

ELECTROCATALIZADORES ALTERNATIVOS PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂
MEDIANTE LA ELECTRÓLISIS DEL H₂O UTILIZANDO DESECHOS INDUSTRIALES
COMO MATERIA PRIMA

María Alejandra Apolonia Ardila Carreño

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ph.D. Sergio Ismael Blanco Vásquez

Codirector

Ph. D. Pedro Luis Delvasto Angarita

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

Para empezar, quiero dedicar este grandioso logro a Dios, que me ha llenado de muchas y grandes bendiciones, herramientas y habilidades a lo largo de mi vida. A mi padre David Ardila Diaz y a mi madre Luz Marina Carreño Blanco, los cuales amo con todo mi corazón, cuyo amor y apoyo incondicional han estado presente en cada paso. A mi hermana Maria Balentina Mickaela Ardila Carreño y mi hermano Vicktor Josué David Ardila Carreño, cuya presencia y aliento han iluminado cada paso de mi camino que en la actualidad culmina y se transforma a una etapa profesional, que son mi mayor motivación y que espero cumplan cada una de las metas que se propongan. A mi pareja Armando Ariza, quien aportó de forma fundamental en darme fuerza para continuar y no darme de baja cuando no creí poder seguir con la carrera, apoyarme y acompañarme en todo lo que ha pasado. A mis compañeros de estudio, por brindarme su compañía, con los cuales he compartido risas, retos y éxitos durante toda la travesía académica. Junto a los cuales hemos superado obstáculos y logros, creando recuerdos.

Adicionalmente, quiero agradecer a los profesores de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales que, con su sabiduría y dedicación, me han aportado gran cantidad de conocimiento y guiado en diferentes etapas de mi carrera. Al profesor Sergio Ismael Blanco Vásquez, todo un ejemplo a seguir, quien en un momento crucial me brindó la confianza, respaldo y bases más que necesarias para darle un cierre incomparable a mi carrera universitaria. A todos ustedes, agradezco por ser parte fundamental de este camino. Cada uno ha aportado con su granito de arena a mi crecimiento y éxito sin todos ustedes todo esto no sería posible.

“María Alejandra Apolonia Ardila Carreño”

Agradecimientos

Agradecer a la Universidad Industrial de Santander por brindar la oportunidad de realizar este proyecto, proporcionar el entorno académico propicio para crecer y aprender.

Al grupo de investigación GIBIM, donde se llevaron a cabo los ensayos y experimentos que contribuyeron significativamente al desarrollo de este trabajo. En especial a Jennifer Ruiz, microbióloga, quien en su calidad de encargada del laboratorio respaldo y apoyo las etapas de desarrollo. A Claudia Ortiz, en calidad de directora del grupo de investigación. La colaboración y el apoyo constante de cada miembro del grupo fueron fundamentales para alcanzar los objetivos planteados.

Una gratitud inmensa al profesor Sergio Ismael Blanco Vásquez, director de tesis, por su dedicación y orientación a lo largo de todo el proyecto. Su experiencia y sabiduría fueron guías valiosas que enriquecieron cada etapa de esta investigación. Al profesor Pedro Luis Delvasto Angarita, co-director de tesis, por su orientación en el desarrollo del proyecto. Y a quien desempeño un papel de amiga, apadrinamiento y guía, la ingeniera y magister UIS, Natalia Páez.

A cada entidad y persona mencionada, gracias por su inestimable contribución. Este proyecto no habría sido posible sin el apoyo y la colaboración de todos ustedes

Tabla de contenido

Introducción	10
1. Objetivos	13
1.1 Objetivo General:	13
1.2 Objetivos Específicos:	13
2. Marco Teórico	14
2.1 La electrólisis	14
2.2 Electrólisis del agua alcalina	15
2.3 Electrolito	15
2.4 Celda electrolítica	16
2.5 Electrocatalizador	16
2.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica "EIE"	17
3. Metodología	18
3.1 Etapa 1 – Revisión Bibliográfica: esta se llevó a cabo con el fin de mantener actualizada la información referente a la investigación utilizando libros y artículos científicos existente en las bases de datos de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander y otras plataformas. ..	18
3.2 Etapa 2 – Síntesis de electrocatalizadores: esta se realizó en dos pasos descritos posteriormente:	18
3.2.1 Estudio de la zona de reducción (potenciales y corrientes) de los iones presentes en la solución residual de baterías de uso doméstico gastadas, mediante voltametría cíclica (CV).	18
3.2.2 Electrodeposición galvanostática de los electrocatalizadores utilizando como referencia la información obtenida en las voltametrías cíclicas.	20
3.3 Etapa 3 – Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores obtenidos:	21

3.3.1 Voltimetría cíclica de barrido.....	21
3.3.2 Oxidación y reducción galvanostática.	21
3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).	22
4. Resultados y discusión.....	23
4.1 Etapa 2 – Síntesis de electrocatalizadores:	23
4.1.1 Pruebas preliminares para definir parámetros.....	23
4.1.2 Electrodeposición galvanostática de los electrocatalizadores.....	24
4.2 Etapa 3 – Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores obtenidos:.....	26
4.2.1 Voltimetría cíclica de barrido.....	26
4.2.2 Oxidación y reducción galvanostática.	33
4.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	38
5. Conclusiones	43
6. Recomendaciones	44
Referencias.....	45

Lista de Figuras

Figura 1. <i>Diagrama de pH-potencial del agua (Diagrama de Pourbaix del agua).</i>	15
Figura 2. <i>Celda electrolítica</i>	17
Figura 3. <i>Solución de lixiviados de baterías de uso doméstico y prueba de pH.</i>	18
Figura 4. <i>Montaje de la celda con el potenciostato, para la electrodeposición.</i>	20
Figura 5. <i>Electrodo de referencia utilizado en las evaluaciones en solución de KOH 1M y KOH1M+UREA0,33M y montaje de la celda electrolítica.</i>	21
Figura 6. <i>Esquema de la lectura sinusoidal de la impedancia.</i>	22

Figura 7. Voltámtria cíclica de pruebas para elegir la ventana de potencial a utilizar en la electrodeposición y elección de las densidades de corriente de electrodeposición.	23
Figura 8. OCP para evidenciar la estabilidad del electrodo de trabajo. a) Monitoreo para el electrodo depositado a una densidad de corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$. b) Monitoreo para el electrodo depositado a una densidad de corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$	24
Figura 9. Potenciometría obtenida de electrodos sintetizados aplicando una densidad de corriente $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$, y una densidad de corriente $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$	25
Figura 10. a) Evaluación en solución KOH[1M] y b) Evaluación en solución KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados aplicando una densidad de corriente $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$	29
Figura 11.a) Evaluación en solución KOH[1M], b) Evaluación en solución KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados aplicando una densidad corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$	31
Figura 12. a) Evaluación en solución KOH[1M], b) Evaluación en solución KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados en solución Watts.	32
Figura 13. EVALUACIÓN GALVANOSTATICA aplicando $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ en sentido positivo y negativo: a) KOH[1M], b) KOH[1M]+UREA [0,33M]. Para electrodos sintetizados aplicando una corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$	34
Figura 14. EVALUACIÓN GALVANOSTATICA aplicando $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ en sentido positivo y negativo: a) KOH[1M], b) KOH[1M]+UREA [0,33M]. Para electrodos sintetizados aplicando una corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$	35
Figura 15. EVALUACIÓN GALVANOSTATICA: a) KOH[1M], b) KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados en solución de watts.....	36

Figura 16. *ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTRONEGATIVA para electrodos sintetizados aplicando una corriente de - 30,211 mA.cm⁻². a) Para el potencial de OCP. b) Aplicando un potencial de oxidación y c) Aplicando un potencial de reducción. 39*

Figura 17. *ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTRONEGATIVA para electrodos sintetizados aplicando una corriente de -45,317 mA.cm⁻². a) Para el potencial de OCP. b) Aplicando un potencial de oxidación y c) Aplicando un potencial de reducción. 40*

Figura 18. *ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTRONEGATIVA para electrodos sintetizados en solución Watts. a) Para el potencial de OCP. b) Aplicando un potencial de oxidación y c) Aplicando un potencial de reducción. 42*

Lista de tablas

Tabla 1. *Parámetros para la evaluación de EIE. 22*

Tabla 2. *Conversión de unidades de corriente aplicadas a densidad de corriente. 25*

Tabla 3. *Delta de potencial de reducción y oxidación para las tres condiciones de electrodeposición. 37*

Resumen

Título: ELECTROCATALIZADORES ALTERNATIVOS PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂ MEDIANTE LA ELECTRÓLISIS DEL H₂O UTILIZANDO DESECHOS INDUSTRIALES COMO MATERIA PRIMA.

Autor: Maria Alejandra Apolonia Ardila Carreño.

Palabras Clave: Hidrógeno, electrocatalizadores, electrólisis del agua, desechos.

Descripción:

En este proyecto, se llevó a cabo la síntesis de electrocatalizadores metálicos utilizando residuos industriales provenientes de procesos de lixiviados de baterías domésticas como materia prima para la producción de H₂ (hidrógeno), mediante la técnica de electrólisis del H₂O (agua). Se realizó una electrodeposición metálica en un área específica del electrodo de cobre, con parámetros definidos previamente, tales como, corriente máxima y mínima, tiempos de barrido y número de ciclos. Posteriormente, se llevaron a cabo una serie de evaluaciones al recubrimiento con voltametrías cíclicas en soluciones de KOH [1M] y KOH 1[M] + UREA [0,33M], variando las velocidades de barrido de 25,50,75 y 100 mV.s⁻¹.

Luego, se realizaron evaluaciones galvanostáticas en solución de KOH [1M] con el fin de caracterizar el comportamiento electroquímico del recubrimiento. Finalmente, se llevaron a cabo pruebas de impedancia electroquímica (EIE) para caracterizar las propiedades del material, donde se observó el comportamiento resistivo de las sustancias que fueron electrodepositadas. Cada uno de estos procesos se realizó con tres electrodos y con las mismas condiciones, para observar el factor de repetividad de proceso.

Finalmente, se encontró que el recubrimiento obtenido a partir de la solución de residuos de lixiviados de baterías domésticas presenta un comportamiento de reducción de H₂ muy eficaz. Esto hace que el proyecto sea favorable en cuanto a aprovechamiento de residuos.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Director: PhD. Sergio Ismael Blanco. Codirector: PhD. Pedro Luis Delvasto Angarita

Abstract

Title: ALTERNATIVE ELECTROCATALYSTS FOR H₂ PRODUCTION BY H₂O ELECTROLYSIS USING INDUSTRIAL WASTE AS FEEDSTOCK.

Author: Maria Alejandra Apolonia Ardila Carreño.

Key Words: Hydrogen, electrocatalysts, water electrolysis, waste.

Description:

In this project, the synthesis of metallic electrocatalysts was carried out using industrial wastes from domestic battery leachate processes as raw material for the production of H₂ (hydrogen), by means of the H₂O (water) electrolysis technique. A metallic electrodeposition was performed in a specific area of the copper electrode, with previously defined parameters, such as maximum and minimum current, sweep times and number of cycles. Subsequently, a series of evaluations were carried out to the coating with cyclic voltammeteries in KOH [1M] and KOH [1M] + UREA [0.33M] solutions, varying the sweep speeds of 25,50,75 and 100 mV.s⁻¹.

Then, galvanostatic evaluations were performed in KOH [1M] solution in order to characterize the electrochemical behavior of the coating. Finally, electrochemical impedance tests (EIE) were carried out to characterize the material properties, where the resistive behavior of the substances that were electrodeposited was observed. Each of these processes was carried out with three electrodes and with the same conditions, in order to observe the process repeatability factor.

