

Electrodos *composite* con matriz metálica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno

Ysrael Marrero Vera, Carlos A. Núñez Valdés y Mónica Trueba Urra.

Grupo de Electroquímica, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, El Vedado, Plaza de La Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 23 de enero del 2001. Aceptado: 7 de junio del 2001.

Palabras clave: REH, níquel, electrodos *composite*, electrodos porosos, codeposición Ni + óxido.
Key words: HER, nickel, *composite* electrodes, porous electrodes, codeposition Ni + oxide.

RESUMEN. El desarrollo tecnológico-industrial alcanzado por la humanidad ha hecho aumentar el consumo de energía procedente principalmente de fuentes no renovables y muy contaminantes a niveles que hacen peligrar la ecología global. Por este motivo, se han tratado de desarrollar diferentes fuentes de energía alternativa, "limpias", a partir de recursos renovables. La más promisoría entre estas parece ser el hidrógeno electrolítico, debido a lo cual, se desarrollan en estos momentos diferentes electrodos que permitan hacer más favorable su obtención. En el presente trabajo se estudió la reacción de desprendimiento de hidrógeno (REH) en los electrodos *composite* Ni/Al₂O₃ y Ni/TiO₂ en disolución de KOH 1 mol/L a temperatura ambiente mediante la técnica de polarización en estado quasi-estacionario. Los electrodos fueron obtenidos por electrodeposición de níquel y codeposición de Al₂O₃ u TiO₂ con diferente tamaño de partícula (ϕ). La composición de los electrodos se determinó por análisis químico y, la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) fue usada para estudiar la estructura de los depósitos. El método de obtención utilizado no permitió incorporar cantidades considerables de óxido al depósito, lo cual se confirmó mediante DRX. Los valores de i_0 , b y E_{200} indican una mayor actividad electrocatalítica en la REH de los electrodos Ni/Al₂O₃ con respecto al electrodo de Ni puro, siendo mayor la actividad en los primeros con Al₂O₃ < 32 μ m y menor en los electrodos de Ni/TiO₂. En cuanto al mecanismo de la REH en estos electrodos no es posible hacer conclusiones definitivas, pues varios de ellos predicen iguales valores de b .

ABSTRACT. The industrial and technological development reached by humanity has increased the consumption of energy, which comes mainly from non-renewable and very contaminating to levels which endanger global ecology. Because of this, different sources of alternative "clean" energy have been developing from renewable resources. The most promising one seems to be the electrolytic hydrogen, and with this in mind different electrodes are being developed at the moment, which allow the obtainment of this gas more favorably. The hydrogen evolution reaction (HER) on Ni/Al₂O₃ and Ni/TiO₂ *composite* electrodes in KOH 1 mol/L at room temperature using a quasi-steady polarization technique was studied. By electrolytic deposition of nickel and codeposition of Al₂O₃ or TiO₂ with different particle size (ϕ) the electrodes were obtained. The composition of the electrodes was determined by means of chemical analysis, and X-ray diffraction technique was used to study the structure of the deposits. Considerable quantities of oxide in the deposits can not be obtained by means of the method used to prepare the *composite* electrodes. This was confirmed by DRX technique. The values of i_0 , b and E_{200} indicate better electrocatalytic activity for HER on the Ni/Al₂O₃ electrodes in respect of Ni electrodes, being greater for the former with Al₂O₃ < 32 μ m and lower on the Ni/TiO₂ electrodes. With regard to HER mechanism on the electrodes drawing any conclusions is not possible because some of them predict the same values of b .

INTRODUCCION

El panorama energético actual se caracteriza por un consumo excesivo de energía, obtenida casi exclusivamente de fuentes energéticas no renovables y muy contaminantes como los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas) y nucleares. Con el nivel actual de consumo de energía en el mundo se ha alcanzado el límite de lo que puede soportar la ecología de la tierra.¹ La búsqueda de nuevas fuentes energéticas renovables no contaminantes ha sido ampliamente acometida por numerosos investigadores² y, de todas las alternativas desarrolladas, la utilización del hidrógeno como combustible es una de las más atractivas.^{1,3} El hidrógeno puede obtenerse por electrólisis del agua, siendo actualmente este el método empleado en la producción a escala industrial⁴⁻⁶ y el mecanismo de dicho proceso ha sido ampliamente estudiado tanto en medio ácido como en medio básico.⁷⁻¹¹ Los nuevos materiales desarrollados como cátodos para la reducción electrolítica del hidrógeno (REH) deben caracterizarse por la baja energía (sobrepotencial) necesaria para la reducción del agua en ellos y por una elevada estabilidad en el tiempo.¹² Lo anterior puede lograrse empleando cátodos de materiales que disminuyan la energía de activación de la reacción de desprendimiento de hidrógeno y(o) aumentando el área superficial real del electrodo. Este último procedimiento es uno de los adoptados en la práctica para activarlos y puede realizarse por electrodeposición.¹³⁻¹⁵ La valoración de los ma-

