

EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ELECTRÓLISIS DE AGUA

Miguel A. Gutiérrez O.^{1*}, Néstor Y. Rojas², Juan Carlos Moreno¹

1 Universidad de los Andes, Depto. de Ing. Química y Química, Carrera 1 No. 18A-12
Bogotá D.C. (Colombia) C.P. 111711

2 Universidad Nacional, Depto. de Ing. Química. Carrera 30 No. 45-03 Bogotá D.C.
(Colombia) C.P. 111321

*Tel (571)604-9238, Fax (571)428-4113, migutie@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se analizaron tres aleaciones ternarias específicas, electrodepositadas en el cátodo y el ánodo de la electrólisis alcalina del agua, llamadas electrocatalizadores. El análisis se hizo sobre la producción de hidrógeno (ml/min) durante la electrólisis del agua, a diferentes densidades de corriente (mA/cm^2). Fueron analizados tres diferentes electrocatalizadores, dos en el cátodo (Ni, Pt y Mo) y uno en el ánodo (Ni, Co y Cr). La diferencia de los electrocatalizadores del cátodo fue dada por la composición del níquel (54,4% y 74,4%), que representó un cambio en la estructura de las fases superficiales del electrodo. No se encontró una diferencia significativa entre los dos diferentes electrocatalizadores en el cátodo, no obstante el mayor contenido de níquel influyó en una mayor producción de hidrógeno. Se alcanzó un aumento del 30% en la producción de hidrógeno, a partir de una referencia, con la presencia del electrocatalizador en el ánodo y mayor presencia de níquel en el electrocatalizador del cátodo.

1. Introducción

Cerca de las dos terceras partes de la energía que se usa actualmente es proveniente de los combustibles fósiles. Estos combustibles tienen el problema de la polución del aire y el cambio climático global, por esto se han propuesto soluciones por medio de combustibles alternativos. El hidrógeno ofrece el mayor beneficio en términos de la reducción de emisiones y la alta eficiencia. El hidrógeno puede ser producido de diversas maneras, por medio del gas natural, carbón, electrólisis del agua, biomasa, energía solar, eólica o nuclear [1]. De los diferentes métodos de producción, la electrólisis del agua es la única tecnología industrial que produce hidrógeno con cero emisiones y disponible en el momento [2]. La electrólisis del agua se convertirá en el futuro en la única fuente que produzca la suficiente cantidad de hidrógeno, para abastecer a los vehículos de los Estados Unidos, que se espera que sean cerca de 250 millones en el 2010 [3]. Para que la electrólisis del agua sea un proceso económico y eficiente, la reducción del potencial de la celda electrolítica es vital [4]. El voltaje requerido en la celda depende principalmente del sobrevoltaje del hidrógeno y oxígeno, y de la resistencia electrolítica del electrolito usado. El sobrevoltaje puede ser reducido con el uso de un apropiado electrocatalizador, mientras que la resistencia del electrolito puede ser reducida por el uso de sustancias mas conductoras (p. ej. PEM's) o aumentando la temperatura de la solución [5].

Muchas aleaciones de metales de transición con composiciones binarias o ternarias han sido estudiadas como electrodos en la electrólisis del agua. La actividad electrocatalítica de las aleaciones depende principalmente del área superficial [6]. Una cuidadosa revisión de la literatura muestra que las innovaciones se han restringido a un pequeño número de sistemas. Entre ellos, las aleaciones de níquel ya sean en forma cristalina o amorfa, han mostrado una exitosa eficiencia como materiales catódicos, mientras que las aleaciones de Ni-Co muestran una muy buena actividad electrocatalítica como catalizadores anódicos [7,8]. Por otro lado, la deposición a alta densidad de corriente es usada con el fin de obtener alta área superficial. [9].

