

**EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL Y
MOLIBDENO SOBRE MALLAS DE ACERO INOXIDABLE EMPLEADAS COMO
CÁTODOS EN LA PRODUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE HIDRÓGENO**

YESENIA CABALLERO CARRILLO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

**EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL Y
MOLIBDENO SOBRE MALLAS DE ACERO INOXIDABLE EMPLEADAS COMO
CÁTODOS EN LA PRODUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE HIDRÓGENO**

YESENIA CABALLERO CARRILLO

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

Director

JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS

Magíster en Ingeniería Civil de Minas

Codirector

JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

Doctor en Química Pura

MARÍA INÉS JARAMILLO GUTIÉRREZ

Magíster en Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

En primera instancia quiero dar gracias a Dios y a la Virgencita por haberme dado la fortaleza para enfrentar cada uno de los obstáculos que se presentaron, pero que no me derrumbaron para alcanzar este logro tan importante en mi vida.

A mi familia les debo todo lo que soy como persona, a mi papí Víctor por enseñarme el valor de la sencillez, la constancia, el no desfallecer y por recordarme siempre que algunas veces son de cal y otras son de arena, a mi mamá Doña Marí por su cariño, consejos, cuidados y por siempre estar ahí, a Tronquís por su cariño y comprensión, jamás olvidare su frase favorita cuando suelo pedirle algo "Trabaje", a la Reírita por su amistad y compañía en los momentos difíciles, a ellos los quiero con todo mi corazón, son mi mayor motivación y me siento muy afortunada de tenerlos a mi lado.

Existen amistades que una vez llegan se logran ganar el cariño y se convierten en personitas inolvidables, Stíven, Paulís, Kevinjur, Julís, Anderson Darío y Orlandís gracias por su amistad incondicional, con ustedes pase los mejores momentos haciendo de la universidad un hogar más.

Por último, pero no por ello menos importante, quiero agradecerle a Cholito mi chiquito hermoso, por acompañarme y no abandonarme en todo este proceso, gracias por compartir conmigo tantos momentos inolvidables y por brindarme tu amor y comprensión te adoro con todo mi corazón.

Yesenia Caballero Carrillo

AGRADECIMIENTOS

El presente proyecto expresa sus más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones por su apoyo y contribución en la culminación de este trabajo:

A la universidad Industrial de Santander por darme la oportunidad de realizar una carrera profesional.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por sus conocimientos y formación integral ofrecida a lo largo de la carrera.

Al Profesor Julio Elías Pedraza Rosas, director de este proyecto, por su apoyo, comprensión, conocimientos ofrecidos y tiempo dedicado.

Al Profesor Julio Andrés Pedraza, co-director de este proyecto, por sus conocimientos y recomendaciones.

A la Magister María Inés Jaramillo Gutiérrez, co-directora de este proyecto, por su compañía, disponibilidad, entrega, paciencia, recomendaciones, pero sobre todo por la amistad brindada.

Al grupo de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA).

A los técnicos de planta de aceros en especial a don Domingo, Sergio y Padrecito, por su amistad y apoyo incondicional.

Al laboratorio de Microscopía SEM-EDS por su disponibilidad y colaboración en el estudio de las mallas recubiertas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	19
1.1.OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. MARCO TEÓRICO	20
2.1.PRODUCCIÓN DE H ₂ POR MEDIO DE LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA.....	20
2.2.ELECTRODEPOSICIÓN DEL NÍQUEL Y SUS ALEACIONES	21
2.3.PROCESO DE CO-DEPOSICIÓN INDUCIDA Ni-Mo	23
2.3.1. Electrolitos utilizados en la co-deposición Ni-Mo.	23
2.3.2. Reacciones involucradas en el proceso de co-deposición Ni-Mo	24
2.4.TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1.PRETRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LAS MALLAS	27
3.2.CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTROLITO - MALLA DE ACERO INOXIDABLE.....	28
3.3.ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL.....	29
3.4.ELECTRODEPOSICIÓN DE Ni-Mo.....	29
3.4.1. Montaje Experimental	29
3.4.2. Diseño de Experimentos	30
3.5.PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	32

3.5.1. Evaluación microelectrolítica de las mallas recubiertas con Ni-Mo.....	32
3.5.2. Producción de hidrógeno por electrólisis convencional	33
3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MEJORES RECUBRIMIENTOS.....	34
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	35
4.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTROLITO - MALLA DE ACERO INOXIDABLE.....	35
4.2. MASA ELECTRODEPOSITADA DE Ni-Mo	37
4.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	40
4.3.1. Evaluación microelectrolítica de las mallas recubiertas Ni-Mo.....	40
4.3.2. Producción electrolítica de hidrógeno	42
4.3.3. Efecto de las variables de co-deposición de Ni-Mo en la producción de hidrógeno.....	43
4.4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS	44
5. CONCLUSIONES	48
6. RECOMENDACIONES.....	50
BIBLIOGRAFÍA.....	51
ANEXOS.....	57

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables y sus niveles de experimentación	31
Tabla 2. Reactivos utilizados para preparar 250mL del electrolito de trabajo.....	31
Tabla 3. Incremento en la producción de hidrógeno para la malla niquelada y los recubrimientos Ni-Mo.....	42
Tabla 4. Composición química elemental de los recubrimientos Ni ⁰ y Exp 25.....	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología propuesta para la realización del proyecto.....	27
Figura 2. Montaje experimental para la electrodeposición de Ni-Mo; I) Sistema Experimental (a) Celda electrolítica, (b) Agitador y (c) Fuente de potencia; II) Celda electrolítica: (a) Malla catódica, (b) Barra de plomo, (c) Analito y (d) Fuente de potencia.	30
Figura 3. Montaje experimental para la producción de H ₂ ; I) Sistema Experimental (a) Celda de producción de H ₂ , (b) Fuente de potencia y (c) Detector de H ₂ ; II) Celda de producción de H ₂ (a) Compartimiento catódico, (b) Compartimiento anódico, (c) Membrana de intercambio iónico.....	34
Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones de experimentación con relaciones molares Mo/Ni 0,25; 0,5 y 1,0, utilizando como electrodo de trabajo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 a una velocidad de barrido de 10mV/s. .	35
Figura 5. Masa depositada durante el proceso de co-deposición inducida.....	37
Figura 6. Efecto principal o individual de las variables estudiadas en el proceso de co-deposición del Ni-Mo empleando el software MINITAB 17.	38
Figura 7. Efecto de las interacciones de segundo orden de las variables estudiadas sobre la ganancia de masa.	39

Figura 8. Evaluación de la disminución del sobrepotencial por medio de Voltamperometría lineal en dirección negativa en una solución de 0,5M de Na ₂ SO ₄ para las mallas sanblasteadas, niqueladas, Exp 25 y Exp 26.	41
Figura 9. Detección de H ₂ a partir de una solución de NaOH 0,1M durante 30min.	42
Figura 10. Efecto de cada una de las variables estudiadas en la co-deposición del Ni-Mo para la producción de hidrógeno.	43
Figura 11. Microscopia SEM a 10000X de los electrorecubrimientos.	44
Figura 12. Presencia de Mo en las subcapas (a) Zona A y (b) Zona B formadas en el depósito del Exp 26.	45
Figura 13. Espesores de los recubrimientos de Ni-Mo para los Exp 25 y Exp 26. .	47

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Diagrama de Pourbaix para el sistema Mo-H ₂ O utilizando 1M de iones de Mo a 50°C, a través del software HSC 5.1.	57
Anexo B. Diagrama de Latimer para el Mo en medio alcalino a un pH=14.....	57
Anexo C. Dimensiones de la malla utilizada como electrodo de trabajo.....	58
Anexo D. Composición química del acero inoxidable AISI/SAE 304	59
Anexo E. Conexiones empleadas para las mediciones voltamperometria ciclica (CV) y lineal (LSV).....	59
Anexo F. Dimensiones de la barra de plomo utilizada como ánodo inerte en el proceso de co-deposición inducida.....	59
Anexo G. Diseño de experimentos planteado por el software Minitab 17.....	60
Anexo H. Cantidad de masa depositada y concentración de H ₂ al minuto 30.....	61
Anexo I. Voltamperometrías lineales obtenidas en la evaluación microelectrolítica de las mallas Co-depositada.....	62
Anexo J. Espectrogramas de las mallas niquelada (a) y el Exp 25 (b)	62

Anexo K. Composición química elemental de las Zona A y Zona B presentes en el depósito del Exp 26.63

Anexo L. Micrografías a 100X y 500X, para las mallas (a) Niquelada y recubiertas con Ni-Mo (b) Exp 25 y (c) Exp 26.63

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LAS VARIABLES DE ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL Y MOLIBDENO SOBRE MALLAS DE ACERO INOXIDABLE EMPLEADAS COMO CÁTODOS EN LA PRODUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE HIDRÓGENO. *

AUTOR: YESENIA CABALLERO CARRILLO. **

PALABRAS CLAVES: ELECTRÓLISIS, ELECTRODEPOSICIÓN, CO-DEPOSICIÓN INDUCIDA, ELECTROQUÍMICA.

DESCRIPCIÓN:

El presente proyecto se enfocó en el estudio de las variables más influyentes en el proceso de co-deposición inducida para los elementos Ni y Mo sobre mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304, utilizadas como cátodos en la producción electrolítica de hidrógeno. En este trabajo se planteó un diseño factorial de 3^3 con el software Minitab 17, donde se evaluó el efecto del potencial (1,8; 2,0 y 2,4V), tiempo (60,90 y 120min) y relación molar Mo/Ni (0,05:0,2; 0,1:0,2; 0,2:0,2), manteniendo constante temperatura, agitación, pH y distancia entre electrodos. Mediante pruebas de voltamperometría cíclica (CV) se identificó el rango de potencial comprendido entre -0,6 y -1,2V vs Ag/AgCl correspondiente a la reducción de las especies de Ni^{+2} y a los iones molibdato MoO_4^{2-} (VI), permitiendo la incorporación de Mo^0 en el recubrimiento. Las mejores condiciones con las cuales se obtuvo la mayor cantidad de masa depositada fueron 0,25M; 2,4V y 120min.

La evaluación del sobrepotencial para la reacción de evolución del hidrógeno se hizo mediante la técnica de voltamperometría lineal (LSV) utilizando un electrolito soporte, donde los recubrimientos de Ni-Mo presentaron una mayor disminución del potencial aplicado a una misma densidad de corriente en comparación a dos mallas de acero inoxidable, una sin recubrimiento y otra con un depósito de Ni^0 . Por último, se pudo concluir que la mayor cantidad de hidrógeno producido se logró a 0,5M; 2,4V y 120min con un valor de 718ppm. La caracterización superficial del recubrimiento permitió establecer que la estructura y uniformidad de los granos determinan en gran medida el hidrógeno producido, así como la presencia de Mo en el depósito.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Julio Elías Pedraza Rosas, Ingeniero Metalúrgico, Magister.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE NICKEL AND MOLYBDENUM ELECTRODEPOSITION VARIABLES ON STAINLESS STEEL MESHES USED AS CATHODES IN HYDROGEN ELECTROLYTE PRODUCTION. *

AUTHOR: YESENIA CABALLERO CARRILLO. **

KEYWORDS: ELECTROLYSIS, ELECTRODEPOSITION, CO-INDUCED DEPOSITION, ELECTROCHEMISTRY.

DESCRIPTION:

The present project focused on the study of the most influential variables in the co-deposition process induced for the elements Ni and Mo on stainless steel meshes AISI/SAE 304 used as cathodes in the electrolytic production of hydrogen. In this work, a factorial design of 3^3 with the software Minitab 17, where the effect of the potential was evaluated (1,8; 2,0 y 2,4V), time (60,90 y 120min) y molar relation Mo/Ni (0,05:0,2; 0,1:0,2; 0,2:0,2), maintaining constant temperature, agitation, pH and distance between electrodes. Through cyclic voltammetry tests (CV) the range of potential between -0,6 y -1,2V vs Ag/AgCl corresponding to the reduction of species of Ni^{+2} and to molybdate ions $\text{MoO}_4^{-2}(\text{VI})$, allowing the incorporation of Mo^0 in the coating. The best conditions with which the greatest amount of deposited mass was obtained were 0,25M; 2,4V and 120min.

The evaluation of the overpotential for the evolution reaction of hydrogen was made by the linear voltammetry technique (LSV) using a support electrolyte, where the coatings of Ni-Mo presented a greater decrease in the potential applied to the same current density compared to two stainless steel meshes, one uncoated and another with a deposit of Ni^0 . Finally, it was concluded that the highest amount of hydrogen produced was achieved at 0,5M; 2,4V and 120min with a value of 718ppm. The surface characterization of the coating allowed to establish that the structure and uniformity of the grains determine to a large extent the hydrogen produced, as well as the presence of Mo in the warehouse.

*Degree work

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Director: Julio Elías Pedraza Rosas, Ingeniero Metalúrgico, Magister.

INTRODUCCIÓN

El cambio climático ha sido uno de los temas de mayor interés en los últimos tiempos debido al impacto que generan los procesos de industrialización, particularmente la utilización de combustibles fósiles para la generación de energía, lo que ha llevado al desarrollo de nuevas fuentes renovables como alternativa sostenible con el medio ambiente. El hidrógeno se ha proyectado como posible sustituto de los hidrocarburos, dado su gran poder calorífico y su abundancia en la naturaleza. Es considerada una fuente limpia ya que su combustión con el aire produce principalmente vapor de agua y algunos óxidos de nitrógeno, ofreciendo una reducción en la emisión de gases contaminantes tales como el CO₂, responsables del calentamiento global¹.