teriales en cuanto a su actividad electrocatalítica se puede efectuar determinando el sobrepotencial correspondiente a una densidad de corriente aparente dada (E_a) o determinando los parámetros de la ecuación de *Tafel* (b , i_0).⁷ El níquel está entre los metales más ampliamente utilizados en la industria como catalizadores de la REH. En este caso, el metal puede ser codepositado electroquímicamente con partículas ultra finas de diferentes materiales como el carburo de silicio (SiC), diferentes óxidos metálicos, etc., para formar un *composite* metálico de superficie rugosa.¹³

En el presente trabajo se investiga el efecto de diferentes factores relacionados con la obtención de electrodos *composite* Ni/Al₂O₃ que, aunque no es de esperar que presenten elevado poder electrocatalítico para la reducción electrolítica del hidrógeno, pueden ser construidos de manera sencilla a partir de materiales ampliamente disponibles. También se realiza un estudio de algunas de sus propiedades estructurales y electroquímicas de interés en la electroreducción del hidrógeno. A modo de comparación se desarrollan experimentos con electrodos *composite* Ni/TiO₂ y láminas de níquel.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de los electrodos *composite*

Se empleó una celda de vidrio (Fig. 1) conocida como celda en T,¹⁶ recubierta por una camiseta para garantizar una temperatura de trabajo constante de 55 °C. Como ánodos se utilizaron placas de níquel despolarizado y, en todos los casos, el cátodo consistió en una lámina de níquel BDH (99 %) con área activa de 1 cm² por ambas caras. La disolución de trabajo utilizada fue un baño de níquel *Watts* al cual se le añadieron 3 g/L del material a codepositar.¹⁷ Los materiales que se codepositaron con el Ni fueron: Al₂O₃ con partículas de diámetro $\phi < 32 \mu\text{m}$, Al₂O₃ con $\phi < 10 \mu\text{m}$ (p.p.a. BDH) y TiO₂ con $\phi \approx 1 \text{ nm}$ (p.p.a. Degusa). En todos los casos, la superficie de níquel se sometió a un pretratamiento que consistió en: lijado con tres abrasivos de diferente tamaño de grano, decapado químico y por último desengrase.

Cada cierto tiempo se rotó la celda 180° para garantizar que las partículas de polvo se mantuvieran dispersas y que se alternaran las caras donde se codepositaba el sólido. La electrocodeposición en los electrodos utilizados para determinar los parámetros electrocinéticos se rea-

lizó en una de las caras de la lámina para lo que se cubrió la otra cara con un aislante adecuado. Las rotación de la celda se efectuó cada 8 min, excepto en algunas ocasiones para los electrodos de Ni/TiO₂ que se hicieron cada 16 min. El tiempo total de electrólisis fue de 32 min a una densidad de corriente catódica de 50 mA/cm² suministrada por una fuente de corriente directa Statron (RDA). La temperatura, la densidad de corriente, la concentración de polvo y el tiempo total de electrodeposición se mantuvieron constantes, variando solamente el tipo y el tamaño de partícula del polvo empleado, con lo que se obtuvieron tres tipos de electrodos: Ni/Al₂O₃ ($\phi < 32 \mu\text{m}$), Ni/Al₂O₃ ($\phi < 10 \mu\text{m}$) y Ni/TiO₂ ($\phi \approx 1 \text{ nm}$).

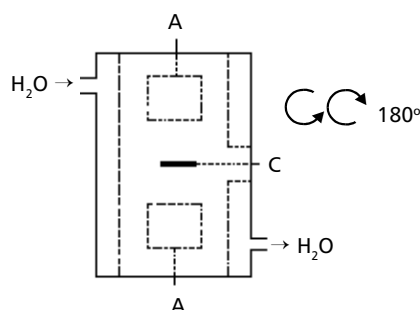


Fig. 1. Celda en forma de T empleada en la obtención de los electrodos. A – ánodo de Ni despolarizado, C – cátodo de Ni.