El presente trabajo pretende analizar tres electrocatalizadores, dos para el cátodo y uno para el ánodo, en la electrólisis alcalina del agua. El parámetro de medición es la diferencia de cantidad de hidrógeno producido en ml/min. Los metales que servirán como electrocatalizadores fueron seleccionados por su disponibilidad, su facilidad para ser electrodepositados en los electrodos y sus altas actividades electrocatalíticas referenciadas en la literatura. El aporte del presente trabajo es el uso de aleaciones ternarias, es decir de tres componentes, como electrocatalizadores.

2. Procedimiento experimental

2.1. Caracterización y preparación de los electrodos

Para la electrólisis del agua se usaron electrodos de acero inoxidable 304, con un espesor de 1,2 mm (calibre 18), con unas dimensiones de 2,5cm x 1,0cm x 0,12cm, donde el área promedio fue de $5,9 \pm 0,1 \text{ cm}^2$ y el peso promedio fue de $2,2 \pm 0,1 \text{ gr}$. Estos electrodos sirvieron de soporte de los electrocatalizadores en la reacción de electrólisis del agua.

Los electrodos de acero inoxidable se sometieron a una limpieza previa con el fin de asegurar una buena adherencia de los electrocatalizadores. Esta limpieza consta de cuatro pasos: (i) pulido: los electrodos se pulieron con una lija muy fina, esto quitó las impurezas en el metal y mejoró la adherencia de los electrocatalizadores; (ii) limpieza electrolítica: se realizó una electrólisis con los electrodos de acero inoxidable como cátodos. Se usó una solución de jabón común e hidróxido de potasio (KOH), a una densidad de corriente de 50 miliamperios por centímetro cuadrado (mA/cm^2), durante 3 minutos. Esto limpió al electrodo de cualquier residuo de grasa que pudiera impedir la electrodeposición; (iii) neutralización / activación: se colocaron los electrodos en una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 30% en volumen, durante 1 minuto. Esto neutralizó la solución que quedó por el procedimiento anterior, además activó la superficie del electrodo mejorando la adherencia en el siguiente paso; (iv) activación con níquel (Ni): se electrodepositó una delgada capa de Ni en los electrodos. Se colocó el electrodo de acero inoxidable como cátodo y una placa de Ni metálico como ánodo, esto en una solución de cloruro de níquel hexahidrato ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), durante 2 minutos a 50 mA/cm^2 . El último paso permitió mejorar la adherencia de los electrocatalizadores en la capa de Ni, porque esta es superior a la del acero inoxidable.

2.2. Electrodeposición

Se aplica potencial eléctrico a los electrodos de acero inoxidable cuando estos se encontraban sumergidos en soluciones de sales de los metales a electrodepositar. Esto permitió electrodepositar una delgada capa de los electrocatalizadores en los electrodos. La concentración de las sales de los metales en las soluciones, están directamente relacionadas con la composición de los metales electrodepositados. Estos metales actuaron como electrocatalizadores en la electrólisis del agua. Se utilizó el grafito como ánodo por ser un material inerte y los electrodos de acero inoxidable se utilizaron como cátodo porque allí se depositaron los metales de las sales. La solución de las sales de los metales se acidificó con H_2SO_4 , porque la producción de iones hidróxido facilita la precipitación de los iones de los metales. Las soluciones de las sales de los metales a electrodepositar contienen sulfato de

hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) al 0.1 molar (M), que es un fuerte agente reductor, es decir, dona fácilmente electrones y facilita la electrodeposición [10].

Las electrodeposiciones se realizaron bajos ciertos parámetros de densidad de corriente aplicada, temperatura, agitación en la solución y tiempo de la electrodeposición, etc. Estos parámetros se determinaron en relación a la mayor área superficial y adherencia al electrodo. Dichas propiedades se midieron por observación y tacto físico de la electrodeposición en los electrodos de acero inoxidable, además se probó su adherencia por medio de una electrólisis de prueba, en una solución de KOH (30%, en peso). Las condiciones óptimas de electrodeposición variaron según la solución usada y se determinaron por ensayo y error. Finalmente, con una agitación continua de la solución de las sales de los metales, durante la electrodeposición, se incrementó el peso de los electrocatalizadores depositados en los electrodos de acero inoxidable.