Finally, it was found that the coating obtained from the domestic battery leachate waste solution presents a very effective H₂ reduction behavior. This makes the project favorable in terms of waste utilization.

* Undergraduate Work

** School of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: PhD. Sergio Ismael Blanco. Co-director: PhD. Pedro Luis Delvasto Angarita.

Introducción

A partir del siglo XIX, el planeta ha enfrentado procesos de transformación o sustitución gradual de abastecimiento de energía primaria (FCDS, 2023). En vista de la actual necesidad de reducir los agentes contaminantes presentes en la atmósfera, principales responsables de problemas que afectan directamente a la humanidad, como el cambio climático, el deshielo glaciar, el calentamiento global, entre otros, se enfocan los esfuerzos académicos e investigativos en soluciones innovadoras que contribuyan al mejoramiento o alivio de dichos problemas, introduciendo así las energías alternativas (Arango, 2013).

Según worldometer, para el año 2016 las reservas mundiales de petróleo en barriles eran de 1.650.585.140.00, lo cual resulta en aproximadamente 47 años de crudo si se mantiene el comportamiento de consumo actual (Woldometer, 2016). Además, de acuerdo con la OPEP (Organization of the Petroleum Exporting Countries), para el año 2023 el 79.5% (equivalente a 1.243.52 miles de millones de barriles) de las reservas de petróleo del mundo se encuentran en los países miembros de la OPEP (OPEP, 2022). Esta concentración ha impactado la oferta de las fuentes de energía primarias, las cuales se obtienen directamente de la naturaleza, como el carbón, el petróleo y el gas natural.

A su vez, el crecimiento de las industrias enfocadas en fuentes de energía verdes y eficientes han permitido que el hidrógeno sea considerado uno de los portadores de energía más prometedores debido a sus posibilidades de producción respetuosa y amigable con el medio ambiente, así como su alta densidad energética. Estas características son indispensables en el enfoque de las energías renovables y consciencia ambiental que la humanidad enfrenta en la actualidad.

Una propuesta para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero es el cambio de base energética. Entre las alternativas de mayor viabilidad se encuentran las celdas para electrólisis alcalina del agua (AEM, Anion Exchange Membrane), las cuales presentan una estructura muy similar a una celda de electrólisis PEM (Sanchis, 2022). La PEM, requiere catalizadores de metales preciosos, como materiales a base de platino o iridio, a diferencia de que la AEM, tiene como beneficio que se puede utilizar catalizadores de metales no preciosos, como níquel o aleaciones a base de níquel. Numerosos estudios posicionan al hidrógeno como el combustible alternativo por excelencia, con energía limpia (verde), capaz de reducir en gran parte las emisiones de gases de efecto invernadero (Nuevo, 2024). Este recurso es abundante, eficiente y no tóxico, y puede producirse a partir de recursos renovables. Además, al ser utilizado en pilas de combustible, no genera emisiones.

El hidrógeno verde como fuente de energía se puede producir principalmente mediante electrólisis, debido a su alta densidad energética. Más específicamente, se utiliza la electrólisis del agua (H₂O), un proceso en el cual, mediante la aplicación de electricidad, se logra separar la molécula H₂O. Esto permite almacenar la energía eléctrica como energía química en la molécula H₂, para ser utilizada cuando sea demandada.

En las AEM, los electrodos se sumergen en soluciones alcalinas, normalmente soluciones de hidróxido de potasio. Estos dispositivos convierten en manera directa la energía química de los reactantes en energía eléctrica. Uno de los elementos principales para un buen funcionamiento de las AEM son los electrocatalizadores, que participan en las reacciones electroquímicas actuando como modificadores de la velocidad de la reacción. Los electrocatalizadores facilitan la

transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos, o favorecen la transformación química de las semirreacciones presentes; con la característica de no ser consumidos en el proceso (Wikiwand, s.f.).

La energía del hidrógeno es un combustible que puede utilizarse directamente para impulsar un vehículo, como ya lo ha hecho la NASA con sus cohetes. Debido a su alta eficiencia, tiene el potencial de reducir las emisiones o incluso hacerlas nulas en muchas aplicaciones. Una característica destacada es que el único residuo generado por este tipo de energías es agua.

Por otro lado, se ha buscado ofrecer una opción de aplicación eficiente para los residuos peligrosos, como son las pilas de uso doméstico, que contienen metales pesados altamente tóxicos que causan daños al medio ambiente y a la salud de la población. Con una visión de reciclaje y reutilización, actualmente se unen esfuerzos para explorar la viabilidad de utilizar estos residuos peligrosos en la producción de energía del hidrógeno (Rueda, 2021).

Considerando los aspectos descritos anteriormente, en el presente trabajo se planteó la siguiente pregunta de investigación ¿Es posible sintetizar electrocatalizadores alternativos utilizando desechos industriales que permitan la generación de hidrógeno gaseoso mediante la electrólisis del agua?

1. Objetivos

1.1 Objetivo General:

Sintetizar y evaluar electrocatalizadores alternativos para la producción de H₂ mediante la electrólisis de H₂O utilizando desechos industriales como materia prima.

1.2 Objetivos Específicos:

1.2.1 Sintetizar electrocatalizadores metálicos utilizando residuos industriales como materia prima.

1.2.2 Evaluar las propiedades electrocatalíticas de los materiales sintetizados en la producción de hidrógeno gaseoso mediante la electrólisis alcalina del agua.

1.2.3 Caracterizar fisicoquímicamente los electrocatalizadores.

2. Marco Teórico

Entre las tecnologías de producción de hidrógeno existentes, la electrólisis de agua con membrana de intercambio de protones (PEM), requiere catalizadores de metales preciosos, como materiales a base de platino o iridio, tanto para el ánodo como para el cátodo, mientras que la electrólisis alcalina del agua (AEM), tiene como beneficio la posibilidad de emplear catalizadores de metales no preciosos, como níquel o aleaciones a base de níquel, que son menos costosos, y resultan más asequibles para propósitos académicos. (Jaeseung Lee, 2021) Debido a esta ventaja, la técnica AEM suele ser mayormente empleada, como es el caso de la presente investigación.

2.1 La electrólisis

Es el procedimiento por el cual entre un ánodo y un cátodo en presencia de un electrolito, se aplica una corriente eléctrica que produce una reacción REDOX (de oxidación y reducción) que permite separar el compuesto presente en la solución.

Los electrodos, además, deben ser conductores eléctricos haciendo posible la transferencia de electrones en su superficie, permitiendo la interacción con los iones presentes en el electrolito. (Bard Allen J, 2022)

Los electrodos utilizados tradicionalmente para la electrólisis alcalina del agua mediante la técnica PEM son fabricados de platino y metales preciosos, haciendo que los costos de fabricación de las celdas sean muy elevados; en la búsqueda de materiales alternativos, eficientes y de bajo costo, empleados en la técnica AEM, se encuentran como opción las aleaciones de Ni.

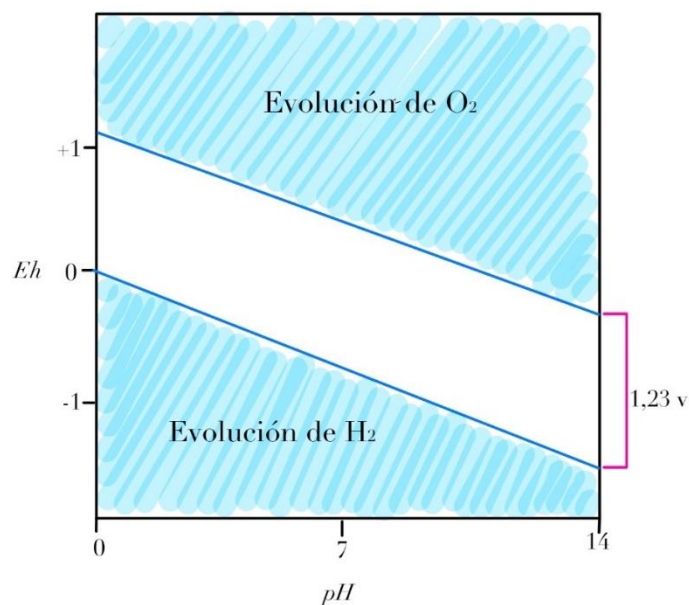
2.2 Electrólisis del agua alcalina

El principio de la electrólisis alcalina del agua es bastante simple. El oxígeno y el hidrógeno se separan al aplicar una corriente directa al agua. En el cátodo se reduce la molécula de H₂O produciendo H₂ y en el ánodo se oxida la molécula de H₂O produciendo burbujas de O₂.

La termodinámica establece que la reacción de división de la molécula de agua no es espontánea, por lo tanto, requiere de un estímulo externo que proporcione energía al sistema, para este caso, un potencial eléctrico equivalente a 1,23V, tal y como se observa en la figura 1.

Figura 1.

Diagrama de pH-potencial del agua (Diagrama de Pourbaix del agua).



Otro elemento fundamental para el proceso de electrólisis es el electrolito.

2.3 Electrolito

El electrolito desde el punto de vista químico es cualquier sustancia que contenga iones libres. Estos iones libres son los que convierten a dicha sustancia en un conductor eléctrico. De un modo más práctico, el electrolito es una solución acuosa, en el caso del presente proyecto se

empleó *KOH* [1M], en la cual se sumergen los electrodos (ánodo y cátodo) permitiendo la transferencia iónica entre estos al aplicarse una corriente eléctrica.

2.4 Celda electrolítica

Es el dispositivo utilizado para llevar a cabo una reacción de electrólisis. Se aplica corriente eléctrica para proporcionar una fuente de electrones que promueva la reacción en una dirección termodinámicamente no espontánea. Cuando se aplica una corriente eléctrica a la celda electrolítica, los iones en la solución migran hacia los electrodos. Los cationes migran hacia el cátodo, donde ganan electrones y se convierten en átomos o moléculas neutras. Los aniones migran hacia el ánodo, donde pierden electrones y se convierten en átomos o moléculas neutras o en gases.

2.5 Electrocatalizador

Es un material que se caracteriza por modificar la velocidad de una reacción electroquímica, facilita la conversión de energía eléctrica en otra forma de energía, como en la producción de hidrógeno a partir de agua o en la reducción de dióxido de carbono en procesos de electrocatálisis. Debe proporcionar alto grado de la oxidación electroquímica en el ánodo y en la reducción electroquímica en el cátodo. Además, debe presentar elevada conductividad eléctrica, buen contacto físico, fácil accesibilidad de los reactantes y productos, y alta estabilidad en ambientes altamente corrosivos. (M.V., 2016)

Asimismo, se requiere tomar conciencia del impacto que produce el consumo de estos sobre el medio ambiente, teniendo en cuenta desde su producción, hasta la gestión de residuos y desechos generados en su uso.

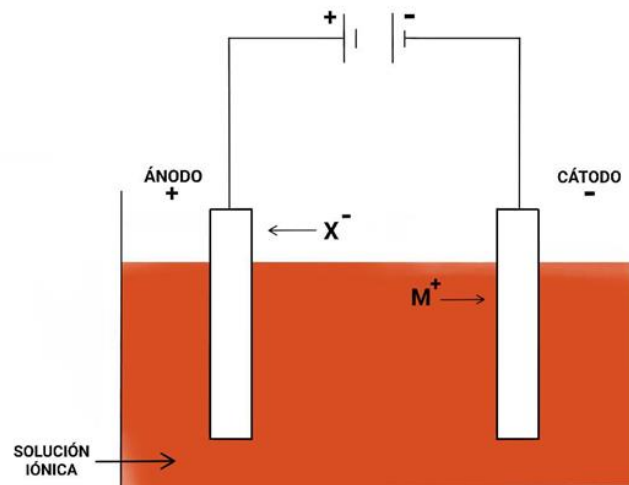
Por este motivo, se estudian nuevas formas de energías verdes buscando una aplicación para los residuos peligrosos. En este proyecto, los residuos industriales derivados de pilas de uso doméstico, se les da uso para el proceso de electrólisis alcalina de agua, como solución paliativa

para reducir su volumen de desecho, disminuyendo la contaminación y preservando los recursos no renovables.