Determinación de la composición química de los electrodos estudiados

El procedimiento analítico utilizado para determinar la composición de los electrodos fue previamente validado a partir de un conjunto de estudios preliminares realizados.¹⁷ Todos los reactivos utilizados fueron de calidad p.p.a. Dicho procedimiento consistió en la digestión con HNO₃ concentrado de cada depósito previamente pesado y la separación posterior de los componentes con doble papel de filtración rápida (depósitos Ni/Al₂O₃) o por centrifugación (depósitos Ni/TiO₂). La concentración de níquel se determinó por valoración complejométrica con EDTA y la cantidad de polvo (Al₂O₃ u TiO₂) se estimó por diferencia. Se hicieron cuatro réplicas de cada experimento.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas se registraron en un equipo Siemens D-5000 utilizando radiación K α de Cu. El intervalo angular de barrido (2θ) fue de 15 hasta 50°. El análisis cualitativo de fases se realizó con ayuda de la base de datos Powder Diffraction

Files 1999 (PDF),¹⁸ reportándose los resultados en la geometría Bragg-Brentano sobre los depósitos Ni/Al₂O₃ y Ni/TiO₂.

Determinación de los parámetros electrocinéticos

En estos experimentos se utilizó una celda de vidrio convencional de tres electrodos. Como electrodo de estudio se emplearon cuatro diferentes con igual área geométrica de 0,5 cm²: Ni (lámina) BDH 99 %; Ni/Al₂O₃ ($\phi < 32 \mu\text{m}$); Ni/Al₂O₃ ($\phi < 10 \mu\text{m}$); Ni/TiO₂ ($\phi \approx 1 \text{ nm}$). El electrodo auxiliar consistió en una lámina de Pt de 5 cm² y el electrodo de referencia utilizado fue Pt | Hg | HgO | OH⁻ (1 mol/L) construido en el laboratorio según la literatura.¹⁹ La disolución de trabajo fue KOH 1 mol/L preparada a partir de reactivos de calidad p.p.a. Las curvas *i*-*E* se obtuvieron potenciodinámicamente empleando un potenciostato PAR 270 (USA) y milivoltímetros analógicos Pacitronic (RDA). El barrido de potencial se efectuó a 0,2 mV/s comenzando a -900 mV (respecto al electrodo de referencia) y terminando cuando la densidad de corriente sobrepasó los 200 mA · cm⁻². Antes de cada barrido los electrodos de Ni se pretrataron electroquímicamente para lograr una superficie totalmente limpia.²⁰ Las curvas obtenidas (cinco réplicas para cada experimento) se procesaron mediante el programa Origin 5.0, y a partir de estas, se determinaron la pendiente de *Tafel* (b), la densidad de corriente de intercambio (i_0) y el valor del potencial a una densidad de corriente de 200 mA · cm⁻² (E_{200}).

Procesamiento estadístico

Todos los resultados se procesaron estadísticamente mediante el programa STATGRAPHICS PLUS 2.1, realizando el cálculo de la media y el intervalo de confianza para un nivel de significación (α) de 0,05 (nivel de confianza del 95 %).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición de los electrodos

Según los resultados, el electrodo con menor porcentaje de níquel fue el de Ni/Al₂O₃ ($\phi < 32 \mu\text{m}$) y con mayor el de Ni/TiO₂ ($\phi \approx 1 \text{ nm}$). Este último contenía solo un 2 % de polvo incorporado al depósito (Tabla 1).

El aumento del porcentaje de Ni con la disminución del tamaño de partícula es lógico, pues al ser las partículas más grandes sedimentan con mayor velocidad y por lo tanto, un mayor número de estas quedarán

atrapadas en el depósito. Con el objetivo de lograr una mayor cantidad de TiO_2 incorporado al depósito (este sedimenta muy lentamente) se duplicó el período de rotación de la celda, pero esto no aumentó el contenido de polvo en el depósito. Puede decirse que mientras menor es el tamaño de las partículas menos efectivo es el proceso de codeposición utilizado para obtener los electrodos *composite*. Según este se puede lograr no más de un 11 % de polvo de Al_2O_3 $\phi < 32 \mu\text{m}$ en el depósito y, para los materiales Al_2O_3 $\phi < 10 \mu\text{m}$ y TiO_2 $\phi \approx 1 \text{ nm}$ deben estudiarse otras variantes.