2.3. Composición de los electrocatalizadores

Para el cátodo de la electrólisis del agua se usaron dos electrocatalizadores (Tipo A y Tipo B) que tienen los mismos metales, platino (Pt), níquel (Ni) y molibdeno (Mo). Pero, los electrocatalizadores A y B, fueron diferentes por la composición de Ni y Mo, según se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Sales de los metales usados en las soluciones para los electrocatalizadores catódicos, su concentración y la concentración de los metales.

Tipo	Sales de Metales Electrodepositados	Concentración en la solución [M]	Concentración del Metal [% peso]
A	PtCl_4	0.0005	1.2%
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	74.4%
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02	24.3%
B	PtCl_4	0.0005	1.2%
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1	54.4%
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	44.5%

Se usaron dos composiciones diferentes para los electrocatalizadores en el cátodo, porque se quiere determinar la influencia que tiene un mayor contenido de Ni en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*Hydrogen Evolution Reaction HER*, por sus siglas en inglés). De otro lado, el Mo tiene que ser electrodepositado simultáneamente con un metal del grupo del hierro (Fe), sino se pierde adherencia en la deposición. Además, su contenido en el electrocatalizador no puede superar el 45% en peso, porque se obtienen bajas eficiencias en el cátodo y afecta la HER en la electrólisis del agua [11].

En el ánodo de la electrólisis del agua se usó un solo electrocatalizador, compuesto de níquel (Ni), cobalto (Co) y cromo (Cr), según se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Sales de los metales usados en las soluciones para el electrocatalizador anódico, su concentración y la concentración de los metales.

Sales de Metales Electrodepositados	Concentración en la solución [M]	Concentración del Metal [% peso]
NiCl ₂ •6H ₂ O	0.1	34.6%
CoCl ₂ •6H ₂ O	0.1	34.7%
CrCl ₃ •6H ₂ O	0.1	30.7%

A diferencia de los electrocatalizadores catódicos, el Co, Cr y Ni, poseen buen comportamiento en la cinética de la reacción de desprendimiento de oxígeno (*Oxygen Evolution Reaction OER*, por sus siglas en inglés).

2.4. Producción de hidrógeno

El resultado del presente trabajo se evaluó por la producción de hidrógeno (H₂) medida en mililitros por minuto (ml/min), obtenido de la electrólisis alcalina del agua (solución de KOH al 30%, en peso) en una celda electrolítica de diseño propio. La celda electrolítica permitió el fácil intercambio de los diferentes electrodos para la experimentación y tiene una bureta (resolución de 0.1 ml) para medir el hidrógeno producido en el cátodo durante la electrólisis. Posee una membrana porosa que permite la libre circulación de la solución electrolítica y separa los dos electrodos, cátodo y ánodo. En la Figura 1 se muestra una fotografía y el esquema explicativo de la celda electrolítica.

