrodos. Esto reduce las pérdidas debido a la resistencia ohmica interna del electrolito, y así se incrementa la eficiencia del electrolizador. Sin embargo hay algunas desventajas con las celdas bipolares. Una de ellas es la ocurrencia de corrientes parásitas (que pueden causar problemas de corrosión) dentro de los ductos del electrolito del electrolizador bipolar. Por eso, se necesita un diseño más sofisticado de las tuberías del electrolito y del gas, así como la necesidad de ocupar (liberar) una corriente de protección pequeña durante el apagado, esto consecuentemente incrementa los costos de manufactura. No obstante, la mayoría de los electrolizadores alcalinos comerciales son bipolares. Razones para el arreglo bipolar son el ahorro en espacio, en la estación de alimentación eléctrica y en el almacenaje del material, los cuales son esenciales si se construyen grandes plantas presurizadas [11, 75].

A.4.- Características técnicas de modelos de electrolizadores comerciales.

La tabla A.1 nos muestra 6 modelos de electrolizadores pertenecientes a 5 compañías que se dedican a la fabricación de electrolizadores. En la tabla se muestra que casi todos los electrolizadores comerciales son alcalinos y solamente uno usa la tecnología tipo PEM. Todos los electrolizadores están a la venta actualmente. Las compañías fabricantes son las siguientes: Stuart IMET; Teledyne HM and EC; Proton HOGEN; Norsk Hydro HPE and Atmospheric; y Avalence Hydrofiller. Los rangos de operación de estos sistemas se resumen en la tabla. Las eficiencias de conversión de agua a hidrógeno van del 80% al 95% y los rangos de pureza del hidrógeno producido fluctúan en 99.8% – 99.9998% [5].

Tabla A.1.- Características técnicas de Electrolizadores comerciales.

Fabricante	Tipo de electrolizador (tecnología)	Características técnicas			
		Requisitos energéticos del sistema (kWh/kg _{H2})	Producción nominal de hidrógeno H ₂ (Kg/yr)	Potencia requerida para una producción máxima de H ₂ (kW)	Presión del producto H ₂ (psig)
Avalance	Alcalino unipolar	56.4 – 60.5	320 – 3,600	2 - 25	Hasta 10,000
Proton	PEM	62.3 – 70.1	400 – 7,900	3 - 63	~200
Teledyne	Alcalino Bipolar	59.0 – 67.9	2,200 - 33,000	17-240	60-115
Stuart	Alcalino Bipolar	53.4 – 54.5	2,400 - 71,000	15 - 360	360
Norsk Hydro	Alcalino Bipolar (alta presión)	53.4	7,900 - 47,000	48-290	~230
	Alcalino Bipolar (atmosférica)	53.4	39,000 - 380,000	240 - 2300	0.3

A.5.- Diagrama de flujo de un electrolizador alcalino comercial.

La figura A.4 es un diagrama de flujo de un complejo electrolizador alcalino industrial moderno. A grandes rasgos el funcionamiento es el siguiente: del exterior llega agua a F-1, éste no es más que un contenedor donde se almacena agua de la más extremada pureza, el agua se bombea hasta D-2 y D-3 que son contenedores del electrólito, utilizando para ello la bomba G-1. De estos contenedores el electrólito fluye a otro contenedor D-4, utilizando para ello otra bomba G-2, el electrólito pasa a un intercambiador de calor E-3 y finalmente llegar al stack de celdas D-1. Aquí los gases generados, hidrógeno y oxígeno, son llevados hasta los contenedores D-2 y D-3, respectivamente, para ser “lavados”, ya que estos llevan trazas del electrólito. Los gases salen de allí todavía calientes para ser enfriados en los intercambiadores de calor E-1 y E-2, y finalmente se hacen pasar a los secadores de gases D-5 y D-6 saliendo listos para ser usados [9].

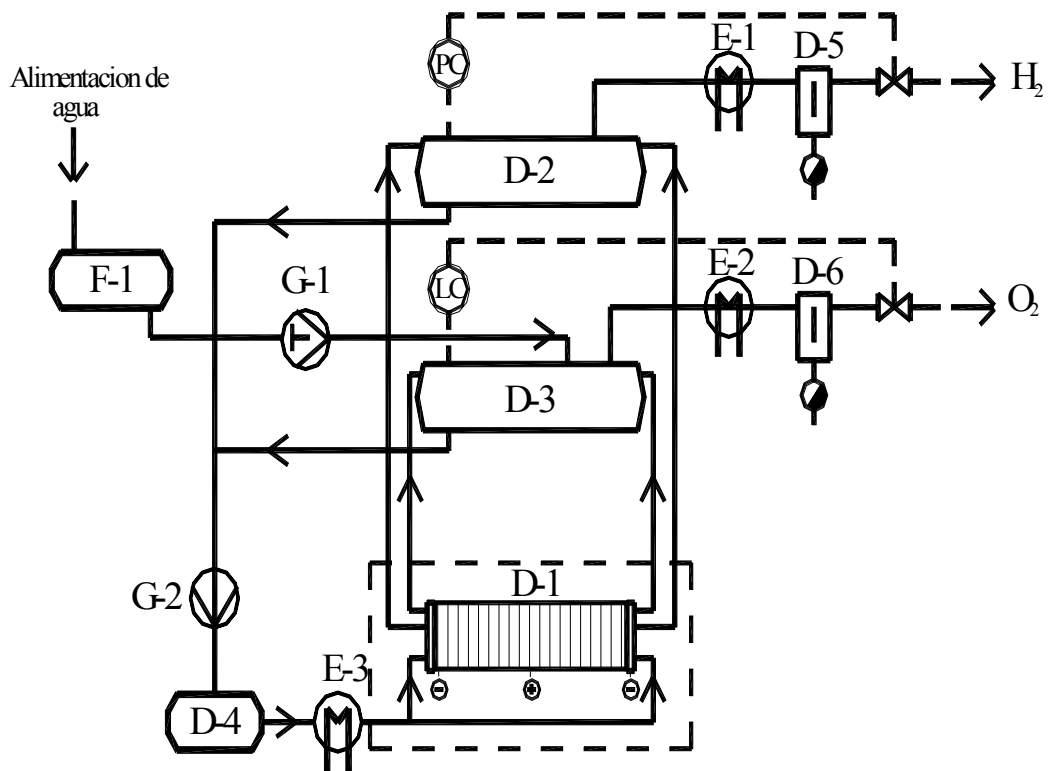


Figura A.4.- Diagrama de flujo de un electrolizador alcalino presurizado de la empresa Norks.

Anexo B

CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE CRECIMIENTO Y PARÁMETROS QUE AFECTAN LA FORMACIÓN DEL MISMO, EN LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS POR LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO.

a) Procesos de crecimiento en solución muestran las siguientes características

- 1.- Bajo condiciones dadas, las películas deben alcanzar un espesor terminal determinado por la disponibilidad del número de iones calcógeno y metálico, es decir, el espesor de la película dejará de crecer cuando $PI \leq PS$.
- 2.- Tanto la velocidad del depósito como el espesor de la película dependen de la naturaleza química de las soluciones, del agente acomplejante, de la concentración, de la temperatura del baño y del sustrato.
- 3.- Aunque la estructura cristalográfica y la microestructura de las películas dependen grandemente de los procesos de depósito, aunque la estequiometría de las películas es relativamente insensible a las condiciones de depósito de un compuesto, lo cual no se presenta en otras técnicas de depósito, como la evaporación.
- 4.- Si el producto iónico de cualquier impureza insoluble no excede el producto de solubilidad, en las condiciones de depósito, no se espera que tales impurezas sean incorporadas a las películas. Esto permite el uso de reactivos de baja pureza química.
- 5.- Mediante la adición de otros cationes, la realización de los procesos simultáneos de crecimiento en solución, de dos o más calcogenuros, cuando los productos de solubilidad son compatibles, es posible, obteniendo compuestos múltiples mezclados. Similarmente es posible realizar depósitos secuenciales para obtener películas en multicapas de diferentes calcogenuros.

b) parámetros que afectan el crecimiento de los compuestos en el depósito por baño químico.