Análisis de los experimentos de Rayos X

Para los electrodos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi < 32 \mu\text{m}$), $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi < 10 \mu\text{m}$) y Ni/TiO_2 ($\phi \approx 1 \text{ nm}$) y para los polvos empleados en cada caso se muestran los patrones de difracción (Figuras 2, 3 y 4). Los difractogramas obtenidos para los polvos permitieron determinar su estructura cristalina. El polvo de Al_2O_3 ($\phi < 32 \mu\text{m}$) es parcialmente amorfo y está compuesto por varias fases, mientras que el Al_2O_3 ($\phi < 10 \mu\text{m}$) es más cristalino, compuesto fundamentalmente por la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El TiO_2 está compuesto principalmente por la fase cristalina anatasa. En todos los casos para los depósitos se detectaron dos señales del níquel a los ángulos 2θ de $44,5^\circ$ y $51,8^\circ$ debidos a las reflexiones Bragg a partir de los planos (111) y (200). Como se observa, las intensidades de dichas señales son considerables, indicando grandes cantidades de níquel en los depósitos, lo que se corresponde con los resultados del análisis químico. Por otra parte, las señales que indican la presencia de polvo incorporado al depósito son de poca intensidad en los tres tipos de electrodos. Para las muestras de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi < 10 \mu\text{m}$) y Ni/TiO_2 ($\phi \approx 1 \text{ nm}$) esto se debe a la poca cantidad de polvo presente en el depósito (Figuras 3 y 4), mientras que en las muestras de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi < 32 \mu\text{m}$) la señal no es apreciable debido a que el Al_2O_3 tiene un bajo porcentaje de cristalinidad (Fig. 2a). No existe en los depósitos ninguna orientación preferencial de los cristales, es decir, la disposición de estos es aleatoria.

Parámetros electroquímicos

Las figuras 5, 6 y 7 muestran respectivamente las curvas de polarización típicas (curvas de *Tafel*) en estado quasi-estacionario para los electrodos de Ni, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi < 32 \mu\text{m}$) y

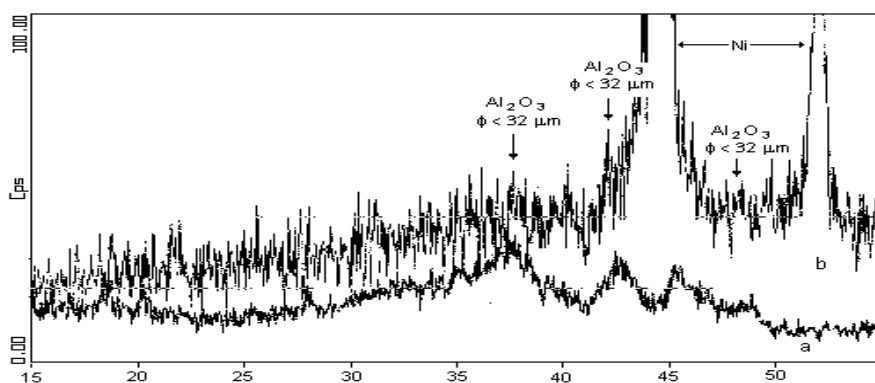


Fig. 2. Difractogramas: a) polvo de Al_2O_3 $\phi < 32 \mu\text{m}$; b) depósito $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\phi < 32 \mu\text{m}$.