Uno de los métodos más atractivos en la obtención del hidrógeno por su sencillez y no generación de subproductos es el llamado proceso de electrólisis del agua. El elevado consumo energético necesario para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua representa la principal desventaja de este proceso para producir H₂, por lo cual esta tecnología requiere del desarrollo de materiales tanto anódicos como catódicos que catalicen las reacciones de óxido-reducción que ocurren en el proceso de electrólisis, en especial aquellos que catalicen la reacción de desprendimiento del hidrógeno sobre la superficie del cátodo. En el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA) se han hecho estudios relacionados con la producción de hidrógeno mediante la electrólisis fotoasistida, evaluando materiales anódicos con buenas propiedades fotocatalíticas como los recubrimientos de TiO₂ con diferentes modificaciones, y como material catódico se ha empleado el acero inoxidable. Recientemente, se desarrollaron dos estudios experimentales del proceso de electrolisis convencional del agua para

¹ GUERVÓS SÁNCHEZ, María Esther. El hidrógeno como alternativa de futuro [en línea]. (15 de marzo de 2003). 17-28p. [Consultado: 28 de marzo de 2018]. Disponible en Internet: <http://estherguervos.galeon.com/2ha.pdf>.

producción de H₂ utilizando como cátodos mallas de acero inoxidable niqueladas; el primero, con mallas niqueladas en un taller de recubrimientos de Bucaramanga²; y el segundo con mallas niqueladas en el laboratorio del GIMBA, obtenidas mediante la aplicación de un diseño experimental a diferentes condiciones³. En los dos estudios, se logró producir mayor cantidad de H₂, especialmente con las mallas niqueladas en el laboratorio, en comparación con el producido utilizando mallas sin niquelar.

Según la bibliografía consultada sobre el tema, el proceso se puede mejorar utilizando aleaciones de níquel. Uno de los materiales más promisorios en este campo son las aleaciones de Ni-Mo, los cuales combinan buenas propiedades electrocatalíticas reduciendo en mayor proporción el sobrepotencial catódico, y con alta producción de hidrógeno. Puesto que el molibdeno no puede ser electrodepositado directamente desde su solución acuosa por ser altamente reactivo en presencia del agua, se hizo necesario estudiar el proceso de co-deposición inducida para el sistema Ni-Mo. Por consiguiente, el presente trabajo de grado tuvo como objeto estudiar experimentalmente el proceso de co-deposición inducida de los elementos Ni-Mo sobre mallas de acero inoxidable AISI/SAE 304.

Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica estudiada, después de seleccionar los mejores reactivos necesarios y utilizados por diferentes autores, se determinaron experimentalmente las condiciones más apropiadas para obtener recubrimientos de buena calidad, mediante la aplicación de un diseño factorial 3³ combinaciones a tres

² LIZARAZO HURTADO, Libardo Andrés; JIMÉNEZ CERRO, Shardaine Johana. Estudio de microelectrólisis sobre agua de producción de petróleo utilizando fotoánodos de TiO₂/Acero inoxidable para la generación de hidrógeno. Tesis de pregrado en ingeniería metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2013, 55p

³ RAMÍREZ GONZÁLEZ, Carlos Andrés; SIERRA GONZÁLEZ, Sonia Mayerly. Evaluación de las variables de electrodeposición de níquel sobre mallas de acero inoxidable empleadas como cátodo en la producción electrolítica de hidrógeno. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físicoquímicas, 2018, 15-27p

niveles de tres variables, la relación molar Mo/Ni, el potencial eléctrico y el tiempo de electrodeposición. A través de pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y lineal (LSV), además de conocer el potencial de circuito abierto (OCP), se pudo caracterizar los procesos estudiados. Posteriormente se evaluó la eficiencia de las mallas electrodepositadas utilizándolas como cátodo en la electrólisis convencional del agua. Por último, se caracterizaron dos depósitos con los cuales se obtuvo las más altas producciones de H₂, mediante análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a un microanalizador por energía dispersiva (EDS), con el fin de observar su morfología, determinar su composición química y medir el espesor de estos dos recubrimientos de Ni-Mo.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de las variables de electrodeposición de níquel y molibdeno sobre mallas de acero inoxidable empleadas como cátodos en la producción de hidrógeno por electrólisis del agua.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

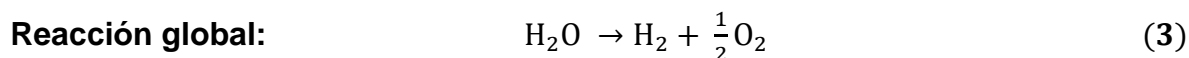
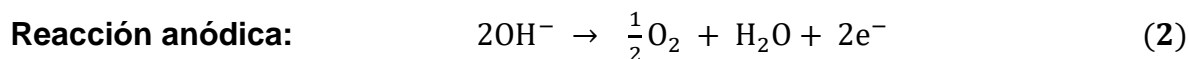
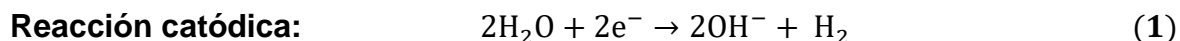
- Establecer mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría lineal de barrido (LSV) y voltamperometría cíclica (CV), los parámetros apropiados para la electrodeposición de níquel y molibdeno sobre mallas acero inoxidable.
- Mediante pruebas electrolíticas, identificar la influencia del potencial, la concentración de molibdeno en el electrolito y el tiempo sobre la electrodeposición del níquel y molibdeno en mallas de acero inoxidable.
- Evaluar la producción electrolítica de hidrógeno a partir de una solución acuosa patrón empleando como cátodo las mallas con los recubrimientos de níquel molibdeno preparados bajo diferentes condiciones.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. PRODUCCIÓN DE H₂ POR MEDIO DE LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA

El proceso de electrólisis consiste en la ruptura de la molécula de agua por medio de una corriente eléctrica la cual atraviesa una celda electrolítica constituida por dos electrodos sumergidos en un medio conductor que recibe el nombre de electrolito. El procedimiento consiste en aplicar una corriente continua con el fin de mantener el balance eléctrico, de tal manera que los electrones fluyan desde el terminal negativo de la fuente hasta la superficie del cátodo reaccionando con los protones (H⁺) produciendo hidrógeno. Para mantener el balance de la carga eléctrica, los iones (OH⁻) se desplazan a través del electrolito hasta llegar a la superficie del ánodo donde reaccionan y generan oxígeno liberando electrones que fluyen hasta el terminal positivo cerrando el circuito⁴.

Las reacciones involucradas en este proceso en medio alcalino son:



El proceso de electrólisis presenta una serie de resistencias (eléctricas, de reacción y transporte), las cuales es necesario vencer para garantizar que el proceso ocurra. Por tal motivo, el potencial aplicado debe ser superior al potencial termodinámico,

⁴ GONZÁLEZ BUCH, Cristina. Desarrollo y caracterización de nuevos materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino [en línea]. Tesis Doctoral en Ingeniería y Producción Industrial. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. 2016, 44p.

lo que implica un incremento de la energía eléctrica suministrada al sistema. Una de las posibles soluciones para que el proceso electrolítico sea más eficiente es la implementación de materiales con elevada actividad catalítica, que proporcionen menores sobrepotenciales para las reacciones de desprendimiento de H₂ y O₂⁵.

Los catalizadores basados en níquel han sido ampliamente utilizados como material catódico por su elevada resistencia a la corrosión y alta estabilidad en el tiempo. Uno de los métodos para obtener electrodos de níquel es a través del proceso de electrodeposición.

2.2. ELECTRODEPOSICIÓN DEL NÍQUEL Y SUS ALEACIONES

La electrodeposición se define como el proceso mediante el cual se hace pasar a través de una celda electrolítica una corriente eléctrica adecuada con el fin de depositar un recubrimiento metálico sobre la superficie de un sustrato conductor⁶. Una de las aplicaciones de la electrodeposición es el conocido proceso de niquelado, donde se utilizan electrolitos que contienen principalmente sales de níquel (cloruros y sulfatos), ácido bórico y otros químicos que mejoran la calidad de los recubrimientos. El proceso consiste en obtener un depósito de Ni⁰ sobre la superficie del cátodo a partir de la reducción de sus cationes presentes en solución utilizando como ánodo electrodos de níquel, los cuales se disuelven en el baño manteniendo constante la concentración de Ni⁺²⁷.

⁵ ROJAS, Néstor; MORENO, Juan Carlos; y GUTIÉRREZ, Miguel A. Evaluación de electrocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua. *International Congress of the Mexican Hydrogen Society Toluca*. 2010.

⁶ RODRÍGUEZ DIAZ DEL CASTILLO, Felipe. Lecturas de Ingeniería 7: Principios de Electrodeposición [en línea]. Cuautitlán Izcalli 2008, 9-10p. [Consultado: 15 de enero de 2018]. Disponible en Internet: http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/principios%20de%20electrolisis.pdf.

⁷ HERNÁNDEZ, J. M.; GALLEGOS, J. D. Deposition electrolítica de níquel. España (2015). 6p.

El níquel es un metal estable, con buenas propiedades catalizadoras y de bajo costo en comparación con otros metales como el platino. Una forma de mejorar su actividad catalítica es utilizándolo en forma de aleación con elementos como cobalto, cobre, hierro, cromo, zinc y molibdeno⁸, siendo este último nuestro elemento de interés. Algunas de estas aleaciones pueden obtenerse fácilmente mediante el proceso de electrólisis, tal es el caso de las aleaciones de Ni-Cu, donde estos dos elementos pueden reducirse directamente a su forma metálica desde sus iones presentes en el electrolito. Sin embargo, existen ciertos elementos como el molibdeno y el tungsteno, que no pueden ser electrodepositados en forma directa desde sus soluciones acuosas; siendo necesaria la presencia de otro metal, para formar así una aleación, con lo cual se habla de una co-deposición inducida⁹.

De acuerdo con lo anterior, el molibdeno no puede ser electrodepositado directamente desde su solución acuosa ya que es altamente reactivo en presencia del agua, dando como resultado depósitos constituidos por una mezcla de óxidos y/o hidróxidos; por tal motivo, suele utilizarse elementos del grupo del hierro como por ejemplo el níquel en soluciones orgánicas para garantizar la formación de la aleación¹⁰.

⁸ PELÁEZ ABELLÁN, Ernesto; FERNÁNDEZ CONDE, Dennys; NUÑEZ VALDÉS, Carlos. Materiales catódicos con base de níquel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. CENIC Ciencias Químicas, vol. 40, n°. 3.,2009, p.157-164.

⁹ LAZO ACUÑA, Pamela Alejandra. Estudio de la nucleación y crecimiento de aleaciones obtenidas por electro co deposición de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio [en línea]. Tesis de grado para optar el título de Doctor en Ciencias De La Ingeniería Mención Química. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, 2011. 16-18p. [Consultado: 10 de enero de 2018]. Disponible en Internet: http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2011/cf-lazo_pa/pdfAmont/cf_lazo_pa.pdf.

¹⁰ SAJI, Viswanathan S; LOPATIN, Sergey I. Molybdenum and its compounds: applications, electrochemical properties and geological implications. University of Adelaide, Australia, and St.Petersburg State University, Russia). [en línea]. ISBN. 978-63321-213-8. 243p. [Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en Internet: https://www.researchgate.net/profile/Manoj_Tripathi8/publication/269702204_eBook_Electrdepositi_on_of_Ni-Mo_Alloys/links/5493d06c0cf286fe31269333/eBook-Electrdeposition-of-Ni-Mo-Alloys.pdf.

Los procesos de electrodeposición y co-deposición inducida requieren de una combinación adecuada de diferentes parámetros de operación, los cuales determinan la calidad del recubrimiento sobre la superficie del metal base. Según esto, diferentes autores, entre los cuales cabe mencionar los estudios realizados por González Buch¹¹, Lazo Acuña¹², Sanches¹³, Podlaha¹⁴, entre otros, han demostrado que el control en las variables del proceso permite mejorar las propiedades del depósito. La composición química del electrolito, el potencial eléctrico, la densidad de corriente, el pH, la temperatura, la agitación y el tipo de material del electrodo a recubrir son los de mayor importancia para estos autores, en particular el sustrato sobre el cual se va a realizar la co-deposición y la composición química del electrolito a utilizar.

2.3. PROCESO DE CO-DEPOSICIÓN INDUCIDA Ni-Mo

2.3.1. Electrolitos utilizados en la co-deposición Ni-Mo. La selección de los reactivos utilizados en el baño electrolítico es fundamental para garantizar la conductividad de la solución y a su vez la presencia de los elementos de interés. En la mayoría de los estudios realizados, las soluciones acuosas empleadas tienen como fuente principal de níquel el NiCl₂ (Ni⁺², Cl⁻) y/o el NiSO₄ (Ni⁺², SO₄⁻²) y por parte del molibdeno el Na₂MoO₄ (Na⁺, MoO₄⁻²). Dada la dificultad de electrodepositar el Mo directamente desde su solución acuosa, se hace necesaria a parte del otro metal (en este caso el níquel), la presencia de una sustancia orgánica, la cual

¹¹ GONZÁLEZ BUCH, Óp. cit., p 89.

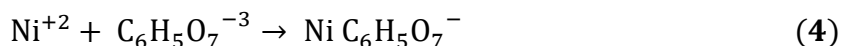
¹² LAZO ACUÑA, Óp. cit., p 38.

¹³ SANCHES, Luciana S; DOMINGUES, Sergio H; MARINO, Claudia E; MASCARO, Lucia H. Characterisation of electrochemically deposited Ni–Mo alloy coatings [en línea]. Electrochemistry Communications. Vol 6. junio de 2004. 543-548p.