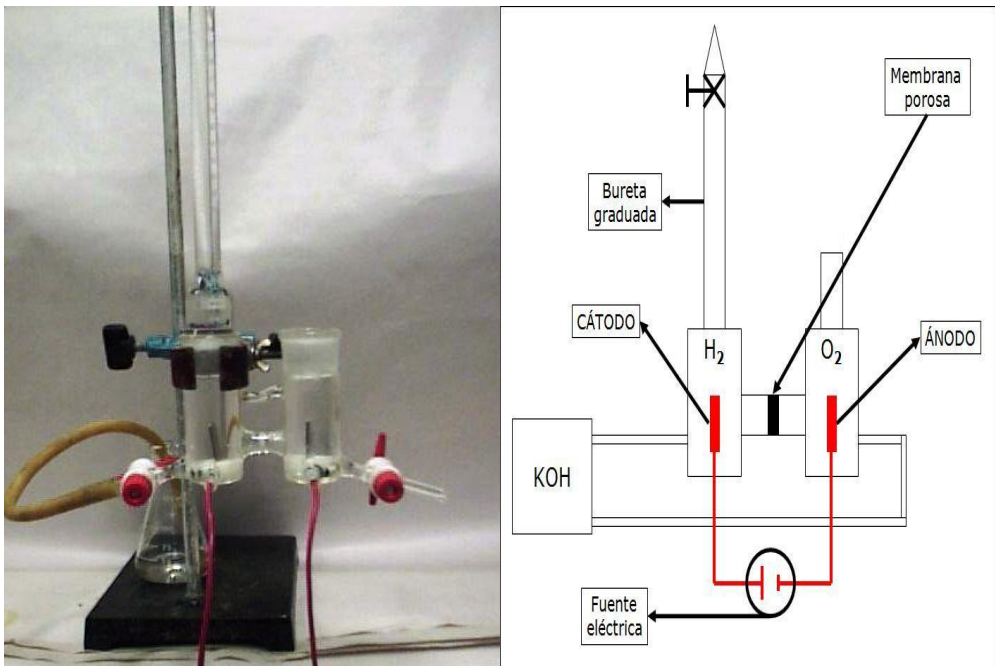


Figura 1. Fotografía y esquema explicativo de la celda electrolítica.

En la Tabla 3 se presenta el esquema experimental donde se midió la producción de hidrógeno, utilizando los electrodos de acero inoxidable con los electrocatalizadores, tipo A y B en el cátodo, con la presencia o no del electrocatalizador en el ánodo y uno de referencia sin ningún electrocatalizador. Cada uno de estos experimentos se hizo con dos densidades de corriente diferentes, 160 y 200 mA/cm².

Tabla 3. Esquema experimental para la determinación de la producción de hidrógeno usando diferentes electrocatalizadores en los electrodos.

Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Tipo de Catalizador Catódico	Presencia del Catalizador Anódico
160	Ninguno	Ninguno
200	Ninguno	Ninguno
160	A	No
200	A	No
160	B	No
200	B	No
160	A	Si
200	A	Si
160	B	Si
200	B	Si

Se realizaron cuatro réplicas de cada uno de estos experimentos y se tomó el promedio para hacer la comparación grafica de los resultados. En total fueron 40 experimentos.

3. Resultados y discusión

3.1. Condiciones de la electrodeposición y peso de los electrocatalizadores

En la Tabla 4 se muestran las condiciones óptimas, halladas por ensayo y error, de la electrodeposición de los metales en los electrodos de acero inoxidable, según el electrocatalizador depositado.

Tabla 4. Condiciones óptimas de electrodeposición, según el electrocatalizador.

Tipo de Electrocatalizador	Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Temperatura [°C]	Tiempo [horas]
Tipo A catódico	200	60°C	1 hora
Tipo B catódico	100	20°C	1 hora
Electrocatalizador Anódico	250	60°C	2 horas

La cantidad de electrocatalizador depositado varió según los metales usados. En la Tabla 5 se presenta la cantidad de electrocatalizador depositado, determinado por la diferencia del peso del electrodo antes y después de la electrodeposición.

Tabla 5. Cantidad de electrocatalizador depositado.

Tipo de Electrocatalizador	Cantidad de Electrocatalizador
----------------------------	--------------------------------

	depositado [gr.]
Tipo A catódico	0.04 ± 0.030 gr.
Tipo B catódico	0.05 ± 0.010 gr.
Electrocatalizador Anódico	0.03 ± 0.001 gr.

3.2. Resultados de los electrocatalizadores en la producción de hidrógeno

Usando electrodos de acero inoxidable, con el tratamiento previo, pero sin electrocatalizadores se obtuvo una producción de hidrógeno de 8,725 ± 0,0025 ml/min a 160 mA/cm² y con una densidad de 200 mA/cm², la producción de hidrógeno fue de 10,800 ± 0,0000 ml/min. Estos dos datos se establecieron como el punto de referencia de los experimentos realizados con lo electrodos con los electrocatalizadores.

