



EVALUACIÓN DE ALEACIONES RICAS EN NÍQUEL PARA LA GENERACIÓN ELECTROLÍTICA DE HIDRÓGENO EN MEDIO ALCALINO

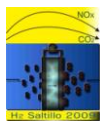
A. A. Ortiz Verdín, R. Ortega Borges, G. Trejo Cordova, Y. Meas Vong.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro. C.P. 76703

*e-mail: aortiz@cideteq.mx

RESUMEN

El electrodeósito simultáneo del Ni, con metales como el Zn para formar aleaciones, permite obtener superficies con elevada actividad electrocatalítica o con características particulares de resistencia al desgaste y abrasión. En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la caracterización electroquímica de los electrodeósitos a base de níquel de diferente naturaleza y composición utilizándolos como cátodos midiendo la actividad electrocatalítica con respecto a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en medio alcalino. Se realizaron curvas I vs V obtenidas potenciostáticamente bajo atmósfera de nitrógeno en una solución alcalina de NaOH. La morfología de los depósitos se evaluó mediante SEM (microscopio electrónico de barrido). Los resultados permiten evaluar su potencial aplicación como materiales de electrodo para la generación electrolítica de hidrógeno en medio alcalino, dada la buena actividad electrocatalítica de los materiales ricos en níquel.

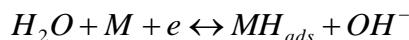


1.-Introducción

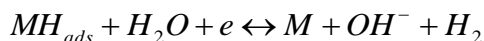
Dentro de la gama de los electrorecubrimientos existentes, el níquel se constituye en uno de los más ampliamente utilizados para recubrir aceros, aleaciones de cobre y aleaciones de zinc, debido a las buenas características superficiales que presenta. Los electrodépositos compuestos de níquel otorgan mejores propiedades a las superficies de los materiales utilizados en ingeniería, tales como conductividad eléctrica, desgaste y resistencia a la corrosión [1]. En medio ácido han sido estudiados extensamente y mucho trabajo ha sido dedicado al estudio del mecanismo del proceso de depósito y la información valiosa se ha obtenido de las técnicas electroquímicas. La electrodeposición de níquel implica una cantidad significativa de evolución de hidrógeno, que puede, en gran parte, incorporarse dentro del depósito [2]. La electrodeposición de aleaciones de Zn-Ni ha tenido mucho interés en las últimas décadas para distintas aplicaciones, principalmente como protección contra la corrosión [3-8]. La mayoría de los trabajos recientes se han enfocado en materiales con menor consumo energético, por ejemplo el níquel y sus aleaciones [9]. Las propiedades y las estructuras de los electrodépositos son relacionadas con la composición del electrolito y los parámetros de electrodeposición. La evolución de hidrógeno es la primera reacción más importante en el conjunto de los procesos electrocatalíticos y por lo tanto, ha sido una de las reacciones catódicas más estudiadas. El conocimiento de la cinética y mecanismo por el cual esta reacción ocurre, permite una sistematización del conocimiento sobre las propiedades electrocatalíticas de los metales. En general, los electrodos se caracterizan por los parámetros de Tafel: densidad de corriente de intercambio (j_0) y la pendiente (b) para que un electrodo sea más activo la densidad de corriente tiene que ser grande y la pendiente pequeña. Sin embargo, existen varios problemas con estos parámetros. En primer lugar, el área real superficial del electrodo y j_0 se expresa por el área geométrica superficial. En tal caso, la comparación de las actividades intrínsecas es imposible. En segundo lugar, lo complejo del mecanismo de reacción y el uso de electrodos porosos nos lleva a gráficos de Tafel no lineales y la extrapolación de j_0 no es fiable [10-12].

Generalmente para la RDH se siguen tres pasos importantes:

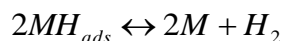
1. Adsorción electroquímica de hidrógeno (Reacción de Volmer).