¹⁴ PODLAHA, E.J; MATLOSZ, M; LANDOLT, D. Electrodeposition of High Me Content Ni-Mo Alloys under Forced Convection. Journal of The Electrochemical Society. 1993, Volume 140, 149-151p.

permita formar complejos con el Mo hasta tal punto que se logre reducir a su forma metálica, por ello se suele utilizar el $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Na^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}$) y NH_4OH (NH_4^+ , OH^-). Las relaciones molares entre el níquel y el molibdeno son de especial cuidado a la hora de tener en cuenta la presencia del molibdeno en forma metálica en el recubrimiento; es decir, a mayor cantidad de Mo en el baño mayor la posibilidad de incorporarse en el depósito; sin embargo, existe una relación máxima bajo la cual es negativa la acción del Mo, puesto que, los recubrimientos con una cantidad superior al 45% en peso de Mo reducen las propiedades electrocatalíticas debido a la formación de compuestos oxidados de este elemento, afectando la eficiencia del cátodo¹⁵.

2.3.2. Reacciones involucradas en el proceso de co-deposición Ni-Mo. El mecanismo de co-deposición inducida establecido por Podlaha¹⁶ ha sido hasta el momento el más aceptado; no obstante, se plantean una serie de suposiciones las cuales aún no han podido ser esclarecidas debido a la complejidad de las especies formadas durante el proceso. En este trabajo se toma como referencia las reacciones dadas por Lazo Acuña¹⁷, donde el proceso de co-deposición para el Ni-Mo ocurre en una serie de etapas según lo propuesto por Podlaha. Teniendo en cuenta las especies Ni^{+2} y $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}$ (citrato) obtenidas por la disociación en agua de los reactivos utilizados expuestos en el numeral anterior, éstas se unen para formar el ion complejo citrato de níquel, mediante la siguiente reacción:



¹⁵ ROJAS, Néstor; MORENO, Juan Carlos; y GUTIÉRREZ, Miguel A. Óp. cit., p 4.

¹⁶ Podlaha, E. J., Landolt, D., Induced codeposition, II A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys, *Journal of Electrochemical Society*, 143(3), 893-899, 1996b.

¹⁷ LAZO ACUÑA, Óp. cit., p 41-43.

Donde al reemplazar la especie $C_6H_5O_7^{-3}$ por Cit^{-3} en la reacción (4), ésta se puede expresar como:



Por otra parte, el ion molibdato MoO_4^{-2} en solución, donde el molibdeno esta como Mo(VI), es reducido a un compuesto de valencia intermedia Mo(IV), que en presencia del citrato de níquel forma el ion complejo $[NiCitMoO_2]_{ads}^{-}$, el cual es reducido posteriormente a molibdeno metálico de acuerdo con las reacciones 6 y 7:



Para el caso del níquel, este puede reducirse directamente a su estado metálico a partir del Ni^{+2} presente en solución y/o a su vez desde la especie $NiCit^{-}$, según las siguientes reacciones:



Cabe resaltar que las reacciones propuestas anteriormente, permiten comprender el modelo propuesto por Podlaha; sin embargo, es posible la formación de otros complejos en solución, los cuales pueden intervenir en el proceso de co-deposición y en la regulación del pH.

2.4. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Estas técnicas son las más utilizadas para la evaluación de los procesos de electrólisis. Se realizan en una celda electrolítica de tres electrodos, uno de trabajo, otro de referencia y un contraelectrodo, sumergidos en el electrolito de estudio y/o un electrolito soporte no reactivo. A partir de un potencial de circuito abierto (OCP),

se aplica una diferencia de potencial variable sobre el electrodo de trabajo, de modo que las especies químicas de interés presentes en solución se oxidan a un determinado valor de potencial, en el caso de que el electrodo funcione como ánodo o, por el contrario, se reducen en el caso de que el electrodo funcione como cátodo¹⁸. En este estudio, se emplearon dos de estas técnicas, la voltamperometría cíclica (CV) y la lineal (LSV)¹⁹.

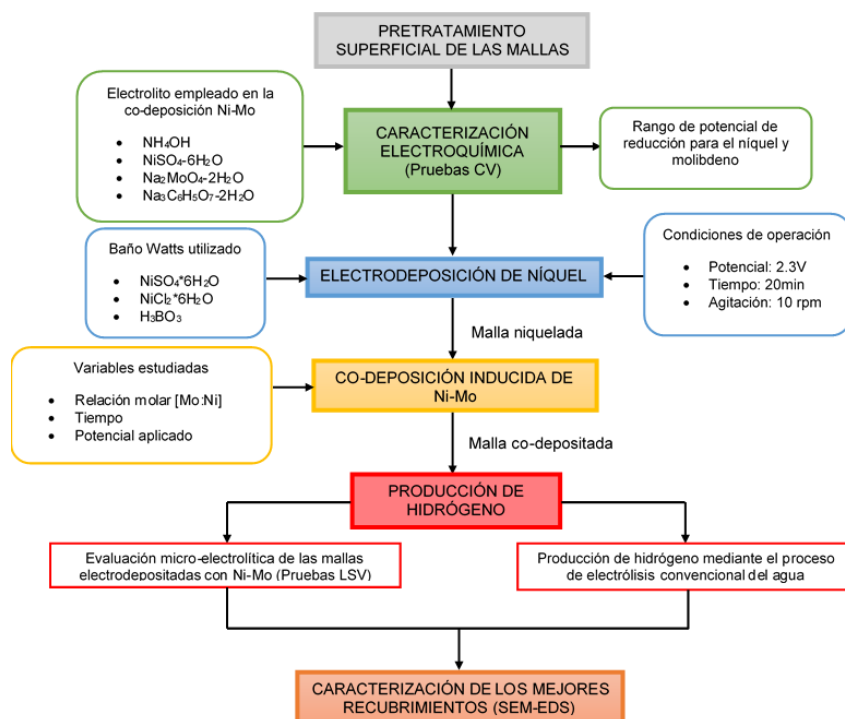
¹⁸ L.R.Faulkner y BARD A.J. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, University of Texas at Austin, Ed: John Wiley & Sons. 2ª edición, 2001. ISBN 0471043729

¹⁹ FORERO ORTEGA, Brenda Estephanie; GUEVARA PEREZ, Luis Leonardo. Evaluación microelectrolítica de la degradación de un polímero hidrosoluble presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de TiO₂/Acero inoxidable. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015, 19-21p.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describe las etapas propuestas para llevar a cabo la parte experimental de este proyecto. La Figura 1, esquematiza la metodología utilizada.

Figura 1. Metodología propuesta para la realización del proyecto.



3.1. PRETRATAMIENTO SUPERFICIAL DE LAS MALLAS

Las mallas de experimentación fueron de acero inoxidable AISI/SAE 304 (IMT-10), con geometría rómbica, espesor de 0,9 mm y tamaño de apertura de 6,6 mm X 3,76 mm (Anexo C), la composición química²⁰ del mismo se presenta en el Anexo D.

²⁰ INDURA S.A. Manual aceros inoxidables. [En línea]. [Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en:

<http://www.indura.cl/Descargar/Manual%20de%20Aceros%20Inoxidables?path=%2Fcontent%2Fstorage%2Fcl%2Fbiblioteca%2Fd7a1a8fe99fe4b6a9fbed6412df7e93c.pdf>

Las mallas fueron cortadas en forma rectangular para ser empleadas como electrodos de trabajo con un tamaño de 70 mm X 18 mm, con un área superficial total de 1405 mm².

Las mallas o electrodos de trabajo fueron sometidos a un proceso de proyección de abrasivos (SandBlasting), realizado en la empresa Procesadora del Cristal en Bucaramanga, utilizando óxido de aluminio 60 grit, a una distancia de 10 cm, durante 10s y a una presión de 80 psi. Con el fin de eliminar las impurezas y cualquier tipo de residuo del anterior proceso, las mallas fueron lavadas en un baño ultrasónico (Branson 1510) con acetona y etanol durante 20 min en cada solución.

3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTROLITO - MALLA DE ACERO INOXIDABLE

El rango de potencial bajo el cual se efectuó el proceso de co-deposición inducida, se estableció por medio de la técnica de voltamperometría cíclica (CV) utilizando un potencióstato-galvanostato Autolab PGSTAT302N acoplado al software NOVA 1.11, con lo cual se obtuvieron los voltamperogramas para las soluciones electrolíticas de estudio correspondientes a las tres relaciones molares Mo:Ni; en los cuales se pudo identificar los picos de reducción y oxidación del Ni y Mo, estableciendo así las condiciones energéticas más favorables para la obtención del recubrimiento.

El procedimiento se realizó en una celda de tres electrodos (Anexo E) con capacidad de 75mL constituida por el electrodo de trabajo (malla de acero inoxidable AISI/SAE 304), el electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl) y el contraelectrodo de grafito de alta pureza (99.9995%), sumergidos en el analito de estudio, desoxigenado por burbujeo de nitrógeno durante 10 min y agitación magnética constante. Las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV/s a partir del potencial de circuito

abierto (OCP), en dirección negativa hasta un valor de -2.0 V vs Ag/AgCl, donde se invierte el sentido llegando a un potencial de 2.0 V vs Ag/AgCl.

Los reactivos utilizados para la preparación del electrolito se seleccionaron de acuerdo con lo sugerido por diferentes autores de estudios anteriores. Por ende, se preparó una solución electrolítica utilizando $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Ni, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Mo y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH como formadores de complejos, disueltos en agua tipo 1 y utilizando reactivos de grado analítico.

3.3. ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL

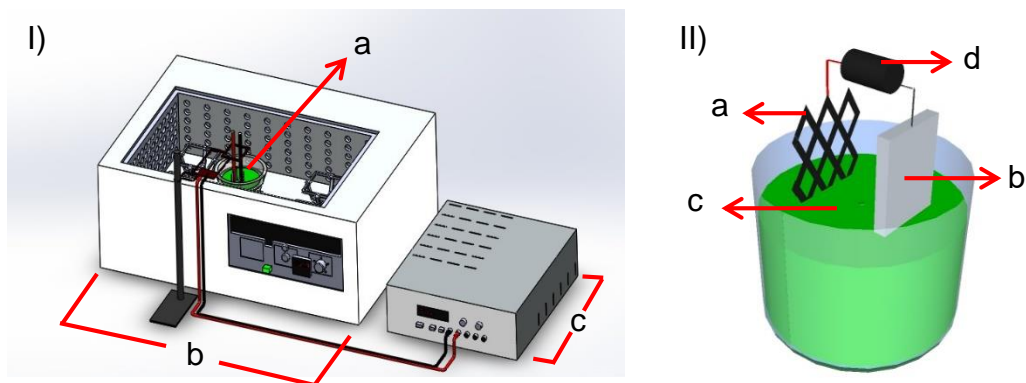
Con el fin de favorecer la formación del depósito y la presencia de Mo en el mismo, inicialmente se electrodepositó una delgada capa de Ni sobre las mallas previamente tratadas, teniendo como referencia los mejores resultados reportados por Ramírez y Sierra²¹.

3.4. ELECTRODEPOSICIÓN DE Ni-Mo

3.4.1. Montaje Experimental. En la Figura 2, se presenta el montaje experimental utilizado. El proceso de co-deposición inducida se llevó a cabo utilizando un vaso de precipitado de 100mL, el cual fue colocado dentro de un agitador de vaivén con baño termostatado (Shaker GFL) garantizando así una agitación y temperatura constante y por consiguiente una solución más homogénea en cada prueba.

²¹ RAMÍREZ GONZÁLEZ, Carlos Andrés; SIERRA GONZÁLEZ, Sonia Mayerly. Óp. cit., p 27-37.

Figura 2. Montaje experimental para la electrodeposición de Ni-Mo; I) Sistema Experimental (a) Celda electrolítica, (b) Agitador y (c) Fuente de potencia; II) Celda electrolítica: (a) Malla catódica, (b) Barra de plomo, (c) Analito y (d) Fuente de potencia.



Para el suministro de energía, se empleó una Fuente de potencia DC AGILENT E3620A, con salida de 0 a 25V y corriente ajustable entre 0 a 1A. El volumen de solución de trabajo fue de 80mL. Como cátodos se utilizaron las mallas de acero inoxidable previamente tratadas y niqueladas, con un área expuesta de 803 mm²; y como ánodo una barra de plomo de alta pureza con dimensiones de 19 X 50 mm y un área expuesta total de 950 mm² (Anexo F).

3.4.2. Diseño de Experimentos. Las variables estudiadas en este trabajo fueron: la relación molar Mo/Ni en el electrolito, el potencial eléctrico a aplicar y el tiempo de electrodeposición. Para estas tres variables, se escogieron tres niveles a estudiar, cuyos valores se muestran en la Tabla 1. Mediante la aplicación de un diseño factorial de 3³, y con ayuda del software estadístico Minitab 17, se obtuvieron 27 combinaciones o pruebas experimentales, presentadas en el Anexo G. Para todas las pruebas se mantuvo constante la temperatura (50°C), la agitación de vaivén (10rpm), la distancia entre los electrodos (2cm) y el pH resultante de preparar el analito el cual varió entre 9 - 10. Como variable respuesta, se eligió la masa

depositada del recubrimiento Ni-Mo sobre la malla utilizada como cátodo en cada prueba experimental.