Las películas delgadas de calcogenuro de metal son depositadas en una solución que contiene un complejo soluble de metal y un compuesto que contiene un calcogenuro

Se espera que el desarrollo de la cinética dependa de los iones, de su velocidad de nucleación y del proceso de crecimiento en la superficie tratada para depósito. El efecto producido por varias condiciones sobre estos parámetros se discute a continuación:

i) Naturaleza de las sales. La cinética del proceso depende del tipo de sales y compuestos utilizados como fuentes de iones de metal y iones calcogenuro. En general la velocidad y espesor final son mayores para las películas de selenuros en condiciones similares de depósito. Es decir, para distintas sales / compuestos utilizadas para el proceso de depósito, son diferentes los resultados obtenidos (razones de depósito y espesor final de las películas) aún para condiciones similares de depósito.

Un aumento en la concentración de ión calcogenuro, inicialmente debe aumentar la velocidad del depósito y el espesor final de la película. La precipitación en una solución de alta concentración es más significativa por que disminuye el espesor de la película en el sustrato.

ii) Agente complejo. La concentración del ion M^{2+} disminuye con el aumento en la concentración de los iones del complejo. Así la velocidad de reacción y en consecuencia la precipitación se reduce, produciendo así un espesor final grande de la película. Tal comportamiento se ha observado en el ZnS.

iii) Valor del pH. Si los iones OH^- toman parte en la formación del complejo, la adición de OH^- (esto es un aumento en el pH) hace más estable el complejo reduciendo así la concentración de los iones libres de M^{2+} . De aquí que la velocidad de depósito disminuye y el espesor aumenta con el pH. Cuando los iones OH^- no participan en la formación del complejo la adición de OH^- precipitan el hidróxido correspondiente, esto reduce la concentración de los iones libres del metal y en consecuencia el espesor final es más bajo, con el pH alto.

iv) El efecto de la concentración. La cinética de crecimiento de las películas depende de las sales y compuestos empleados para que suministren los iones de metal y calcogenuro. Se tiene poca información y se carece de un estudio orientado en este sentido. Sin embargo, se espera que la velocidad de depósito disminuya y el espesor terminal aumente, si un sulfato de metal (portador de los iones de metal) es usado para depositar películas de selenuro de metal, usando selenosulfato de sodio como portador de los iones selenuro. Se esperan resultados similares cuando se usa $CdCl_2$ para depositar películas de CdS. En general, para este caso, la velocidad de depósito y el espesor terminal son mayores para películas de selenuros de metal, bajo las mismas condiciones de depósito.

Un incremento en la concentración inicial del ion calcogenuro aumenta la velocidad de depósito y el espesor terminal (para ciertos intervalos de concentraciones). En general, altas concentraciones inducen mayor precipitación del calcogenuro de metal, disminuyendo el espesor de la película depositada sobre el sustrato.

v) El efecto de la temperatura. Un aumento en la temperatura de la solución produce un aumento de disociación de los compuestos complejos y calcógenos. El aumento de los iones del metal y del calcógeno se acompaña de una elevación de K_a (energía cinética) de los iones, que dan como resultado un aumento de interacción y con esto la razón de depósito de las películas de calcogenuro de metal. Por otro lado el espesor puede aumentar o disminuir con el aumento de la temperatura en el baño, dependiendo del grado de sobresaturación (debido al aumento de la concentración de iones), y después disminuye la sobresaturación de tal forma que es suficiente para que domine un precipitado. La sobresaturación, puede, sin embargo, controlarse no solo con la temperatura del baño, sino también con la concentración del agente complejante.

Anexo C

ANÁLISIS DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA A TRAVÉS DEL MODELADO CON CIRCUITOS ELÉCTRICOS

La obtención precisa de los parámetros electroquímicos a partir de los datos de impedancia, para cualquier tipo de sistema electroquímico, ha sido ampliamente discutida en la literatura [77- 78]. Uno de los métodos más empleados es un ajuste no lineal complejo de los datos experimentales por mínimos cuadrados (CNLS por sus siglas en inglés). Aquí la palabra complejo se refiere a que se ajustan simultáneamente la parte real e imaginaria de la impedancia. Existen diversos programas computacionales comerciales que realizan este tipo de ajuste, por ejemplo “Equivalent Circuit” de Boukamp [79].

Para llevar a cabo el análisis mediante este programa es necesario que se proponga un circuito equivalente modelo para el sistema estudiado y conocer de manera aproximada los valores de los elementos del circuito equivalente, los cuales son tomados como valores iniciales para el ajuste. El algoritmo de dicho programa se basa en encontrar el conjunto de parámetros P del circuito equivalente (propuesto) que realice una minimización de la siguiente suma ponderada:

$$S = \sum_{i=1}^n \left\{ W_i^x [x_i - f_x(\omega_i, P)]^2 + W_i^y [y_i - f_y(\omega_i, P)]^2 \right\} \quad (C.1)$$

donde W_i son los factores de ponderación, x_i y y_i son las componentes real e imaginario de los valores experimentales y las $f(\omega_i, P)$ son las componentes predichas por el circuito equivalente elegido, las cuales son función de la frecuencia ω_i y el conjunto de elementos P del circuito.

Para comprobar que el ajuste realizado por CNLS es adecuado, se realiza un análisis de los errores residuales, definidos por Boukamp [79,80] mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta re_i = \frac{Zre_i - Zre(\omega_i)}{|Z_i|} \quad (C.2)$$

$$\Delta im_i = \frac{Zim_i - Zim(\omega_i)}{|Z_i|} \quad (C.3)$$

donde Zre_i y Zim_i son las componentes experimentales de la impedancia para cada frecuencia angular ω_i ($\omega_i = 2\pi f_i$), $Zre(\omega_i)$ y $Zim(\omega_i)$ son las componentes calculadas a partir de los valores refinados del circuito equivalente de ajuste y $|Z_i|$ es el módulo de la impedancia. Si los residuales son grandes, es probable que sea por un mal ajuste del circuito equivalente elegido, aunque también puede deberse a la presencia de errores experimentales o a la inestabilidad del sistema estudiado.

Otra manera de poder obtener el circuito equivalente, el cual representa las características eléctricas del electrodo del sistema estudiado, es mediante la sustracción de elementos. Este método se basa en suponer que un intervalo de frecuencias dado,

generalmente grande, los diferentes elementos del circuito (que representa la impedancia del sistema) se manifiestan en determinadas zonas de frecuencia. Así para las altas frecuencias se manifiesta la resistencia de la solución, un posible inductor debido a las conexiones eléctricas y la capacitancia de la doble capa. Para frecuencias intermedias y bajas generalmente se manifiestan los elementos eléctricos correspondientes a los procesos faradaicos y algunas etapas no-faradaicas [79-81]. La metodología se describe detalladamente en las referencias anteriores. Cabe mencionar que la ventaja que ofrece este método es que se obtiene el circuito equivalente único que representa a la impedancia experimental, a diferencia del ajuste por mínimos cuadrados, en el cual más de un circuito puede representar la impedancia del sistema. La desventaja que se presenta es que, el procedimiento es tedioso y se tiene que tener cierta habilidad y conocimiento en arreglo de circuitos, para identificar y luego sustraer el elemento eléctrico correspondiente. Así como tener una idea de la magnitud del valor de cada elemento.