2. Desorción electroquímica (Reacción Heyrovsky).



3. Desorción química (Reacción de Tafel).



2.- Condiciones experimentales

Los depósitos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos utilizando con electrodo de trabajo acero al carbón de la marca Q-panel, como electrodo de referencia calomel saturado y como electrodo auxiliar una barra de grafito. En la tabla 1 se presenta el diseño de experimentos (Factorial fraccionado 3^3) con las condiciones de depósito, teniendo como variables tiempo, temperatura y potencial. La solución empleada para llevar a cabo los depósitos es la siguiente: (0.5 NiCl₂ 0.005M ZnCl₂ 2.8 M KCl 0.33 M H₃BO₃). La caracterización electroquímica de los depósitos se realizó utilizándolos como cátodos en la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en un medio alcalino con una concentración de 5M de NaOH a temperatura de 25°C antes y después de la disolución selectiva. Para ello se utilizó una celda de corrosión marca **Flat Cell K0235** utilizando como electrodo de referencia Hg/HgO colocado en un compartimiento separado y como electrodo auxiliar una malla de platino. Las curvas I-V correspondientes fueron obtenidas potencioestáticamente bajo atmósfera de nitrógeno. La morfología de los depósitos se realizó mediante SEM (Microscopio electrónico de barrido). La disolución selectiva de los depósitos de NiZn se realizó en una solución alcalina 5 M de NaOH a una temperatura de 70°C durante 10 horas con agitación mecánica constante.

Tabla I. Condiciones experimentales de los depósitos

Variables de Deposito			
Exp	Tiempo	Temperatura	Potencial
	s	°C	V
1	600	25	-1.15
2	600	45	-1.2
3	600	70	-1.18
4	900	25	-1.2
5	900	45	-1.18
6	900	70	-1.15
7	1200	25	-1.18
8	1200	45	-1.15
9	1200	70	-1.2

3.- Resultados y discusión

3.1 Influencia de las condiciones de depósito en la actividad electrocatalítica

La actividad electrocatalítica de los depósitos de la aleación NiZn fue estudiada por la medición de las curvas de Tafel en medio alcalino bajo atmósfera de nitrógeno. En las graficas de la figura 1 se presentan las curvas I vs E de los depósitos de la aleación NiZn a un tiempo constante de depósito de 600s evaluadas a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrogeno (RDH) en medio alcalino antes y después de la disolución selectiva del Zn. Como podemos observar la densidad de corriente del deposito obtenido a 600s a 70°C y -1.18V después de hacerle disolución selectiva presenta un mejor desempeño electrocatalítico comparado con el níquel puro. Los depósitos que se realizaron a 25 y 40 °C a bajas densidades de corriente presentan un desempeño similar al níquel y conforme aumenta la densidad de corriente su desempeño electrocatalítico disminuye siendo el níquel mejor que los depósitos a bajas temperaturas.

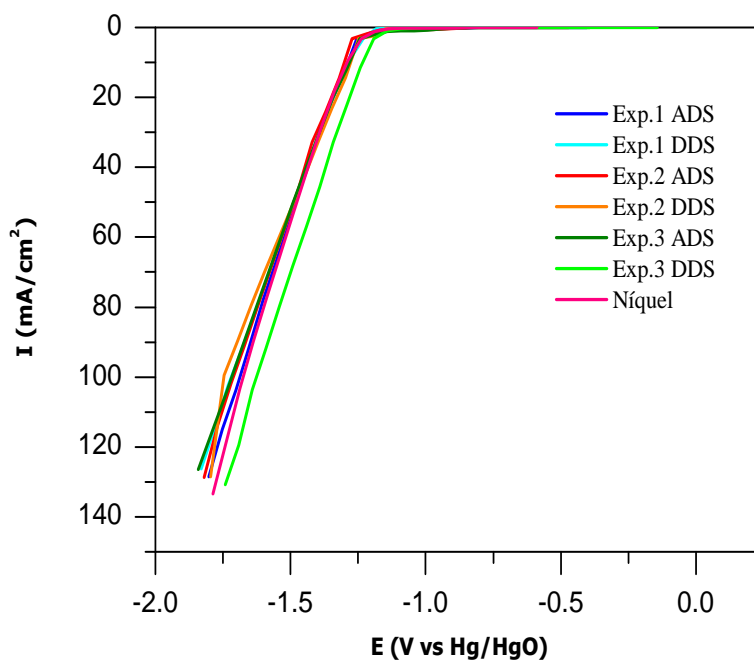


Figura 1. Curvas I vs E de la aleación NiZn obtenidas a una $T=25^{\circ}\text{C}$ para la RDH a un tiempo constante de depósito de 600s