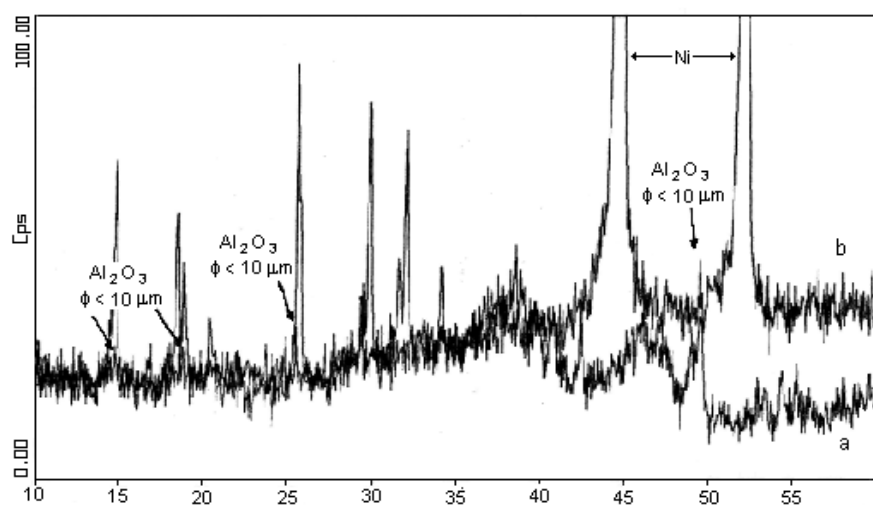


Fig. 3. Difractogramas: a) polvo de Al_2O_3 $\phi < 10 \mu\text{m}$; b) depósito $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\phi < 10 \mu\text{m}$.

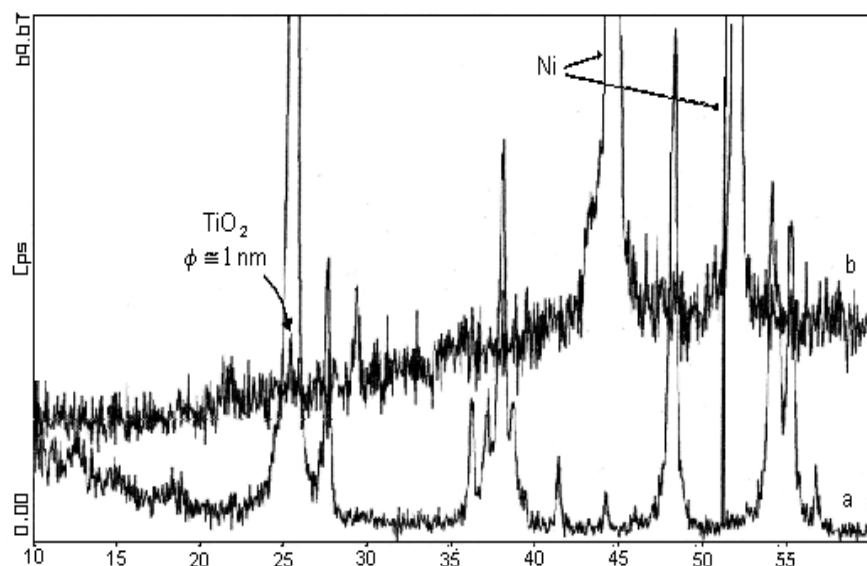


Fig. 4. Difractogramas: a) polvo de TiO_2 $\phi \approx 1 \text{ nm}$; b) depósito Ni/TiO_2 $\phi \approx 1 \text{ nm}$.

Tabla 1. Composición de los electrodos *composite*.

Electrodos	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$		Ni/TiO_2	Ni/TiO_2^*
	($\phi < 32 \text{ nm}$)	($\phi < 10 \text{ nm}$)	($\phi \approx 1 \text{ nm}$)	
$\bar{\%}(\text{Ni}) \pm \Delta\bar{\%}(\text{Ni})$	89 ± 3	96 ± 1	98 ± 1	98 ± 1

$\bar{\%}(\text{Ni})$ porcentaje promedio de níquel. $\Delta\bar{\%}(\text{Ni})$ intervalo de confianza. * Período de rotación 16 min.

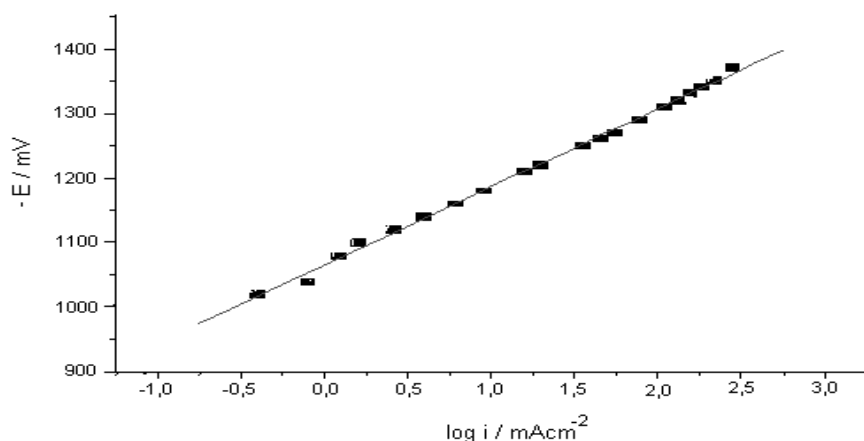


Fig. 5. Curva de Tafel típica, electrodos de níquel, KOH 1 mol/L, 25 °C. Todos los valores de E se reportan con respecto al electrodo de referencia utilizado.

