

Evaluación de la influencia de la arquitectura del sustrato en las propiedades electrocatalíticas de aleaciones de níquel para la generación de hidrógeno verde

Cesar Julian Galvis Muentes

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Sergio Ismael Blanco Vásquez

PhD. Ingeniería.

Codirector

Pedro Luís Delvasto Angarita

PhD. Materiales.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia De Materiales

Bucaramanga

2024

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Objetivos.....	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos	12
2. Cuerpo del trabajo	13
2.1 Antecedentes	13
3. Fundamentos teóricos.....	16
3.1 Reacción de evolución de hidrógeno (HER).....	16
3.1.1 HER en medio ácido	16
3.1.2 HER en medio alcalino	17
3.2 Oxidación electroquímica de la urea sobre electrodos de níquel en medio alcalino.....	18
4. Metodología Experimental.....	19
4.1 Preparación de los electrodos y electrodeposición del material catalítico	19
4.2 Estudio de la respuesta electroquímica y estabilidad de espumas de níquel en medio alcalino	20
5. Resultados	21
5.1 Evaluación de la corriente	21
5.1.1 Medición y definición de las corrientes de trabajo a emplear en los electrodos	21

5.1.2	Respuesta electroquímica en KOH 1M de electrodos de espumas de níquel electro recubiertos a 20, 40,60,80,100 y 120 mA.....	22
5.1.3	Respuesta electroquímica en KOH 1M + Urea 0,33M de electrodos de espumas de níquel electro recubiertos a 20, 40,60,80,100 y 120 mA.....	25
5.2	Evaluación de la velocidad de barrido	28
5.3	Evaluación cinética de electrodos de espumas de níquel.....	30
5.4	Evaluación de la estabilidad de electrodos.....	35
5.5	Espectroscopía de impedancia Electroquímica (EIS)	37
5.6	Caracterización de espumas de níquel sintetizadas por vía electrolítica.....	40
5.6.1	SEM Y EDS a espuma de níquel sin recubrimiento	40
5.6.2	SEM Y EDS a espuma de níquel recubierta a 40 mA.....	42
5.6.3	SEM Y EDS a espuma de níquel recubierta a 100 mA.....	43
5.7	Producción de hidrógeno gaseoso en celda de Hoffman.....	45
6.	Conclusiones	48
7.	Recomendaciones	49
	Referencias Bibliograficas.....	50
	Apéndices	54

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Esquema de los mecanismos de la HER. (a) En medio ácido. (b) En medio alcalino. Tomado de Perspectivo of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic water splitting (p. 4), por Gong Y, et al. 2022.....</i>	17
<i>Figura2. Voltametría Cíclica en la zona de reducción para determinar las corrientes de electrodeposición en una solución de baterías Ni-P</i>	22
<i>Figura 3. Efecto de la velocidad de barrido sobre las voltamperometrías cíclicas en electrodos de espuma de níquel electrodepositados a diferentes corrientes de trabajo en KOH 1M</i>	23
<i>Figura 4. Intensidad de corrientes en picos anódicos y catódicos vs corrientes de deposición en KOH 1M. (A) Intensidad de corriente en el pico anódico. (B) Intensidad de corrientes en pico catódico</i>	24
<i>Figura 5. Efecto de la velocidad de barrido sobre las voltamperometrías cíclicas en electrodos de espuma de níquel electrodepositados a diferentes corrientes de trabajo en KOH 1M + Urea 0.33M</i>	26
<i>Figura 6. Intensidad de corrientes en picos anódicos y catódicos vs corrientes de deposición en KOH 1M + Urea 0.33M. (A) Intensidad de corriente en el pico anódico. (B) Intensidad de corrientes en pico catódico.....</i>	27
<i>Figura 7. Efecto de una baja velocidad de barrido sobre las voltamperometrías cíclicas en electrodos de espuma de níquel sin electrodeposición y con electrodeposición a corrientes de 40 y 100 mA en KOH 1M y KOH 1M + Urea 0.33M.....</i>	29

Figura 8. LSV realizados a una velocidad de barrido de 1 mV/s a espumas de níquel sin recubrir y con electro recubrimiento en KOH 1M y KOH 1M + Urea 0.33M. (A) LSV en zona de oxidación. (B) LSV en zona de reducción..... 31