Adicionalmente, la celda requiere la presencia de electrocatalizadores, que siguen siendo foco de la investigación a nivel internacional por el papel fundamente que juegan. El conjunto de todos estos elementos anteriormente mencionados (electrolito, electrodo, electrocatalizadores), se denomina celda electrolítica, como se observa en la figura 2.

Figura 2.

Celda electrolítica



2.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica "EIE"

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica electroquímica experimental utilizada para caracterizar las propiedades eléctricas de sistemas electroquímicos, como baterías, pilas de combustible, procesos de corrosión y sensores electroquímicos. Consiste en aplicar una pequeña señal de voltaje senoidal de frecuencias variables al sistema electroquímico y medir la correspondiente respuesta de corriente y calcular la variación de la impedancia. (UTECH, 2021).

3. Metodología

El proyecto se dividió en 4 etapas, que fueron ejecutadas a lo largo de 16 semanas. A continuación, se describe cada una de estas:

3.1 Etapa 1 – Revisión Bibliográfica: esta se llevó a cabo con el fin de mantener actualizada la información referente a la investigación utilizando libros y artículos científicos existente en las bases de datos de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander y otras plataformas.

3.2 Etapa 2 – Síntesis de electrocatalizadores: esta se realizó en dos pasos descritos posteriormente:

3.2.1 Estudio de la zona de reducción (potenciales y corrientes) de los iones presentes en la solución residual de baterías de uso doméstico gastadas, mediante voltametría cíclica (CV).

Se empleó como solución de análisis desechos industriales provenientes de lixiviados de baterías de uso doméstico, con alto contenido en cobalto y manganeso. Para determinar el pH de la solución lixiviada, se llevó a cabo un test de pH. Los resultados del test arrojaron un pH aproximado de 2, como se indica en la figura 3, lo cual es consistente con una solución ácida.

Figura 3.

Solución de lixiviados de baterías de uso doméstico y prueba de pH.



En un entorno ácido, como es el caso, el oxígeno es consumido dando lugar a la producción de agua, lo que a su vez conlleva a la evolución de hidrógeno.

Después, se llevó a cabo un análisis mediante Voltámetria cíclica (CV), utilizando un volumen de 80 mL de la solución de residuos industriales. En donde se seleccionaron los límites de la ventana de potencial para prevenir la redisolución u oxidación de otras sustancias. Asimismo, se optó por emplear una ventana de potencial en rangos negativos para evitar la formación turbulenta de burbujas de H₂, ya que esto obstaculiza el objetivo de lograr una electrodeposición homogénea.

Para el montaje de la celda electrolítica se utilizó:

- **Electrodo de cobre de trabajo:**

Con un área transversal de 0,0331 cm². Dentro de la preparación de este, se lijó el área geométrica del electrodo de trabajo como último paso, cuidando que quede totalmente recta.

Después, se sumergió en etanol y se expuso a un proceso ultrasónico por cinco minutos, para asegurar su limpieza.

- **Electrodo auxiliar o contraelectrodo:**

Se utilizó un electrodo de platino con forma de caracol, como se muestra en la figura 7, lavado con agua tipo I.

- **Electrodo de referencia:**

Se utilizó una barra de níquel, ver en la figura 7, la cual se conservaba y guardaba en un tubo con solución Watts, y lavado con agua tipo I al ser empleado. La barra de níquel se utilizó como un electrodo de pseudo referencia, considerando el posible escalamiento industrial.

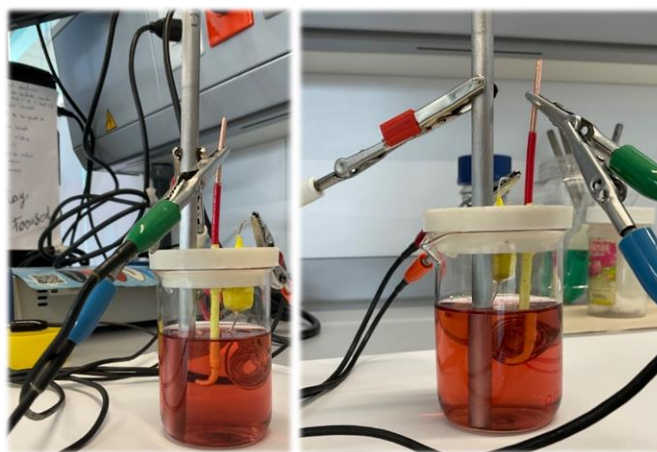
Esta prueba se llevó a cabo con un total de tres ciclos de barrido. Al realizar múltiples ciclos sobre el mismo electrodo, se pudo observar que tan efectiva es la deposición en el área geométrica del electrodo de trabajo. Con base en los resultados obtenidos, se definió la ventana de potencial a utilizar, los resultados se observan en la figura 7. Posteriormente, se llevó a cabo una lectura de potencial de circuito abierto (OCP), utilizando corrientes de electrodeposición definidas con las voltámétricas realizadas previamente, con el objetivo de ver si el electrodo era estable.

3.2.2 Electrodeposición galvanostática de los electrocatalizadores utilizando como referencia la información obtenida en las voltámétricas cíclicas.

Se realizaron para las dos condiciones de corrientes de electrodeposición previamente definidas, las cuales fueron; $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$ y $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$, utilizando como solución los residuos industriales, más específicamente lixiviados de baterías de uso doméstico, realizadas por triplicado para cada una de las condiciones, con el montaje que se observa en la figura 4. Utilizando la opción de OCP por 5 minutos seguido de un proceso de deposición galvanostática, con un tiempo de aplicación de 2400 segundos (40 minutos).

Figura 4.

Montaje de la celda con el potenciostato, para la electrodeposición.



3.3 Etapa 3 – Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores obtenidos:

Los electrocatalizadores fueron evaluados en KOH [1M] y KOH [1 M] + UREA [0,33 M], utilizando 80 mL de solución, mediante las siguientes técnicas:

3.3.1 Voltámtria cíclica de barrido.

En esta etapa del proyecto se utilizó la opción de OCP seguido de una voltámtria cíclica (CV), realizado por triplicado para cada una de las condiciones de electrodeposición y para cada uno de los electrodos, con cuatro velocidades de barrido diferentes (25, 50, 75, 100 $mV \cdot s^{-1}$).

Para la realización de esta prueba se hizo la variante del montaje de celda electrolítica descrita anteriormente, como electrodo de referencia se utilizó plata cloruro de plata con doble carcasa, tal como se observa en la figura 5 y la solución dispuesta en el vaso de precipitado fue la mencionada en la descripción del ensayo.

Figura 5.

Electrodo de referencia utilizado en las evaluaciones en solución de KOH 1M y KOH1M+UREA0,33M y montaje de la celda electrolítica.



3.3.2 Oxidación y reducción galvanostática.

Este es un proceso electroquímico para evaluar la deposición de un metal mediante la medición de la corriente que fluye durante el proceso. Se realizó el montaje de la figura 5,

aplicando un OCP por 5 minutos seguido de una evaluación galvanostática, con la variante de corriente. Realizando por duplicado (dos electrodos), para cada condición de electrodeposición; una evaluación negativa con densidad de corriente de $-0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ con una duración de una hora y una evaluación positiva con densidad de corriente de $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ con una duración también de una hora.

3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

Este ensayo se llevó a cabo en solución de KOH [1M], por duplicado bajo cada condición de electrodeposición, usando el montaje de la figura 10, y con los parámetros que se observan en la tabla 1.

Tabla 1.

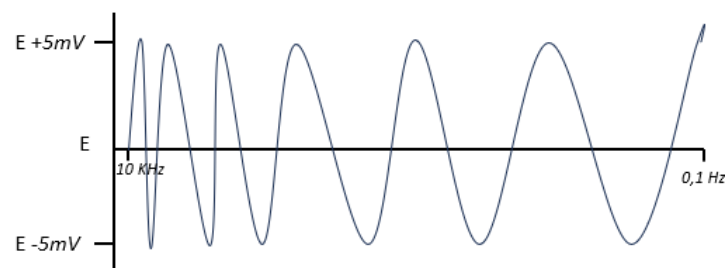
Parámetros para la evaluación de EIE.

CICLO	DETALLE	POTENCIAL DC [V]
1 ^{er} ciclo	$E_{\text{OCP}} = 0 \text{ vs OCP}$	0
2 ^{do} ciclo	$E_{\text{ox}} = +0,76 \text{ v vs } E_{\text{ref}}$	+ 0,76
3 ^{er} ciclo	$E_{\text{re}} = -1,4 \text{ v vs } E_{\text{ref}}$	- 1,4

La lectura de impedancia se da inicialmente con una alta frecuencia y se va bajando la frecuencia de la lectura sinusoidal, como se observa en la figura 8.

Figura 6.

Esquema de la lectura sinusoidal de la impedancia.



4. Resultados y discusión

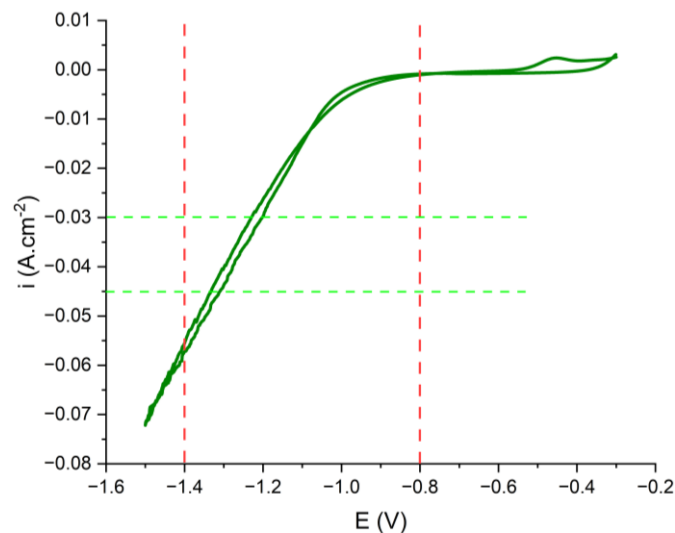
4.1 Etapa 2 – Síntesis de electrocatalizadores:

4.1.1 Pruebas preliminares para definir parámetros.

Se realizaron pruebas preliminares, en donde se definieron los parámetros iniciales. Siendo estas, una ventana de potencial desde -0,800V hasta -1,400V, como se muestra en la figura 7. También se identifican y definen las dos densidades de corriente de electrodeposición.

Figura 7.

Voltámtria cíclica de pruebas para elegir la ventana de potencial a utilizar en la electrodeposición y elección de las densidades de corriente de electrodeposición.