En las graficas de la figura 2 se presentan las curvas I vs E de los depósitos de la aleación NiZn a un tiempo constante de depósito de 900s evaluadas a 25 °C para la reacción de desprendimiento de hidrogeno (RDH) en

medio alcalino antes y después de la disolución selectiva del Zn. Como podemos observar a bajas densidades de corriente el depósito obtenido a 900s a 70°C y -1.15V después de hacerle disolución selectiva presenta un mejor desempeño electrocatalítico comparado con los depósitos de níquel y conforme aumenta la corriente los depósitos de NiZn presentan un desempeño electrocatalítico similar al níquel

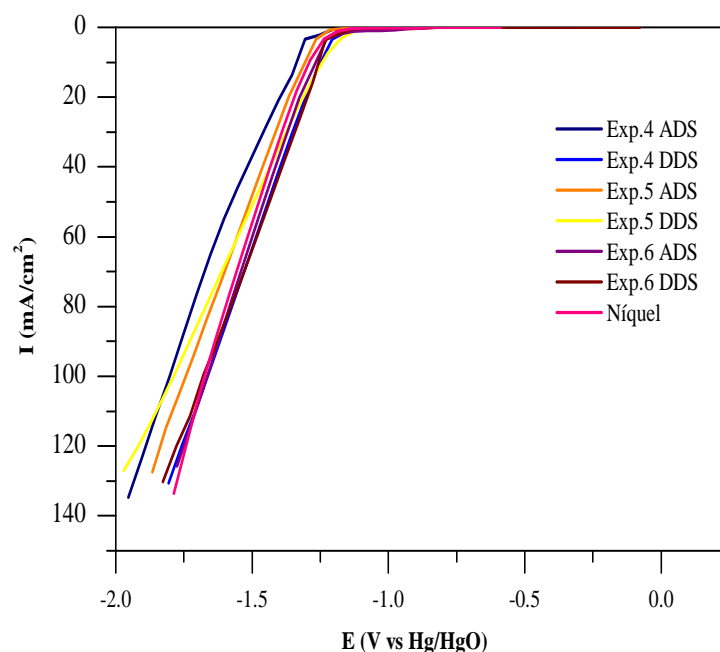


Figura 2. Curvas I vs E de la aleación NiZn obtenidas a una $T=25^{\circ}\text{C}$ para la RDH a un tiempo constante de depósito de 900s

Como se puede observar en las graficas de la figura 1 la variable de depósito que tiene mayor influencia es la de temperatura mayor ($T_{\text{depósito}}=70^{\circ}\text{C}$) con un tiempo de depósito de 600s presentando mejor desempeño electrocatalítico que el níquel pero si aumentamos el tiempo de depósito a 900s como se muestra en la figura 2 a bajas densidades de corriente el depósito realizado con mayor temperatura presenta mejor desempeño electrocatalítico pero cuando aumenta la corriente su desempeño disminuye siendo el del depósito con temperatura menor y mayor potencial el que presenta desempeño electrocatalítico similar al níquel.

Las curvas evaluadas a un tiempo constante de 1200s no se presentan debido a que su desempeño electrocatalítico es similar a las curvas con tiempo constante de 900s.

3.2 Parámetros electrocinéticos

Como se menciono anteriormente la RDH implica la formación de hidrogeno adsorbido (reacción de Volver) y partir de este punto se postulan dos posibles caminos alternativos, la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) o la desorción química (reacción de Tafel). Dependiendo del material de electrodo la reacción ocurrirá por uno u otro mecanismo. Se obtuvieron los parámetros electrocinéticos de la aleación NiZn obtenidos antes y después de la disolución selectiva evaluados a 25°C para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medio alcalino. En la tabla 2 se presenta la pendiente de Tafel y la densidad de corriente de intercambio.