Figura 9. Pendientes de Tafel de las curvas de polarización en la zona de oxidación del LSV realizadas a espumas electro recubiertas a 40 y 100 mA. (A) En KOH 1M. (B) En KOH 1M + Urea 0.33M..... 32

Figura 10. Pendientes de Tafel de las curvas de polarización en la zona de reducción del LSV realizadas a espumas electro recubiertas a 40 y 100 mA. (A) En KOH 1M. (B) En KOH 1M + Urea 0.33M..... 34

Figura 11. Crono potenciometrías en KOH 1M + Urea 0,33 M a espumas de níquel. A) Corriente fija de 75 mA. B) Corriente fija de -75 mA. C) Corriente fija de 37,5 mA. D) Corriente fija de -37,5 mA..... 35

Figura 12. Diagrama de Nyquist en electrodos de espumas de níquel recubiertas 40 mA, 100 mA y sin recubrir. A) Nyquist a un potencial de 0 mV. B) Nyquist a un potencial de 530 mV. C) Nyquist a un potencial de 1,5 V..... 38

Figura 13. SEM en espuma de níquel sin recubrimiento a 100X (A) y 1000x (B)..... 40

Figura 14. A) Zona de mapeo de níquel y de carbono. B) Espectro EDS de espuma de níquel sin recubrir 41

Figura 15. SEM en espuma de níquel con recubrimiento a 40 mA. A) 100x. B) 1000x..... 42

Figura 16. A) Zona de mapeo de níquel, oxígeno, carbono y fósforo. B) Espectro EDS de espuma de níquel con recubrimiento a 40 mA 43

Figura 17. SEM en espuma de níquel con recubrimiento a 100 mA. A) 100x. B) 1000x.... 43

Figura 18. A) Zona de mapeo de níquel, oxígeno, carbono y fósforo. B) Espectro EDS de espuma de níquel con recubrimiento a 100 mA 44

Figura 19. A) Representación esquemática de una celda de Hoffman para la electrólisis del agua. B) Representación esquemática de gases de producción en el ánodo y cátodo en electrólisis de urea. Tomado de Urea electrólisis: Direct hydrogen production from urine por Boggs B, et al. 2009. 45

Figura 20. Volumen de producción de gases en celda de Hoffman en A) espumas de níquel sin recubrimiento. B) En espumas de níquel con recubrimiento a 40 mA. C) En espumas de níquel con recubrimiento a 100 mA 46

Lista de Apéndices

	Pág.
<i>Apéndice A. Valores de corriente en los picos anódico (I_{pa}) y catódico (I_{pc}) de espumas de níquel a diferentes corrientes de deposición y a velocidades de barrido de 25, 50, 75 y 100 mV/s en KOH 1M.....</i>	<i>54</i>
<i>Apéndice B. Valores de corriente en los picos anódico (I_{pa}) y catódico (I_{pc}) de espumas de níquel a diferentes corrientes de deposición y a velocidades de barrido de 25, 50, 75 y 100 mV/s en KOH 1M + Urea 0.33M</i>	<i>55</i>
<i>Apéndice D. Análisis cuantitativo de espuma de níquel con recubrimiento a 40 mA.....</i>	<i>56</i>
<i>Apéndice E. Análisis cuantitativo de espuma de níquel con recubrimiento a 100 mA.</i>	<i>56</i>

Resumen

Título: Evaluación de la influencia de la arquitectura del sustrato en las propiedades electrocatalíticas de aleaciones de níquel para la generación de hidrógeno verde*

Autor: Cesar Julian Galvis Muentes.

Palabras clave: HER, hidrógeno, vector energético, electrocatalizador, electrólisis, recubrimiento.

