

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Evaluación de Electrocatalizadores de Aleaciones de Ni para Evolución de H₂ y O₂ en Medio Alcalino.

L. Diaz¹, G. Abuin^{1,*}

¹ INTI, Centro de Procesos Superficiales, Avenida General Paz 5445, B1650WAB, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Tel/fax: 541147246333, fax 541147246313, mail: gabuin@inti.gob.ar

ABSTRACT

La electrólisis de agua en medio alcalino es una tecnología establecida y comercializada para producir hidrógeno a partir de combustibles no fósiles. En nuestro país y también en Brasil, se inició el desarrollo de electrolizadores prototipo, de gran aplicación potencial para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de fuentes de energía renovable.

El níquel es el material más utilizado como electrocatalizador para la reacción de evolución de H₂ (REH) en el cátodo, por sus buenas propiedades electrocatalíticas y razonable durabilidad. Sin embargo, existe un potencial de mejora a través del desarrollo de nuevos materiales, que permitan reducir el requerimiento energético de la reacción REH, y por lo tanto el costo de operación del equipo.

El desempeño de los electrocatalizadores depende de la composición química, el área específica y la microestructura (densidad de sitios activos para la reacción HER).

En este trabajo se prepararon recubrimientos electrodepositados de NiMo y de NiZn. En el caso de los recubrimientos de NiZn, se realizó un lixiviado posterior de Zn para obtener una microestructura de alta área específica. Se prepararon asimismo recubrimientos compuestos de NiZn mediante el agregado de partículas suspendidas en el baño de electrodeposición.

La actividad electrocatalítica se evaluó con técnicas potenciodinámicas en electrolito KOH 25% a temperatura ambiente y se realizan ensayos de estabilidad en las mismas condiciones.

Se estudió asimismo el comportamiento de los materiales preparados como electrocatalizadores de la reacción de evolución de O₂ (REO), en relación a la posibilidad de utilizar el mismo material como cátodo y ánodo del electrolizador, lo cual simplificaría la fabricación de electrodos, en particular en los electrolizadores que emplean celdas de configuración bipolar.

1. Introducción

Los electrolizadores alcalinos tradicionales utilizaron cátodos de acero, pero éste material no presenta una resistencia a la corrosión aceptable en alta concentración de álcali a alta temperatura. Actualmente se utiliza generalmente níquel aunque su costo es mayor, ya que es un material que presenta una actividad razonable para la reacción HER con una mayor estabilidad que el acero en las condiciones de operación del electrolizador [1].

El níquel experimenta una desactivación debida a la absorción de H_2 en la red, aunque el aumento del sobrepotencial es menor a alta temperatura [1].

Varios materiales están siendo considerados como electrocatalizadores de la reacción HER en medio alcalino, y algunos de ellos presentan mejores propiedades en cuanto a actividad y estabilidad que el níquel. Los que se encuentran entre los más activos son RuO_2 , $NiMo$ y el llamado “Ni Raney”, que se prepara disolviendo el componente menos noble de una aleación $NiAl$ ó $NiZn$, obteniéndose de este modo una estructura porosa, de alta área específica. Los procedimientos de preparación más empleados son el prensado y tratamiento térmico de precursores en polvo, la electrodeposición y la deposición por plasma [2-4].

En el presente trabajo se estudiaron electrocatalizadores de $NiZn$ preparados por electrodeposición, por tratarse de un material de bajo costo obtenido con un proceso utilizado corrientemente en la industria para otros usos. Por otro lado se estudiaron recubrimientos de $NiMo$, por ser uno de los materiales que demuestra una mayor actividad catalítica para la reacción HER.

2. Sección Experimental

Se prepararon de recubrimientos de aleación $NiZn$ y $NiMo$ de 10 μm de espesor, electrodepositados a densidad de corriente constante sobre acero, con un recubrimiento intermedio de Ni de 30 μm de espesor, electrodepositado desde un baño de base sulfamato. En el caso de los recubrimientos compuestos las partículas se suspendieron en el baño de electrodeposición por agitación magnética.

La composición y condiciones de operación de los baños de electrodeposición se muestran en la Tabla 1.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 1: Composición y densidad de corriente de operación de baños de electrodeposición de recubrimientos electrocatalíticos.