Elemento de Fase Constante (EFC)

Además de poder simular los diversos fenómenos electroquímicos con los 3 elementos conocidos R, C y L, el programa Boukamp, puede usar otros cuatro elementos que están relacionados a la difusión [79]. Para la mayoría de los parámetros deben ser pasados al programa en la representación de admitancia (ohm^{-1} o siemens). Las dos excepciones son la resistencia R, la cual debe ser dada en ohms, y la inductancia (L) en Henries.

Un elemento muy general relacionado a la difusión es el elemento de fase constante o EFC (simbolizado en Boukamp por Q). Se encuentra frecuentemente en la electroquímica del estado sólido, sin embargo no hay todavía ninguna interpretación física general, aunque su manejo a través de un número y un exponente, surge de un ajuste de los datos experimentales. El comportamiento tipo EFC de las interfases incluso se ha atribuido a una naturaleza fractal, asociada a la rugosidad de la interfase, lo cual coincide con el concepto de que un EFC es un capacitor no ideal. La representación de la admitancia del EFC esta dada por:

$$Y^* = Y_0 (j\omega)^n = Y_0 \omega^n \cos(n\pi/2) + j Y_0 \omega^n \sin(n\pi/2) \quad (\text{C.4})$$

De hecho esta es una ecuación de dispersión muy general. Para $n = 0$ representa una resistencia con $R = Y_0^{-1}$, para $n = 1$ una capacitancia con $C = Y_0$, para $n = 0.5$ una impedancia Warbug y para $n = -1$ una inductancia con $L = Y_0^{-1}$.

Otro elemento de difusión muy conocido es la Impedancia de Warbug (Simbolizada por W en Boukamp), conocida también como línea de transmisión semi-infinita. La relación de dispersión obedece la segunda ley de Fick para un problema de difusión infinita (una dimensión). La forma general es:

$$Y^*(\omega) = Y_0 j\omega = Y_0 [\omega/2 + j \omega/2] \quad (\text{C.5})$$

Donde Y_0 es el parámetro de ajuste que contiene el coeficiente de difusión y otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico. ω es la frecuencia angular: $\omega = 2\pi f$.

Finalmente hay dos elementos relacionados a la difusión que trata con difusión de longitud finita. El primero describe la difusión a través de un medio donde una frontera esta

obstruyendo las especies de difusión, por ejemplo un electrodo conductor mezclado (delgado). Esto resulta en una relación de dispersión con una función tangente - hiperbólica (simbolizado en Boukamp por T):

$$Y^*(\omega) = Y_0 j\omega \tanh [B j\omega] \quad (C.6)$$

Donde Y_0 y B contiene el coeficiente de difusión y otros sistemas dependientes de los parámetros.

El segundo elemento de difusión de longitud finita trata con el caso donde una frontera impone una concentración fija (o actividad) para las especies de difusión, así que es permeable a las especies de difusión. Este tipo de relación de dispersión se haya generalmente en electrodos donde se produce el oxígeno, así como también en difusión relacionada a la corrosión. Esta relación de dispersión en la representación de la admitancia es una función cotangente hiperbólica (símbolo en Boukamp: O):

$$Y^*(\omega) = Y_0 j\omega \coth [B j\omega] \quad (C.7)$$

En la tabla C.1 se da la lista de algunos elementos correspondientes a las relaciones de dispersión y símbolos usados en Boukamp para simular los elementos de circuitos.

Tabla C.1.- Lista de elementos, símbolos correspondientes y las relaciones de dispersión.

Descripción del elemento	Símbolo en Boukamp	Relaciones de dispersión		Parámetros
		Admitancia	Impedancia	
Resistencia	R	1/R	R	R
Capacitancia	C	$j\omega C$	$-j/\omega C$	C
Inductancia	L	$-j/\omega L$	$j\omega L$	L
EFC	Q	$Y_0(j\omega)^n$	$(j\omega)^{-1}/Y_0$	Y_0, n

A continuación se dan ejemplos de sistemas electroquímicos simples y su posible simulación con circuitos eléctricos simples.

MODELADO DE CIRCUITOS ELECTROQUIMICOS

A continuación se presentan las combinaciones de elementos de circuitos, que servirán para modelar un sistema electroquímico dado.

Circuitos R-C en serie

En el caso de una conexión en serie de una resistencia y un capacitor (figura C.1), la impedancia está dada por: $Z(j\omega) = R + 1/j\omega C = R - j/\omega C$. Los resultados pueden ser representados gráficamente usando los dos tipos de gráficos: el gráfico de Nyquist y los gráficos de Bode. El gráfico de Nyquist, como ya se dijo, es un grafica de Z'' vs. Z' , es decir de las componentes imaginaria y real de la impedancia a varias frecuencias. Un gráfico de Nyquist para un circuito en serie R-C ($R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$) se muestra en la figura C.2. Este consiste en una línea continua perpendicular al eje real.



Figura C.1.- Circuito en serie de dos componentes, $R = 100 \text{ Ohm}$, y $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$.

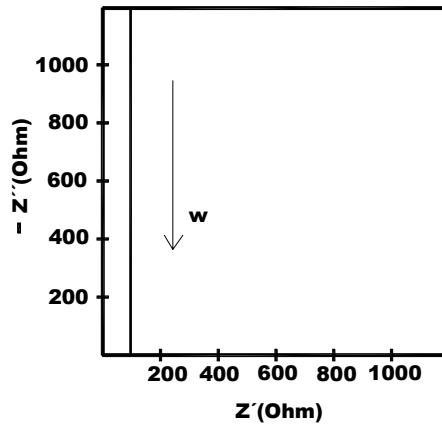


Figura C.2.- Gráfica de Z'' vs. Z' (Gráfico de Nyquist) para el circuito serie de la figura C.1.

Los gráficos de Bode son gráficos del log. de $|Z|$ (magnitud) y ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia (figura C.3a). El gráfico de $\log |Z|$ versus logaritmo de la frecuencia contiene un quiebre o frecuencia de esquina. Este punto corresponde a la frecuencia característica del sistema $\omega = 1/RC = 500 \text{ s}^{-1}$ o una constante de tiempo $\tau = RC = 0.002$. El ángulo de fase cambia de 90° a bajas frecuencias a 0 a altas frecuencias (figura C.3b). Este circuito corresponde a un electrodo polarizado idealmente en solución.

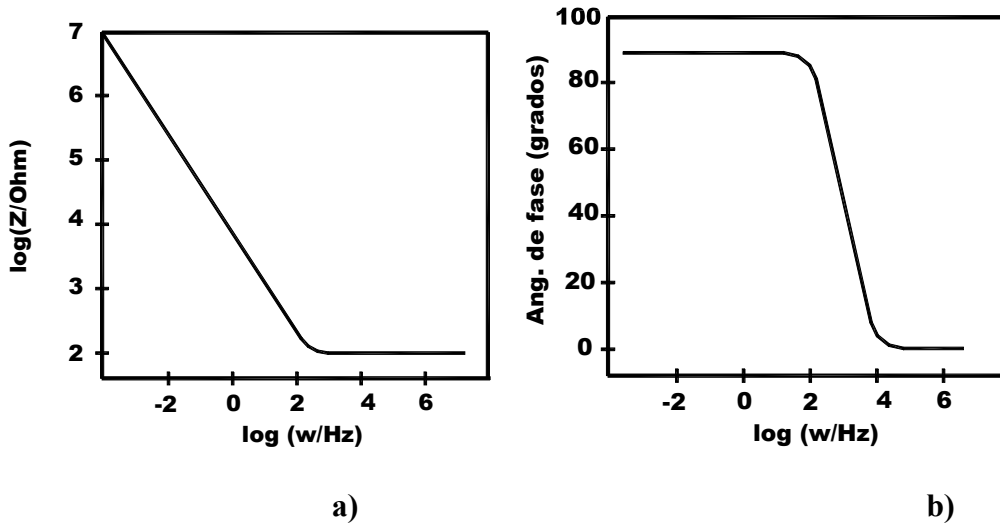


Figura C.3.- Gráficos de Bode: a) logaritmo de $|Z|$ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia.