A continuación se muestran los resultados en la producción de hidrógeno y la diferencia porcentual con respecto a los datos de referencia, cuando se usaron los electrocatalizadores tipo A y B en el cátodo y la presencia o no del electrocatalizador en el ánodo. Dichos resultados se obtuvieron con dos densidades de corriente diferentes, 160 y 200 mA/cm². Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 6.

Tabla 6. Esquema experimental para la determinación de la producción de hidrógeno usando diferentes electrocatalizadores en los electrodos.

Densidad Corriente [mA/cm ²]	Tipo de Catalizador Catódico	Presencia del Catalizador Anódico	Producción de Hidrógeno [ml/min]	Diferencia Porcentual con la Referencia [%]
160	Ninguno	Ninguno	8,725 ± 0,0025	0,0%
200	Ninguno	Ninguno	10,800 ± 0,0000	0,0%
160	A	No	10,875 ± 0,0025	24,6%
200	A	No	13,825 ± 0,0025	28,0%
160	B	No	10,625 ± 0,0025	21,8%
200	B	No	13,500 ± 0,0000	25,0%
160	A	Si	11,225 ± 0,0025	28,7%
200	A	Si	14,050 ± 0,0033	30,1%
160	B	Si	10,900 ± 0,0000	24,9%
200	B	Si	13,95 ± 0,0033	29,2%

De estos resultados se destacan varias cosas: (i) Cuando las densidades de corriente son mayores, mayor es la diferencia en la producción de hidrógeno usando electrocatalizadores. Se obtuvo un 3,1%, en promedio, más hidrógeno a 200 mA/cm² que a 160 mA/cm²; (ii) el electrocatalizador en el ánodo tiene definitivamente una influencia en la reacción de electrólisis del agua. Se obtuvo 3,4%, en promedio, más hidrógeno usando el electrocatalizador anódico que no usándolo; (iii) de la misma forma, el electrocatalizador tipo A del cátodo es más efectivo que el del tipo B, en la producción de hidrógeno, sin embargo la diferencia no es significativa. Es así que, se obtuvo 2,6%, en promedio, más

hidrógeno usando el electrocatalizador catódico tipo A que el del tipo B; (iv) se destaca como muy importante que cuando se usó el electrocatalizador catódico tipo A (mayor contenido de Ni), el electrocatalizador anódico y 200 mA/cm², la producción de hidrógeno fue 30% mayor con relación a la referencia. Esta es la condición óptima de producción de hidrógeno hallada en el presente trabajo. En la Figura 2, se presentan los resultados del presente trabajo de manera gráfica.

