

Características cinéticas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de aleación Ni-Fe

Ernesto Peláez, Maura Valdés y Ernesto R. Gonzalez.*

Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata esquina a Calle G, El Vedado, Plaza de la Revolución, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba. pelaez@fq.uh.cu. *Universidad de San Paulo, Instituto de Química de San Carlos, San Carlos, SP, Brasil.

Recibido: 20 de enero de 2003. Aceptado: 22 de septiembre de 2004.

Palabras clave: desprendimiento de hidrógeno, aleaciones Ni-Fe, parámetros cinéticos.
Key words: hydrogen evolution, Ni-Fe alloy, kinetic parameters.

RESUMEN. En las últimas décadas, se han investigado nuevos sistemas energéticos para reemplazar al viejo sistema de hidrocarburos fósiles. El sistema hidrógeno-solar parece ser más interesante y económico que otros. La electrolisis es uno de los métodos más prometedores para la producción de hidrógeno en forma económica y sin equipos complejos. Sin embargo, los problemas relacionados con la activación del cátodo empezaron a ser investigados con profundidad desde hace alrededor de 15 años. Uno de los objetivos fundamentales en el estudio de los materiales de electrodo es lograr definir lo que se ha llamado el “efecto sinérgico”. Numerosos estudios demuestran que la aleación Ni-Fe presenta este “efecto sinérgico”. En este trabajo se muestran algunos resultados experimentales en la obtención y caracterización de la aleación Ni-Fe para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Se hace un énfasis particular en el cálculo de parámetros cinéticos como la pendiente de Tafel, la energía de activación del proceso electrodo y las características superficiales del electrodo. Los electrodos Ni/Fe se obtuvieron por el método electrolítico en un baño ácido de acetato sin iones cobre. Se estudiaron las características superficiales por Energía Dispersiva de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido. Los resultados indican que estos electrodos tienen un comportamiento electrocatalítico mejor que el electrodo tradicional de Fe.

ABSTRACT. In the last decades new energy systems have been researched to replace the old fossil hydrocarbon system. The hydrogen-solar system seems to be more interesting and more economic than others. The electrolysis is one of the most promising methods to produce hydrogen in an economical way and without sophisticated equipment. Nevertheless, problems related to the cathode activation started to be tackled intensively not earlier than about 15 years ago. One of the main goals in the study of electrode materials is the achievement of the so-called “synergetic effect”. Many studies showed that the Ni-Fe alloy has this “synergetic effect”. In this paper some experimental results obtained for production and characterization of Ni-Fe alloy for the hydrogen evolution reaction are shown. Particular emphasis is given to the calculation of kinetic parameters as the Tafel's slope, the activation energy for the electrode process and the surface characteristics of the electrodes. The Ni/Fe electrodes were produced by electrolytic method in an acetate acid bath without copper ions. The surface characteristics were studied by Disperse Energy of X Ray and Scan Electron Microscopy. The results showed that these electrodes have better electrocatalytic behavior than a traditional Fe electrode.

INTRODUCCION

La reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) está presente como reacción catódica en muchos procesos industriales. Uno de los factores fundamentales para el control de la eficiencia de este proceso es la selección del material del cátodo, ya que este aspecto contribuye de forma decisiva al valor del sobrepotencial.

Actualmente, se están investigando diversos metales de transición con el objetivo de sustituir los cátodos tradicionales,^{1,2} el acero dulce en los electrolizadores unipolares y el níquel en los bipolares. Numerosos estudios sugieren que las aleaciones de níquel, en especial aquellas que contienen hierro, constituyen un material catódico promisorio para la electrolisis del agua.³⁻⁵

Raj *et al.*⁶ estudiaron diferentes aleaciones de Ni obtenidas por electrodeposición (Ni-Zn, Ni-Co, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Fe y Ni-Cr). Ellos concluyeron que el electrodo de Ni-Mo es el mejor y más estable, al presentar un sobrepotencial alrededor de -180 mV por un período de 1 500 h de electrolisis continua, en KOH 6 mol/L a 300 mA/cm². Las demás aleaciones siguen el orden de actividad siguiente: Ni-Mo > Ni-Zn (después de activado en KOH) > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni electrodepositado. Por la perspectiva del Ni-Mo, estos autores⁷⁻⁹ estudiaron aleaciones ternarias, por la sustitución parcial de Mo por otros

metales de transición (Fe, Cu, Zn, W, Co y Cr). Todas estas aleaciones presentaron buenas características para la RDH, en especial, la de Ni-Mo-Fe, cuya estabilidad por largos períodos de electrolisis (aproximadamente 1 500 h) fue mejor que las de Ni-Mo-Zn y Ni-Mo-Cu, que se desactivan rápidamente. Ellos concluyeron que al sustituir Mo por Fe, se obtiene un comportamiento similar en los dos materiales, lo que es importante por la disminución del costo de producción, ya que emplea menos Mo.