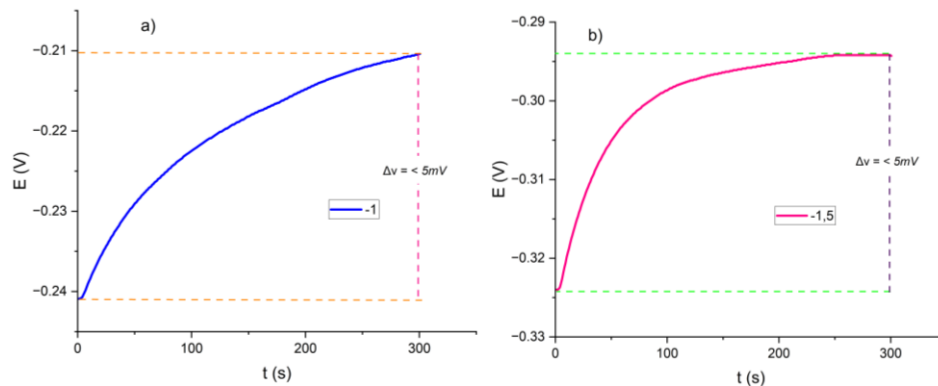


Seguidamente se electro depositaron electrodos y se les realizó un monitoreo de potencial de circuito abierto para las dos condiciones de electrodeposición definidas. En donde se observó y confirmó que la superficie del electrodo de trabajo permaneció estable bajo ambas condiciones, esto debido a que la variación de los valores de potencial fue inferior a 5mV, como se aprecia en la figura 8. En la figura 8 a, se observa la curva de potencial de circuito abierto obtenido para la

condición de electrodeposición, $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$ y en la figura 8 b, se evidencia la estabilidad del electrodo electrodepositado con la densidad de corriente $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Figura 8.

OCP para evidenciar la estabilidad del electrodo de trabajo. a) Monitoreo para el electrodo depositado a una densidad de corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$. b) Monitoreo para el electrodo depositado a una densidad de corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$.



Al evidenciar la estabilidad del electrodo en la prueba realizada, se espera que las reacciones anódicas y catódicas que tienen lugar en su superficie estén en equilibrio, en consonancia con los principios termodinámicos.

4.1.2 Electrodeposición galvanostática de los electrocatalizadores

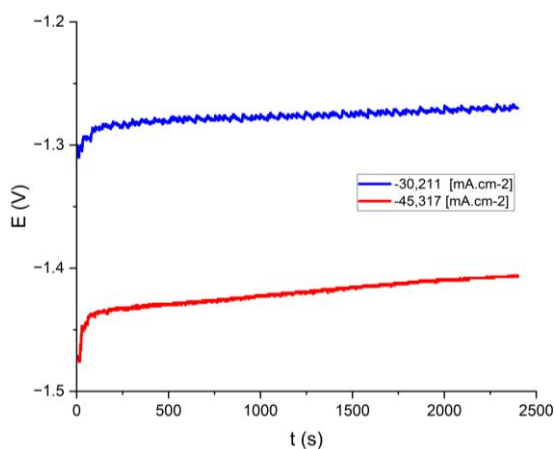
Las curvas de electrodeposición representan la densidad de corriente frente al potencial resultante, la forma y características de las curvas que se obtienen se llaman potenciometrías, las cuales revelan detalles importantes sobre el mecanismo, la cinética y la eficacia de la electrodeposición.

En la figura 9, se muestra el resultado obtenido para un electrodo bajo la condición de electrodeposición de corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$. Y el resultado obtenido para un electrodo bajo la condición de electrodeposición de corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$.

En la figura 9 se observa una tendencia lineal de electrodeposición, con una estabilidad importante y consistente con un valor medio de $-1,3V$ en el caso de los electrodos electrodepositados con corriente $-30,211mA.cm^{-2}$ y un valor medio de $-1,45V$ para el caso de los electrodos electrodepositados con corriente $-45,317mA.cm^{-2}$, para los tres electrodos evaluados.

Figura 9.

Potenciometría obtenida de electrodos sintetizados aplicando una densidad de corriente $-30,211 mA.cm^{-2}$, y una densidad de corriente $-45,317 mA.cm^{-2}$.



En la Tabla 2 se muestra la conversión de los valores de corriente aplicados a densidades de corriente, teniendo en cuenta que estos se aplicaron a un área geométrica específica del electrodo de trabajo.

Tabla 2.

Conversión de unidades de corriente aplicadas a densidad de corriente.

CORRIENTE [mA]	DENSIDAD DE CORRIENTE [mA.cm ⁻²]
-1	- 30,211
-1,5	- 45,317

4.2 Etapa 3 – Evaluación electroquímica de los electrocatalizadores obtenidos:

4.2.1 Voltámtria cíclica de barrido.

En la figura 10, se muestran las **voltámtrias cíclicas** obtenidas al evaluar los electrodos sintetizados aplicando una corriente de -1 mA . En la figura 10 **a**), se observa la respuesta obtenida al evaluar los electrodos en la solución de KOH [$1M$]. Y en la figura 10 **b**), se observa la respuesta obtenida al evaluar los electrodos en la solución de KOH [$1M$]+UREA[$0,33M$].

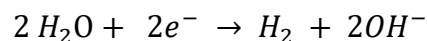
En cada uno de los casos se muestran cuatro curvas, estas fueron obtenidas variando la velocidad de barrido desde $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Se percibió que para cada una de las curvas obtenidas presenta el mismo comportamiento para las diferentes velocidades de barrido variando la intensidad de los picos en cada uno de los casos.

Las curvas en forma general se pueden dividir en tres zonas:

- **Zona 1:** De potenciales negativos menores a $-1,3V$ aproximadamente, donde se observa un incremento significativo de la corriente en sentido negativo, es decir, corrientes de reducción las cuales están relacionadas con la reacción de evolución de hidrógeno, mostrada a continuación, la cual tiene lugar en el cátodo, siendo este el electrodo de trabajo, donde se produce hidrógeno gaseoso como producto, siendo esta la reacción en estudio en este proyecto.

Ecuación 1.

Reacción de evolución del hidrógeno (REH) en medio básico.

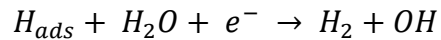


Como es conocido por los fundamentos termodinámicos, el H_2O se descompone a potenciales negativos produciendo hidrógeno, esta descomposición se da principalmente por dos

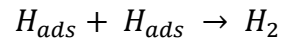
mecanismos, donde la primera reacción es igual en ambos casos y la que varía es la segunda reacción descritas a continuación, ecuaciones 2,4 y 5: (Raja Rafidah Raja Sulaiman, 2022)

Ecuación 2.

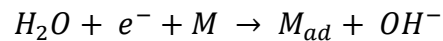
Reacción Heyrovsky.

**Ecuación 3.**

Reacción Tafel.

**Ecuación 4.**

Reacción de Volmer



La presencia de una de las dos reacciones depende principalmente de la cantidad de hidrógeno absorbido en la superficie del electrodo.

Se observa en la figura 10, que para el electrodo sintetizado esta zona de reducción de hidrógeno la corriente se incrementa de forma exponencial con el potencial aplicado, lo cual se puede relacionar con un control cinético de proceso.

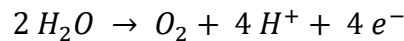
- **Zona 2:** La cual corresponde a la de mayor amplitud, yendo desde -1,3V hasta aproximadamente 0,4V, donde se observan diferentes picos tanto anódicos como catódicos, los cuales se pueden relacionar con procesos de oxido-reducción en la superficie del electrodo.

Para verificar que proceso específico se presenta sería necesario estudiar la composición del electrodo con alguna de las técnicas de caracterización como por ejemplo sería, microscopia electrónica de barrido.

- **Zona 3:** A potenciales superiores 0,5V, donde se observa un incremento en la corriente, pero ahora en sentido positivo, lo cual se relaciona con la reacción de oxidación del agua para producir oxígeno, ecuación 6. (James D. Blakemore, 2015)

Ecuación 5.

Reacción de evolución del oxígeno (REO).

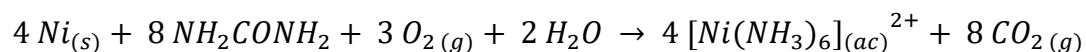


En el electrodo estudiado la diferencia de potencial entre la descomposición del H₂O para producir H₂ comienza aproximadamente en -1,3V y la descomposición del H₂O para producir O₂ comienza aproximadamente en 0,5V, lo cual implica un ΔE de aproximadamente 1,8 V. Siendo este un ΔE superior al esperado termodinámicamente que es igual a 1,23V. Esta diferencia se debe a diferentes factores, entre los cuales se puede incluir, sobrepotenciales relacionados con el transporte de las especies, la transferencia de carga y los relacionados con la adsorción y desorción de especies.

En la figura 10 **b**), se presenta la voltámtria obtenida en la solución de KOH [1M]+UREA[0,33M], la cual se realizó para determinar si el electrodo presentaba la capacidad de oxidar la urea. Se observa que los picos presentes en la figura 10 **a**) y figura 10 **b**) son similares por tanto no se evidencia algún proceso de oxidación de urea sobre la superficie del electrodo, la cual es común en electrodos de Ni y aleaciones de Ni. La reacción de oxidación del níquel en presencia de urea en un medio alcalino se representa mediante la ecuación 6:

Ecuación 6.

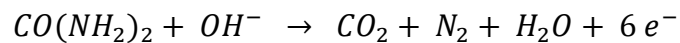
Reacción de oxidación del níquel en presencia de urea.



Sin embargo, considerando que la solución de electrodeposición contiene cobalto y manganeso, y que, en coherencia con los resultados obtenidos en los experimentos, estos elementos no reaccionan directamente con la urea, la presencia de urea en ciertas soluciones (por ejemplo, KOH + urea) puede inducir a reacciones que involucran la descomposición de la urea. La oxidación electroquímica de la urea en un ambiente alcalino se describe mediante la ecuación 7: (Wanyi Liao, 2023)

Ecuación 7.

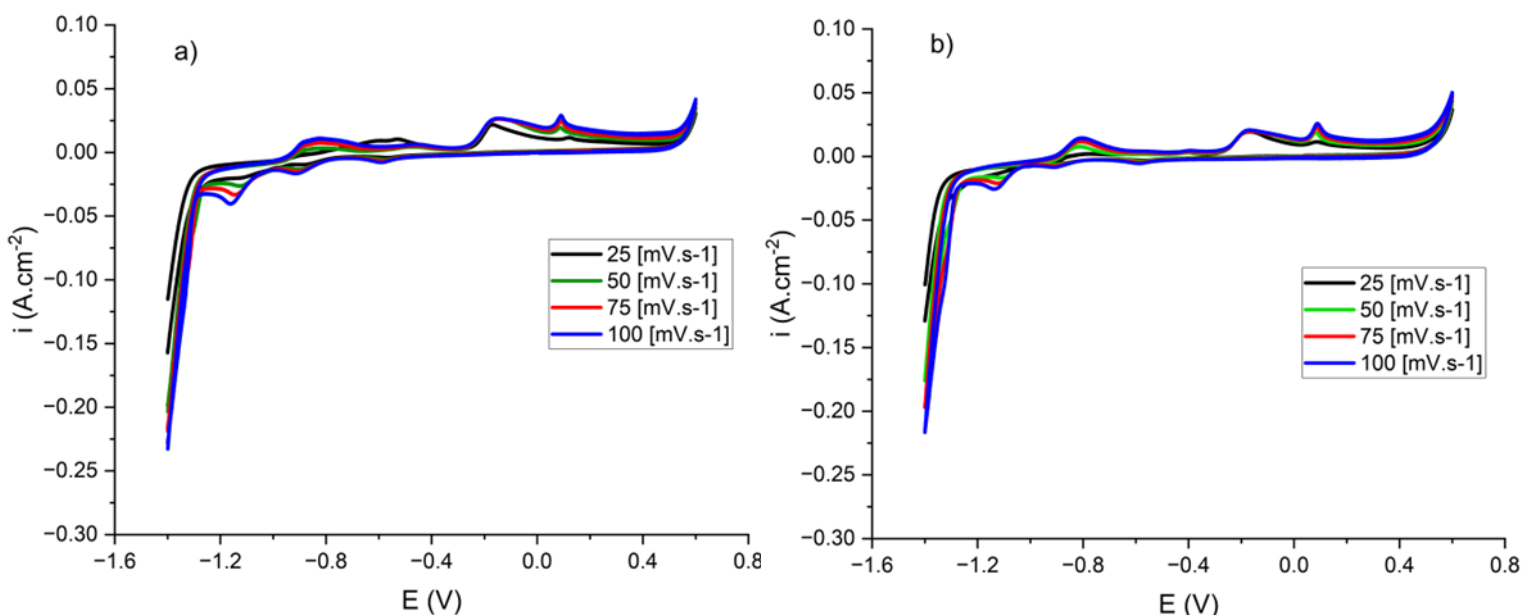
Reacción de oxidación electroquímica de la urea en ambiente alcalino.