Tabla 1. Variables y sus niveles de experimentación

Variables estudiadas	Valores establecidos		
Relación Molar Mo/Ni	0,25	0,5	1
Potencial aplicado (V)	1,8	2	2,4
Tiempo (min)	60	90	120

Con base en estudios previos²², para preparar la solución electrolítica de estudio a las tres relaciones molares Mo/Ni (Tabla 1), se tuvo en cuenta las cantidades presentadas en la Tabla 2. De acuerdo con esta Tabla 2, se prepararon tres electrolitos con diferente relación molar Mo:Ni (0,05:0,2; 0,1:0,2; 0,2:0,2) manteniendo constante tanto la fuente de Ni ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como los reactivos formadores de complejos ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el NH_4OH), con el fin de observar las características de los depósitos obtenidos en función del contenido de Mo.

Tabla 2. Reactivos utilizados para preparar 250mL del electrolito de trabajo.

Relación Molar Mo/Ni	0,25	0,5	1
Cantidad			
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	3,0244	6,0488	12,0975
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	13,143	13,143	13,143
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	36,7625	36,7625	36,7625
NH_4OH (mL)	7	7	7

Con la ayuda de los diagramas de Pourbaix para el sistema Mo-H₂O (Anexo A) y de Latimer (Anexo B), se determinó que el potencial mínimo para que ocurra la reducción de los iones molibdato (VI) a Mo⁰ está en valores cercanos a -0,913V vs

²² LAZO ACUÑA, Óp. cit., p 36.

NHE (-1,13V vs Ag/AgCl (3M KCl)), potencial que coincide con el observado en los voltamperogramas obtenidos en la Figura 4 (a) (Zona II).

De acuerdo con lo anterior, para llevar a cabo el proceso de co-deposición fue necesario aplicar un sobrepotencial para vencer las resistencias dadas por el electrolito, las pérdidas anódicas y catódicas por fenómenos de polarización y contacto de los electrodos; por ende, se decidió trabajar con voltajes de 1,8; 2,0 y 2,4V, que corresponde a un incremento en sobrepotencial del 37 al 53%, ya que con pruebas preliminares, utilizando valores menores a 1,8V, no fue posible la co-deposición de Ni-Mo.

El tiempo que duro la electrodeposición también se estableció mediante pruebas preliminares, donde se evaluó la ganancia de masa, observando un incremento significativo para valores superiores a 60min.

3.5. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

3.5.1. Evaluación microelectrolítica de las mallas recubiertas con Ni-Mo. Para evaluar la reacción de evolución del hidrógeno sobre el cátodo, se realizaron pruebas de voltamperometría lineal (LSV) empleando como electrodo de trabajo cada una de las mallas recubiertas con Ni-Mo en dirección negativa, partiendo del potencial de estabilización dado por el circuito abierto (OCP) hasta un valor de -2,0V vs Ag/AgCl. La velocidad de barrido fue de 10 mVs^{-1} . Como solución electrolítica se empleó Na_2SO_4 0,5M, desoxigenada por burbujeo de nitrógeno y agitación magnética constante durante 10min a temperatura ambiente. El montaje experimental se realizó utilizando la misma celda y electrodos descritos en el Numeral 3.2.

3.5.2. Producción de hidrógeno por electrólisis convencional. El proceso de electrólisis del agua se realizó en una celda cilíndrica diseñada en un estudio anterior²³, constituida por dos compartimientos elaborados en vidrio Pyrex y separadas por una membrana de intercambio iónico (Amerida Neosepta AMX).

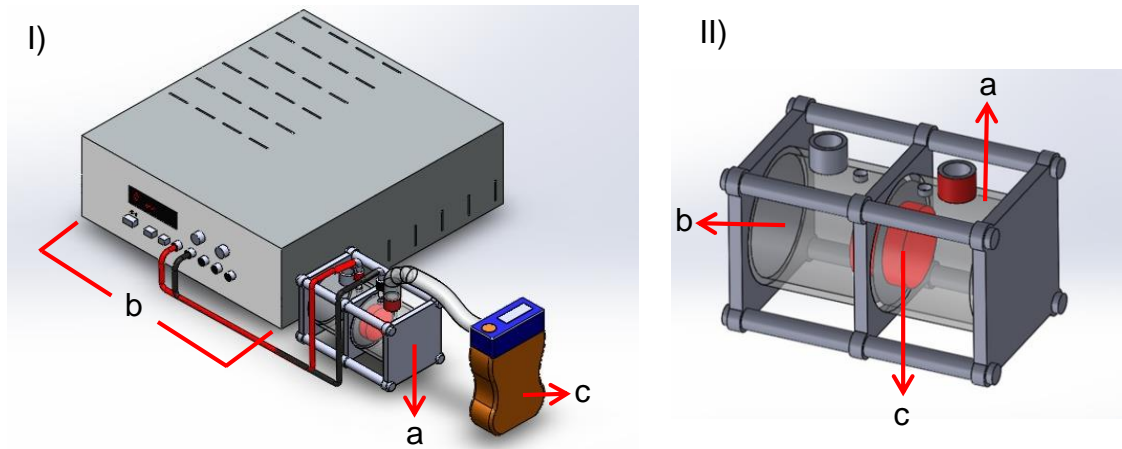
Para llevar a cabo el proceso, se utilizó una solución de NaOH 0,1M. El volumen utilizado en cada uno de los compartimientos fue de 30mL. Las mallas recubiertas con Ni-Mo se emplearon como cátodo y como ánodo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304. Los dos electrodos se trabajaron con un área sumergida de 401,51 mm², separados 2cm, manteniendo constante estos valores para las diferentes pruebas experimentales²⁴. El voltaje aplicado al sistema fue de 2,0V a través de la misma fuente de potencia utilizada en las pruebas de electrodeposición de Ni-Mo.

Establecidas las condiciones de operación se procedió a realizar el proceso de electrólisis del agua y a cuantificar el H₂ producido. Como se mencionó anteriormente la celda cuenta con dos compartimientos uno anódico (Producción de O₂) y uno catódico (Producción de H₂), ambos presentan dos agujeros, uno donde se realizó la conexión con las mallas y el otro por donde sale el gas producido, por tal motivo en el compartimiento catódico se instaló el medidor de hidrógeno CROWCON TETRA (0-1000ppm). Las mediciones del H₂ para cada una de las 27 pruebas se realizaron durante 30min, tiempo al cual se lograba estabilizar el detector. La Figura 3, muestra el diseño experimental utilizado en la producción de hidrógeno.

²³ HERNANDEZ PARRA, José Luis; GÓMEZ COBOS, Nathalia Mercedes. Diseño, construcción y evaluación de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, 2008, 36p.

²⁴ RAMÍREZ GONZÁLEZ, Carlos Andrés; SIERRA GONZÁLEZ, Sonia Mayerly. Óp. cit., p 23-24.

Figura 3. Montaje experimental para la producción de H₂; I) Sistema Experimental (a) Celda de producción de H₂, (b) Fuente de potencia y (c) Detector de H₂; II) Celda de producción de H₂ (a) Compartimiento catódico, (b) Compartimiento anódico, (c) Membrana de intercambio iónico.



3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS MEJORES RECUBRIMIENTOS

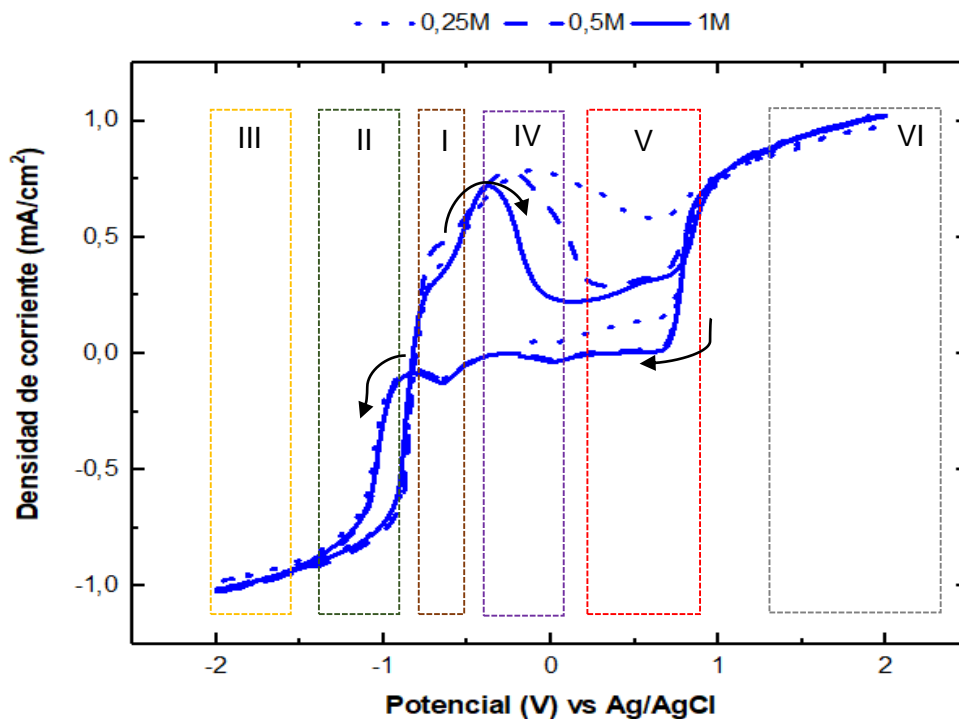
Una vez realizado todo el trabajo experimental y analizado los resultados, se procedió a seleccionar dos mallas recubiertas con Ni-Mo; la que reportó la mayor ganancia de masa y la de mayor producción de H₂. En el Laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguará, haciendo uso del microscopio FEI Quanta 650 FEG y mediante las técnicas combinadas de SEM-EDS, se caracterizaron los dos recubrimientos, en cuanto a su morfología, composición química y espesor.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ELECTROLITO - MALLA DE ACERO INOXIDABLE

En la Figura 4, se presentan superpuestos los tres voltamperogramas cíclicos correspondientes a los tres electrolitos estudiados en el proceso de co-deposición inducida.

Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de las soluciones de experimentación con relaciones molares Mo/Ni 0,25; 0,5 y 1,0, utilizando como electrodo de trabajo una malla de acero inoxidable AISI/SAE 304 a una velocidad de barrido de 10mV/s.



Iniciando el proceso a partir del potencial de equilibrio dado por el OCP (-0,19V vs Ag/AgCl) y realizado el barrido en dirección negativa se observa en la zona I un pico a un potencial de -0,6V vs Ag/AgCl asociado a la formación de una capa pasiva en la superficie del electrodo de trabajo.

Al continuar el recorrido se evidencia un aumento negativo pronunciado de la corriente a medida que el potencial se hace más catódico (zona II), atribuido a la formación de Mo^0 por reducción del ion molibdato (MoO_4^{2-}), predominante en soluciones acuosas a pH básico, según las reacciones (6) y (7). El rango de potencial que comprende la zona II incluye el valor teórico de -0,913V vs NHE (-1,13V vs Ag/AgCl (3M KCl)), obtenido de los diagramas de Pourbaix y Latimer, lo cual confirma la reducción del Mo en esta zona. En esta zona II también tiene lugar la reducción del níquel de acuerdo con las reacciones (8) y (9). Estos resultados coinciden con lo reportado por Sanches²⁵, donde se concluye que la reducción de Ni y Mo ocurre simultáneamente. En la zona III para potenciales superiores a -1,4V vs Ag/AgCl se observa el proceso de reducción de los iones H^+ mediante la Reacción (1).

Posteriormente, al cambiar el sentido del barrido de potencial, se observa en la zona I el inicio de hombros, especialmente para la solución con mayor contenido de Mo (línea continua) que podría indicar el inicio de la oxidación del Mo^0 a Mo(IV), para luego al inicio de la zona IV encontrar un pico a una densidad de corriente de $0,75\text{mA/cm}^2$ y un potencial de -0,4V vs Ag/Ag AgCl, correspondiente a la oxidación del Mo(IV) a Mo(VI), que para el caso de las soluciones con menor contenido de Mo (Mo/Ni 0,25 y 0,5) se encuentra desplazado ligeramente hacia potenciales menos catódicos.

²⁵ SANCHES; DOMINGUES; MARINO; MASCARO. Óp. cit., p 544-545.

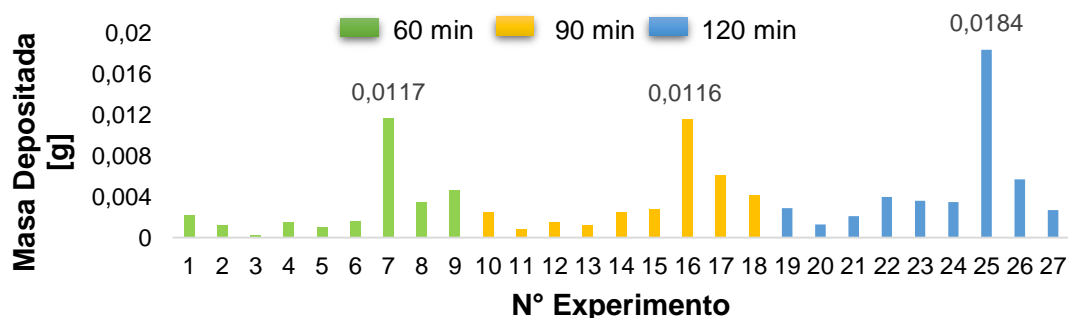
La oxidación del Ni podría estar traslapado con los picos de oxidación del Mo o estar sucediendo hacia el final de la zona V, donde la densidad de corriente presenta un aumento pronunciado. Para determinar con exactitud la zona de oxidación del níquel, se debería realizar un estudio más detallado, que no fue objeto de este estudio.

Finalmente, la zona VI corresponderá a la evolución del O₂ del medio, de acuerdo con la Reacción (2).