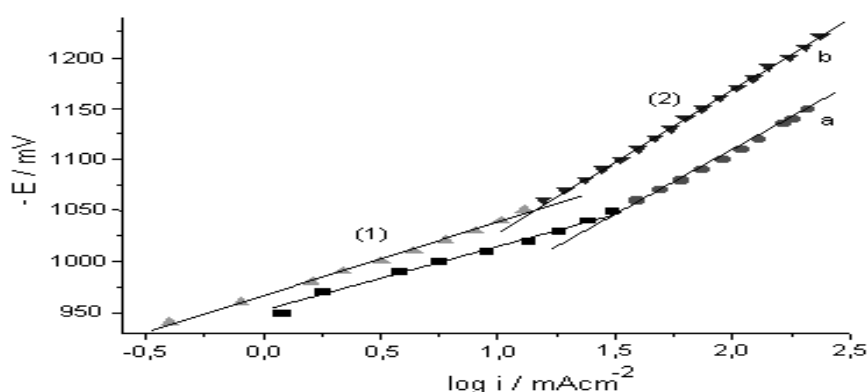


Fig. 6. Curvas de Tafel típicas, electrodos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$: a) $\phi < 32 \mu\text{m}$; b) $\phi < 10 \mu\text{m}$; KOH 1 mol/L, 25 °C.

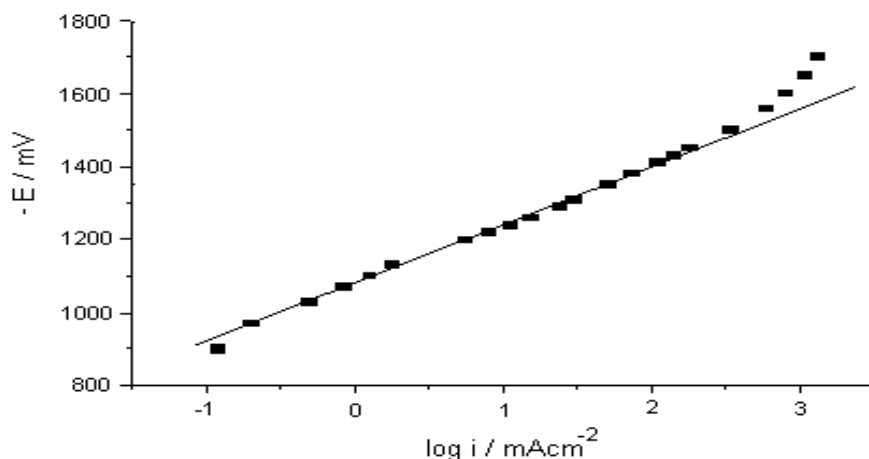


Fig. 7. Curva de Tafel típica, electrodos de Ni/TiO_2 $\phi \cong 1 \text{ nm}$, KOH 1 mol/L, 25 °C.

$\phi < 10 \mu\text{m}$) y Ni/TiO_2 ($\phi \cong 1 \text{ nm}$). Para los electrodos de Ni y Ni/TiO_2 (Figuras 5 y 7) se obtiene una sola recta de Tafel. En el segundo se observan desviaciones de la linealidad para valores de E más negativos de -1500 mV debidas probablemente a efectos de la difusión. Los electrodos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con $\phi < 32 \mu\text{m}$ y con $\phi < 10 \mu\text{m}$ tienen otro comportamiento (Fig. 6): las curvas de Tafel presentan dos zonas lineales de distintas pendientes donde, para los dos tipos de electrodos, la primera zona indicada como (1) (Fig. 6) corresponde a la de menores densidades de corriente (entre -950 y -1040 mV) y la segunda zona (2) corresponde a valores más negativos que -1050 mV . Este cambio de pendiente puede atribuirse a un cambio en el mecanismo de la reacción y ha sido reportado para la REH sobre diferentes electrodos.^{21,22}

La tabla 2 muestra los valores promedio de i_0 , b y $-E_{200}$ obtenidos para cada electrodo del procesamiento de las curvas correspondientes.