Descripción: Este proyecto se centra en la producción segura de hidrógeno mediante un electrocatalizador innovador de espuma de níquel. Este material, modificado superficialmente mediante electrodeposición galvanostática de una aleación NiP, se presenta como una alternativa económicamente viable con eficiencia comparativa a metales nobles. La arquitectura en forma de espuma busca potenciar la actividad electrocatalítica del níquel, para mejorar la producción de hidrógeno. Los electrocatalizadores obtenidos, se evaluaron mediante diferentes pruebas electroquímicas en una solución de KOH 1M + Urea 0.33 M, logrando tasas de producción de hidrógeno de aproximadamente 0,44 cm³/min a intensidades de corrientes fijas de 37,5 mA. Las pendientes de Tafel oscilaron entre 99.41-101.3 mV/dec. Estas pruebas proporcionarán datos cruciales sobre la viabilidad de las espumas de níquel, resaltando su papel clave en la transición hacia una matriz más eficiente y respetuosa con el medio ambiente.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Metalúrgica. Director: Sergio Ismael Blanco Vásquez. PhD. Codirector: Pedro Luis Delvasto Angarita. PhD

Abstract

Title: Evaluation of the Influence of Substrate Architecture on the Electrocatalytic Properties of Nickel Alloys for Green Hydrogen Generation*

Author: Cesar Julian Galvis Muentes.

Keywords: HER, hydrogen, energy vector, electrocatalyst, electrolysis, coating.

Description: This project focuses on the safe production of hydrogen using an innovative nickel foam electrocatalyst. This material, surface-modified through galvanostatic electrodeposition of a NiP alloy, emerges as an economically viable alternative with comparative efficiency to noble metals. The foam-like architecture aims to enhance the electrocatalytic activity of nickel to improve hydrogen production. The obtained electrocatalysts were evaluated through various electrochemical tests in a solution of 1M KOH + 0.33 M Urea, achieving hydrogen production rates of approximately 0.44 cm³/min at fixed current intensities of 37.5 mA. Tafel slopes ranged from 99.41-101.3 mV/dec. These tests will provide crucial data on the feasibility of nickel foams, emphasizing their key role in transitioning towards a more efficient and environmentally friendly matrix.

*Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Metallurgical Engineering. Supervisor: Sergio Ismael Blanco Vásquez, PhD. Co-supervisor: Pedro Luis Delvasto Angarita, PhD.

Introducción

En los últimos años la alta demanda energética en el mundo basada en la utilización de combustibles fósiles ha provocado un cambio climático con graves afectaciones para toda la población y el medio ambiente (Yixuan Gong, 2022). Generando gran atención en realizar una transición energética de alternativas más limpias y eficientes que puedan reemplazar los combustibles fósiles. Esta transición debe tener en cuenta los aspectos económicos de manera que esas nuevas alternativas también sean rentables. El sistema de la mayoría de las economías a nivel mundial se basa en la extracción, fabricación, utilización y eliminación (R-Magariños, 2018). Este modelo evidencia un severo agotamiento de los recursos naturales por lo cual es indispensable un modelo de producción y consumo que optimice los recursos, sus usos y el manejo de residuos, con la finalidad de mejorar la eficiencia de estos y dar un valor agregado; este es el concepto de economía circular, convertir los residuos en materias primas de diferentes procesos una y otra vez (Parlamento Europeo, 2023)

La importancia del hidrógeno en la transición energética es clave, pues este elemento además de ser el más abundante del universo es un vector energético, es decir, almacena energía y puede liberarse de forma controlada. Su principal función en la transición energética está vinculada con las celdas o pilas de hidrógeno, que permiten generar electricidad de forma limpia. Para la obtención del hidrógeno verde, se requiere de un proceso conocido como la electrólisis del agua, que consiste en separar la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, al ser necesario que sea una fuente de energía limpia se opta por la obtención de hidrógeno verde, donde la alimentación de la celda electroquímica se realiza con energías renovables y produciendo cero emisiones (Gomez, 2022)