Circuito R-C en paralelo

Para la conexión en paralelo, la admitancia total es igual a: $Y(j\omega) = 1/R + j\omega C$ tal que: $Z(j\omega) = 1/[(1/R)+j\omega C]$.

Hay dos límites para la impedancia: $\omega = 0$, $Z = R$ y $\omega \rightarrow \infty$, $Z = 0$. Utilizando los mismos valores de los elementos de R y C usados previamente, pero ahora en paralelo (figura C.4), un gráfico de Nyquist (figura C.5) muestra un semicírculo de radio $R/2$, cuyo centro está sobre el eje real, y la frecuencia en el máximo del círculo igual a $\omega = 1/RC$, la frecuencia de quiebre característica del circuito (inversa de la constante de tiempo característica). Como se observa en el gráfico de Bode (figura C.6), es la misma para el circuito R-C en serie y en paralelo. Los gráficos de admitancia en el plano complejo representan una línea continua paralela al eje imaginario el cual es similar al gráfico del plano complejo de la impedancia para la conexión R-C serie.

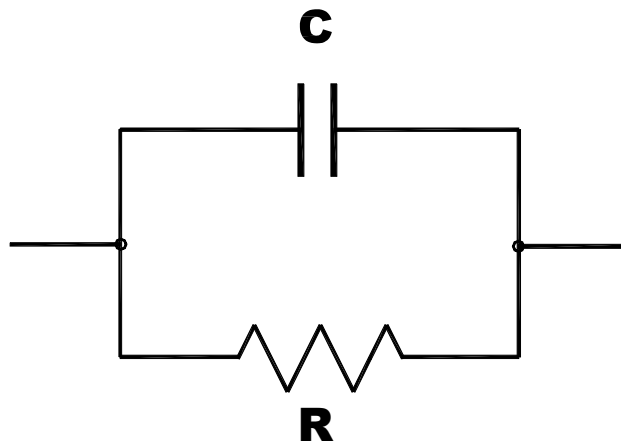


Figura C.4.- Circuito en paralelo con dos elementos $R = 100 \text{ Ohm}$, $C = 2 \times 10^{-5} \text{ F}$.

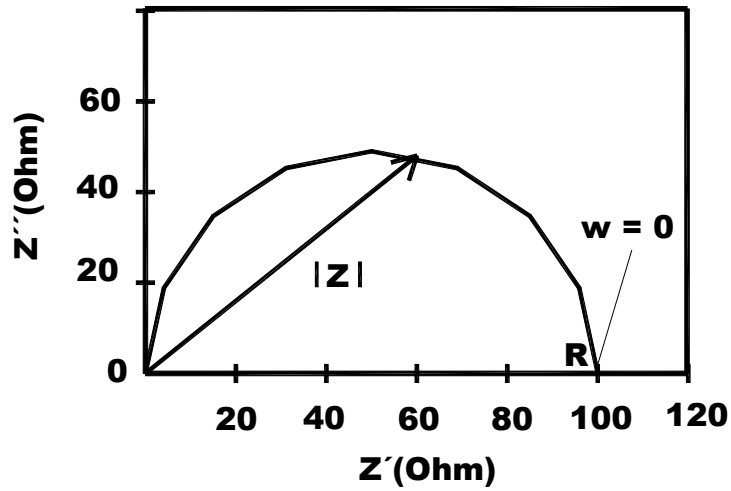


Figura C.5.- Gráfico de Nyquist para el circuito R-C en paralelo de la figura C.4

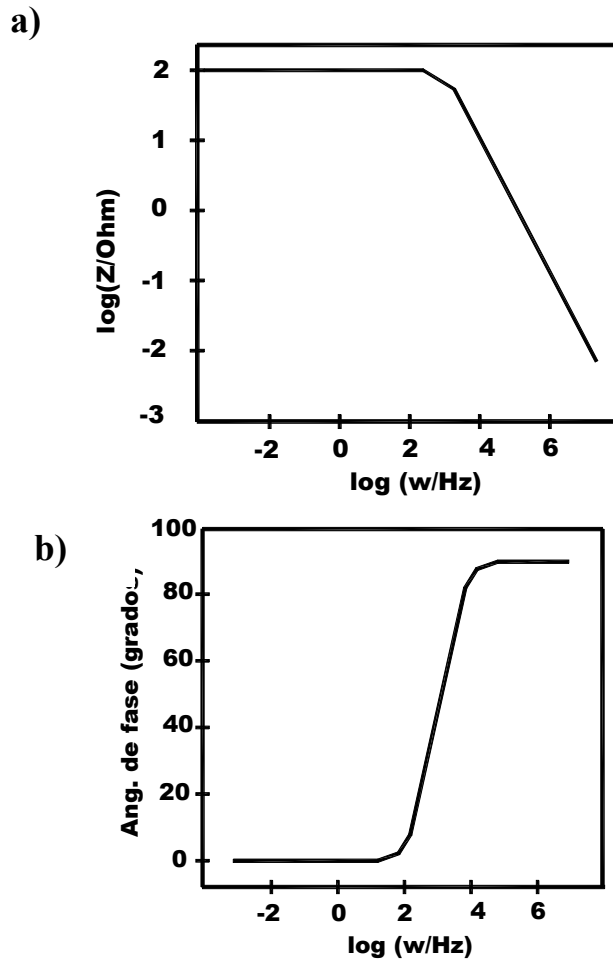


Figura C.6.- Gráficos de Bode: a) logaritmo de $|Z|$ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase vs. logaritmo de la frecuencia.

Circuito en serie: R_s + Circuito R-C en paralelo

Finalmente, la impedancia del circuito mostrado en la figura C.7 consiste de una conexión en serie de la resistencia R_s con la conexión en paralelo de R_{ct} - C_{dl} , y está dada por.

$$Z(j\omega) = R_s + 1 / (1/R_{ct} + j\omega C_{dl}) \quad (C.8)$$

El gráfico de Nyquist y de Bode correspondientes se muestran en las figuras C.8 y C.9, respectivamente, para $R_{ct} = 100 \Omega$, $R_s = 10 \Omega$ y $C_{dl} = 20 \mu F$. La diferencia principal entre este circuito y los anteriores, reside en el hecho de que cuando $\omega \rightarrow \infty$, $Z \rightarrow R_s$ y $\varphi = 0$, debido a la presencia de R_s , y para $\omega \rightarrow 0$, $Z \rightarrow R_s + R_{ct}$. La frecuencia correspondiente al máximo de Z'' está aún igual a $\omega = 1/R_{ct}C_{dl} = 500 \text{ s}^{-1}$. Además los gráficos de Bode de $\log Z$ muestran que hay dos puntos de quiebra (doblamientos).

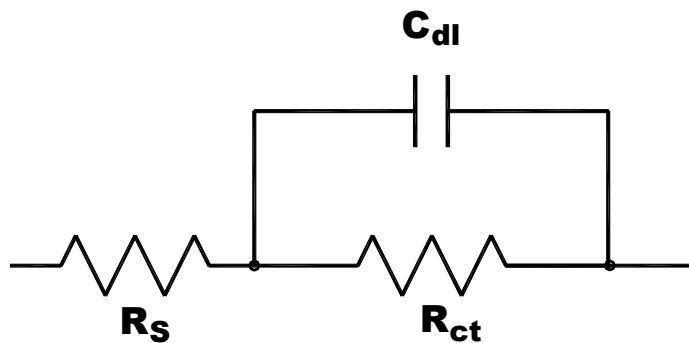


Figura C.7.- Circuito serie-paralelo con: $R_s = 10 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$, y $C_{dl} = 20 \mu F$.