4.2. MASA ELECTRODEPOSITADA DE Ni-Mo

En la Figura 5, se observa la cantidad de masa electrodepositada para cada una de las 27 pruebas, de acuerdo con los diferentes valores de las variables estudiadas según el diseño experimental.

Figura 5. Masa depositada durante el proceso de co-deposición inducida.

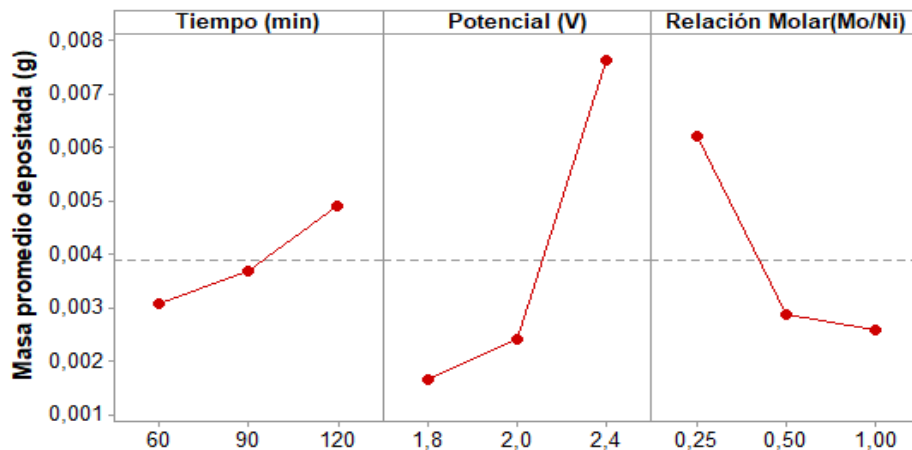


En la Figura 5, se puede observar un leve aumento en la ganancia de masa para tiempos mayores de co-deposición, este efecto se evidencia principalmente en los experimentos 7, 16 y 25, los cuales se realizaron bajo las mismas condiciones de potencial (2,4V) y relación molar Mo/Ni (0,25), destacándose el experimento 25 como el mejor resultado con una masa depositada de 0,0184g obtenida a un tiempo de 120min.

Con el fin de evaluar el efecto de cada variable en la ganancia de masa se utilizó el software estadístico Minitab 17, el cual permitió establecer el comportamiento individual de cada parámetro frente a la masa electrodepositada.

En la Figura 6, se puede observar que todas las variables estudiadas tienen una influencia en el proceso de co-deposición de Ni-Mo. Aunque no se evidencia un efecto pronunciado para la variable tiempo en comparación con el potencial y la relación molar, es importante resaltar que el tiempo está relacionado con la transferencia de masa del ion MoO_4^{2-} desde el seno de la solución hasta la superficie catódica, la cual es lenta debido a su carga negativa y a la polarización catódica del electrodo de trabajo²⁶.

Figura 6. Efecto principal o individual de las variables estudiadas en el proceso de co-deposición del Ni-Mo empleando el software MINITAB 17.



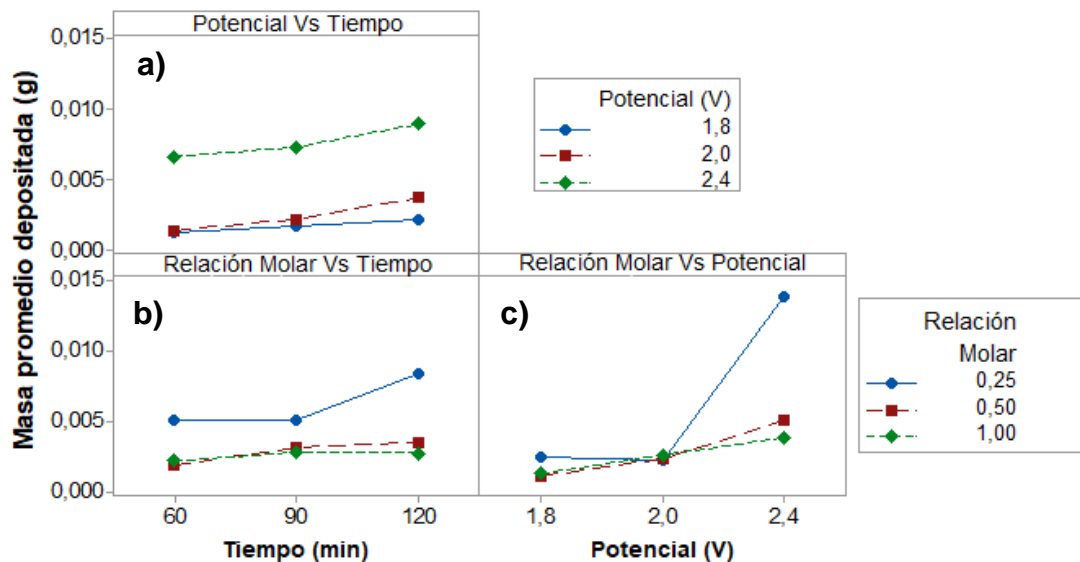
²⁶ MORALES SANTELICES, Joaquín Ignacio. Síntesis de un fotoánodo basado en óxidos de molibdeno a partir de electrodeposición en soluciones diluidas de molibdato y citrato [en línea]. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico e Ingeniero Civil en Biotecnología. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. 2017. 113p. [Consultado: 7 de abril de 2018]. Disponible en: <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/145832/S%C3%ADntesis-de-un-foto%C3%A1nodo-basado-en-%C3%B3xidos-de-molibdeno-a-partir-de-electrodeposici%C3%B3n-en-soluciones.pdf?sequence=1>.

De acuerdo con el comportamiento de las variables observado en la Figura 6, los mejores resultados se obtuvieron a un potencial de 2,4V, relación molar Mo/Ni 0,25 y tiempos de 120min.

En la Figura 7, se muestra el efecto de las interacciones de segundo orden ($X_1 \times X_2$) de las variables estudiadas, sobre la variable respuesta (masa depositada).

En la Figura 7 (a) se observa una mayor cantidad de masa depositada cuando el proceso de co-deposición utiliza tiempos prolongados y valores altos de potencial. En la Figura 7 (b) se aprecia un efecto positivo a mayores tiempos de electrodeposición y valores mínimos de relación molar, y en la Figura 7 (c) se evidencia un aumento significativo en la ganancia de masa cuando se emplea un mayor potencial y una relación molar mínima, lo que conlleva a deducir que las condiciones de operación favorables corresponden a 2,4V; 0,25 de relación molar Mo/Ni y 120min, condiciones que concuerdan con los valores nombrados anteriormente en el estudio de las variables de forma individual y a su vez con el resultado del Experimento 25, con el que se obtuvo la mayor ganancia de masa, Figura 5.

Figura 7. Efecto de las interacciones de segundo orden de las variables estudiadas sobre la ganancia de masa.



Por otro lado, en la Figura 7 (a), (b) y (c), también se puede observar un comportamiento levemente horizontal no significativo, cuando la relación molar Mo/Ni presenta valores superiores a 0,25 e interactúa con potenciales inferiores a 2,4V y tiempos menores a 120min, reforzando lo concluido en el párrafo anterior respecto a los mejores valores de las variables estudiadas.

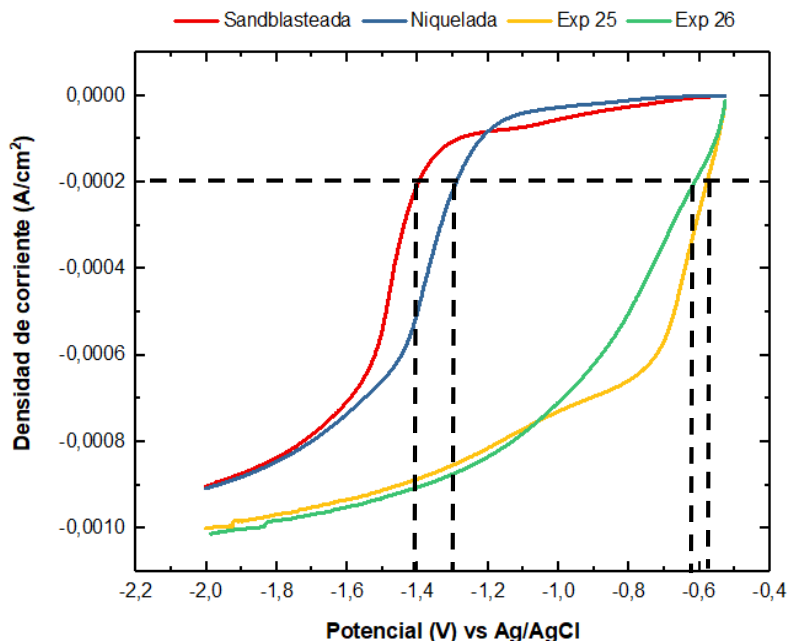
4.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

4.3.1. Evaluación microelectrolítica de las mallas recubiertas Ni-Mo. En la Figura 8 se observa los voltamperogramas lineales (LSV) correspondientes a una malla de acero inoxidable con tratamiento superficial de sandblasting, una niquelada con las mejores condiciones reportadas por Ramírez y Sierra²⁷, y dos mallas recubiertas con Ni-Mo con las cuales se obtuvo los menores sobrepotenciales, de las 27 pruebas realizadas (Anexo I).

Para una mayor comprensión de los resultados presentados en este Numeral, las dos mallas de interés se nombraron como Exp 25 y Exp 26, donde el único parámetro que difiere entre ellas es la relación molar Mo/Ni utilizada; ya que para el caso del Exp 25 fue de 0,25, mientras que para el Exp 26 fue de 0,5, manteniendo constante el potencial y el tiempo con valores de 2,4V y 120min respectivamente.

²⁷ RAMÍREZ GONZÁLEZ, Carlos Andrés; SIERRA GONZÁLEZ, Sonia Mayerly. Óp. cit., p 27-37.

Figura 8. Evaluación de la disminución del sobrepotencial por medio de Voltamperometría lineal en dirección negativa en una solución de 0,5M de Na₂SO₄ para las mallas sanblasteada, niquelada, Exp 25 y Exp 26.



En la Figura 8, la curva que presenta un menor sobrepotencial para una misma densidad de corriente (-0,002 mA/cm²) es el Exp 25 (Mo/Ni 0,25; 2,4V y 120min) con un valor de -0,58V vs Ag/AgCl, seguida por el Exp 26 (Mo/Ni 0,5; 2,4V y 120min) con -0,64V vs Ag/AgCl, después la niquelada (-1,3V vs Ag/AgCl) y por último la malla sanblasteada (-1,41V vs Ag/AgCl). De acuerdo con estos resultados, se evidencia el efecto catalizador del Ni dada la disminución del potencial aplicado para la malla niquelada con respecto a la sanblasteada; sin embargo, al observar la respuesta de los recubrimientos con Ni-Mo (Exp 25 y Exp 26), estos presentaron un comportamiento altamente favorable frente a la disminución del potencial por la presencia del Mo en el depósito, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura estudiada, donde se afirma que las aleaciones de Ni-Mo catalizan eficientemente la reacción de producción del H₂, además de contribuir a la disminución del sobrepotencial aplicado y por consiguiente al gasto energético.

4.3.2. Producción electrolítica de hidrógeno. La cantidad de H₂ producido para cada una de las pruebas al minuto 30 se presenta en el Anexo H. La concentración obtenida durante los 30min de realizado el proceso de electrólisis muestra una tendencia favorable para los depósitos de Ni-Mo, con los cuales se obtiene una mayor producción de hidrógeno en comparación a los depósitos de solo Ni.

Figura 9. Detección de H₂ a partir de una solución de NaOH 0,1M durante 30min.

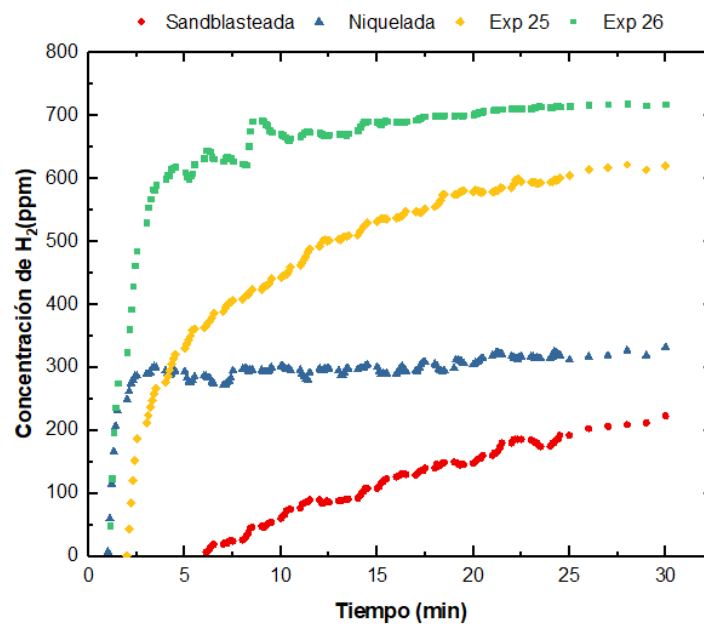
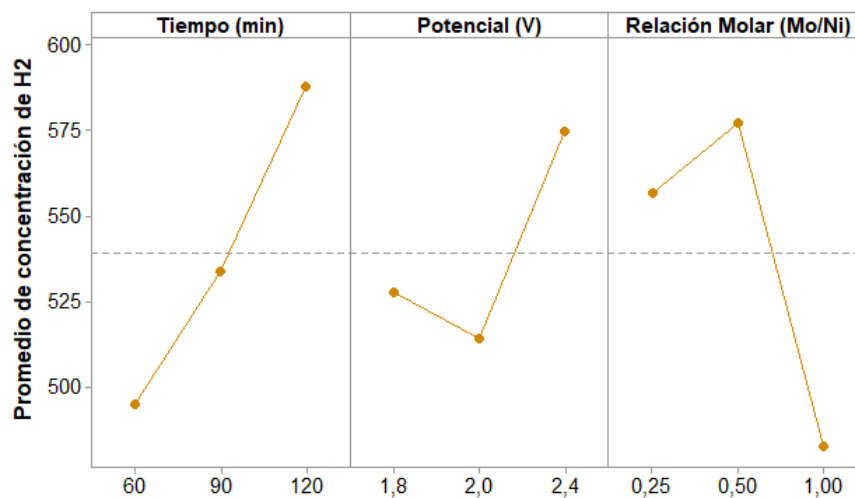


Tabla 3. Incremento en la producción de hidrógeno para la malla niquelada y los recubrimientos Ni-Mo.