Para el caso de los electrodos de Ni el valor de la pendiente de Tafel coincide con el reportado⁷ y puede atribuirse a que el paso determinante de la velocidad sea la descarga (reacción de Volmer).⁸⁻¹¹ Pudiera ser también la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) el paso determinante de la velocidad del proceso, pero para ello debería aparecer otra recta a menores i con valores de b de unos 40 mV ,²³ que no se observa en este caso.

Para los dos tipos de electrodos de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtiene una baja pendiente de Tafel para la región de las menores densidades de corriente (1), que no corresponde a ninguno de los mecanismos sencillos conocidos para la REH. Este valor bajo podría indicar asimismo un efecto electrocatalítico del material en estas condiciones.⁹ En la zona de potenciales más negativos (2) la pendiente tiene un valor cercano a 120 mV , como en el caso del níquel. Este cambio en la pendiente podría indicar una variación del mecanismo de la reacción, de modo que en esta región de poten-

Tabla 2. Parámetros electroquímicos. Electrodos: Ni; $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\phi < 32 \mu\text{m}$ y $\phi < 10 \mu\text{m}$) y Ni/TiO_2 , KOH 1 mol/L, 25 °C.

Parámetros electroquímicos	Electrodos			
	Ni	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\phi < 32 \mu\text{m}$	$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\phi < 10 \mu\text{m}$	Ni/TiO_2
b (mV)	123 ± 4	66 ± 3 (1) 125 ± 4 (2)	66 ± 4 (1) 124 ± 4 (2)	166 ± 10
i_0 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$0,08 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,07$	$0,24 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$
$-E_{20}$ (mV)	1346 ± 11	1143 ± 7	1193 ± 9	1454 ± 22

ciales los pasos determinantes de la velocidad del proceso pudieran ser los mismos que en el caso de los electrodos de Ni puro.

Para los *composite* Ni/TiO₂ se obtiene un valor de *b* notablemente mayor que en todos los casos anteriores, el cual no es compatible con ninguno de los mecanismos de reacción y podría deberse, asimismo, al efecto de la difusión en el proceso. El valor elevado de *b*, junto con el valor pequeño de *i*₀ en este caso, indicaría un bajo poder electrocatalítico de este electrodo en particular.

El parámetro *i*₀ para cada tipo de electrodo se obtuvo como el valor de *i* correspondiente al potencial de equilibrio del sistema, determinado según la ecuación de Nernst¹⁹ e igual a -925 mV en todos los casos. Al comparar los valores de *i*₀ para los diferentes electrodos se puede observar (Tabla 2) que estos aumentan en el orden siguiente: Ni < Ni/TiO₂ ($\phi \approx 1$ nm) < Ni/Al₂O₃ ($\phi < 10$ μ m) < Ni/Al₂O₃ ($\phi < 32$ μ m). Este resultado sería lógico si el aumento fuera debido solamente al incremento del área real del electrodo (las partículas ocluidas tienen mayor diámetro). Sin embargo, no es de esperar que este sea el único factor que afecte el valor de *i*₀, pues se obtuvo una variación en los valores de la pendiente de *Tafel* para la región de menores corrientes, lo cual evidencia un cambio en el mecanismo de reacción que afectaría asimismo el valor de *i*₀.

Al analizar los valores de potencial para una densidad de corriente de 200 mA · cm⁻² (*E*₂₀₀) se encontró que el valor obtenido para el electrodo de Ni está en concordancia con el que ha sido reportado.⁷ Para los dos tipos de electrodos de Ni/Al₂O₃ se obtienen valores menos negativos que para los de Ni, lo que indicaría que los primeros son más ventajosos para la reacción de desprendimiento de hidrógeno, particularmente con Al₂O₃ $\phi < 32$ μ m. Los valores de *E*₂₀₀ obtenidos para los electrodos de Ni/TiO₂ son más negativos que los de Ni, lo que evidencia su menor poder electrocatalítico. Debe aclararse que los valores de *E*₂₀₀ aquí obtenidos sirven solamente como un indicador preliminar de la efectividad de los diferentes electrodos, pues estos va-

rían en general con el tiempo de utilización del electrodo, siendo de utilidad con este fin su valor estacionario, que se alcanza después de largo tiempo de operación.²⁴

En resumen puede decirse que los parámetros estudiados (*i*₀, *b* y *E*₂₀₀) indican una mayor actividad electrocatalítica en la REH de los electrodos de Ni/Al₂O₃, principalmente aquellos con $\phi < 32$ μ m, en comparación con los de Ni puro. La causa de la mayor efectividad de los primeros puede deberse a un verdadero poder electrocatalítico intrínseco de las partículas ocluidas de Al₂O₃, o simplemente a un área real mayor, pues las partículas de polvo incrustadas en el depósito aumentan el número de irregularidades en la superficie. La combinación de los dos factores anteriores pudiera ser también la responsable de este resultado.