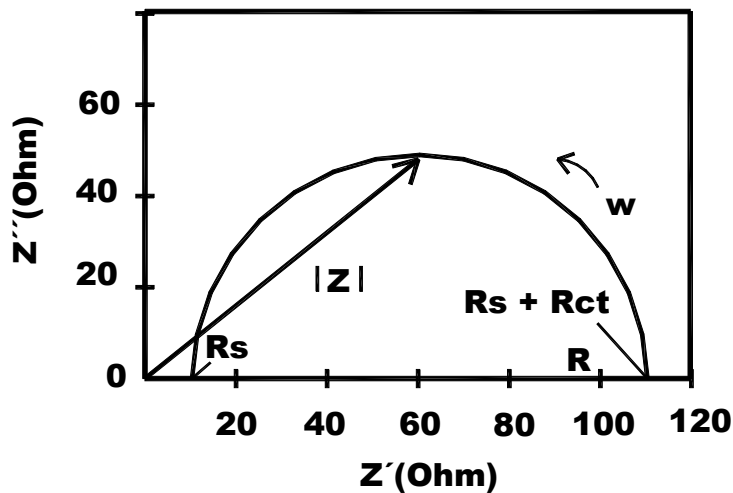


Figura C.8.- Gráfico de Nyquist para el circuito serie paralelo de la figura C.7.

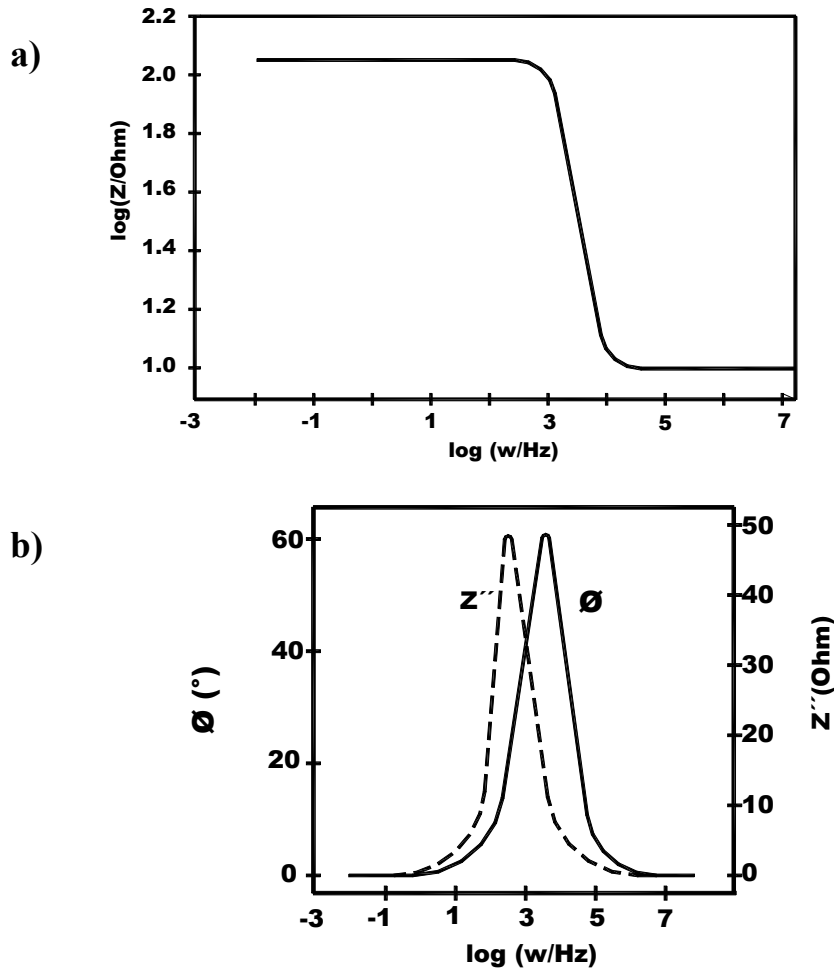


Figura C.9.- Gráficos de Bode para el circuito de la figura C.7 a) logaritmo de $|Z|$ (magnitud) vs. logaritmo de la frecuencia. b) ángulo de fase e impedancia compleja vs. logaritmo de la frecuencia.

Interpretación de los gráficos del plano complejo y de Bode.

Los gráficos de Nyquist son los más frecuentemente usados en la literatura debido a que permiten una fácil predicción de los elementos del circuito, sin embargo estos no muestran todos los detalles; por ejemplo, los mismos gráficos mostrados en las figuras C.5 hasta C.8 pueden obtenerse para diferentes valores de la capacitancia (C), la única diferencia entre ellos está en el hecho de que los puntos del semicírculo corresponderían a diferentes frecuencias. No obstante, los modelos de Nyquist permiten una fácil relación a un modelo eléctrico. Por otro lado los diagramas de Bode contienen toda la información en tiempo que es necesaria para conocer los tiempos de relajación de los diferentes procesos [78, 79]. Esto hace que los diagramas de Bode sean los más usados en el análisis de los circuitos.

Anexo D

CALCULO DE LA EFICIENCIA EN VOLTAJE Y DE LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA DEL SISTEMA ELECTROLIZADOR

D.1.- Cálculo de la eficiencia en voltaje

La eficiencia está dada por:

$$\text{Eficiencia de voltaje \%} = \frac{E_{\text{teórico}}}{E_{\text{onset}}} \% \quad (\text{D.1})$$

Donde $E_{\text{teórico}} = 1.23 \text{ V}$ bajo condiciones estándar (a una atmósfera de presión, y a temperatura ambiente).

E_{onset} = es el potencial de celda al cual inicia la evolución de hidrógeno, y cuyos valores para este caso son los estimados y dados en la tabla 5.1 del capítulo 5.

Para el electrodo de níquel:

$$\text{Eficiencia de voltaje} = \frac{1.23\text{V}}{1.612\text{V}} \times 100\% = 76.3\%$$

Para el electrodo con tratamiento térmico a 250°C:

$$\text{Eficiencia de voltaje} = \frac{1.23\text{V}}{1.774\text{V}} \times 100\% = 69.3\%$$

Para el electrodo con tratamiento térmico 300°C:

$$\text{Eficiencia de voltaje} = \frac{1.23\text{V}}{1.795\text{V}} \times 100\% = 68.5\%$$

De los resultados es evidente que la eficiencia en voltaje es mejor para el electrodo de níquel, particularmente por que es el electrodo de níquel es el que inicia antes (i.e. a un voltaje de celda menor) a generar hidrógeno.

D.2.- Cálculo de la eficiencia de conversión energética del sistema electrolizador

A continuación se presenta el cálculo de la eficiencia energética del electrolizador prototipo. Sabemos que la eficiencia se da por la siguiente ecuación [82]:

$$\text{Eficiencia de conversión del electrolizador} = \frac{\text{Hidrógeno producido en Watts}}{\text{Potencia DC suministrada al electrolizador}} \% \quad (\text{D.2})$$

Donde:

$$\text{Potencia DC suministrada al electrolizador (Watts)} = V \times I \quad (\text{D.3})$$

y el hidrógeno producido en watts, es el hidrógeno gas que está produciendo el electrolizador prototipo. Por las limitaciones técnicas no se pudo registrar el volumen de hidrógeno producido, por lo que se asume que la corriente drenada al aplicar diversos potenciales de celda, según el electrodo, corresponde con la corriente asociada exclusivamente para producir hidrógeno, Esta suposición ignora pérdidas eléctricas en el electrolizador y para propósitos de comparación puede ser válida.