Finalmente, en ambos casos, se observa que las corrientes en la zona 1, zona de reducción de hidrógeno, aumentan en función de la velocidad de barrido, esto se puede relacionar con una mayor capacidad del electrodo para reducir el agua al avanzar más rápido el proceso.

Figura 10.

a) *Evaluación en solución KOH[1M] y b)* *Evaluación en solución KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados aplicando una densidad de corriente -30,211 mA.cm⁻².*



En la figura 11 se muestran las voltámétricas cíclicas obtenidas al evaluar los electrodos sintetizados aplicando una densidad de corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$. En la figura 11 **a**), se observa la respuesta obtenida al evaluar los electrodos en la solución de KOH [1M]. Y en la figura 11 **b**), se observa la respuesta obtenida al evaluar los electrodos en la solución de KOH [1M]+UREA[0,33M]. Se percibió que para cada una de las curvas obtenidas presenta el mismo comportamiento para las diferentes velocidades de barrido variando la intensidad de los picos en cada uno de los casos.

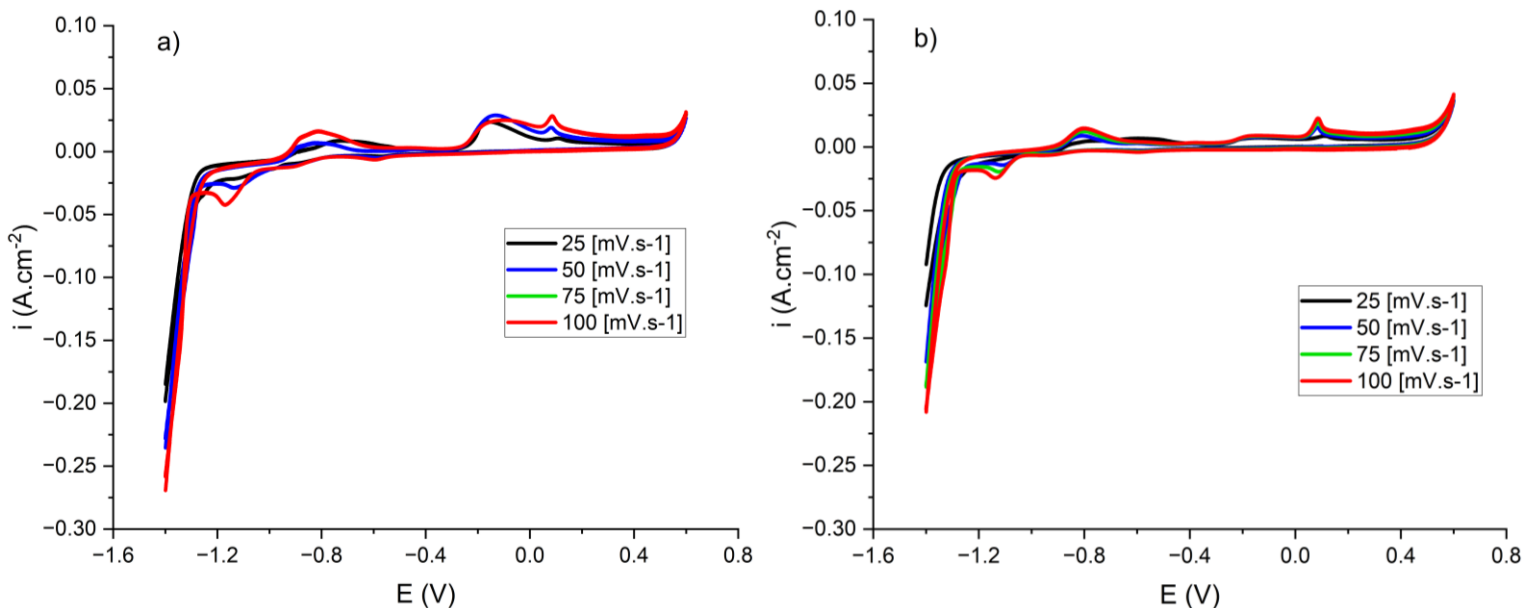
Se observó una variación en la zona 1, la cual paso a ser potenciales negativos menores a $-1,25\text{V}$ aproximadamente, y se mantuvo el comportamiento de crecimiento de corriente con el aumento de la velocidad de barrido del proceso.

Si bien, el comportamiento es similar, en el caso evaluado con la solución de KOH [1M], figura 11 **a**), las densidades de corrientes en esta zona alcanzaron valores de $-0,27 \text{ A.cm}^{-2}$ aproximadamente. Y el evaluado en la solución 2, figura 11 **b**), las corrientes en esta zona de evolución de hidrógeno alcanzaron un valor cercano a $-0,21 \text{ A.cm}^{-2}$. No obstante, la zona 2 y zona 3 se obtuvieron iguales, en rangos de potencial, que para los electrodos sintetizados aplicando una densidad de corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Asimismo, en la figura 11 **a**) y figura 11 **b**), se observa que los picos son similares por tanto no se evidencia, en este caso también, algún proceso de oxidación de urea sobre la superficie del electrodo.

Figura 11.

a) Evaluación en solución KOH[1M], b) Evaluación en solución KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados aplicando una densidad corriente de -45,317 mA.cm⁻².



En la figura 12 se muestran las voltámétricas cíclicas obtenidas al evaluar los electrodos sintetizados en solución Watts.

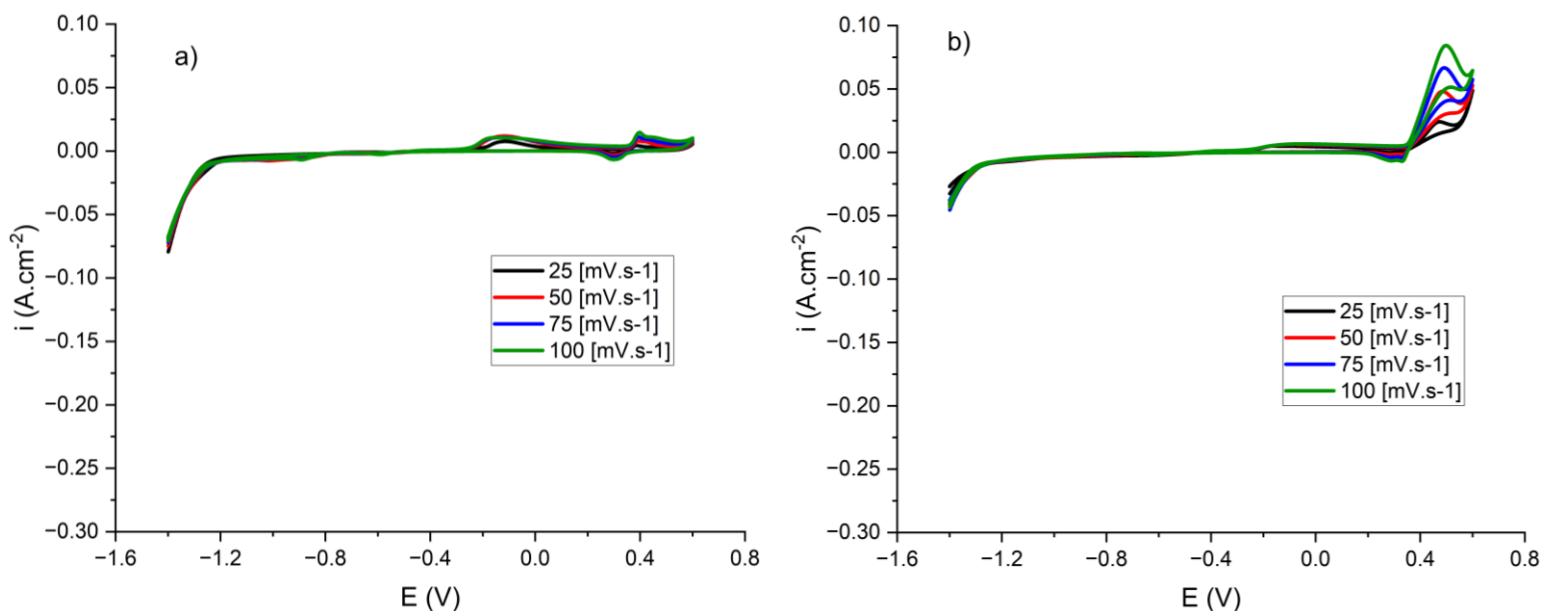
En la figura 12 **a)**, se observa la respuesta obtenida al evaluar los electrodos en la solución de KOH [1M]. Y en la figura 12 **b)**, se observa la respuesta obtenida al evaluar los electrodos en la solución de KOH [1M]+UREA[0,33M].

Se observó una variación en la zona 1, la cual pasó a presentar potenciales negativos menores a -1,2V y aunque mantuvo el comportamiento de crecimiento de corriente con el aumento de la velocidad de barrido del proceso, el caso evaluado con la solución de KOH [1M], figura 12 **a)**, las densidades de corrientes en esta zona alcanzaron valores de -0,08 A.cm⁻² aproximadamente. Y el evaluado en la solución de KOH [1M]+UREA[0,33M], figura 12 **b)**, las corrientes en esta zona de evolución de hidrógeno alcanzaron un valor de -0,05 A.cm⁻².

En la zona 2, conocida como zona de amplitud, se registraron potenciales en el límite de reducción con un valor de aproximadamente $-1,2V$, y en el límite de oxidación con un valor cercano a $0,2V$, concordante con los hallazgos reportados en la literatura, con una diferencia de potencial (ΔE) de $1,23V$. En la zona 3, identificada como la zona de evolución de O₂, se observaron potenciales superiores a aproximadamente $0,2V$. Se observa en la figura 12, que para el electrodo sintetizado en solución de watts en esta zona de reacción de oxidación del H₂O para la producción de O₂, la corriente se incrementa de forma exponencial con la velocidad de barrido.

Figura 12.

a) Evaluación en solución KOH[1M], **b)** Evaluación en solución KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados en solución Watts.



Para este electrodo, se nota una variación en el comportamiento de las curvas en la región de oxidación en contraste con las obtenidas en electrodos electrodepositados bajo otras condiciones. A medida que el potencial se hace más positivo, después de $0,2 V$, las curvas exhiben un aumento en la corriente, lo cual podría asociarse con el comienzo de una reacción de oxidación o la formación de una especie electroactiva.

La característica más destacada en la figura 12 b), es el pico de oxidación agudo observado en la región de potencial positivo, alrededor de 0,4 V a 0,6 V.

Adicionalmente se evidencia que las densidades de corriente máxima en la zona de evolución del O₂ aumentan con la velocidad de barrido más alta, como se esperaría para un proceso controlado por difusión o una reacción redox limitada a la superficie.