CONCLUSIONES

La obtención de los electrodos *composite* de Ni por codeposición no permite incorporar más de 11 % de óxido al metal. Mediante la técnica DRX se confirmaron los resultados del análisis químico y, además, se caracterizaron los polvos empleados. Los valores obtenidos de *i*₀, *b* y *E*₂₀₀ indican que los electrodos Ni/Al₂O₃ presentan una mayor actividad electrocatalítica en la REH que los de Ni puro, siendo mayor la actividad en los electrodos *composite* con Al₂O₃ $\phi < 32$ μ m. Los electrodos *composite* Ni/TiO₂ presentan menor actividad para la REH que los de Ni puro. De los valores obtenidos de pendiente de *Tafel* no es posible hacer conclusiones definitivas con respecto al mecanismo de la REH en estos electrodos, pues varios de ellos predicen iguales valores de *b*.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Edilso Reguera Ruiz, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de la Habana, por su contribución al estudio estructural de los depósitos.

BIBLIOGRAFIA

1. Turrini E., El camino del sol, Ed. Cuba Solar, 10-15, 100-105, 1999.
2. Wend H., Imarisio G., **J. Appl. Electrochem.**, **18**, 1, 1988.

3. Bockris J., Nejat T., Smith D., Solar Hydrogen Energy, Ed. Mac Donald, London, 73-78, 1991.
4. Leroy R.L., **Int. J. Hydrogen Energy**, **8**, 401, 1983.
5. Viswanathan K., Tilak B.V., **J. Electrochem. Soc.**, **131**, 1551, 1984.
6. Kuhn A.T., Wright P.M., Industrial Electrochemical Processes, Ed. Elsevier, 560, 1971.
7. Trassati S., Advances in Electrochemistry, Science and Engineering, Ed. G and T, 2, 1992.
8. Núñez C.A., Estudio cinético electroquímico del sistema Ni^{1/2}Ni(II)^{1/2}NH₃, NH₄Cl, OH⁻. Tesis en opción del título de Doctor en Química. Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba, 1978.
9. Vetter K.J., Electrochemische Kinetik, Ed. Springer Verlag, Berlin Occ., 150-197, 1961.
10. Erdeys-Grúz T., Kinetics of electrode processes, Ed. Akadémiai Kiadó, Budapest, 180-220, 1972.
11. Antropov L.I., Theoretical Electrochemistry, Cap. XIX. Ed. Mir, Moscú, 1972.
12. Piloto R., Estudio de las condiciones experimentales de obtención de materiales *composite* para la producción de hidrógeno. Trabajo de Diploma. Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba, 1998.
13. De Miousse *et al.*, **J. Newmat. Electrochem. Systems**, **2**, 71-78, 1999.
14. Iwuakura C., Tanaka M., Nakamatsu S., Matsukoa M., **Electrochim. Acta**, **40**, 376, 1995.
15. Iwakura C., Furukuwa M. and Tanawaka M., **Electrochim. Acta**, **37**, 757, 1992.
16. Choquette Y., Menard H., Brossard L., **Int. J. Hydrogen Energy** **15**, 21, 1990.
17. Marrero Y., Estudio de electrodos *composite* con matriz metálica para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Trabajo de Diploma. Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba, 2000.
18. International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction File. Ed. USA, 36-1491, 1999.
19. Ives D.J.G., Janz G.J., Reference Electrodes. Theory and Practice, Ed. Academic Press Inc., London, 360, 1961.
20. Guzmán R.S., Vilche J.R., Arví A.J., **J. Appl. Electrochem.**, **8**, 67-70, 1978.
21. Dumont H., Brossard, L., y Ménard H., **J. Electrochem. Soc.**, **141**, 1994.
22. Arul Raj., **Int. J. Hydrogen Energy**, **17**, 413-421, 1992.
23. Pletcher D., A First Course in Electrode Processes; The Electrochemical Consultancy, 1991.
24. Hout J.Y., Brossard L., **Int. Journal of Hydrogen Energy**, **12**, 821, 1987.