Este proyecto busca obtener hidrógeno de una manera eficiente y relativamente económica. Para esto es necesario que, en el proceso de la electrólisis del agua, el hidrógeno que se genera sea libre de dióxido de carbono y otros contaminantes, es decir, que la reacción de evolución de hidrógeno (HER) sea lo más eficiente posible. Se ha encontrado que los metales nobles y sus aleaciones presentan una actividad catalítica excelente para la HER, pero tienen el inconveniente de ser altamente costosos (Jiaxin Lia et al, 2022). Por tal razón se opta por buscar un metal con buenas propiedades electro catalizadoras y que a su vez sea relativamente de bajo costo. Se ha demostrado que metales de transición como Ni y Cu presentan buenas propiedades catalíticas por lo cual son una alternativa de menor costo a los metales nobles (Chuanlan X et al, 2020). Sin embargo, sus actividades catalíticas son menores, lo cual ha impulsado el estudio de aleaciones y electrodos tridimensionales con mejores propiedades. Para notar un aumento significativo en el rendimiento de la HER se deben de optimizar los electrodos de uso, siendo la electrodeposición del Ni en estos la mejor opción, pues esta técnica es de bajo costo y se realiza en un solo paso (Sung-Min Kima et al, 2017). La evidencia ha demostrado que trabajar un electrodo tridimensional como las espumas metálicas mejora el rendimiento de este, para lograr la arquitectura deseada de espuma metálica la forma más efectiva es realizar una electrodeposición del metal catalizador de tal manera que se pueda controlar su morfología ajustando las variables del proceso (S. Eugénio et al, 2013). En general la actividad de estos electrodos se puede mejorar aumentando el área superficial, de modo que las reacciones electroquímicas se puedan desarrollar más fácilmente (S. Eugénio et al, 2013). Por otro lado, al ser el hidrógeno un producto gaseoso, este podría quedar atrapado en los poros de las espumas bloqueando su superficie y disminuyendo su rendimiento, por lo tanto, es de gran importancia evaluar la relación entre el tipo de espuma y la producción de hidrógeno (Yuqi Zhang et al, 2021).

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la influencia de la arquitectura del sustrato en las propiedades electrocatalíticas de aleaciones de níquel

1.2 Objetivos Específicos

Analizar el rendimiento de la producción de hidrógeno verde en sustratos con forma de espumas metálicas.

Buscar una alternativa a los metales nobles de menor costo y con buenas propiedades electrocatalíticas para la producción de hidrógeno verde.

Evaluar el rendimiento de HER al realizar la electrodeposición de níquel en los sustratos tridimensionales.

2. Cuerpo del trabajo

2.1 Antecedentes

En la actualidad existen diferentes métodos de producción de hidrógeno derivados de productos como el carbón, materias primas químicas (metanol, etanol, etc.), derivado de proceso como la fotólisis (Gong Y et al, 2022), a partir de agua electrolizada (Hemamala I et al, 2012), a partir de la biomasa (Christopher M. A. Parlett et al, 2020), producción de H₂ como subproducto de la industria cloro alcalina de bajo consumo de energía (Lu-Nan Zhang et al, 2019). Se ha evidenciado que la electrólisis del agua como forma de producir hidrógeno destaca por su sostenibilidad y bajo impacto ambiental (Gong Y, et al. 2022). Este es un proceso electroquímico que implica reacciones de oxidación y reducción en el ánodo y cátodo respectivamente, donde mediante la aplicación de corriente continua los iones de hidrógeno consumen electrones para formar hidrógeno gaseoso (Zeng K & Zhang D, 2009), por lo cual es en el catodo donde ocurre la HER y en el ánodo los iones de hidróxido experimentan una reacción de oxidación para producir oxígeno (Tingjun Zhan et al, 2020), mecanismo descrito a continuación

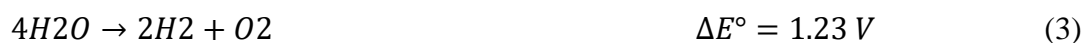
Reacción anódica (oxidación)



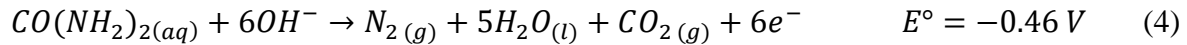
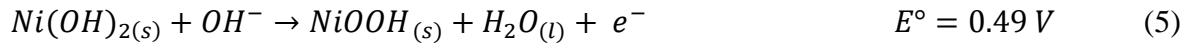
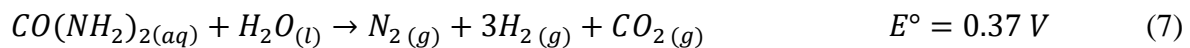
Reacción catódica (reducción)



Reacción Global (General)