En las investigaciones de las aleaciones Ni-Fe, obtenidas a partir de baños ácidos de sulfatos, se han observado sobrepotenciales relativamente bajos comparados con el del acero dulce (~ 400 mV), del orden de 150 mV a 70 °C para una densidad de corriente de 135 mA \cdot cm⁻². Sin embargo, las causas de la actividad catalítica de estas aleaciones no han sido totalmente investigadas. Carvalho *et al.*⁵ prepararon electrodos Ni/Fe obtenidos electrolíticamente a partir de un baño de acetato y estudiaron sus características electrocatalíticas y encontraron dos pendientes de Tafel y una dependencia inversa con la temperatura para la pendiente a bajas *i*. Por otro lado, González *et al.*¹⁰ estudiaron electrodos Ni/Fe obtenidos en condiciones prácticamente iguales, en las que únicamente se aumentó la acidez del baño galvánico y obtuvieron curvas de polarización con una sola pendiente de Tafel que es prácticamente independiente de la temperatura. Las diferencias del comportamiento de estos electrodos de Ni-Fe fueron atribuidas a que la variación del pH en el baño galvánico induce algunas modificaciones en las propiedades electrocatalíticas del material. Para estos electrodos, los autores reportan una energía de activación de 50,7 kJ \cdot mol⁻¹, que es algo elevada, si se compara con el valor reportado por Carvalho (35 kJ \cdot mol⁻¹), pero similar a los valores obtenidos para electrodos de Ni brillante¹¹ (41 kJ \cdot mol⁻¹) o poroso¹² (42 kJ \cdot mol⁻¹). Estos electrodos en régimen de operación continua, presentaron un sobrepotencial de aproximadamente 250 mV, menor que el del acero dulce y 20 mV menos que los estudiados por Carvalho.

Electrodos Ni/Fe con una relación Ni/Fe de 2/3 fueron obtenidos por Suffredini *et al.*¹³ a partir de un baño de acetato. Estos autores obtuvieron electrodos rugosos (factor de rugosidad de 50), granulados y

con grietas. Al estudiar el comportamiento electroquímico encontraron pendientes de Tafel entre 63 y 80 mV \cdot dec⁻¹, una energía de activación de 55 kJ \cdot mol⁻¹ y un sobrepotencial de 150 mV a 135 mA/cm² en una disolución 4 mol/L de NaOH a 70 °C, valor que es muy inferior al reportado para la aleación Ni-Fe (Ni/Fe = 1) obtenida por metalurgia (490 mV) y para el Ni liso (400 mV), en las mismas condiciones de electrolisis.

El presente trabajo tuvo como objetivo, estudiar la cinética de la RDH sobre aleaciones Ni-Fe libres de Cu, mediante el trazado de las rectas de Tafel a diferentes temperaturas, lo que permitió calcular la energía de activación de este proceso, posibilitando de esta forma, hacer algunas consideraciones sobre el mecanismo cinético de la RDH sobre estas aleaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

Se realizó un pretratamiento al sustrato de acero dulce (composición: C = 0,102 %, Si = 0,05 %, Mn = 0,62 %, P = 0,09 %, Mg = 0,016 %, Fe = resto), que consistió en un pulido mecánico y a continuación, una inmersión en disolución de HCl 5 % durante 1 min. Se prepararon electrodos de Ni-Fe sin y con Cu con una determinada composición (área geométrica de 0,5 cm²), mediante el proceso de electrodeposición galvanostática a partir de un baño galvánico de acetato (Tabla 1).