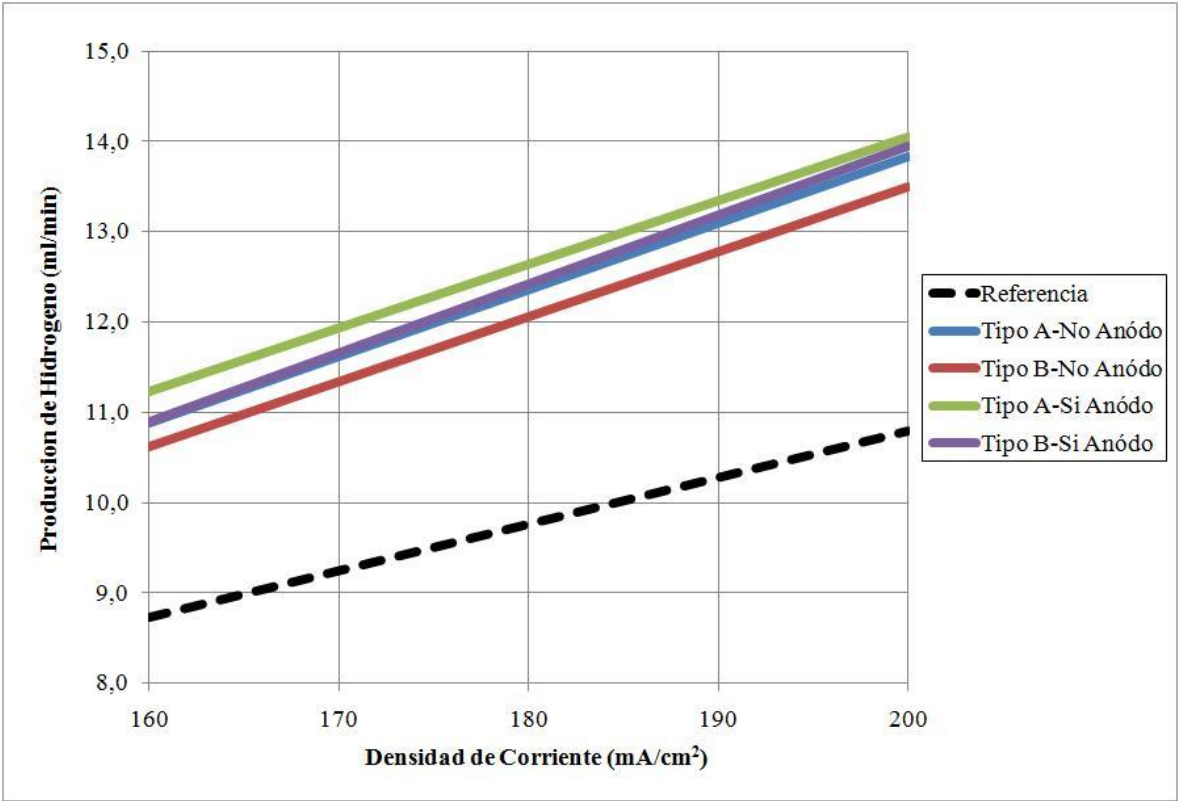


Figura 2. Fotografía y esquema explicativo de la celda electrolítica.

Observando gráficamente los resultados obtenidos en el presente trabajo, se determinaron otros resultados: (i) A una mayor densidad de corriente, mayor es la diferencia entre la producción de hidrógeno de referencia con aquella que tiene electrocatalizadores en los electrodos; (ii) la producción de hidrógeno con el electrocatalizador tipo A en el cátodo y con el electrocatalizador en el ánodo siempre fue mayor que en las otras opciones. No obstante, se resalta que la producción de hidrógeno con el electrocatalizador catódico tipo B y el electrocatalizador anódico, tiene una tendencia a superar la primera opción con densidades de corriente mayores. Inclusive en la lectura a 200 mA/cm², estas dos opciones tienen una diferencia de sólo 0,9% en la producción de hidrógeno; (iii) igualmente, la opción de electrocatalizador tipo B y sin electrocatalizador en el ánodo, es siempre menor en la producción de hidrógeno a las otras opciones; (iv) finalmente, parece indicar que ha mayores densidades de corriente, todas las opciones analizadas en el presente trabajo tienden hacia una producción de hidrógeno bastante similar.

3.3. Morfología superficial de los electrocatalizadores

Para la producción de hidrógeno fueron relevantes los electrocatalizadores tipo A en el cátodo y el electrocatalizador en el ánodo. Se visualizó la morfología superficial de estos mediante microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope SEM, por sus siglas en ingles*). En la Figura 3, se presentan dos imágenes SEM de la superficie del electrodo con el electrocatalizador tipo A. La primera imagen está tomada a 600X de aumento y la segunda a 1200X.