Sin embargo, este proceso requiere de un alto consumo de energía y costos de operación debido a que la cinética de reacción de evolución de oxígeno (OER) en el ánodo es lenta, resultando en altos sobrepotenciales (Jiaxin Lia et al, 2022). Por tal motivo diferentes autores concuerdan en el desarrollo de nuevos catalizadores altamente eficientes y el reemplazar la OER con reacciones termodinámicamente más favorables como solución al problema de la electrólisis del agua. Se ha evidenciado que la electro oxidación de la urea es eficiente en el proceso de división del agua con un bajo sobrepotencial (Han G et al, 2018). La urea al ser un portador de hidrógeno se puede utilizar para su producción ya que presenta ventajas como ser una fuente abundante (6.7 % en peso de este elemento), de bajo costo, estable a condiciones ambientales, es fácil de almacenar y transportar, (Wang D & Botte G, 2014). Sin embargo, la oxidación de la urea es más compleja que la del agua, pues implica seis pasos de transferencia de electrones y la cinética de reacción en el ánodo aún es lenta, una mejora en el desempeño del catalizador aumentaría el rendimiento del proceso (Zhu B, et al. 2020). La gran mayoría de los metales preciosos exhiben una actividad electrocatalítica excelente, pero el uso de estos es bastante limitado debido al alto costo que representan (Guang-Rui X, et al. 2017). Se ha demostrado que el níquel presenta una excelente actividad catalítica para la electro oxidación de la urea en medios alcalinos pudiendo reemplazar metales como el Pt, Ir, Rh y Ru (King R & Botte G. 2011), además de que es un metal de bajo costo, abundante, de alta estabilidad en medios alcalinos fuertes, y presenta una fácil formación de fase activa resultante de los estados de oxidación multivalentes (Jiaxin Lia et al, 2022). Boggs y colaboradores (2009) estudiaron el proceso de conversión directa de urea en hidrógeno utilizando un electrocatalizador de níquel en medio alcalino, con concentraciones de 5 M de hidróxido de potasio y 0.33 M de urea, evidenciando el siguiente mecanismo de reacción:

Reacción anódica (oxidación)**Reacción superficial en el electrodo de níquel****Reacción Catódica (Reducción)****Reacción Total (Overall)**

En general, se requiere de un potencial de celda de 0,37 V para la electrólisis de la urea, significativamente menor que el potencial estándar de 1.23 V para electrolizar el agua, por lo cual se produce más hidrógeno en un 70%. A pesar de que la urea es una buena alternativa para producir hidrógeno, persiste el desafío de la cinética de reacción lenta en la OER y alto sobrepotencial, lo cual ha llevado a diferentes enfoques para mejorar el rendimiento de las reacciones como modificar la arquitectura de los catalizadores. La electrodeposición de níquel surge como un método eficaz y de bajo costo para optimizar electrodos, permitiendo controlar la morfología y estructura (Chuanlan Xu, 2020). Se ha demostrado que materiales nanoestructurados son los que ofrecen una mejor eficiencia electrocatalítica debido a sus grandes áreas superficiales y abundantes sitios activos (Li J et al. 2021). Por ejemplo, el estudio realizado por Yue Z y colaboradores (2018), informó que una nanomatriz híbrida de óxido de níquel-níquel sobre espuma de níquel (NiO-Ni/NF) podría actuar como un ánodo versátil para una mejor oxidación del agua y de la urea.

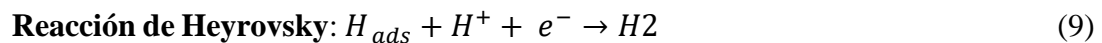
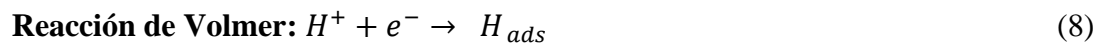
3. Fundamentos teóricos

3.1 Reacción de evolución de hidrógeno (HER)

El mecanismo de reacción de evolución de hidrógeno (HER) consiste en una semirreacción clave dada en el cátodo para llevar a cabo la producción de hidrógeno en la electrolisis del agua. Este mecanismo de reacción implica un proceso de transferencia de dos electrones el cual reduce protones o las moléculas de agua (H₂O) (dependiendo del pH del medio) cuando un potencial externo o energía electroquímica es aplicado (Gong Y, et al. 2022).

