

DESARROLLO DE ELECTRODO PARA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

G.A. Abuin, L.A. Diaz, R.E. Coppola
INTI Procesos Superficiales
gabuin@inti.gov.ar

Introducción

La electrólisis de agua es un proceso versátil y no contaminante de producción de H₂ para múltiples aplicaciones, como el almacenaje de energía renovable y su posterior conversión en celdas de combustible (Figura 1).

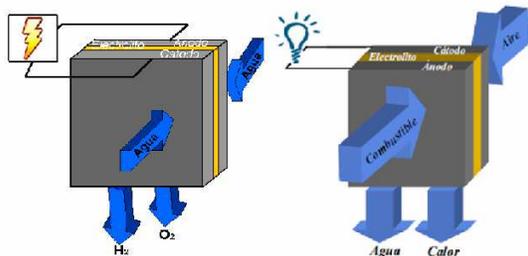


Figura 1: esquema básico de un electrolizador (izquierda) y una celda de combustible (derecha).

Los electrolizadores líquidos alcalinos (estado del arte en aplicaciones de gran escala) emplean usualmente cátodos de níquel (Ni), por ser éste un material de alta actividad catalítica de la reacción de evolución de H₂ (REH): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ y buena estabilidad a largo plazo; pero la búsqueda de materiales más eficientes que permitan bajar costos es necesaria para que esta tecnología se generalice. La aleación níquel-molibdeno (Ni-Mo), el material alternativo más promisorio reconocido hasta ahora, ha sido preparada por diversas vías como aleado mecánico o plasma spray, lográndose la mayor actividad catalítica y durabilidad con la electrodeposición, que además tienen la ventaja de ser un método fácil de implementar a escala industrial.

Objetivo

Aunque se reportaron buenos resultados con films catalíticos de Ni-Mo electrodepositados sobre acero y cobre (Cu), no se estudió hasta ahora la electrodeposición de Ni-Mo con Ni como sustrato. La ventaja es que ante fallos o degradación del film, el material del sustrato sería lo suficientemente activo y estable para evitar caídas en el desempeño y/o procesos corrosivos que puedan generar contaminación en el electrolito.

En este trabajo se preparan aleaciones Ni-Mo electrodepositadas sobre Ni, analizándose la influencia de la aplicación de corriente directa (CD) o pulsada (CP), composición de baño y

densidad de corriente (i) en las propiedades y desempeño del material obtenido.

Descripción

La electrodeposición de Ni-Mo ocurre por co-deposición inducida: el Mo puro no se electrodeposita sino que su co-deposición puede ocurrir junto Ni. La actividad catalítica de la aleación obtenida está determinada por su composición y microestructura, y estas variables a su vez están fuertemente influidas por las condiciones de electrodeposición.

Navarro-Flores [1] estudió varias aleaciones de Ni electrodepositadas sobre Cu, obteniendo los mejores resultados con una aleación Ni-Mo preparada con el baño 1 (Tabla 1), con un desempeño (medido en términos de reducción de sobrepotencial de reacción REH) de 300 mV respecto de Ni. Este autor y varios otros muestran que las aleaciones obtenidas empleando este baño, con i entre $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, presentan una superficie amorfa (nanocristalina) y rugosa, con un contenido de Mo de 19 At. % a 25 At. %, de gran actividad catalítica. Posteriormente Han [2] estudió aleaciones Ni-Mo sobre acero electrodepositadas con CP de onda cuadrada (técnica empleada a menudo para mejorar las propiedades de electrodepositos), obteniendo el mejor resultado con el baño 2 (Tabla 1), densidad de corriente de pico (i_p) $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, ciclo útil (CU) 35 %, resultando una aleación de 22 At. % Mo y superficie lisa comparada con las aleaciones obtenidas a CD.

Componente	Composición 1	Composición 2
NiSO ₄ ·6H ₂ O	79 g l ⁻¹	30 g l ⁻¹
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	48 g l ⁻¹	45 g l ⁻¹
Na(CH ₃ COO)	88 g l ⁻¹	70 g l ⁻¹
pH	9	8

Tabla 1: baños de electrodeposición de aleación Ni-Mo.

En este trabajo se logró una adhesión satisfactoria del electrodeposito al sustrato Ni con el pretratamiento siguiente: pulido mecánico con lija # 120, enjuague con agua, limpieza con acetona en baño ultrasónico durante 10 min para desengrasar y eliminar residuos de pulido, inmersión en solución HCl 70% y enjuague final con agua destilada. En la figura 2 se muestran las capas de Ni-Mo obtenidas con 5 min de electrodeposición (CD y CP) en el baño 1 (Tabla 1) a pH 10 y 40 °C,

sobre Cu y Ni. Puede verse que la capa obtenida con CD a $160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ es pareja y uniforme sobre Cu (a) y no sobre Ni (b). Sobre este último sustrato fue necesario elevar i hasta $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para obtener una capa de estas características (c). Con corriente pulsante de onda cuadrada, CU útil 35 % (d, e y f), luego de variar i_p y período de pulso (t_{pp}), se obtuvieron capas parejas y uniformes con $i_p = 280 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $t_{pp} = 3.5 \text{ ms}$ (f).