Se determinó la composición de estas aleaciones por el método de la energía dispersiva de electrones (EDX) con un equipo Oxford modelo 7060 (resolución 133 eV) y su morfología por Microscopia Electrónica de barrido con un microscopio LEO-440 (potencia 20 kV). Se reali-

zó el análisis de la composición de Cu (II) en el baño por el método de absorción atómica con un espectrofotómetro de absorción atómica Z-8100. Con el fin de obtener el valor de la energía de activación, se estudió el comportamiento electroquímico de estas aleaciones en disolución de 6,2 y 0,5 mol/L de NaOH, mediante el trazado de las curvas de polarización en estado estacionario a diferentes temperaturas (0, 25, 40, 60 y 80 °C) en un potenciostato PAR M-273. Antes de obtener la curva de polarización, el electrodo se sometió a una activación anódica a una densidad de corriente de 12 mA/cm² durante 10 s en la disolución de HCl. Para valorar la reproducibilidad de los electrodos obtenidos, se realizaron tres réplicas. Se utilizó Pt como electrodo auxiliar y como referencia, el electrodo Pt/Hg/HgO/OH⁻ a la misma concentración de la disolución de trabajo.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la preparación de los electrodos se estudió el contenido de Cu en las aleaciones Ni-Fe obtenidas a partir de baños galvánicos con diferente contenido de impurezas de Cu. Para baños con 2 ppm de Cu(II) se obtuvo una aleación con un 3 % de Cu. Para baños con 0,3 ppm de Cu(II) o menos, se obtuvo una aleación con menos del 0,5 % de Cu, por lo que se consideró que esta última estaba libre de Cu. El análisis de composición permitió determinar que las aleaciones libres de Cu, contienen un 69 % de Ni y un 31 % de Fe y un contenido de impurezas de Cu inferior al 0,5 %. Se observaron variaciones muy pequeñas, del orden del 3 a 4 %, en el contenido de Ni y Fe entre los diferentes puntos analizados, lo que demuestra que la

Tabla 1. Composición del baño y características del proceso para la obtención de la aleación Ni-Fe.

Reactivos	Cantidad	Error
Ni(CH ₃ COO) ₂ \cdot 4H ₂ O (g/L)	130	0,01
FeSO ₄ \cdot 4H ₂ O (g/L)	10	0,01
H ₃ BO ₃ (g/L)	25	0,01
NCONH ₂ (mL/L de baño)	0,75	0,05
pH	3,20	0,01
Condiciones del proceso		
<i>i</i> (mA/cm ²)	25	0,1
Tiempo (min)	60	0,01
Temperatura (°C)	45	1
Agitación magnética	Sí	

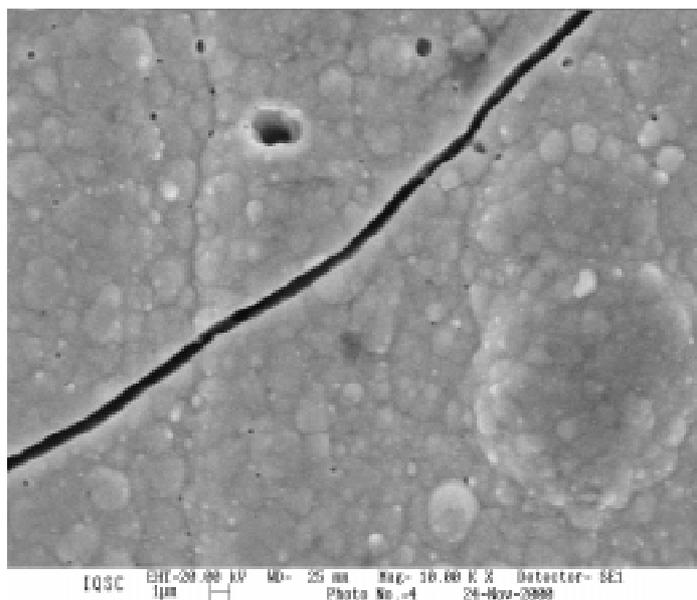


Fig. 1. Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido mostrando un detalle de la superficie de la aleación Ni-Fe libre de Cu. Aumento X 1000.

Tabla 2. Valores de la pendiente de Tafel (b), de la densidad de corriente de intercambio (i_0) a bajas (1) y elevadas (2) densidades de corriente y del sobrepotencial (η) a 135 mA/cm² a diferentes temperaturas para el electrodo Ni/Fe de la figura 2.

T (°C)	b_1 (mV)	$i_0 \cdot 10^5$ (A/cm ²)	b_2 (mV)	$i_0 \cdot 10^6$ (A/cm ²)	η (135 mA/cm ²) (V)
0	72	170	61	500	0,265
25	92	1	65	3	0,231
40	99	10	64	16	0,214
60	106	30	72	33	0,195
80	106	81	82	160	0,176