Tabla II. Parámetros electrocinéticos de los depósitos NiZn

Temperatura RDH a 25°C				
Exp.	b /mVdec ⁻¹		j _o /mAcm ⁻²	
	Antes disolución	Después disolución	Antes disolución	Después disolución
1	-100	-100	0.12	0.05
2	-90	-250	0.08	0.29
3	-80	-80	0.02	0.08
4	-50	-110	0.05	0.09
5	-80	-155	0.12	0.45
6	-115	-40	0.19	0.05
7	-115	-40	0.19	0.05
8	-95	-55	0.08	0.05
9	-80	-100	0.09	0.05
Níquel	-100	-120	0.11	0.35

Con los parámetros de Tafel obtenidos mediante la RDH a 25°C que se reportan en la tabla 2 observamos pendientes aproximadamente entre 40mV/dec y 115mV/dec por lo que podemos decir que la mayoría de los depósitos el mecanismo de reacción que siguen es el de Volmer-Heyrovsky.

Los depósitos de NiZn presentan una variación en la densidad de corriente de intercambio pero con valores en el mismo orden de magnitud que el níquel puro. Como se pudo observar en la tabla 3 los valores de los parámetros electrocinéticos son muy similares al los del deposito de níquel puro

En la tabla 3 se presentan los valores de sobrepotencial de los depósitos de la aleación NiZn donde podemos observar que los depósitos después de la disolución selectiva en su mayoría presentan menor sobrepotencial para llevar a cabo la RDH y para una corriente de 150mA y un tiempo de deposito de 600s después de la disolución selectiva del Zn presentan un menor sobrepotencial que el deposito de níquel puro.

Tabla III. Sobrepotenciales a bajas corriente de los depósitos NiZn

Temperatura RDH a 25°C						
Exp.	η_{10}/mV	η_{30}/mV	η_{150}/mV	η_{10}/mV	η_{30}/mV	η_{150}/mV
	Antes disolución			Después disolución		
1	-896	-996	-1496	-349	-499	-999
2	-699	-949	-1449	-353	-453	-1003
3	-748	-998	-1548	-1098	1198	-1698
4	-896	-1046	-2592	-954	-1054	-1604
5	-804	-904	-1454	-349	-449	-1256
6	-903	-1003	-1503	-1202	-1302	-1852
7	-548	-698	-1298	-349	-449	-1099
8	-547	-647	-1197	-1104	-1204	1704
9	-854	-954	-1504	-347	-447	-1247
Níquel	-703	-803	-1303			

3.2 Caracterización morfológica de los depósito

En la figura 3 se presentan 4 fotomicrografías representativas de la caracterización morfológica de los depósitos de la aleación NiZn que se hizo antes y después de hacer la disolución selectiva del Zn mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) a 3500 y 5000X. Como se puede observar en las fotomicrografías el depósito realizado es homogéneo y uniforme para todas las condiciones de depósito. El tamaño de grano es pequeño $<1\mu\text{m}$ antes de realizar la disolución selectiva y después de la disolución selectiva el tamaño de grano se hace más fino pero conforme aumenta la temperatura de deposito el tamaño de grano aumenta antes de la disolución selectiva y después de la disolución selectiva el deposito presenta textura rugosa y con un tamaño de grano irregular.

El tamaño de grano es mas fino después de la disolución selectiva por lo que observamos que no hay incremento en la porosidad del deposito debido a que el efecto de la disolución selectiva se lleva acabo a nivel superficial en el depósito. El efecto de la disolución selectiva del Zn en medio alcalino lo podemos ver manifestado en el aumento del área activa debido a que se requiere mejor sobrepotencial para llevar acabo la RDH.