Para el cálculo de eficiencia se tomó un valor de corriente igual para los tres electrodos, a manera de comparar eficiencias energéticas a un mismo valor de producción de hidrógeno. En este caso se tomó un valor de 0.04859 Amperes de corriente (valor absoluto) y para cada electrodo se tomó el voltaje correspondiente a esa producción. Así, dichos valores se obtuvieron de las curvas mostradas en la figura 5.13 del capítulo 5.

a) Cálculos de la eficiencia del electrolizador cuando se utiliza como cátodo al níquel

La corriente en el electrolizador es de $i = 0.04859$ Amperes a un potencial de celda de 2 Volts. Entonces la potencia de entrada del electrolizador usando la ecuación 5.1 es:

$$\text{Potencia DC suministrada para el electrolizador} = 2 \text{ V} \times 0.04859 \text{ A} = 0.09718 \text{ W}$$

El siguiente paso es calcular el volumen de hidrógeno teórico producido en una hora de electrólisis en el cátodo a ese valor de producción (i.e. corriente), considerando que no hay pérdidas en el electrolizador. Para hacer lo anterior, debemos calcular primero el número de equivalentes durante la operación del electrolizador, (es decir la cantidad de carga equivalente por mol de electrones [83]).

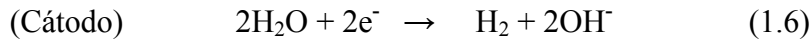
Sabemos que:

$$1 \text{ F} = 96500 \text{ C}; \text{ y que } 1 \text{ Ampere} = 1 \text{ Coulomb/s}$$

Para el caso del electrodo de níquel:

$$?F = 1\text{hr} \left(\frac{60\text{s}}{1\text{min}} \right) \left(\frac{1\text{F}}{96500\text{C}} \right) \left(\frac{0.04859\text{C}}{1\text{s}} \right) \left(\frac{60\text{min}}{1\text{hr}} \right) = 1.813 \times 10^{-3} \text{ F}$$

En el cátodo ocurre la siguiente reacción (ver sección 1.32 del capítulo 1):



Vemos en la ecuación que: 2 Faradays producen 22.4 litros de H₂ a temperatura y presión estándar y que:

$$1 \text{ mol de H}_2 = 22.4 \text{ litros de H}_2$$

$$\zeta \text{ litros de H}_2 \text{ (gas)} = 1.813 \times 10^{-3} \text{ F} \left(\frac{22.4 \text{ litros de H}_2}{2\text{F}} \right) = 0.02030 \text{ litros de H}_2 \text{ (gas)}$$

Sabemos además de que un mol de hidrógeno contiene la siguiente energía:

$$\text{Hidrógeno HHV (alto valor calórico)} (\Delta H) = -286 \text{ kJ/mol (1 mol de H}_2 = 2\text{g)}$$

Es decir de que 1 mol de H₂ contiene -286 kJ,

$$\text{o bien } 22.4 \text{ litros de H}_2 \text{ (1 mol)} = -286 \text{ kJ}$$

Entonces calculamos la energía contenida en 0.0203 litros de H₂ producida por el electrolizador, asumiendo condiciones estándares:

$$? \text{ energía de H}_2 \text{ en Joules} = 0.0203 \text{ litros de H}_2 \left(\frac{-286 \text{ kJ}}{22.4 \text{ litros de H}_2} \right) = -0.259 \text{ kJ} = -259 \text{ J}$$

$$\text{Ahora bien } 1 \text{ kWh} = 3.60 \times 10^6 \text{ J}$$

$$? \text{ kWh de H}_2 \text{ evolucionado} = (-259 \text{ J}) \left(\frac{1 \text{ kWh}}{3.60 \times 10^6 \text{ J}} \right) = -7.194 \times 10^{-5} \text{ kWh} = -0.07194 \text{ Wh}$$

Y la potencia de entrada en kWh es:

$$\text{Para el caso del electrodo de níquel:} = 0.09718 \text{ W} \times 1 \text{ hora} = 0.09718 \text{ Wh}$$

Entonces ahora podemos calcular la eficiencia energética del electrolizador prototipo utilizando como cátodo el electrodo de níquel:

$$\text{Electrolizador} = \frac{\text{Hidrógeno producido en Watts}}{\text{Potencia DC suministrada al electrolizador}} \times 100\% = \frac{0.07194 \text{ Wh}}{0.09718 \text{ Wh}} \times 100\% = 74\%$$

Siguiendo la misma metodología se procedió a calcular las eficiencias del electrolizador cuando se utilizaron a los electrodos con tratamiento térmico a 250 y 300°C como cátodos:

Para el electrodo tratado térmicamente a 250°C

A una corriente de $i = 0.04859$ Amperes a un potencial de celda de 1.87 Volts, se produce en tales condiciones: 0.0203 litros de H_2 (gas) en 1 hora de electrólisis, misma que contiene una energía de 0.07194 Wh.

La potencia suministrada es de $= 0.09086 \text{ W} \times 1 \text{ hora} = 0.09086 \text{ Wh}$

Por lo que la eficiencia del electrolizador es:

$$\text{Electrolizador} = \frac{\text{Hidrógeno producido en Watts}}{\text{Potencia DC suministrada al electrolizador}} \times 100\% = \frac{0.07194 \text{ Wh}}{0.09086 \text{ Wh}} \times 100\% = 79.2\%$$

Para el electrodo tratado térmicamente a 300°C

A una corriente de $i = 0.04859$ Amperes a un potencial de celda de 1.919Volts, se produce en tales condiciones: 0.0203 litros de H_2 (gas) en 1 hora de electrólisis, misma que contiene una energía de 0.071994 Wh

La potencia suministrada es de $= 0.0932 \text{ W} \times 1 \text{ h} = 0.0932 \text{ Wh}$

Por lo que la eficiencia del electrolizador es:

$$\text{Electrolizador} = \frac{\text{Hidrógeno producido en Watts}}{\text{Potencia DC suministrada al electrolizador}} \times 100\% = \frac{0.07199 \text{ Wh}}{0.0932 \text{ Wh}} \times 100\% = 77.2\%$$

Referencias

- [1].- A. Contreras, J. Carpio, M. Molero, T.N. Veziroglu, *Internacional Journal of hydrogen energy*, vol 24, pp.: 1041-1052, 1999.
- [2].- <http://www.ecoterra.org>. Varios Autores. “Perspectiva Ambiental 27, Hidrógeno Solar”, pp.:2 – 3, Abril del 2003.
- [3].- Rifkin Jeremy. “La economía del hidrógeno”. Capítulos 8 y 9. Editorial Paidos, Barcelona (2002).
- [4].- <http://www.ecoterra.org>. Carlos Marschoff. “Energía y medio ambiente: una visión prospectiva (primera parte)”, diciembre del 2004.
- [5].- Varios Autores. “Technology Brief: Analysis of Current-Day Commercial Electrolyzers. Informe mensual de NREL, National Renewable Energy Laboratory. Septiembre 2004.
- [6].- Dragica Lj. Stojic, Milica P. Marceta, Sofija P. Sovilij, Scepan S. Milijanic. “Hydrogen generation from water electrolysis – possibilities of energy saving”. *Journal of Power Sources*. 118, pp.: 315-319, 2003.
- [7].- Bockris J.O'M. and Reddy K.N. Amulya. "Modern Electrochemistry. An Introduction to an Interdisciplinary Area". A plenum /Rosetta Edition. Volume 2, chapter 8, pag 318-320, 1973.
- [8].- Rieger H. Philip, "Electrochemistry", Second edition, edit. Chaman & Hall, pag 325-326. 1994.
- [9].- Varios autores. “Electrochemical Hydrogen Technologies, Electrochemical Production and Combustión of Hydrogen”, edited by Hartmut Wendt. Printed in the Netherlands by Elsevier, chapter 2, pp. 194-199, 1990.
- [10].- Kreuter W. and Hofmann H. "Electrolysis: The important Energy Transformer in a World of sustainable energy". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 23, No. 8, pp 661-666, 1998.
- [11].- G. Schiller, R. Henne, P. Mohr and V. Peinecke. “High performance electrodes for and advanced Intermittently operated 10 kW alkaline water electrolyzer”. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 23, No. 9, pp 761-765, 1998.
- [12].- Pandey R.K, Sahu S.N., Chandra. S. *Handbook of Semiconductors*, Chapter 1, Marcel Dekker Editorial.
- [13].- Lowenheim, Frederich A. *Modern Electroplating*, Third edition. A Wiley-Interscience publication, Planfield N.J. pp 287-323. (1980).