Finalmente, las densidades de corriente de evolución de hidrógeno obtenidas con la solución de residuos industriales son alrededor de tres veces las obtenidas con la solución referencia Watts, siendo esto muy beneficiario para el objetivo de este proyecto.

4.2.2 Oxidación y reducción galvanostática.

Una vez evaluados los electrodos mediante voltametrías cíclicas se procedió a realizar la evaluación galvanostática a los electrodos sintetizados aplicando tanto corriente de oxidación como de reducción. Como se observó en las CV, los electrodos sintetizados con desechos industriales no presentan ninguna respuesta significativa al agregar urea (CH_4N_2O) a la solución de evaluación. Sin embargo, se realizó la evaluación galvanostática de cada uno de los electrodos en la solución de KOH [1M] y solución de KOH [1M]+UREA[0,33M], para observar si se evidenciaba alguna diferencia entre estos ensayos de largo tiempo.

La evaluación galvanostática se realizó aplicando corrientes de 0,2 A.cm⁻² en sentido positivo, es decir para oxidar el H₂O y -0,2 A.cm⁻² en sentido negativo, es decir para reducir el H₂O y producir H₂. Se observa en la figura 13 a), que para el electrodo sintetizado aplicando una densidad de corriente de electrodeposición de -30,211 mA.cm⁻², los potenciales registrados en los procesos de oxidación y reducción galvanostática son constantes a lo largo de todo el ensayo. Es decir, el electrodo muestra estabilidad durante una hora de evaluación. El potencial de oxidación se estabilizó aproximadamente a 750 mV vs plata cloruro de plata. Y en el proceso de reducción el

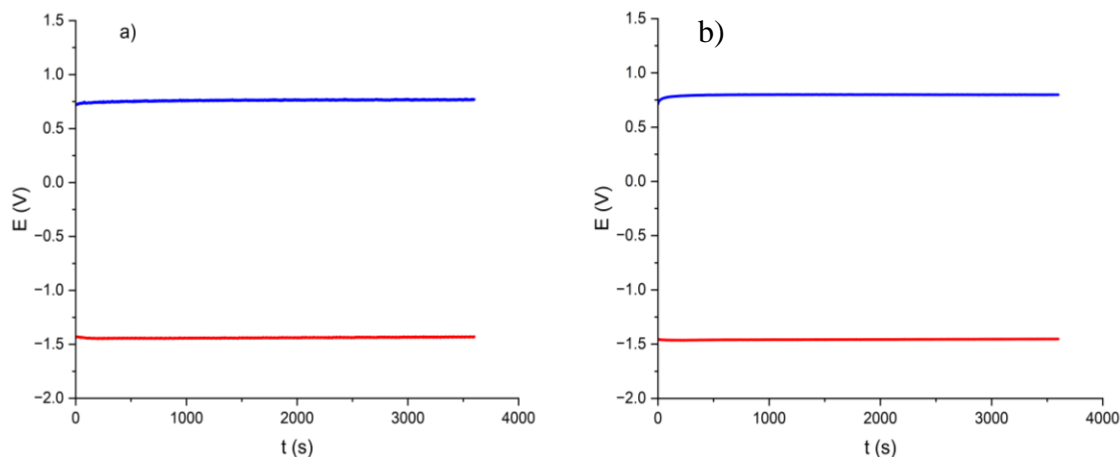
potencial se estabilizó aproximadamente a -1440 mV . Confirmando que este material puede ser útil para el proceso de descomposición del agua en los dos procesos, oxidación y reducción.

La figura 13 **b)** presenta el resultado al agregar urea, se observa que los potenciales registrados tanto en los procesos de oxidación como de reducción son semejantes que los obtenidos en el proceso sin urea.

Evidenciando una vez más, que sobre la superficie del electrodo sintetizado con los desechos industriales no se presenta ninguna reacción relacionada con la urea, ni a favor ni en contra. Es decir, no generan interferencia alguna en los procesos de reducción y oxidación.

Figura 13.

EVALUACIÓN GALVANOSTÁTICA aplicando $0,2\text{ A.cm}^{-2}$ en sentido positivo y negativo: a) KOH[1M], b) KOH[1M]+UREA [0,33M]. Para electrodos sintetizados aplicando una corriente de $-30,211\text{ mA.cm}^{-2}$.



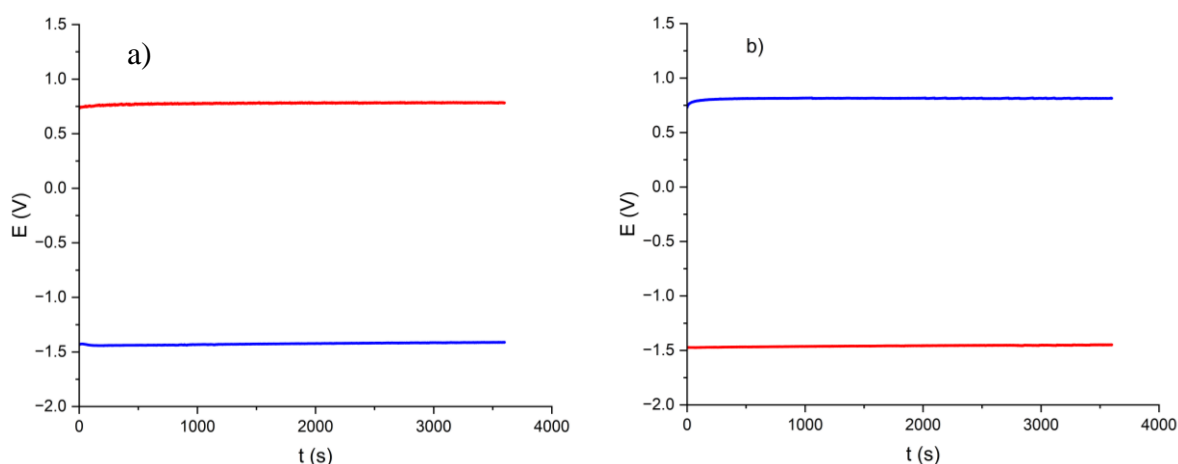
Se observa en la figura 14 **a)**, que para el electrodo sintetizado aplicando una densidad de corriente de electrodeposición de $-45,317\text{ mA.cm}^{-2}$, los potenciales registrados en los procesos de oxidación y reducción galvanostática son constantes a lo largo de todo el ensayo, tal y como paso con el electrodo sintetizado aplicando una densidad corriente de electrodeposición de $-30,211\text{ mA.cm}^{-2}$. Es decir, estos electrodos también mostraron estabilidad durante una hora de evaluación.

El potencial de oxidación se estabilizó aproximadamente a 760 mV vs plata cloruro de plata. Y el potencial de reducción se estabilizó aproximadamente a -1442 mV. Respaldo la idea que este material también puede ser útil para el proceso de descomposición del agua en los dos procesos, oxidación y reducción.

En la figura 14 **b)** se presenta el resultado al agregar urea a la solución de evaluación, es decir, solución de KOH [1M]+UREA[0,33M], y se observa que los potenciales registrados tienen el mismo comportamiento que en el caso de los electrodos sintetizados aplicando una densidad corriente de electrodeposición de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$. Tanto en los procesos de oxidación como de reducción son semejantes que los obtenidos en el proceso sin urea. No generan respuesta ni interferencia alguna en los procesos de reducción y oxidación.

Figura 14.

EVALUACIÓN GALVANOSTÁTICA aplicando $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ en sentido positivo y negativo: a) KOH[1M], b) KOH[1M]+UREA [0,33M]. Para electrodos sintetizados aplicando una corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$.



Los reducidos cambios observados al comparar los resultados obtenidos con los electrodos sintetizados aplicando una corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$ y $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$ reflejan que las propiedades catalíticas de ambos electrodos son similares. Por lo tanto, considerando un posible

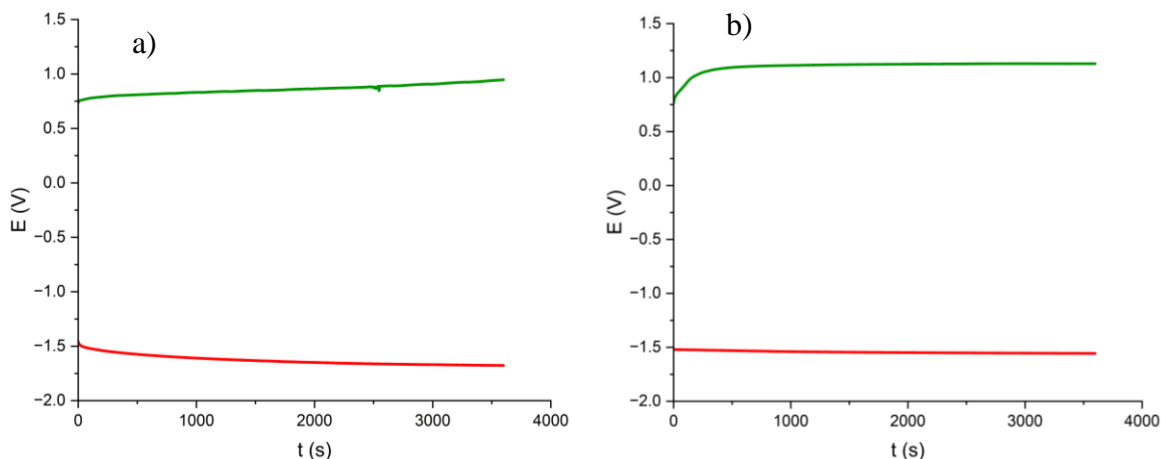
escalamiento de este proceso para el uso de estos electrodos a nivel industrial al realizar la deposición aplicando una densidad de corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$ se reduciría la potencia requerida por los equipos utilizados para el proceso de electrodeposición industrial lo que implica una reducción de costos.

Una vez obtenidos los resultados de esta prueba, se realizó la evaluación galvanostática por duplicado en electrodos que fueron electrodepositados en solución de watts, con el fin de evidenciar si existían cambios en los datos recolectados, de estos respecto a los electrodepositados en la solución de residuos industriales.

En la figura 15 a), se observa que el potencial de oxidación se estabilizó aproximadamente a 960 mV vs plata cloruro de plata. Y el potencial de reducción se estabilizó alrededor de -1620 mV . Y en la figura 15 b), se observa que para los electrodos sintetizados en solución de watts los valores registrados en cada proceso se vieron alterados al agregar urea a la solución de evaluación. El potencial de oxidación se estabilizó aproximadamente a 1130 mV vs plata cloruro de plata. Y el potencial de reducción se estabilizó más o menos a -1550 mV .

Figura 15.

EVALUACIÓN GALVANOSTÁTICA: a) KOH[1M], b) KOH[1M]+UREA [0,33M] para electrodos sintetizados en solución de watts.



En el contexto de los procesos electroquímicos, la magnitud de la separación de potencial (ΔE) entre los picos de oxidación y reducción proporciona información sobre la reversibilidad y la cinética de la reacción redox.

Un valor ΔE menor (separación de picos más pequeña), indica un proceso redox más reversible. Un valor de ΔE más bajo sugiere que la cinética de transferencia de electrones es más rápida y la reacción redox está más cerca de un comportamiento ideal y reversible.

Y un valor mayor de ΔE (mayor separación de picos), es indicativa de un proceso redox más irreversible o casi reversible. Un valor de ΔE más alto sugiere que la cinética de transferencia de electrones es más lenta y puede haber complicaciones adicionales o reacciones químicas acopladas involucradas.