Malla	Concentración de H ₂ [ppm]	%
Sanblastada	223	-
Niquelada	332	49
Exp 25	620	178
Exp 26	718	222

4.3.3. Efecto de las variables de co-deposición de Ni-Mo en la producción de hidrógeno. Al igual que en el Numeral 4.2, en este apartado se empleó el software Minitab 17, con el fin de analizar el efecto que presentan las variables de estudio en la producción de H₂, obteniéndose las gráficas mostradas en la Figura 10.

Figura 10. Efecto de cada una de las variables estudiadas en la co-deposición del Ni-Mo para la producción de hidrógeno.

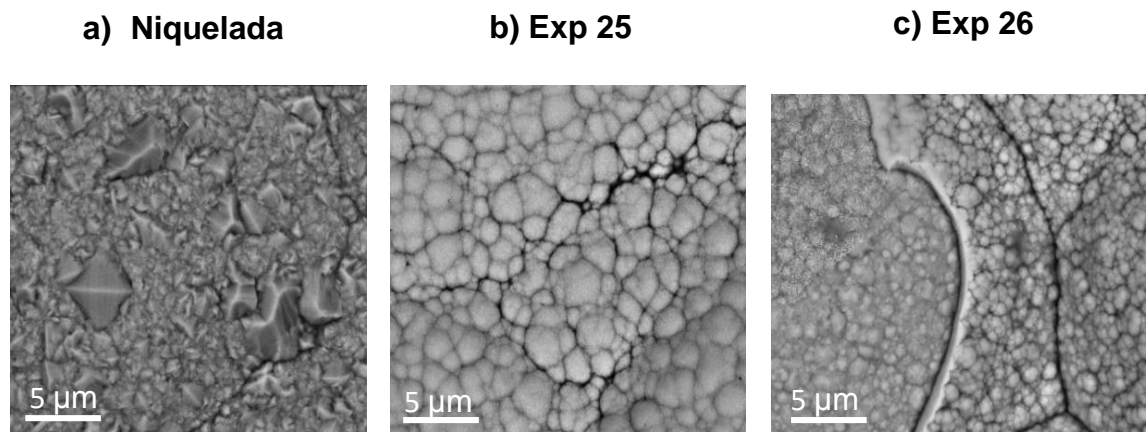


En la Figura 10, se puede observar que la variable tiempo presenta una relación directa con la producción de H₂, obteniendo concentraciones superiores a medida que aumenta dicha variable. Para el potencial aplicado se observa una disminución del H₂ del 2,64% cuando pasa de un potencial de 1,8 a 2,0V, porcentaje no significativo que podría atribuirse al error experimental en el proceso de obtención del recubrimiento y en el proceso de producción y medición del hidrógeno; sin embargo, de 2,0 a 2,4V hay un aumento significativo del 11,75%. En cuanto a la relación molar Mo/Ni para valores comprendidos entre 0,25 y 0,5 se evidencia un incremento no relevante del 3,61%; pero, al aumentar la relación de Mo/Ni a 1 en el baño, disminuye las propiedades electrocatalíticas del recubrimiento, observándose un decrecimiento del 19,51% en la producción de H₂.

4.4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) se determinó la morfología (Figura 11) y a su vez la composición elemental de los recubrimientos.

Figura 11. Microscopia SEM a 10000X de los electrorecubrimientos.



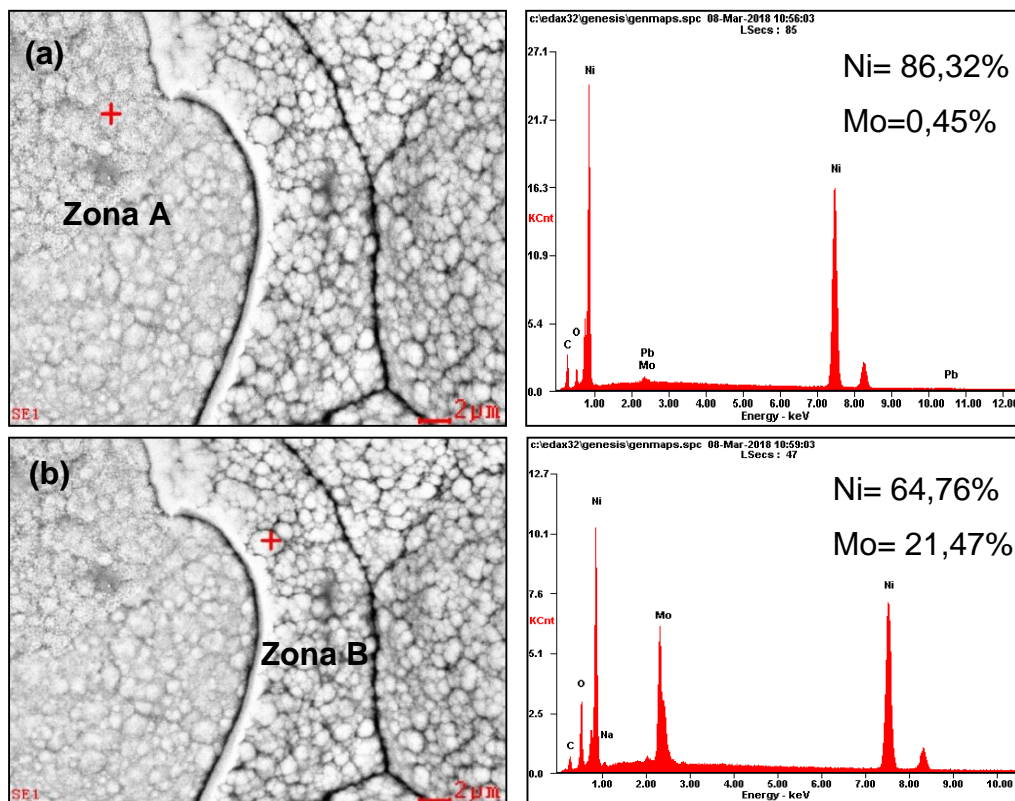
La morfología de los gránulos se pudo observar con claridad a 10000X, donde el recubrimiento de níquel (Figura 11 (a)), presentó una morfología muy heterogénea con granos de diversas formas angulares y subangulares, con gran variedad de tamaños, los cuales contribuyen a la formación de un depósito compacto. Se confirmó que la mayor ganancia de masa adquirida por el Exp 25 (Figura 11 (b)), se debe principalmente a la heterogeneidad de tamaños de los gránulos en su mayoría semiesféricos, los cuales al unirse, debido a la diversidad de tamaños y su forma dejan pocos espacios libres, formando recubrimientos densos; en comparación, con la morfología obtenida en el Exp 26 (Figura 11 (c)), donde los granos son más esféricos, pequeños y se encuentran en mayor proporción, donde al unirse forman estructuras más homogéneas pero un poco porosas. Por otra parte, en la Figura 11 (c), se observa unas líneas bien definidas, debido a la formación de subcapas dentro del mismo recubrimiento, las cuales tienen diferentes proporciones de Ni a Mo, tal como se puede observar más adelante en la Figura 12.

En cuanto al análisis elemental de cada recubrimiento, éste se realizó con la técnica de Energía Dispersiva (EDS), acoplada al SEM, obteniendo los respectivos espectrogramas ubicados en el Anexo J con las composiciones químicas presentadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química elemental de los recubrimientos Ni⁰ y Exp 25

Recubrimiento	Elemento (%peso)			
	C	O	Ni	Mo
Ni ⁰	5,15	0,97	93,88	-
Ni-Mo (Exp 25)	4,1	5,22	67,87	22,82

Figura 12. Presencia de Mo en las subcapas (a) Zona A y (b) Zona B formadas en el depósito del Exp 26.



De acuerdo con la Tabla 4, el recubrimiento Ni-Mo obtenido en el Exp 25 presentó un 22,82% de Mo, demostrando que las condiciones de operación donde el potencial, tiempo y relación molar fueron de 2,4V, 120min y 0,25M, el Mo logró co-depositarse homogéneamente en el depósito. Para el Exp 26 donde se aumentó la cantidad de Mo en el baño electrolítico, su deposición no fue homogénea dando como resultado una serie de capas con diferente cantidad de Mo, como se observa en la Figura 12, donde en la zona A (a) presentó Ni en mayor proporción, 86,32%, y tan solo un 0.45% de Mo; en comparación con la Zona B (b) donde el Mo aumentó a 21,47%, mientras que el níquel disminuyó a 64,76%. De esto se puede concluir que para relaciones molares Mo/Ni en el electrolito inferiores a 0,5M es posible obtener depósitos con Mo entre el 20-22% en peso.

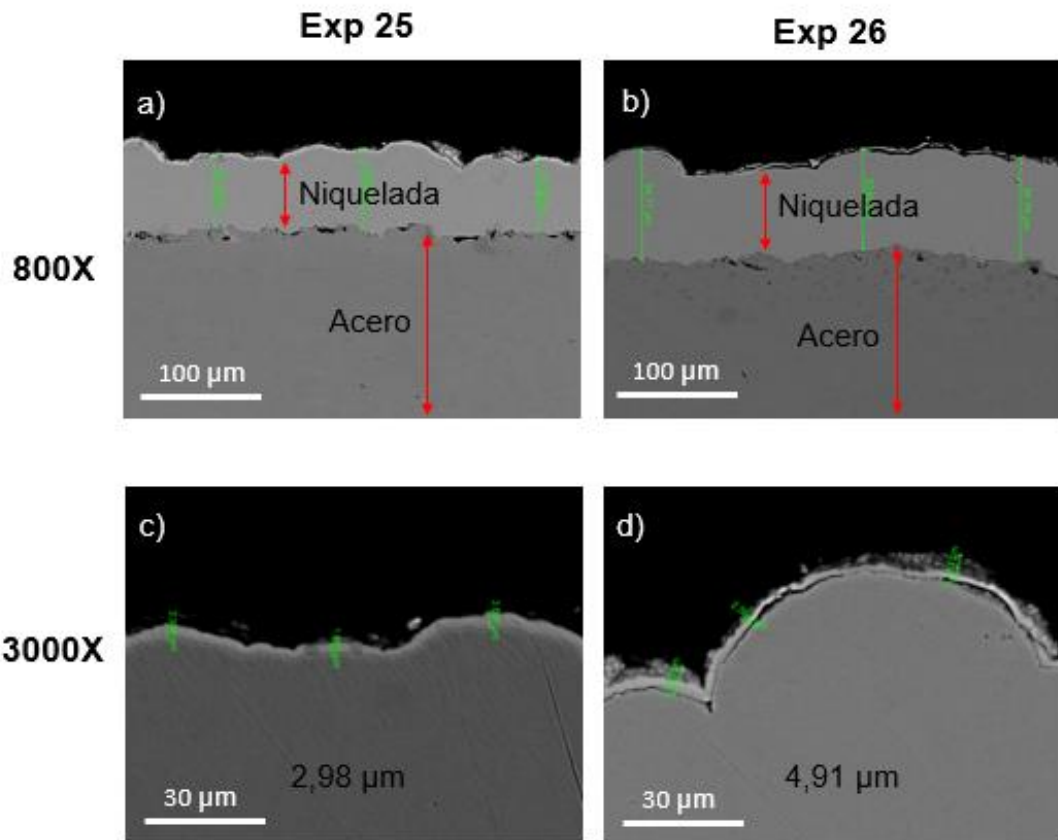
Finalmente, con el objeto de medir el espesor de las capas depositadas de Ni-Mo, se realizó un corte transversal a las probetas de los Exp 25 y Exp 26, cuyos resultados se presentan en la Figura 13, donde las micrografías obtenidas se tomaron a 800X (a y b) y a 3000X (c y d). Para las micrografías de 800X, se identificó tres zonas correspondientes al acero, la capa niquelada y el recubrimiento Ni-Mo. Las micrografías (c) y (d) son una ampliación de la capa niquelada y el depósito Ni-Mo.

Para la probeta del Exp 25 (Figura 13 (c)) se observa una delgada capa más o menos uniforme recubriendo el Ni electrodepositado inicialmente, con buena adherencia y un valor de grosor promedio de 2,98 μm ; mientras en la probeta del Exp 26 se obtiene un grosor de aproximadamente el doble (4,91 μm) en relación con el Exp 25. Al obtenerse mayor espesor con menor peso de recubrimiento en el Exp 26 se puede deducir que éste es más poroso que el del Exp 25, en donde se obtuvo un mayor peso con un menor espesor.

Por otra parte, en la Figura 13 (d), se aprecia que el recubrimiento Ni-Mo electrodepositado sobre la capa de níquel, no es homogéneo y presenta una baja adherencia como resultado de la porosidad adquirida por la formación de subcapas

a lo largo de la superficie de la malla; ya que al someter la probeta a un esfuerzo de corte se obtuvo un desprendimiento notorio del recubrimiento.