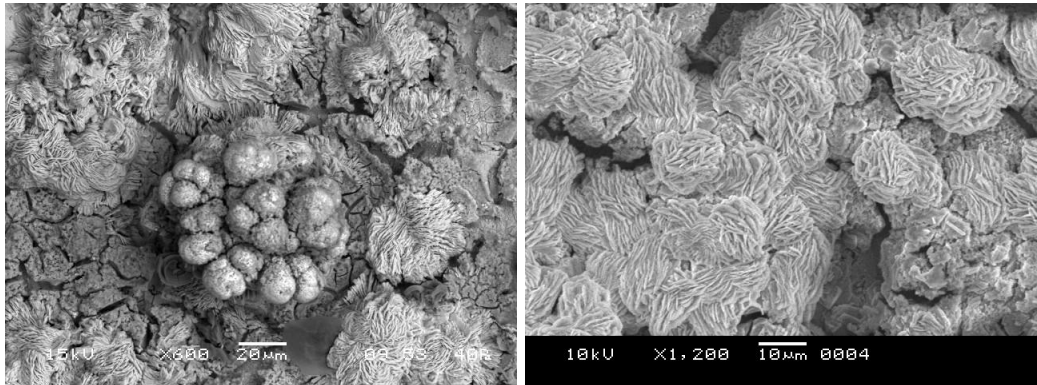


Figura 3. Imágenes SEM de la superficie del electrocatalizador tipo A usado en el cátodo de la reacción de electrólisis del agua.

Igualmente, se muestran en la Figura 4, cuatro imágenes de la superficie del electrocatalizador anódico usado en la electrólisis del agua. En su orden de derecha a izquierda y de arriba abajo, la primera imagen está tomada 900X, la segunda a 2.200X, la tercera a 6.000X y la cuarta a 15.000X.

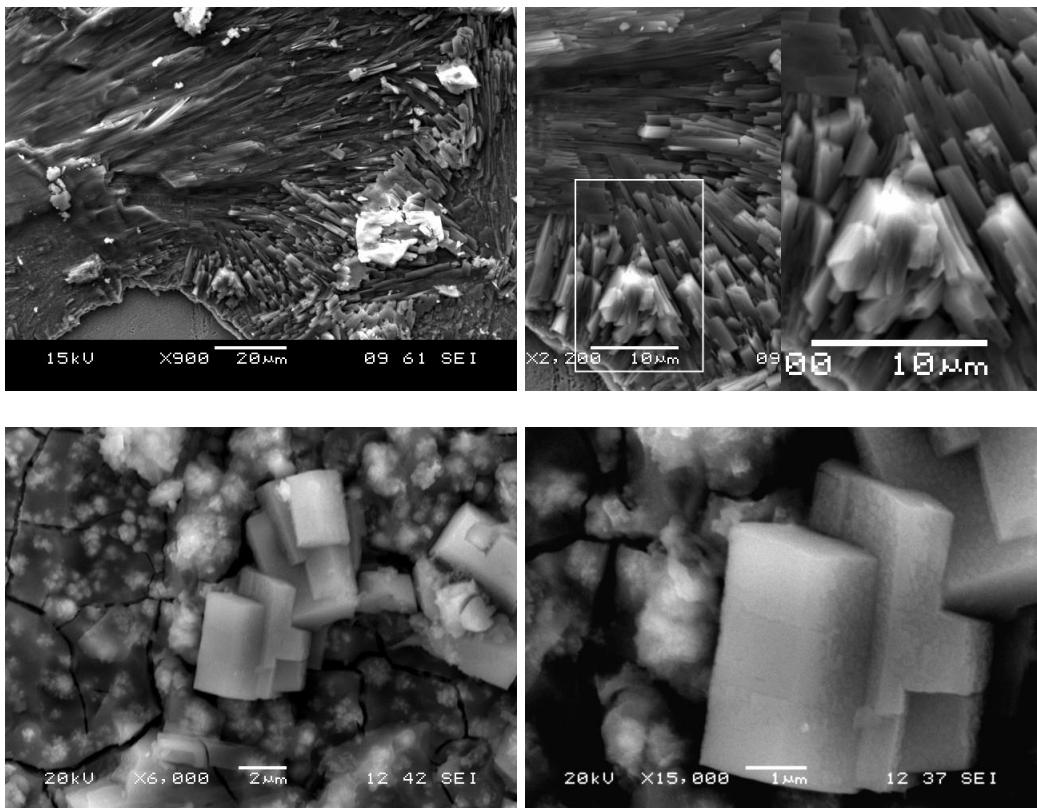


Figura 4. Imágenes SEM de la superficie del electrocatalizador anódico usado en la reacción de electrólisis del agua.