En la tabla 3 se recopilaron los valores obtenidos de potencial de reducción y oxidación para cada una de las condiciones de electrodeposición. Se observa que los electrodos electrodepositados a densidades de corriente de $-30,211$ y $45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$ presentaron un valor de ΔE correspondiente al 81,7% y 82,2%, respectivamente, en comparación con el ΔE de los electrodos de la solución de Watts. Esto sugiere un comportamiento más reversible y una cinética de transferencia de electrones más rápida.

Tabla 3.

Delta de potencial de reducción y oxidación para las tres condiciones de electrodeposición.

Condición de electrodeposición	Potencial de Oxidación [mV]	Potencial de Reducción [mV]	ΔE
$-30,211 \text{ [mA.cm}^{-2}\text{]}$	750	-1440	-2190
$-45,317 \text{ [mA.cm}^{-2}\text{]}$	760	-1442	-2202
Solución Watts	1130	-1550	-2680

4.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Además de la estabilidad de los electrodos observada en los procesos de oxidación y reducción del H₂O, es importante conocer cuál es la resistencia del electrodo a la transferencia de carga o el conjunto de resistencias que pueden ocurrir en el proceso. El aumento de estas resistencias generaría un mayor consumo de voltaje para tener las mismas corrientes.

Para tener una idea general de la evaluación de la resistencia del electrodo en función de la condición de operación se realizó un estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se evaluó cada uno de los electrodos realizando impedancia a:

- **OCP (potencial de circuito abierto)**
- **E_{ox} (potencial de oxidación):** tomado del equilibrio de las curvas galvanostáticas, con un valor de 0,76V, tal y como se muestra en la tabla 1.
- **E_{re} (potencial de reducción):** tomado también del equilibrio de las curvas galvanostáticas, con un valor de -1,4V, como se evidencia en la tabla 1.

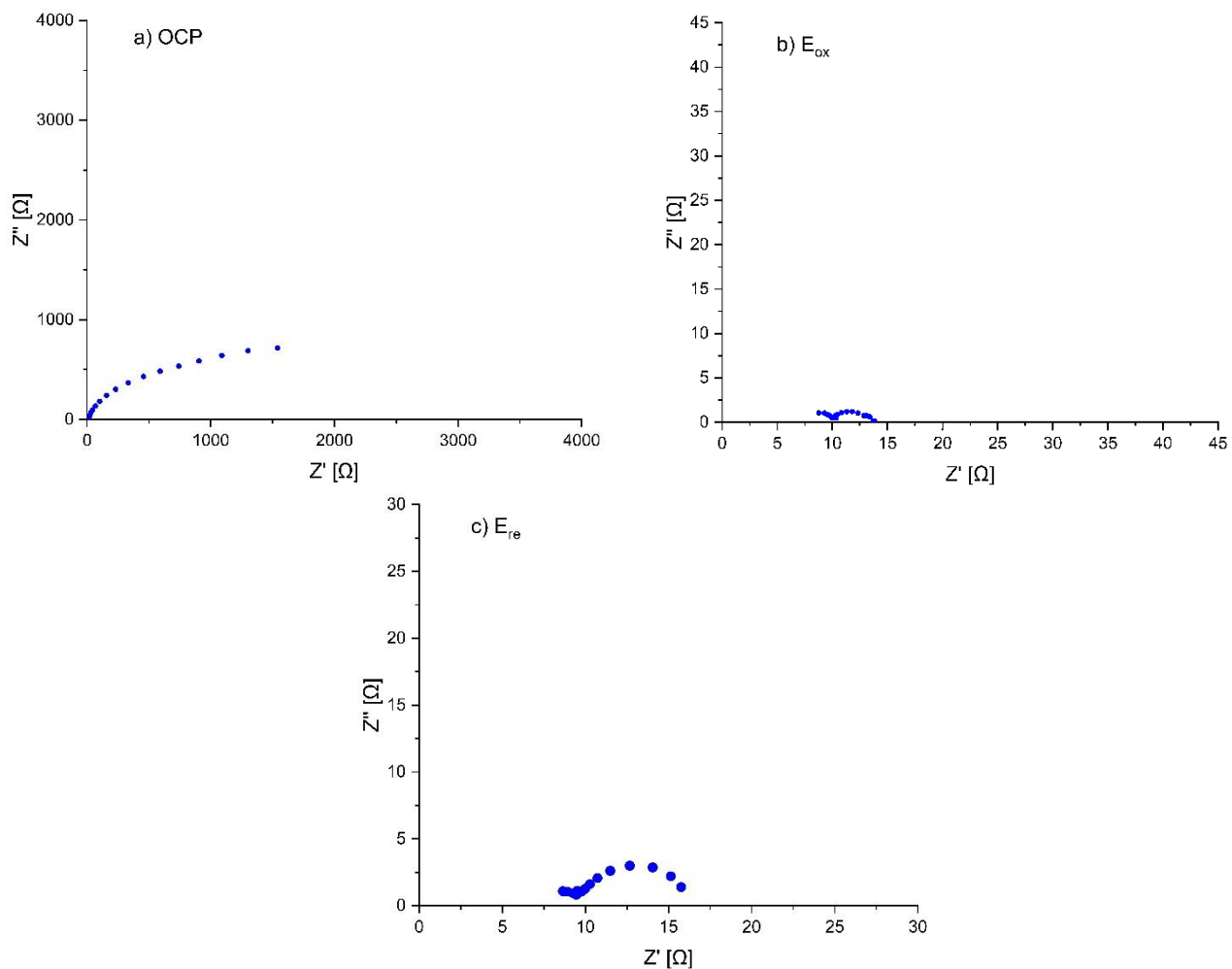
De manera simplificada se observa en la figura 16 a), que la resistencia total que se calcula en función de la proyección del semicírculo sobre el eje x para el OCP es de aproximadamente 3000Ω. Recordemos que esta condición simplemente para evaluar el electrodo mas no implica alguna condición que afecta la estabilidad en servicio, ya que en servicio el electrodo siempre estaría polarizado, ya sea positivamente o negativamente.

De esta manera se observa en la figura 16 b), que al aplicar un potencial de oxidación esta resistencia total se reduce drásticamente a 13Ω, es decir, en esta condición de polarización el electrodo permite un flujo muy alto de electrones en su superficie lo cual es un comportamiento ideal para su operación. Igualmente, en la figura 16 c), se observa este tipo de reducción al polarizar el electrodo de manera negativa la resistencia total sería cercana a 16Ω.

Estos pequeños valores de resistencia total medidos en el electrodo implicarían una altísima factibilidad de uso en celdas de electrolisis del H₂O, ya que son resistencias significativamente pequeñas.

Figura 16.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTRONEGATIVA para electrodos sintetizados aplicando una corriente de - 30,211 mA.cm⁻². a) Para el potencial de OCP. b) Aplicando un potencial de oxidación y c) Aplicando un potencial de reducción.

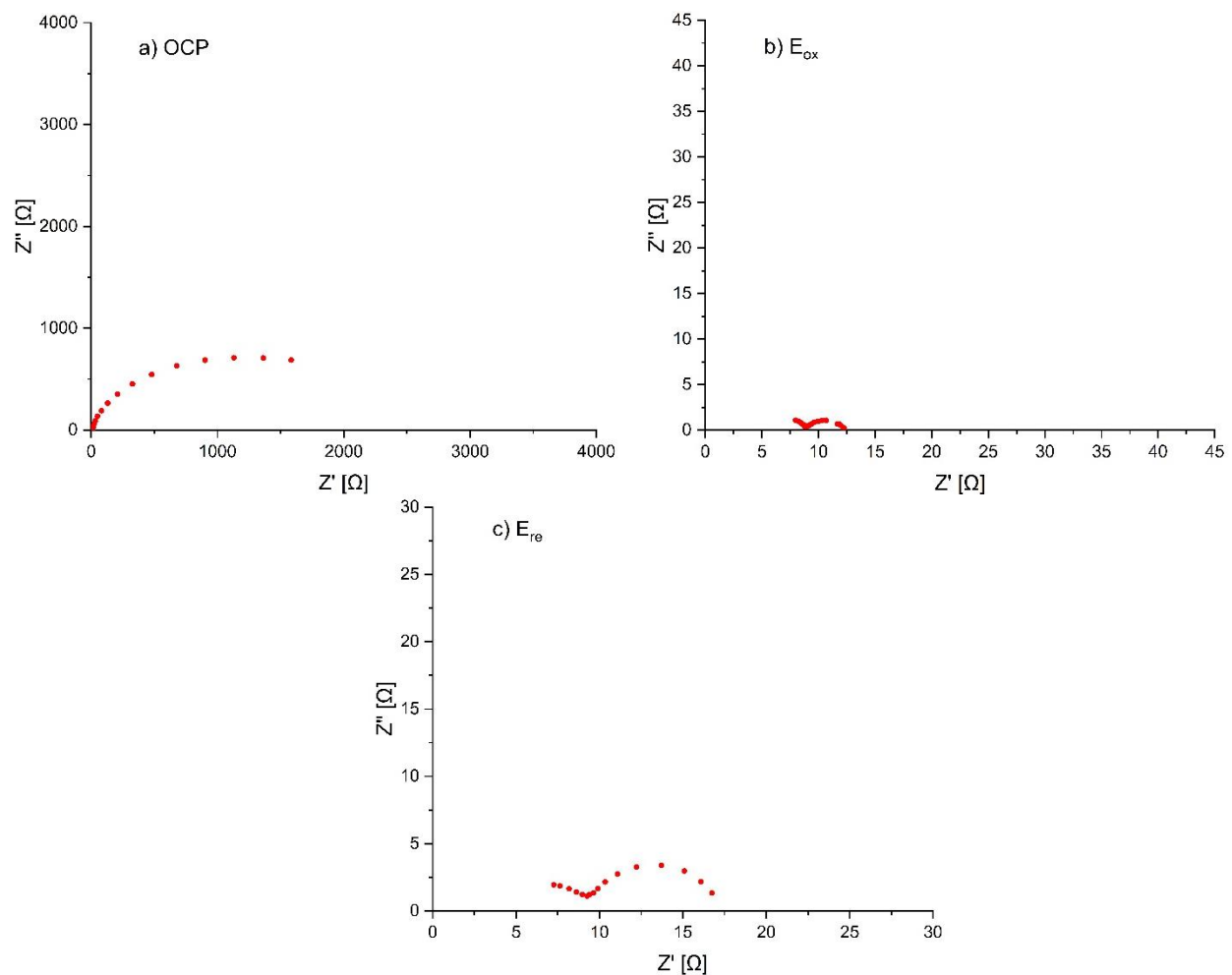


En la figura 17, se observan los resultados obtenidos para los electrodos sintetizados bajo la aplicación de un corriente de $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$. De esta forma se evidencia en la figura 17 **a)**, que la resistencia total para el OCP es de aproximadamente 2700Ω . En la figura 17 **b)**, se observa

que al aplicar un potencial de oxidación esta resistencia total se ve notoriamente reducida a un valor cercano a 12Ω , es decir, en esta condición de polarización este electrodo, de igual modo, permite un flujo muy alto de electrones en su superficie. Finalmente, en la figura 17 c), se observa una reducción al polarizar el electrodo de manera negativa de la resistencia total, tomando un valor cercano a 17Ω .

Figura 17.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTRONEGATIVA para electrodos sintetizados aplicando una corriente de $-45,317 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. a) Para el potencial de OCP. b) Aplicando un potencial de oxidación y c) Aplicando un potencial de reducción.



Pese a que esta última resistencia total es mayor a la obtenida con el potencial de oxidación, ocasionando que el electrodo bajo estas condiciones de sinterización presente mejor respuesta en polarización positiva, no genera una mayor diferencia, manteniendo así el comportamiento de pequeños valores de resistencias totales en comparación con las obtenidas en los electrodos de referencia, que fueron trabajados en solución Watts.