Figura 13. Espesores de los recubrimientos de Ni-Mo para los Exp 25 y Exp 26.



De acuerdo con esto, se pudo concluir la producción de hidrógeno está relacionada con la presencia de Mo, pero a su vez con la morfología del recubrimiento, puesto que un depósito poroso, por su mayor área electroactiva favorece la eficiencia del proceso²⁸.

²⁸ GONZÁLEZ BUCH, Óp. cit., p 45.

5. CONCLUSIONES

De los voltamperogramas obtenidos por voltamperometría cíclica (CV), empleando las tres soluciones de experimentación en los ensayos de co-deposición de Mo-Ni, preparadas a relaciones molares Mo/Ni de 0.25, 0,5 y 1,0 (Mo:Ni 0,05:0,2; 0,1:0,2; 0,2:0,2), se pudo identificar que los valores del potencial donde ocurre la reducción del níquel y del molibdeno, desde los iones Ni^{+2} a Ni^0 y de los iones molibdato MoO_4^{2-} (VI) a Mo^0 , tuvo lugar a -0.6 y -1.2V vs Ag/AgCl (3M KCl), respectivamente.

Del estudio experimental de las variables de electrodeposición, los mejores electrodepósitos de Ni-Mo para ser utilizados en la producción electrolítica de hidrógeno H_2 se pudieron obtener realizando el proceso de electrodeposición a un potencial eléctrico de 2,4V, durante 120min y con relaciones molares de Mo/Ni entre 0,25 y 0,5. En todas las pruebas experimentales se mantuvo constante la temperatura (50°C), la agitación de vaivén (10 rpm), la distancia entre los electrodos (2 cm) y el pH en el rango entre 9 y 10, resultante de preparar el analito.

Se pudo comprobar que la producción electrolítica del hidrógeno H_2 , se mejora notablemente con la incorporación del Mo^0 al depósito de Ni^0 , es decir empleando electrorecubrimientos de Ni-Mo como material catódico; en donde además de la proporción de Mo incorporado al depósito de Ni, también es función del espesor del depósito, de su morfología, forma y tamaño de los granos que en lo posible sean globulares redondeados, y de su porosidad, ya que una mayor área superficial favorece la actividad catalítica.

Los electrorecubrimientos de Ni-Mo sobre las mallas de acero inoxidable, obtenidos mediante la co-deposición del Mo, permitieron, en la electrólisis del agua, disminuir significativamente el potencial de reacción para la evolución del hidrógeno sobre la superficie catódica; los resultados así lo demuestran; puesto que se logró aumentar la producción de hidrógeno alrededor del 200% con mallas recubiertas con Ni-Mo, mientras que con las mallas recubiertas con solo Ni rindieron aumentos del orden del 49%, teniendo como base la producción con mallas de acero inoxidable sin recubrimientos, tan solo sandblasteadas.

6. RECOMENDACIONES

Caracterizar los electrodepósitos de Ni-Mo obtenidos en el laboratorio del GIMBA por técnicas como la Difracción de Rayos X (DRX) y la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para conocer mejor las características de estos depósitos, determinando los compuestos que se forman entre el Ni y el Mo, electrodepositados bajo ciertas condiciones.

Hacer estudios con otros electrolitos preparados con diferentes reactivos, con los cuales se pueda co-depositar el Mo; así como también reemplazar las mallas sustrato de acero inoxidable por materiales más económicos, como lo es el acero al carbono; y de igual modo probar si la producción de H₂ es más eficiente utilizando ánodos de acero también recubiertos.

BIBLIOGRAFÍA

BRENNER, Abner. Electrodeposition of Alloys Principles and Practice [en línea]. Academic Press New York and London. Volumen I. 1963. [Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en: <https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=asA3BQAAQBAJ&oi=fnd&pg=P1&dq=A.+Brenner,+Electrodeposition+of+Alloys:+Principles+and+Practice,+1963,+Vol.+II,+Academic+Press.&ots=CAfcEaxUk&sig=M8wHSko4WXV1wvdi4uzuiuEFqD8>.

CARDEÑO FERNANDEZ, Mónica Juliana; JAIMES VELANDIA, Judith Carolina. Producción de hidrógeno mediante foto-electrólisis de agua, usando películas de tipo pirocloro $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= In, Fe) soportadas sobre acero inoxidable AISI-SAE 304. Tesis de pregrado en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2009, 13p.

EVANS, Dennis H; O'CONNELL, Kathleen M; PETERSEN, Ralph A; KELLY, Michael J. Cyclic Voltammetry. Journal of Chemical Education. University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706

EZZAHRA CHAKIK, Fatima; KADDAMI, Mohammed; MIKOU, Mohammed. Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, vol. 42, no 40, p. 25550-25557.

FERNÁNDEZ-VALVERDE, S. M., ORDOÑEZ-REGIL, E., CABAÑAS-MORENO, G., & SOLORZA-FERIA, O. (2010). Electrochemical behavior of Ni-Mo electrocatalyst for water electrolysis. Journal of the Mexican Chemical Society, 54(3), 169–174.

FORERO ORTEGA, Brenda Estephanie; GUEVARA PEREZ, Luis Leonardo. Evaluación microelectrolítica de la degradación de un polímero hidrosoluble presente en agua de producción de petróleo usando fotoánodos de TiO₂/Acero inoxidable. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015, 19-21p.

GONZÁLEZ BUCH, Cristina. Desarrollo y caracterización de nuevos materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino [en línea]. Tesis Doctoral en Ingeniería y Producción Industrial. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. 2016, 44-268p.

GUERVÓS SÁNCHEZ, María Esther. El hidrógeno como alternativa de futuro [en línea]. (15 de marzo de 2003). 17-28p. [Consultado: 28 de marzo de 2018]. Disponible en Internet: <http://estherguervos.galeon.com/2ha.pdf>.

HERNANDEZ PARRA, José Luis; GÓMEZ COBOS, Nathalia Mercedes. Diseño, construcción y evaluación de una celda fotoelectroquímica para la producción de hidrógeno. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, 2008, 36p.

HERNÁNDEZ, J. M.; GALLEGO, J. D. Deposición electrolítica de níquel. España (2015).

HIGUERA PUELLO, Yaneth Ximena; TRESPALACIOS LEÓN, Leidy Johana. Producción de Hidrógeno a partir de soluciones alcohólicas por electrólisis fotoasistida. Tesis de pregrado en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2010, 26p.

INDURA S.A. Manual aceros inoxidables. [En línea].[Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en: <http://www.indura.cl/Descargar/Manual%20de%20Aceros%20Inoxidables?path=%>

2Fcontent%2Fstorage%2Fcl%2Fbiblioteca%2Fd7a1a8fe99fe4b6a9fbed6412df7e93c.pdf.

KAYA, Mehmet Fatih, et al. Investigation of alkaline water electrolysis performance for different cost effective electrodes under magnetic field. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017.

KRSTAJI, N. V., Jovi, V. D., GAJI-KRSTAJI, L., Jovi, B. M., ANTOZZI, A. L., & MARTELLI, G. N. (2008). Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14), 3676–3687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.039>.

FAULKNER L.R. y BARD A.J. *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, University of Texas at Austin, Ed: John Wiley & Sons. 2ª edición, 2001. ISBN 0471043729

LAZO ACUÑA, Andrea Paola. Estudio de la cementación de molibdeno sobre cinc en soluciones acuosas de hidróxido de amonio [en línea]. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mención Química. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. 2011. [Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en: http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2011/cf-lazo_aa/pdfAmont/cf-lazo_aa.pdf.

LAZO ACUÑA, Pamela Alejandra. Estudio de la nucleación y crecimiento de aleaciones obtenidas por electro co deposición de molibdeno y níquel en soluciones de citrato amonio [en línea]. Tesis de grado para optar el título de Doctor en Ciencias De La Ingeniería Mención Química. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, 2011. 1-99p. [Consultado: 10 de enero de 2018]. Disponible en

Internet: http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2011/cf-lazo_pa/pdfAmont/cf-lazo_pa.pdf.

LINARES HURTADO, José Ignacio; MORATILLA SORIA, Beatriz Yolanda. Colección: Avances de Ingeniería. Análisis de situación y prospectiva de nuevas tecnologías energéticas. El hidrógeno y la energía. [en línea]. 2ª edición: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI Reina, 33. 28004 Madrid. Universidad Pontificia Comillas Alberto Aguilera, 23. 28015 Madrid. 31-86p. ISBN 978-84-932772-9-1. [Consultado: 20 de abril de 2018]. Disponible en Internet: http://www.foronuclear.org/pdf/el_hidrogeno_y_la_energia.pdf.

LIZARAZO HURTADO, Libardo Andrés; JIMÉNEZ CERRO, Shardaine Johana. Estudio de microelectrólisis sobre agua de producción de petróleo utilizando fotoánodos de TiO₂/Acero inoxidable para la generación de hidrógeno. Tesis de pregrado en ingeniería metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2013, 55p

MORALES SANTELICES, Joaquín Ignacio. Síntesis de un fotoánodo basado en óxidos de molibdeno a partir de electrodeposición en soluciones diluidas de molibdato y citrato [en línea]. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico e Ingeniero Civil en Biotecnología. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. 2017. 61-121p. [Consultado: 7 de abril de 2018]. Disponible en: <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/145832/S%C3%ADntesis-de-un-foto%C3%A1nodo-basado-en-%C3%B3xidos-de-molibdeno-a-partir-de-electrodeposici%C3%B3n-en-soluciones.pdf?sequence=1>.

MORENO HERNANDEZ, Beatriz Eugenia; RINCON PINZON, Yilda Magally. Producción de hidrógeno a partir de agua sobre catalizadores de dióxido de titanio. Tesis de pregrado en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2005, 13p.

PELÁEZ ABELLÁN, Ernesto; FERNÁNDEZ CONDE, Dennys; NUÑEZ VALDÉS, Carlos. Materiales catódicos con base de níquel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. CENIC Ciencias Químicas, vol. 40, no. 3.,2009, p.157-164.

Podlaha, E. J., Landolt, D., Induced codeposition, II A mathematical model describing the electrodeposition of Ni-Mo alloys, Journal of Electrochemical Society, 143(3), 893-899, 1996b.

PODLAHA, E.J; MATLOSZ, M; LANDOLT, D. Electrodeposition of High Me Content Ni-Mo Alloys under Forced Convection. Journal of The Electrochemical Society. 1993, Volume 140, 149-151p.

RAMÍREZ BÁEZ, Sandra Milena; JOYA CALDERÓN, Yamile. Caracterización y mejoramiento del proceso de electrodeposición de metales usados actualmente en la empresa Fantaxías LTDA. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2005.

RAMÍREZ GONZÁLEZ, Carlos Andrés; SIERRA GONZÁLEZ, Sonia Mayerly. Evaluación de las variables de electrodeposición de níquel sobre mallas de acero inoxidable empleadas como cátodo en la producción electrolítica de hidrógeno. Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2018, 15-27p

RIVERA AZÓCAR, Carlos Christian David. Estudio de electrocodeposición de Mo-Re-W en cátodos de titanio en presencia de níquel [en línea]. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería de Minas, Química y Biotecnología. 2015. [Consultado: 7 de abril de 2018]. Disponible en: <http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/137906/Estudio-de->

electrocodeposicion-de-Mo-Re-W-en-catodos-de-titanio-en-presencia-de-niquel.pdf;sequence=1.

RODRÍGUEZ DIAZ DEL CASTILLO, Felipe. Lecturas de Ingeniería 7: Principios de Electrodeposición [en línea]. Cuautitlán Izcalli 2008, 9-10p. [Consultado: 15 de enero de 2018]. Disponible en Internet: http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat/mat_mec/m6/principios%20de%20electrolisis.pdf.

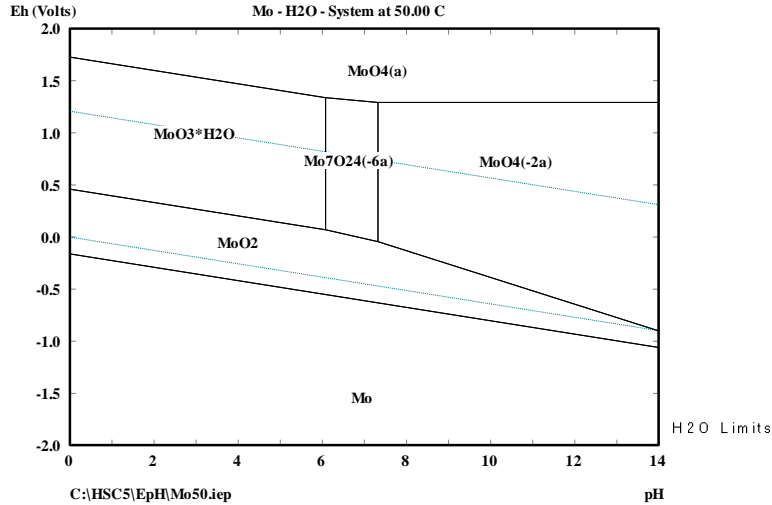
ROJAS, Néstor; MORENO, Juan Carlos; y GUTIÉRREZ, Miguel A. Evaluación de electrocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de electrólisis de agua. International Congress of the Mexican Hydrogen Society Toluca. 2010.

SAJI, Viswanathan S; LOPATIN, Sergey I. Molybdenum and its compounds: applications, electrochemical properties and geological implications. University of Adelaide, Australia, and St.Petersburg State University, Russia). [en línea]. ISBN. 978-63321-213-8. [Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en Internet: https://www.researchgate.net/profile/Manoj_Tripathi8/publication/269702204_eBook_Electrdeposition_of_Ni-Mo_Alloys/links/5493d06c0cf286fe31269333/eBook-Electrdeposition-of-Ni-Mo-Alloys.pdf.