Recubrimiento	Composición de baño	Densidad de corriente
NiZn	Ni ₂ SO ₄ 62% p/p; Zn ₂ SO ₄ 38% p/p	3 A dm ⁻²
NiZn-CSi	Ídem anterior + partículas cerámicas de CSi Øm 9 µm	3 A dm ⁻²
NiZn-Al ₂ O ₃	Ídem anterior + partículas cerámicas de Al ₂ O ₃ Øm 5 µm	3 A dm ⁻²
NiMo	NiSO ₄ ·6H ₂ O 52 g l ⁻¹ ; Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O 73 g l ⁻¹ ; Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O 88 g l ⁻¹ ; NH ₄ OH en exceso; pH 10,5	16 A dm ⁻²

A fin de promover una disolución selectiva de Zn, aumentando así el área específica de los recubrimientos NiZn, los electrodos se trataron por inmersión en una solución de Na(OH) 20% p/p por 24 hs.

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un equipo Potenciostato / Galvanostato / ZRA marca Gamry, modelo Referente 3000 y una celda de acrílico no dividida, utilizando contraelectrodo de Pt, electrodo de referencia Hg/HgO y K(OH) 25% p/p como electrolito, a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas mediante la aplicación de sobrepotenciales catódicos a los electrodos estudiados, mientras que la figura 2 muestra el comportamiento de los mismos materiales en condiciones anódicas, a fin de analizar la posibilidad de utilizar un material similar como ánodo y cátodo, especialmente conveniente en equipos que emplean celdas de configuración bipolar.

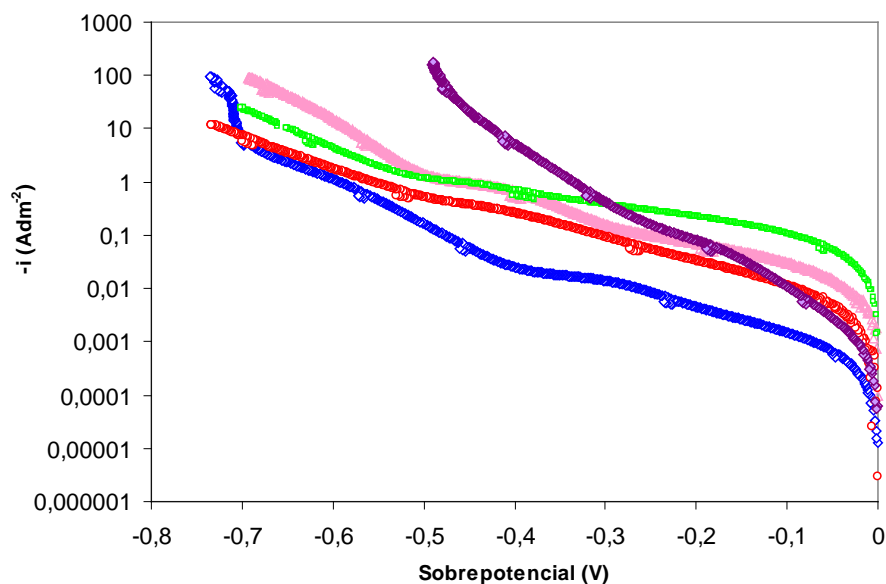


Figura 1: Curvas potenciodinámicas catódicas de níquel (azul); NiZn (verde); NiMo (violeta); NiZn-CSi (rosado) y NiZn-Al₂O₃ (rojo). Electrolito: K(OH) 25% p/p. Temperatura ambiente.