4. Conclusiones

Lo más importante fue que se logró aumentar la producción de hidrógeno por electrólisis del agua, mediante la electrodeposición de metales en los electrodos. Esto implicó que se logró reducir el sobrevoltaje de producción de hidrógeno y oxígeno, por la acción electrocatalítica de las aleaciones electrodepositadas. Así la producción de hidrógeno aumentó, con respecto a los valores de referencia, entre un 22 a 30%. El electrocatalizador catódico tipo A, fue el que mejor resultado produjo, pero la diferencia con el electrocatalizador tipo B, fue sólo cercana al 0,9% en la producción de hidrógeno. El electrocatalizador anódico mostró una mejoría del 3,4% en la respuesta, sin importar cual electrocatalizador catódico se use, debido a que la cinética de la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) está influenciada por la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER), es decir, si se reduce el sobrevoltaje de producción de oxígeno también lo hace el de hidrógeno y viceversa. La limpieza de la superficie donde se va a realizar una electrodeposición es un elemento fundamental, dado que cambia completamente las características del depósito, como adherencia y aumento del área superficial, debido a que no se crean núcleos de crecimiento, por la misma falta de adherencia. Se implementaron los resultados de otras investigaciones para el diseño de la celda electrolítica, de los porta-electrodos y que cumplieran con las necesidades que se requerían.

Se han realizado gran cantidad de estudios de electrocatalizadores para la electrólisis del agua, pero el aporte de este proyecto es el estudio de una combinación de metales que hasta el momento del desarrollo no se había realizado como electrocatalizadores. El estudio de los electrocatalizadores en la producción de hidrógeno, tiene la posibilidad de continuar siendo analizado, porque existen muchas variables que en el caso de este trabajo no se analizaron y podrían ser sujeto de estudios posteriores, como, la distancia entre los electrodos, el electrolito usado en la solución electrolítica, el material de los electrodos, las condiciones de electrodeposición, la influencia de la temperatura, la presión y por supuesto, la creación de nuevos electrocatalizadores mediante la aleación de otros metales.

5. Referencias

- [1] Odgen, Joan M. (1999). Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. *Annual Review of Energy and the Environment*, 24, p. 227-279.
- [2] Tani, T.; Sekiguchi, N.; Sakai, M.; Ohta, D. (2000, Feb). Optimization of solar hydrogen systems based on hydrogen production cost. *Solar Energy*, 68 (2), p. 143-149.

- [3] Kruger, Paul. (2000, Nov). Electric power requirement in the United States for large-scale production of hydrogen fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (11), p. 1023-1033.
- [4] Hu, Weikang. (2000). Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2), p. 111-118.
- [5] Depo, J.K.; et al. (1994, Oct). Preparation of modified Raney alloys for water electrolysis production of hydrogen. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 33 (4), p. 369-376.
- [6] Ohmori, et al. (2001, Ene). Influence of sputtering parameters on hydrogen evolution overvoltage in sputter-deposited Co-Mo alloy electrode, *Materials Letters*, 47 (3), p. 103-106.
- [7] Sufferedini, et al. (2000). Recent developments in electrode materials for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (5), p. 415-423.
- [8] Giz, M.J.; Bento, S.C.; Gonzalez, E.R. (2000). NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (7), p. 621-626.
- [9] Fan, Chonglun; Piron, D.L. (1995, Jul). Electrodeposition as a means of producing large-surface electrodes required in water electrolysis. *Surface & Coatings Technology*, 73 (1-2), p. 91-97.
- [10] Hoor, F. Shafia; Aravinda, C.L.; Ahmed, M.F.; Mayanna, S.M. (2000). Electroless deposition and characterization of Fe-W-Pt alloys. *Journal of Materials Science Letters*, 19 (12), p. 1067-1069.
- [11] Podlaha, E. J.; Matlosz, M.; Landolt, D. (1993, Oct). Electrodeposition of high Mo content Ni-Mo Alloys under forced convection. *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (10), p. L149-L151.