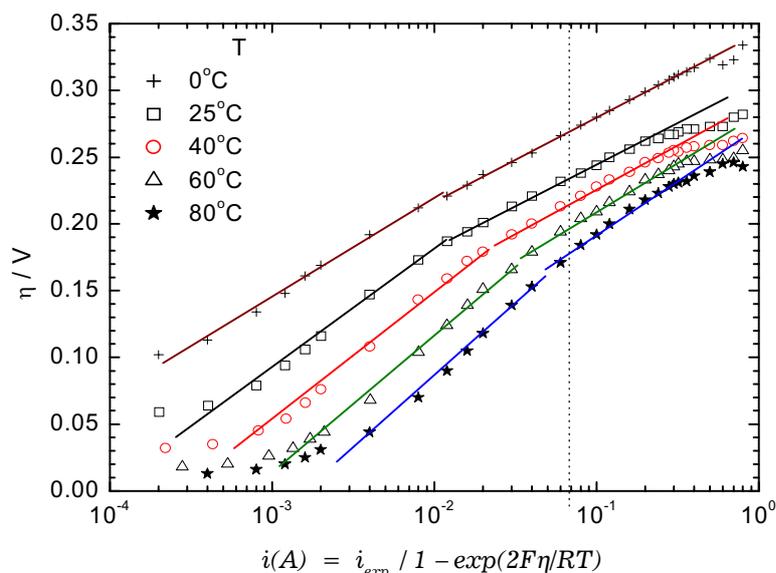


Fig. 2. Curva de polarización en estado estacionario para el electrodo Ni/Fe a diferentes temperaturas.

aleación es muy homogénea en su composición. También se comprobó, que al aumentar el contenido de Cu, la superficie presenta una mayor

dispersión en el contenido de estos elementos, lo que demuestra la mayor heterogeneidad en composición en estas aleaciones. Los resultados

indicaron también que el Cu se deposita con preferencia al Fe, originando una disminución del contenido de este elemento en la aleación, aspecto ya observado para este tipo de electrodos Ni/Fe, en los que la impureza de Cu es muy superior.¹⁰

Con el análisis morfológico (Fig. 1), se pudo observar cierta rugosidad en la superficie y la presencia de surcos debido a la ralladura del lijado, hecho ya reportado en trabajos anteriores.¹⁴ También se presentaron granos esféricos con un diámetro entre 4 y 8 μm y dentro de estos, pequeños glóbulos con distinta tonalidad, características muy similares a las observada por Carvalho¹⁴ en aleaciones similares de Ni-Fe.

Se trazaron curvas de polarización a temperatura ambiente, con lo que se confirmó que esta aleación presenta un bajo sobrepotencial, del orden de 250 mV para una corriente de 135 mA. También se comprobó que estas presentan dos pendientes de Tafel (Tabla 2, Fig. 2), las que aumentan su valor con la temperatura, lo que está de acuerdo con el comportamiento cinético según la teoría clásica.¹⁵ Se obtuvieron valores entre 72 y 106 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ para la pendiente a bajas densidades de corriente y entre 61 y 82 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ para grandes densidades de corriente, lo que permitió obtener a partir de un gráfico de Arrhenius, el valor de la energía de activación para estas dos pendientes (58 y 62 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, según la figura 2), lo que se corresponde con valores obtenidos para otros electrodos.^{5,10-12} También el valor de la densidad de corriente de intercambio (i_0) aumentó con la temperatura, tanto para i bajas como elevadas y se obtuvieron resultados similares a otros electrodos Ni/Fe.¹⁰ De los valores del sobrepotencial a 135 mA, se puede decir que la actividad electrocatalítica aumenta con la temperatura, lo que también concuerda con la teoría clásica. No todo el comportamiento observado coincide con el reportado para otras aleaciones Ni-Fe,^{16,14} debido a que existen diferencias en composición y en las características estructurales y superficiales entre estas aleaciones. Estas diferencias son debido fundamentalmente a las condiciones experimentales en las que se obtuvieron estas aleaciones como son el pH, la concentración del ion Fe(II) y la i de deposición.

Como los valores de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la recta de Tafel no coinciden exac-

tamente con los valores teóricos¹⁵ para cada uno de los diferentes mecanismos según la teoría clásica (60, 120 mV, etc.), se hace necesario obtener más información del comportamiento de esta aleación a través del estudio por Impedancia Electroquímica y la posterior modelación de los resultados experimentales utilizando el sistema de ecuaciones cinéticas propuesto por Conway,¹⁷ lo que se abordará en un trabajo futuro.