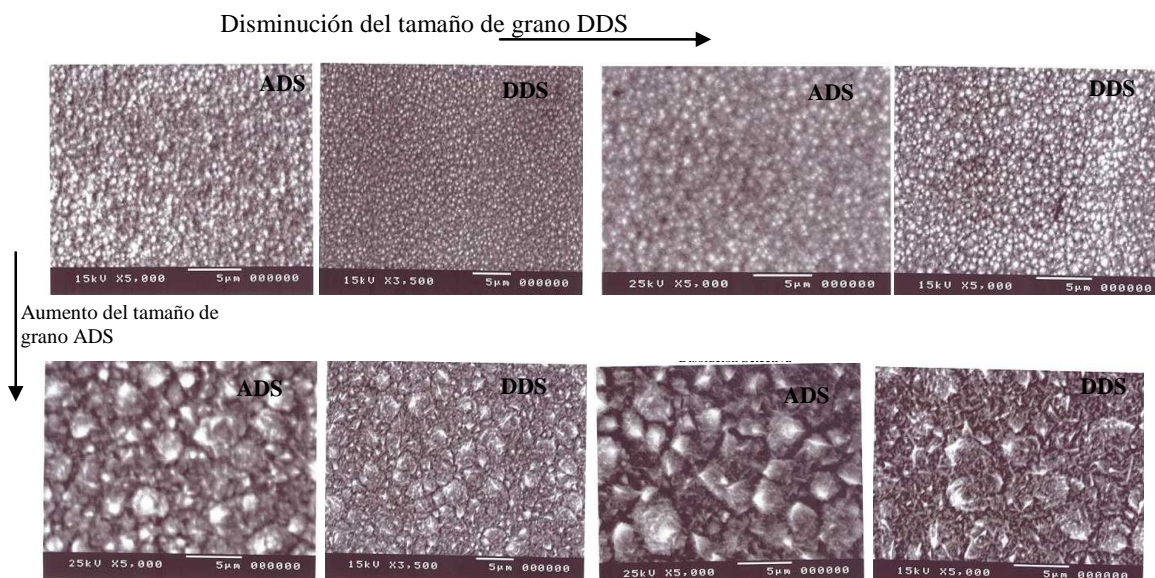


Figura 3. Fotomicrografías de la aleación NiZn obtenidas antes y después de la disolución selectiva del Zn en medio alcalino a diferentes condiciones de depósito

4.- Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que mediante la disolución selectiva se favorece la obtención de aleaciones NiZn con un mejor desempeño electrocatalítico a bajas densidades de corriente en comparación con los recubrimientos de níquel.

En términos de morfología, se observa que los depósitos obtenidos son homogéneos, formados por partículas grandes antes de realizar la disolución selectiva del Zn y las partículas disminuyen su tamaño después de la disolución.

El efecto de la disolución selectiva se lleva acabo a nivel superficial aumentando el área activa de los depósitos de la aleación NiZn presentando menor sobrepotencial para llevar a acabo la RDH .

Es posible plantear que las aleaciones obtenidas de NiZn *después de la disolución selectiva a bajas densidades de corriente sean mejores candidatos como materiales de electrodo para la generación de*



hidrógeno en medio alcalino que los recubrimientos de Níquel como sugieren los resultados de los experimentos realizados que muestran que efectivamente se requiere menor sobrepotencial para llevar a cabo la RDH con los recubrimientos obtenidos.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al proyecto 3016, Fomix CONACYT-Gobierno del Estado de Michoacán así como al CONCYTEQ por el apoyo financiero otorgado para realizar actividades de difusión de ciencia y tecnología en el estado de Querétaro.

6.- Referencias

- ¹ C. Kollia, C. Patta, P. Vassiliou, V. Kasselouri, CENIM (2005).
- ² F. Lantelme, A. Seghioer, A. Derja, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 907.
- ³ Tzvetanka Boiadjeva, Milko Monev, Alexander Tommandl, Hermann Krongerger, Günter Fafilek, *J. Solid State Electrochem* (2008).
- ⁴ Mortaga M. Abou-Krishna, *Applied Surface Science* 252 (2005) 1035.
- ⁵ M. Bouanani, F. Cherkaoui, M. Cherkaoui, S. Belcadi, F. Fratesi, G. Roventi, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1171.
- ⁶ C. Bories, J-P, Bonino, A. Rousset, *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 1045.
- ⁷ G. Barceló, E. García. M. Sarret, C. Müller, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 1113.
- ⁸ J. Stevanovic, S. Gojkovic, A. Despic, M. Obradovic, V. Nakic, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 705.
- ⁹ W. M. Martinez, A. M. Fernández, U. Cano, *Superficies y Vacío* (2005) 18(2) 14.
- ¹⁰ A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, Handbook of fuel cells, fundamentals, technology and applications, (2003).
- ¹¹ Behzad Mahdavi, Danielle Miousse, Joel Fournier, Hugues Menard and Jean Lessard, *Can. J. Chem.* Vol 74, (1996).