Se corrobora así, que los electrodos sintetizados con la solución de residuos industriales presentan una alta factibilidad de uso en celdas de electrolisis del H₂O.

En la figura 18, se observan los resultados obtenidos para los electrodos sintetizados con la solución de watts, los cuales se realizaron para rectificar los cambios de respuesta que se pudiesen dar respecto a los sintetizados con la solución de residuos industriales.

De esta forma se refleja en la figura 18 a), que la resistencia total para el OCP es de más o menos 3600 Ω, siendo este valor 600 Ω mayor que para los electrodos sintetizados aplicando una corriente de -1mA y 900Ω mayor que para los electrodos electrodepositados aplicando una corriente de -1,5mA.

De igual forma en la figura 18 b), al aplicar un potencial de oxidación refleja que esta resistencia total se disminuye a un valor cercano a 42Ω, siendo a su vez también mayor por más del doble de frecuencia respecto a los electrodos sintetizados con la solución de residuos industriales.

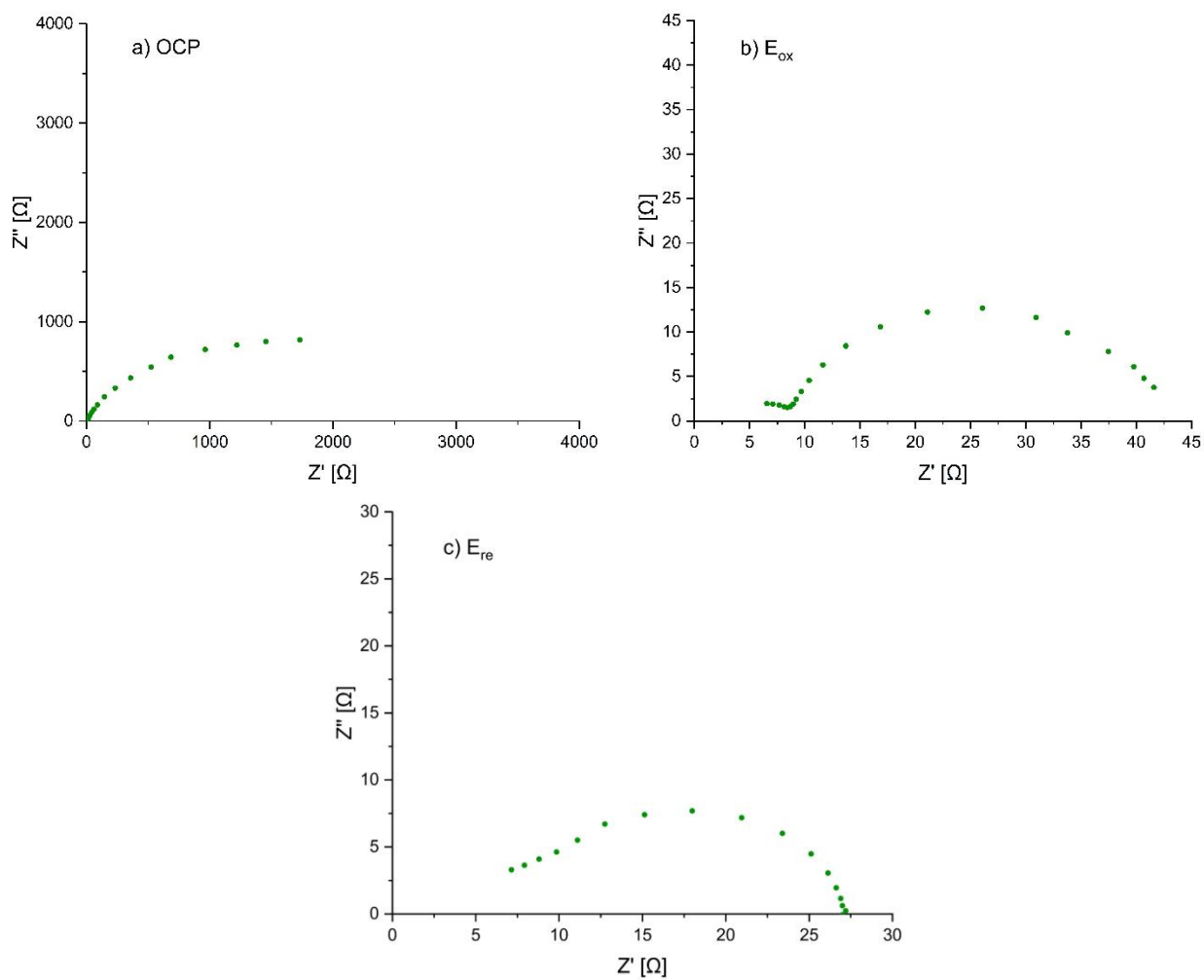
Por último, en la figura 18 c), se contempla una reducción al polarizar el electrodo de forma negativa de la resistencia total, tomando un valor aproximadamente de 27Ω.

Los valores de resistencia total obtenidos en este ensayo, nos sirven para rectificar la eficiencia de los electrodos sintetizados con la solución de residuos industriales, respecto a los sintetizados con solución de referencia Watts. Evidenciando un comportamiento de estos

electrodos de menor factibilidad y eficiencia en la industria respecto a los electrodos evaluados en este proyecto.

Figura 18.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTRONEGATIVA para electrodos sintetizados en solución Watts. a) Para el potencial de OCP. b) Aplicando un potencial de oxidación y c) Aplicando un potencial de reducción.



5. Conclusiones

- Se logró sintetizar electrodos utilizando la solución de residuos industriales (lixiviados de baterías de uso doméstico), bajo condiciones de densidad de corriente de $-30,211 \text{ mA.cm}^{-2}$ y $-45,317 \text{ mA.cm}^{-2}$, con una respuesta a la reacción de evolución de hidrógeno hasta tres veces mayor que las obtenidas en los electrodos sintetizados en solución de Watts. Además, se observó una respuesta favorable para la reacción de oxidación del agua para la producción de oxígeno.
- Los electrodos sintetizados en solución de residuos industriales no mostraron variaciones significativas entre las respuestas obtenidas en las evaluaciones realizadas en solución de $\text{KOH}[1M]$ y $\text{KOH}[1M]+\text{UREA}[0,33M]$. Esto sugiere que presentan un comportamiento altamente favorable para la reacción de evolución de hidrógeno. Sin embargo, no se observó modificación con la adición de urea, lo que indica que la urea no reacciona con el electrodo.
- Al no presentar cambios representativos en los resultados obtenidos en los procesos de oxidación y reducción de los electrodos sintetizados con la solución de residuos industriales bajo las dos condiciones, se evidencia su potencial utilidad a nivel industrial.
- La diferencia de potencial entre el proceso de reducción y oxidación observada en los electrodos electrodepositados en cada una de las dos condiciones en solución de residuos industriales representó el 81,7% y 82,2%, respectivamente, de los resultados obtenidos con los electrodos sintetizados en solución Watts. Lo cual sugiere un comportamiento más reversible y una cinética de transferencia de electrones más rápida. Esto respalda una vez más el propósito del proyecto, al lograr una mayor eficiencia y repetitividad, lo que reduce los costos del proceso.

- Los valores de resistencia total medidos en los electrodos sintetizados en solución de residuos industriales implicarían una altísima factibilidad de uso en celdas de electrolisis del **H₂O**, ya que son alrededor del 30% del valor obtenido con la solución de referencia Watts.
- El procedimiento presentado concluye que no es necesario suministrar altos voltajes para llevar a cabo la sinterización de electrodos con la solución de residuos industriales a nivel industrial. Esto posibilita darle utilidad a un residuo altamente tóxico, con una aplicación más amigable con el medio ambiente y ahorra costos de producción.

6. Recomendaciones

Se recomienda realizar una caracterización exhaustiva del electrodo obtenido incluyendo microscopía electrónica de barrido para analizar la morfología y distribución de elementos que se encuentren en el material, difracción de rayos x para analizar la estructura de los compuestos sintetizados y espectroscopía XPS para analizar el tipo de enlaces de los materiales obtenidos. Una vez que pueda realizar este tipo de caracterización y se pueda analizar a profundidad la respuesta electroquímica obtenida por los materiales sintetizados, se podrán estudiar los diferentes mecanismos de reacción en la oxidación y reducción del agua.

Referencias

- Arango, A. F. (1 de Febrero de 2013). *CHEMESTRY SCIENCES*. Obtenido de file:///C:/Users/HP/Downloads/Art2_ocr.pdf
- Bard Allen J, F. L. (2022). *Electrochemical Methods*. Obtenido de Wiley: file:///C:/Users/HP/Documents/UNIVERSIDAD/TESIS/Libros/Electrochemical_Methods_Fundamentals_and_Applications_Wiley_2022.pdf
- FCDS. (24 de Noviembre de 2023). *FCDS revela la línea de tiempo de la transición energética a nivel mundial*. Obtenido de <https://fcds.org.co/fcds-revela-linea-de-tiempo-de-transicion-energetica/>
- Jaeseung Lee, A. A. (14 de Abril de 2021). *International Journal of Hydrogen Energy*. Obtenido de Science Direct: <https://www.sciencedirect.com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/science/article/pii/S0360319920339811?via%3Dihub>
- James D. Blakemore, R. H. (2015). *Molecular Catalysts for Water Oxidation*. *American Chemical Society ACS Publications*. Obtenido de <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00122#:~:text=Oxidation%20of%20water%20liberates%20protons,the%20use%20of%20a%20catalyst.>
- M.V., M. H. (2016). *Electrocatalysts for polymer membrane fuel cells*. *CSIC, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.*, file:///C:/Users/HP/Downloads/Dialnet-ElectrocatalizadoresParaPilasDeCombustibleDeMembra-6164947.pdf.
- Nuevo, D. (15 de Febrero de 2024). *TECPA*. Obtenido de *La fuente de energía de hidrógeno: que es, reactores y aplicaciones:* <https://www.tecpa.es/energia-hidrogeno/#:~:text=Desde%20muchos%20puntos%20de%20vista,energ%C3%ADa%20del%20hidr%C3%B3geno%20es%20limpia.>

OPEP. (2022). Obtenido de https://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm

Raja Rafidah Raja Sulaiman, A. H. (2022). *catalysts*. Obtenido de MDPI: https://www.researchgate.net/publication/366010460_Structurally_Modified_MXenes-Based_Catalysts_for_Application_in_Hydrogen_Evolution_Reaction_A_Review#pf5

Rueda, M. (2021). Production of a nickel-based catalyst for urea electrooxidation using spent batteries as raw material: Electrochemical synthesis and implications from a circular economy stand-point. *Elsevier. Sustainable Materials and Technologies*.

Sanchis, P. U. (30 de Junio de 2022). UPNA (*Universidad pública de Navarra*). Obtenido de Pamplona: https://academic.e.unavarra.es/bitstream/handle/2454/43529/Ainhoa_Albiguer_Ahechu_TFM.pdf?sequence=1&isAllowed=y

UTEC, B. (06 de Octubre de 2021). *¿Qué es la espectroscopia de impedancia electroquímica?* Obtenido de Medium: <https://medium.com/@biomtis.peru/qu%C3%A9-es-la-espectroscopia-de-impedancia-electroqu%C3%ADmica-eb245997c818>

Wanyi Liao, Q. Z. (2023). Insights into mechanisms on electrochemical oxygen evolution substitution reactions. *Journal of Catalysis*.

Wikiwand. (s.f.). *Electrocatalizador*. Obtenido de <https://www.wikiwand.com/es/Electrocatalizador>

Woldometer. (2016). Obtenido de <https://www.worldometers.info/oil/>