CONCLUSIONES

Según las condiciones experimentales de la electrolisis, utilizadas en la preparación de los electrodos, es posible obtener aleaciones Ni-Fe con un 69 % de Ni prácticamente libres de impurezas de Cu. La presencia en el baño de impurezas de Cu en el orden de 2 ppm, ocasiona un contenido de Cu en la aleación en el orden del 3 %, aspecto que influye en los parámetros cinéticos de la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Además, el Cu se deposita con preferencia al Fe, originando una disminución del porcentaje de este elemento en la aleación. La superficie de las aleaciones libres de Cu, se caracterizó por presentar surcos, grietas y granos esféricos que hacen que aumente su área real efectiva, presentando características morfológicas similares a otros electrodos Ni/Fe obtenidos a partir de un baño de acetato.

Las rectas de Tafel presentaron dos pendientes, cuyo comporta-

miento con la temperatura se corresponde con la teoría clásica, lo que no ocurre con los valores absolutos obtenidos, por lo que no puede explicarse el mecanismo de la RDH sobre esta aleación según la teoría clásica. Por otro lado, los valores de energía de activación calculados, se corresponden con los de otros electrodos de Ni-Fe. Por la no coincidencia de los valores experimentales de las pendientes de la recta de Tafel con los calculados según la teoría clásica, se requiere de más información del comportamiento cinético de este sistema, la que podría obtenerse a través del estudio por Impedancia Electroquímica del comportamiento de estas aleaciones y la posterior modelación de los resultados experimentales utilizando el sistema de ecuaciones cinéticas propuesto por Conway, aspecto que se abordará en un trabajo futuro.

AGRADECIMIENTOS

Al CAPES de Brasil por la ayuda financiera otorgada para el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Tilak B.V., Srinivasan S., Handbook of Energy Systems Engineering, John Wiley, New York, Cap. 15, 1461, 1985.
2. LeRoy R.L. *Int. Hydrogen Energy*, **8**, 401, 1983.
3. De Carvalho J., Tremiliosi-Filho G., Avaca L.A., González E.R. *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 161, 1989.
4. Arul Raj I., Vasu K.I. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 471, 1992.
5. De Carvalho J., Tremiliosi-Filho G., Avaca L.A., González E.R. in S. Srivasan S. Wagner and H. Wroblowa (Ed.), *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 356, 1987.
6. Raj I.A., Vasu K.I. *J. Applied Electrochem.*, **20**, 32, 1990.
7. Raj I.A., Venkatesen V.K. *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**, 215, 1988.
8. Raj I.A., Vasu K.I. *J. Applied Electrochem.*, **22**, 471, 1992.
9. Raj I. A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 413, 1992.
10. González E.R., De Giz M.J., Marengo M.C. Proc. 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, June 12-15, 908, 2000.
11. Conway B.E., Bai L. *Int. J. Hydrogen Energy*, **111**, 533, 1986.
12. Wendt H., Plzak V. *Electrochim. Acta*, **28**, 27, 1983.
13. Suffredini H.B., Cerne J.L., Crenkovic F.C., Machado S.A.S., Avaca L.A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, 415, 2000.
14. Carvalho J. Desenvolvimento e Caracterização Eletroquímica de Novos Materiais para Geração de Hidrogênio. Tesis presentada para la obtención del título de Doctor en Ciencias, IFQSC/USP, São Carlos, 1986.
15. Bicelli L.P. *La Chimica e L'Industria*, **55**, 792, 1973.
16. Butarello J. Desenvolvimento e Caracterização de Eletrodos de Ni-Fe, Ni-Fe-Mo, Ni-Mo para Estudo da Reação de Desprendimento de Hidrogênio. Tesis presentada para la obtención del título de Doctor en Ciencias, IQSC/USP, São Carlos, 1996.
17. Bai L., Harrington D.A., Conway B.E. *Electrochim. Acta*, **32**, 1713, 1987.



SCIENTIA ET CONSCIENTIA



CONVOCATORIA

5. CONGRESO INTERNACIONAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR "UNIVERSIDAD 2006"

El Ministerio de Educación Superior y las Universidades de la República de Cuba convocan a la comunidad de profesores, estudiantes, directivos y otras personas vinculadas a nuestro sector, al 5. Congreso Internacional de Educación Superior "Universidad 2006".

Desde el primer encuentro desarrollado en el año 1998, nuestros Congresos se han afirmado como un espacio reflexivo, profundo, comprometido y plural, orientado a la discusión de los más variados temas vinculados a la agenda internacional sobre Educación Superior. Será un placer y un privilegio encontrarnos de nuevo

Contactos: Dr. Silvio J. Montalvo Martínez
Dr. Andrés García Martínez

Secretarios Ejecutivos, Universidad 2006, Telefax: (537) 8311613. Email: univ2006@reduniv.edu.cu