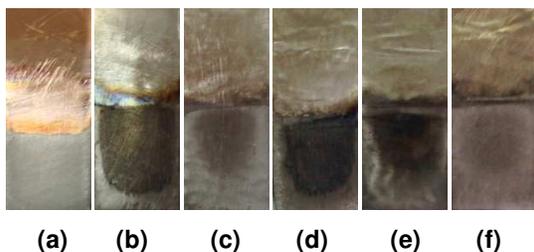


Figura 2: Ni-Mo/Ni, excepto (a) Ni-Mo/Cu: (a)-(b) CD $i=160 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) CD $i=300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) CP $i_p=200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ $t_{pp}=350 \text{ ms}$; (e) CP $i_p=200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ $t_{pp}=3.5 \text{ ms}$; (f) CP $i_p=280 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ $t_{pp}=3.5 \text{ ms}$.

Resultados

Mediante microscopía SEM se caracterizaron las muestras (c) y (f) (Figura 3). Como puede observarse presentan la morfología de tipo “coliflor” típica de estos recubrimientos, observándose mayor rugosidad en (f) preparada con CP que en (c) obtenida a CD.

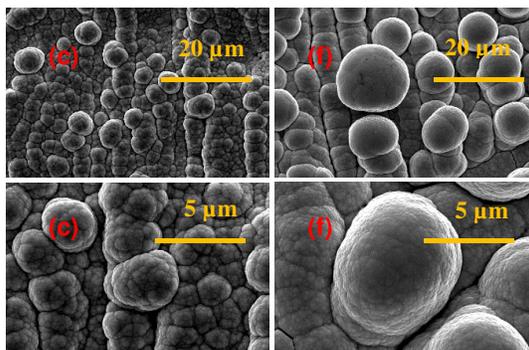


Figura 3: microfotografías SEM (FEI QUANTA 250, INTI-Procesos Superficiales) de los recubrimientos Ni-Mo/Ni electrodepositados por CD (c) y CP (f).

El análisis EDAX en (c) y (f) es de 22.0 At. % y 22.9 At. % respectivamente, en el rango de las aleaciones altamente catalíticas; y sus difractogramas (figura 4) muestran picos anchos, indicativos de una estructura de alto grado de amorficidad (nanocrystalina), coherentes con una estructura f.c.c de Ni con átomos de Mo sustituyentes. La actividad catalítica de la aleación Ni-Mo, medida en una celda de 3 electrodos, es superior a Ni, con una

reducción de 300 mV en el sobrepotencial de la reacción REH (figura 4).

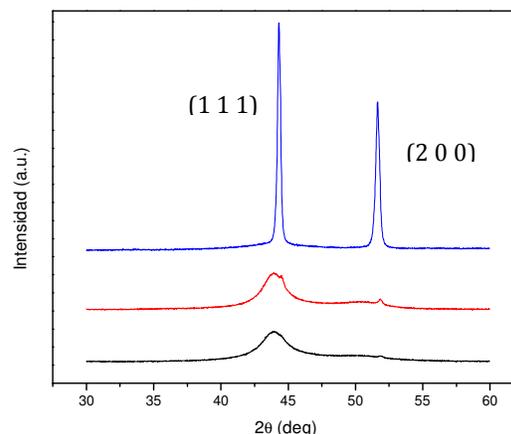


Figura 4: DRX: (azul) Ni [2]; (rojo) Ni-Mo/Ni preparado por CD (c); (negro) Ni-Mo/Ni preparado por CP (f).

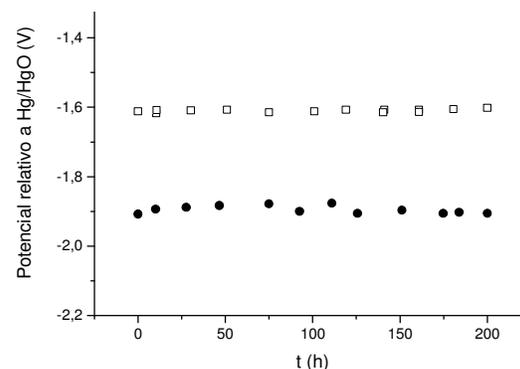


Figura 5: Curvas galvanostáticas a $i=300 \text{ mA cm}^{-2}$, ref. Hg/HgO, NaOH 20 %: (□) Ni-Mo/Ni muestra (c); (●) Ni.

Conclusiones

Mediante una selección de las condiciones de electrodeposición y pretratamiento se obtuvieron recubrimientos de aleación Ni-Mo/Ni adherentes, uniformes, de microestructura nanocrystalina y alto grado de rugosidad superficial. El desempeño medido en términos de reducción de sobrepotencial de reacción REH fue de unos 300 mV respecto de Ni, y no decayó luego de 200 h de ensayo.

Bibliografía

- [1] Navarro-Flores E. y coautores. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2005; 226: 179.
- [2] Han Q. y coautores. A study on pulse plating amorphous NiMo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium. Int. J. Hydrogen Energy 2010; 35: 5194.