Referencias

- [14].- Arenas O. L. "Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnS-CuS." Tesis de Maestría. UAEM, (1999).
- [15].- Nuñez Rodríguez Airl. "Estudio de Factibilidad del uso de nuevos Materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico." Tesis de Maestría. UNAM, (1998).
- [16].- P.K.Nair and M.T.S. Fair. *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 7 pp.: 239, 1992.
- [17].- M. E. Rincón, M. W. Martínez, M. Miranda Hernández "Structural, Optical and Photoelectrochemical Properties of Screen-Printed and Sintered (CdS)_x(ZnS)_{1-x} (0<x<1) films". *Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 77. pp 25-40, (2003).
- [18].- Sempere Alemani Francisco Javier. "Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: Métodos cinéticos". Tesis de doctorado. Universidad de Alicante, 2002.
- [19].- Mckelvey J. P. "Física del Estado Sólido y de semiconductores". Limusa Noriega Editores Novena reimpresión, capítulo 2, pp.: 31-35, 1999.
- [20].- Goldstein Joseph I., Newbury Dale E. "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis". Chapter 2, pp. 21-30. Second edition. Plenum Presss, January 1994.
- [21].- Goldstein Joseph I., Newbury Dale E. "Scanning Electron Microscopy and Xray Microanalysis". Chapter 5, pp. 273-300. Second edition. Plenum Presss, January 1994.
- [22].- Varios autores, "CorrWare for Windows, Electrochemistry/Corrosion Software", operating manual, Scriber Associates Editorial.
- [23].- Solorza Feria Omar. "La voltametría cíclica como una técnica electroquímica de análisis. Informe Técnico, Centro de Investigación y de estudios avanzados del IPN.
- [24].- Gonzalez Cruz Ricardo. "Reducción de Oxígeno con compuestos base Ru-Fe-Se y Fe-N-Se-C y su aplicación en celdas de combustible. Tesis de Doctorado. Departamento de Química, CINVESTAV. Noviembre del 2004.
- [25].- Lasia Andrzej, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*", Department de Chimie, University de Sherbrooke, Sherbrooke Quebec, Sherbrooke publications 1995.
- [26].- Varios autores, "CorrWare for Windows, Electrochemistry/Corrosion Software, operating manual", Scriber Associates Editorial, 2002.

Referencias

- [27].- Giz M.J., Bento S.C., González E.R. "NiFeZn Codeposit as a Cathode Material for the Production of Hydrogen by Water Electrolysis". International Journal of Hydrogen Energy, Vol 25, pp 621-626, (2000).
- [28].- Qing Han, Kuiren Liu, Jianshe Chen, Xujun Wei. "A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes." International Journal of Hydrogen Energy, Vol 28, 1207-1212, (2003).
- [29].- Lasia Andrzej. "Hydrogen Evolution Reactions on Porous electrodes." Journal of Electroanalytical chemistry. 454, 115-121, (1998).
- [30].- Qing Han, Jianshe Chen, Kuiren Liu, Xin Li, Xujun Wei. "The heat treatment of amorphous Ni-S(La) electrode on the hydrogen evolution in an alkaline media" International Journal of Hydrogen Energy, Vol 29, 597-603, (2004).
- [31].- Valand T., Burchardt T., Grontoft T. "Structure and Catalytic Behaviour of NiS_x Films with Respect to the Hydrogen Evolution". International Journal of Hydrogen Energy, Vol 27, 39-44, (2002)
- [32].- Sheela G. Pushpavanam Malathy, Pushpavanam S. "Zinc - Nickel alloys electrodeposits for water electrolysis." International Journal of Hydrogen Energy, Vol 27, 627-633, (2002).
- [33].- Burchardt Tr. "Hydrogen Evolution on NiP_x Alloys: The Influence of Sorbed Hydrogen". International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, 1193-1198, (2001).
- [34].- Kleinke M.U., Knobel, M., Bonugli L.O., and Teschke O. "Amorphous Alloys as Anodic and Cathodic Materials for Alkaline Water Electrolysis". International Journal of Hydrogen Energy, Vol 22, No. 8, pp 759-762, (1997).
- [35].- De Giz M.J., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez E.R., Srinivasan S., and Appleby A.J. "The hydrogen evolution reaction on amorphous nickel and cobalt alloys. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 20, No. 6, pp 423-427, 1995.
- [36].- Wu Ping, Kershaw Robert, Dwight Kirby, Wold Aaron. "Growth and Characterization of Nickel-doped ZnS single crystals", Materials Research Bull, vol 4, pp. 49-53, (1989),
- [37].- M. F. Singleton, J.L. Murray, and P. Nash. "Binary Alloy Phase Diagrams". Editorial Plenum Press, edición 5o, pp. 142, (1990).
- [38].- Wei-Xiang Chen. "Kinetics of hydrogen evolution reaction on hydrogen storage alloy electrode in alkaline solution and effects of surface modification on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction". International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 6, pp 603-608, 2001.

Referencias

- [39].- Shin Chi Tanaka, Norimitsu Hirose, Toshiyuki Tanaki, Yukio H. Ogata. “The effect of tin ingredients on electrocatalytic activity of Raney-Ni prepared by mechanical alloying”. International Journal of hydrogen energy. 26, pp.: 47-53, 2001.
- [40].- R. Bocutti, M.J. Saeki, A.O. Florentino, C.L.F. Oliveira, A.C.D. Angelo. “The Hydrogen Evolution Reaction on Codeposited Ni- Hydrogen Storage Intermetallic Particles in Alkaline Medium”. International Journal of Hydrogen Energy Vol. 25, pp.1051-1058, 2000.
- [41].- J. F. Suyver, A. Meijerink and J. J. Kelly. “Applications of ZnS:Mn²⁺ nanocrystals.” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 676, Mat. Res. Soc., 2001.
- [42].- Marcel Pourbaix. “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions”. Printed in then USA by National Asociation of Corrosion Engineers. 2a. edit. in English. 1974.
- [43].- S. Pilyte, G. Valiuliene, A. Ziemele, and J. Vinkevicius., J. Electroanal. Chem., 436, 1997, p. 127-132.
- [44].- Sunil P. Bawane, Sudhirprakash B. Sawant. “Reaction kinetics of the liquid-phase hydrogenation of benzonitrile to benzylamine using Raney nickel catalyst”. Chemical engineering Journal 103 pp.:13-19, 2004.
- [45].- Y. Kiros, M. Majari and T. A. Nissinen. “Effect and characterization of dopants to Raney nickel for hydrogen oxidation”. Journal of Alloys and Compounds, Volume 360, Issues 1-2, pp.: 279-285, 6 October 2003.
- [46].- J. Divisek, P. Malinowsky, J. Mergel and H. Schmitz. “Improved components for advanced alkaline water electrolysis”. International Journal of hydrogen energy, Vol. 13, No. 3, pp 141-150, 1988.
- [47].- Ioan Nicolau and Robert B. Anderson. “Hydrogen in a commercial Raney Nickel”. Journal of Catalysis 68, pp.: 339-348, 1981.
- [48].- Raney Nickel Hydrogen Evolution cathode. US Patente No. 4401529.
- [49].- Tanaka Sinchi-ichi, Hirose Norimitsu and Tanaki Toshiyuki. “Evaluation of Raney–nickel cathodes prepared with aluminum powder and tin powder”. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 25, Issue 5, pp.: 481-485, may 2000.
- [50].- E. Endoh, H. Otouma, T. Morimoto and Y. Oda. “New Raney nickel composite-coated electrode for hydrogen evolution”. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 12, Issue 7, pp.: 473-479, 1987.