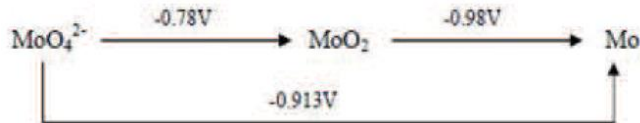
SANCHES, Luciana S; DOMINGUES, Sergio H; MARINO, Claudia E; MASCARO, Lucia H. Characterisation of electrochemically deposited Ni–Mo alloy coatings [en línea]. Electrochemistry Communications. Vol 6. junio de 2004. 543-548p.

ANEXOS

Anexo A. Diagrama de Pourbaix para el sistema Mo-H₂O utilizando 1M de iones de Mo a 50°C, a través del software HSC 5.1.



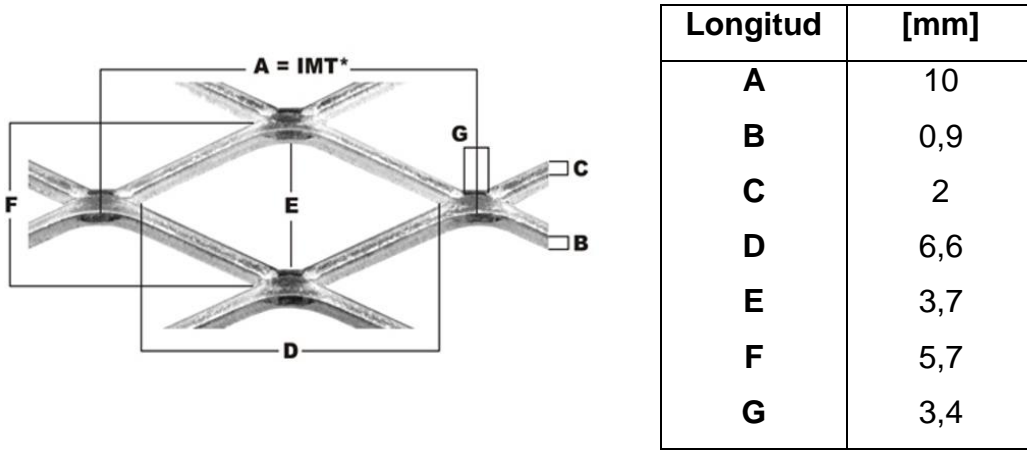
Anexo B. Diagrama de Latimer para el Mo en medio alcalino a un pH=14



Fuente: SAJI, Viswanathan S; LOPATIN, Sergey I. Molybdenum and its compounds: applications, electrochemical properties and geological implications. University of Adelaide, Australia, and St.Petersburg State University, Russia). [en línea]. ISBN. 978-63321-213-8. 244p [Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en Internet:

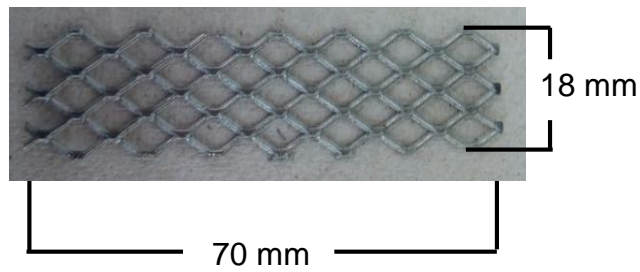
https://www.researchgate.net/profile/Manoj_Tripathi8/publication/269702204_eBook_Electrdeposition_of_Ni-Mo_Alloys/links/5493d06c0cf286fe31269333/eBook-Electrdeposition-of-Ni-Mo-Alloys.pdf.

Anexo C. Dimensiones de la malla utilizada como electrodo de trabajo

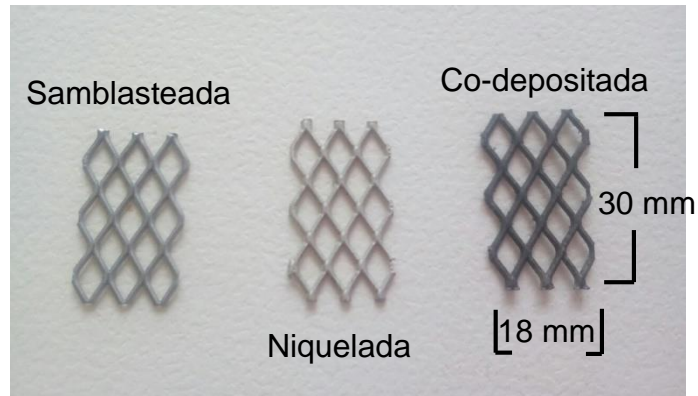


Fuente: COLMALLAS S.A. Manual de productos metal expandido IMT.

Tamaño de malla utilizada para la caracterización electroquímica



Tamaño de malla utilizada para la electrólisis convencional del agua

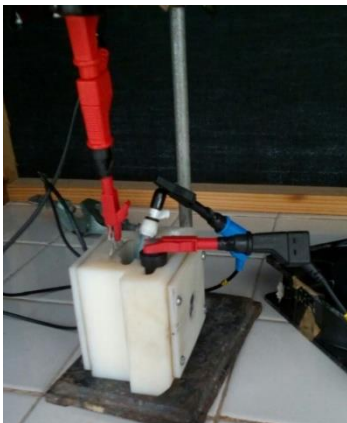


Anexo D. Composición química del acero inoxidable AISI/SAE 304

Componente	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
% peso	0.08	2.00	1	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03

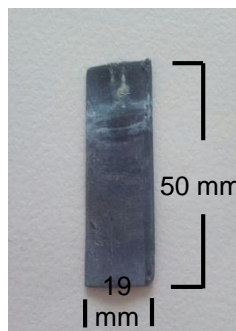
Fuente: INDURA S.A. Manual aceros inoxidables. [En línea].[Consultado: 16 de abril de 2018]. Disponible en: <http://www.indura.cl/Descargar/Manual%20de%20Aceros%20Inoxidables?path=%2Fcontent%2Fstorage%2Fcl%2Fbiblioteca%2Fd7a1a8fe99fe4b6a9fbed6412df7e93c.pdf>.

Anexo E. Conexiones empleadas para las mediciones voltamperometria ciclica (CV) y lineal (LSV)



Color	Conexión
	Electrodo de trabajo (Malla de acero inoxidable AISI/SAE 304)
	Electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl)
	Contraelectrodo (Barra de grafito)

Anexo F. Dimensiones de la barra de plomo utilizada como ánodo inerte en el proceso de co-deposición inducida.



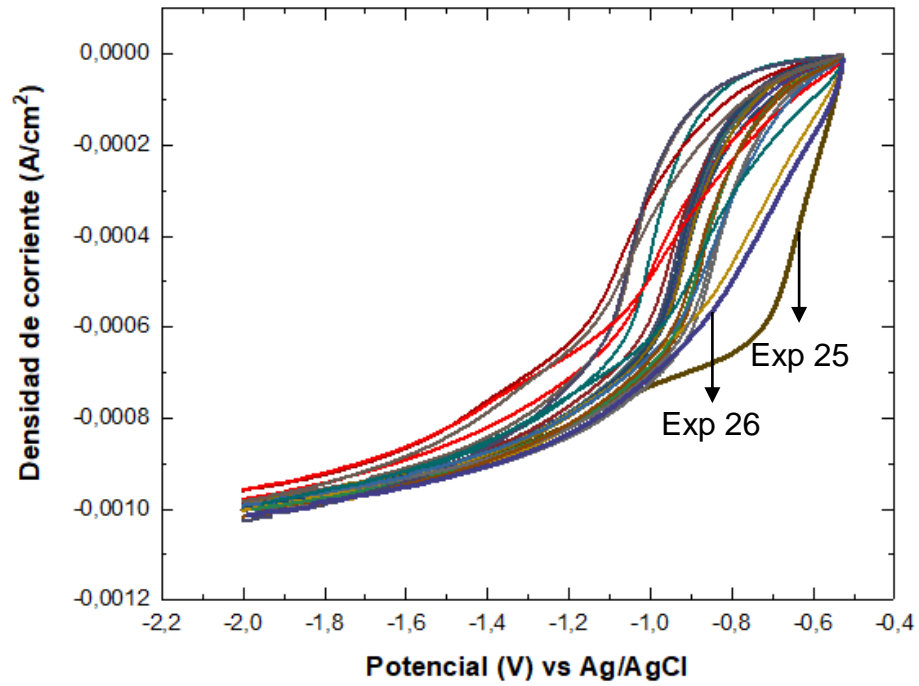
Anexo G. Diseño de experimentos planteado por el software Minitab 17

N° Experimento	Tiempo (min)	Voltaje (V)	Relación Molar
1	60	1,8	0,25
2	60	1,8	0,5
3	60	1,8	1
4	60	2	0,25
5	60	2	0,5
6	60	2	1
7	60	2,4	0,25
8	60	2,4	0,5
9	60	2,4	1
10	90	1,8	0,25
11	90	1,8	0,5
12	90	1,8	1
13	90	2	0,25
14	90	2	0,5
15	90	2	1
16	90	2,4	0,25
17	90	2,4	0,5
18	90	2,4	1
19	120	1,8	0,25
20	120	1,8	0,5
21	120	1,8	1
22	120	2	0,25
23	120	2	0,5
24	120	2	1
25	120	2,4	0,25
26	120	2,4	0,5
27	120	2,4	1

Anexo H. Cantidad de masa depositada y concentración de H₂ al minuto 30

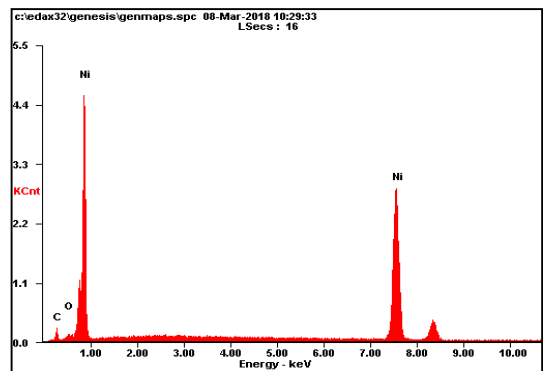
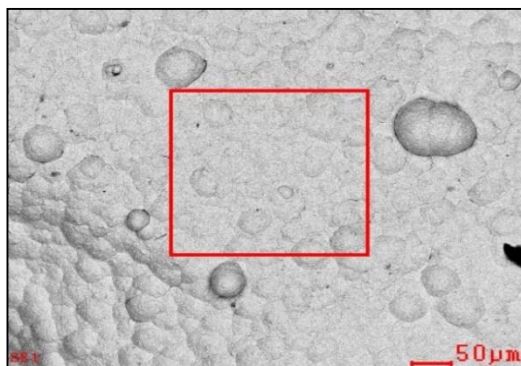
N° Experimento	Masa depositada (g)	Concentración de H₂ (ppm)
1	0,0022	558
2	0,0012	375
3	0,0003	495
4	0,0015	518
5	0,001	546
6	0,0016	326
7	0,0117	447
8	0,0035	527
9	0,0047	664
10	0,0025	516
11	0,0009	513
12	0,0015	574
13	0,0012	500
14	0,0025	543
15	0,0028	401
16	0,0116	583
17	0,0061	562
18	0,0042	616
19	0,0029	630
20	0,0013	552
21	0,0021	314
22	0,004	642
23	0,0036	634
24	0,0035	520
25	0,0184	620
26	0,0057	718
27	0,0027	437

Anexo I. Voltamperometrías lineales obtenidas en la evaluación microelectrolítica de las mallas Co-depositada

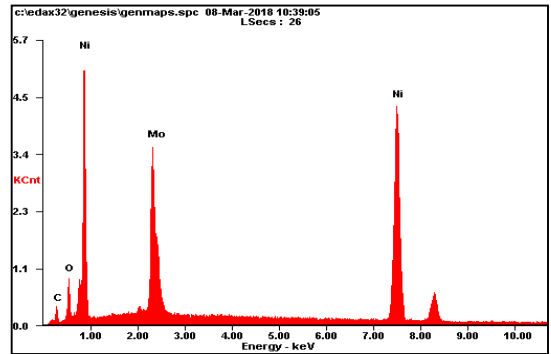
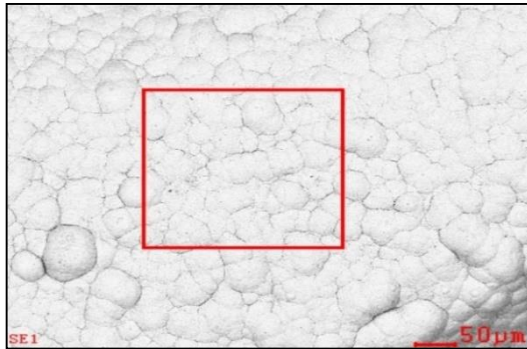


Anexo J. Espectrogramas de las mallas niquelada (a) y el Exp 25 (b)

(a) Malla Niquelada



(b) Exp 25



Anexo K. Composición química elemental de las Zona A y Zona B presentes en el depósito del Exp 26.

Exp 26	Elemento (%peso)					
	C	O	Mo	Ni	Pb	Na
Zona A	10	2,12	0,45	86,32	1,11	-
Zona B	3,82	9,38	21,47	64,76	-	0,57

Anexo L. Micrografías a 100X y 500X, para las mallas (a) Niquelada y recubiertas con Ni-Mo (b) Exp 25 y (c) Exp 26.