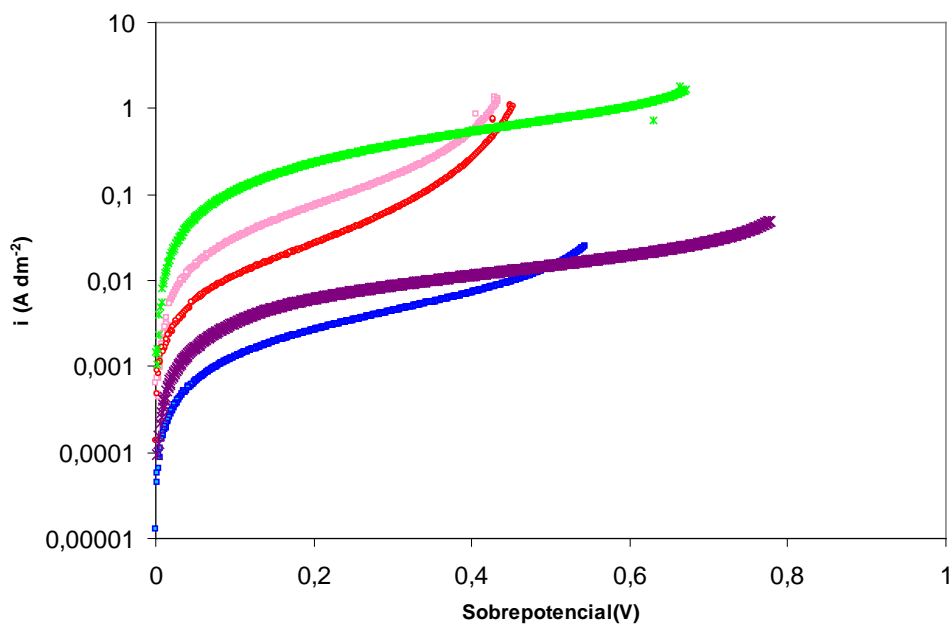


Figura 2: Curvas potenciodinámicas anódicas de níquel (azul); NiZn (verde); NiMo (violeta); NiZn-CSi (rosado) y NiZn-Al₂O₃ (rojo). Electrolito: K(OH) 25% p/p. Temperatura ambiente.

Puede observarse en la figura 1 que todos los materiales estudiados presentan una actividad catódica superior al Ni, siendo el recubrimiento de NiMo el que presenta una mayor actividad electrocatalítica para la reacción HER. En cuanto al comportamiento de los mismos materiales como ánodo, puede observarse en la figura 2 que una vez más todos los materiales analizados presentan una actividad superior al Ni, siendo el NiZn (con disolución química de Zn) el material que presenta una mayor actividad para la reacción REO, posiblemente por ser un material de base níquel de alta área específica, que es uno de los electrocatalizadores de buenas propiedades para ser utilizados como ánodo en electrolizadores en medio alcalino [1].

En la figura 3 se observa el comportamiento del recubrimiento NiZn-CSi, sometido a condiciones galvanostáticas, con una densidad de corriente catódica de 20 Adm^{-2} , con interrupciones periódicas de 15 horas en la alimentación de corriente. El estudio de la respuesta del recubrimiento ante la interrupción de la corriente eléctrica está relacionado con la desactivación por disolución oxidativa que suelen experimentar los electrocatalizadores catódicos al interrumpirse la operación del electrolizador [1].

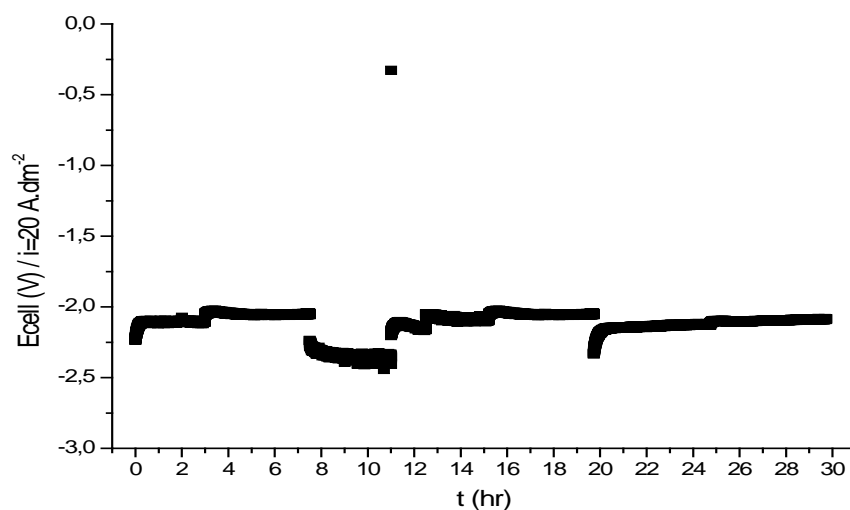


Figura 3: Curva galvanostática del recubrimiento NiZn-CSi. Densidad de corriente aplicada: 20 Adm^{-2} .
Electrolito: K(OH) 25% p/p. Temperatura ambiente.

Puede observarse que el material analizado no presenta desactivación, luego de 30 horas de ensayo.

4. Conclusiones

Se obtuvieron materiales catódicos que comparados con níquel masivo presentaron una actividad catalítica superior.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

El recubrimiento NiMo es el que presenta mayor actividad catalítica catódica para la reacción HER, siendo el recubrimiento NiZn con posterior lixiviación de Zn el que presenta mejor comportamiento como electrocatalizador anódico para la reacción REO.

El recubrimiento NiZn-CSi no presentó desactivación luego de 30 horas de ensayo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) por el apoyo recibido.

6. Referencias

- [1] D. Pletcher, X. Li, International Journal of Hydrogen Energy; 36, 15089 – 15104 (2011).
- [2] A.C. Tavares, S. Trasatti, Electrochimica Acta; 45, 4195 – 4202 (2000).
- [3] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; 226, 179–197 (2005).
- [4] M.J. Giz, S.C. Bento, E.R. Gonzalez, International Journal of Hydrogen Energy, 25, 621 – 626 (2000).