Referencias

[51].- Okido M., Depo K.J. and Capuano G. A. "The Mechanics of Hydrogen Evolution Reaction on a Modified Raney Nickel Composite – Coated electrode by AC Impedance." J. electrochem. Soc., Vol 140, No. 1, January 1993.

[52].- F. Devre, B.W. Hoffer, W.G. Sloof, P.J. Kooyman, A.D. van Langeven, H. W. Zanbergen. "The genesis of the active phase in Raney type catalysts: the role of leaching parameters" Applied Catalysis A: General 244, pp.: 291-300, 2003.

[53].- Konrad Jobst and Hans Warlimont. "Electrocatalytic Activity of crystalline and Amorphous Nickel Model Alloys". Journal of catalysis 207, pp.: 23-30, 2002.

[54].- K. Schultze and H. Bartelt. "Formation and reduction of nickel (II) hydroxide on Raney-nickel electrodes and its influence on the hydrogen overvoltage". International Journal of Hydrogen Energy, Volume 17, Issue 9, pp.: 711-718, September 1992.

[55].- Birkenstock U, Holm R, Reinfandt B. And Storp S. "Surface Analysis of Raney Catalysts", Journal of Catalysis 93, 55-67 (1985).

[56] J. Divisek, B. Steffen and H. Schmitz "Theoretical analysis and evaluation of the operating data of a bipolar water electrolyser. International Journal of hydrogen energy. Vol. 19, No. 7, pp.: 579-586, 1994.

[57].- A. Rami, A. Lasia. "Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al alloy electrodes". Journal of Applied electrochemistry, vol. 22, 376-382, 1992.

[58].- Kerres J., Eigenberg G., Reichle S., Schramm V., Hetzel K., Schnurberger W., and Seybold I. "Advanced alkaline electrolysis with porous polymeric diaphragms". Desalination 104, pp.: 47-57, 1996.

[59].- V. M. Rosa, M. B. F. Santos and E. P. da Silva "New materials for water electrolysis diaphragms". International Journal of Hydrogen Energy, Volume 20, Issue 9, pp.: 697-70. September 1995.

[60].- Varios autores. "Solar Hydrogen Energy Systems". Edited by Ohta. Yokohama National University. Pergamon Press, pp.: 41-43, 1979.

[61].- Ph. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels and R. Leysen. "Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries". International Journal of Hydrogen Energy, Volume 23, Issue 5, pp.: 321-32, May 1998.

[62].- Teschke O. "Porous PTFE separator for high temperature water electrolyzers". Electrochimica Acta. Vol. No. 3, pp.: 265-267, 1983.

[63].- T. Nenner and A. Fahrasmane. "Diaphragms obtained by radiochemical grafting of PTFE". International Journal of Hydrogen Energy, Volume 9, Issue 4, pp.: 309-31, 1984.

Referencias

[64].- H. Wendt and H. Hofmann. "Cermet diaphragms and integrated electrode-diaphragm units for advanced alkaline water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 10, Issue 6, pp.: 375-38, 1985.

[65].- L. Giuffr , E. Montoneri, G. Modica, Bui Manh Ho and E. Tempesti. "Aromatic polymers for advanced alkaline water electrolysis. Part I: Polyphenylene sulfide and its sulfonated derivatives". *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 9, Issue 3, pp.: 179-182, 1984.

[66].- Kerres J., Eigenberg G., Reichle S., Schramm V., Hetzel K., Schnurberger W., and Seybold I. "Advanced alkaline electrolysis with porous polymeric diaphragms". *Desalination* 104, pp.: 47-57, 1996.

[67].- G. Imarisio. "Progress in water electrolysis at the conclusion of the first hydrogen programme of the European communities". *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 6, Issue 2, pp.: 153-158, 1981.

[68].- J. Divisek, P. Malinowski, J. Mergel and H. Schmitz. "Improved construction of an electrolytic cell for advanced alkaline water electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 10, Issue 6, pp.: 383-38, 1985.

[69].- P. Gallone, L. Giufre and G. Modica. "Developments in separator technology for electrochemical reactors". *Electrochimica Acta*, vol 28, No. 10, 1983.

[70].- J. Divisek and H. Schmitz. "A Bipolar Cell for Advanced Alkaline Water Electrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 7, Issue 9, pp.: 703-711, 1982.

[71].- V. Kienzlen, D. Haaf, and W. Schunerberger. "Location of Hydrogen Gas Evolution on Perforated Plate Electrodes in Zero Gap Cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, vol 19, pp 729-732, 1994.

[72].- Kikuchi Kenji, Hiroko Takeda, Beatrice Rabolt, Takui Okaya, Zempachi Ogumi, Yasugiro Sahira, Hiroyuki Noguhci. "Hydrogen particles and supersaturation in alkaline water from an Alkali-Ion- Water electrolyzer." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 506, 22-27, (2001).

[73].- Jaksic Milan M, Brun Jomar, Johansen Bjorg, and Tunold Redjar. "Some specific potentiodynamic features of nickel electrodes in alkaline aqueous media". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 20, No. 4, pp 265-273, 1995.

[74].- C. Bocca, A. Barbucci and G. Cerisola. "The influence of surface finishing on the electrocatalytic properties of Nickel for oxygen evolution reaction (OER) in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 23, pp.: 247-252, (1998).

[75].- Oystein Ulleberg. "Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach". *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol 28, pp.: 21-33, (2003).

Referencias

- [76].- C.A. Schung "Operational characteristics of high – pressure, high efficiency water hydrogen electrolysis." International Journal of Hydrogen Energy, Vol 23, No. 12, pp.: 21-33, 2003.
- [77].- C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response analysis", Solartron Instrument Group, SOLARTRON SCHLUMBERGER, Solartron Electronic Group, Farnborough, Hants, U.K. (1980).
- [78].- D.D. Macdonald and M.C.H. McKubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science", ASTM Spec. Tech. Publ. STP 727, (1981).
- [79] .- Boukamp, A. Bernard, "Equivalent Circuit", user´s manual, second revised edition (1988).
- [80].- R. Varma, J.R. Selma, "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes", Wiley Interscience Pub., N.Y. (1991).
- [81].- S. Goldman, "Transformation Calculus and Electrical Transients", Vol. 1, Prentice-hall, Englewood Cliffs, N.Y., 1950.
- [82].-Suchan T. "Schatz Solar Hydrogen proyect", Case studies of Integrated Hydrogen Energy Systems. IEA Final Task Report, Chapter 5.pp.:70-72.
- [83].- Charles E. Mortimer. "Química". Grupo editorial Iberoamerica. Capitulo 18., pp.:468-469. 5a. Edición, 1990.