3.1.1 HER en medio ácido

En medio ácido ocurren dos procesos consecutivos en la superficie del catalizador, en primera instancia, los protones se reducen en los sitios activos del catalizador formando H_{ads}. Este proceso se conoce como el paso de Volmer o paso de descarga (Eq. 1). En segunda instancia, el H_{ads} puede reaccionar mediante dos posibles rutas, en la primera, el H_{ads} reacciona con otro protón y un electrón para formar moléculas de H₂, este proceso se conoce como el paso de Heyrovsky o paso de desorción química (Eq. 2). En el segundo mecanismo posible, dos H_{ads} de la superficie del catalizador se pueden combinar produciendo H₂ y este proceso se conoce como el paso de Tafel (Eq. 3) (Gong Y, et al. 2022).



3.1.2 HER en medio alcalino

En un medio alcalino la concentración de protones es extremadamente baja, por lo cual la HER inicia con la disociación de la molécula de agua (H₂O) de tal forma que pueda formarse H_{ads} dándose así el paso de Volmer (Eq. 11). Del mismo modo que en el medio ácido, el segundo paso de la HER se da mediante la reacción de Heyrovsky o Tafel. Si la cobertura de OH es baja, la HER procede mediante la reacción de Heyrovsky, donde un H_{ads} se une a otro protón H₂O y un electrón extra para formar una molécula de hidrógeno (H₂) (Eq. 12). Ahora si se da el caso donde OH es alto, dos H_{ads} vecinos se combinarán para formar una molécula de H₂ en la superficie del electrodo, siendo este el paso de Tafel (Eq. 13) (Ge, et al, 2020).

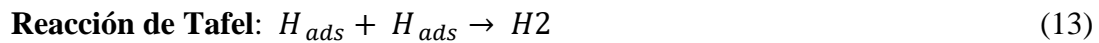
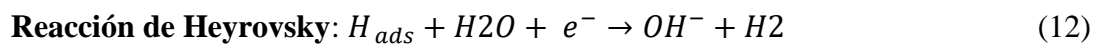
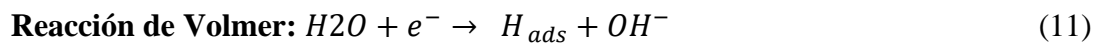
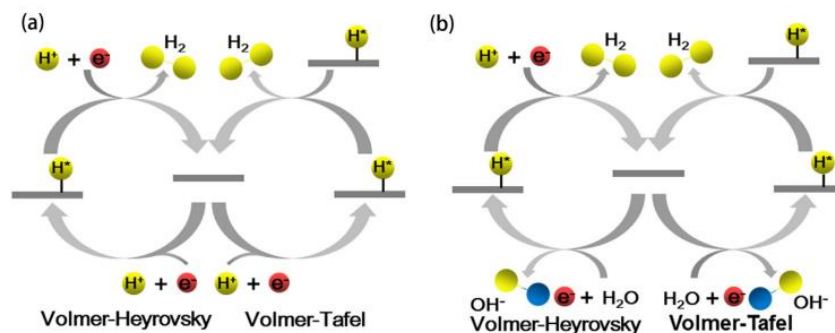


Figura 1.

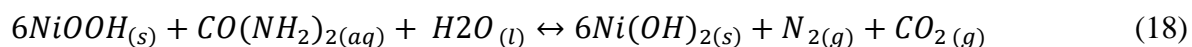
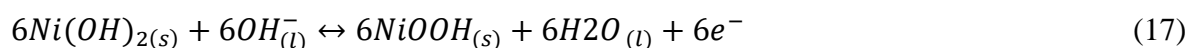
Esquema de los mecanismos de la HER. (a) En medio ácido. (b) En medio alcalino.

Tomado de *Perspectivo of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic water splitting* (p. 4), por Gong Y, et al. 2022.

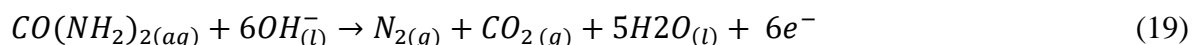


3.2 Oxidación electroquímica de la urea sobre electrodos de níquel en medio alcalino

Vedharathinam y Botte (2013) han explorado el comportamiento de electrodos de níquel en medio alcalino, proponiendo dos posibles mecanismos de oxidación de moléculas orgánicas de urea en estos electrodos: **(1)** La transferencia directa del electrón de compuestos orgánicos a las películas de óxido formadas, este proceso es conocido como mecanismo de oxidación directa. **(2)** La oxidación indirecta de los compuestos orgánicos a través del oxihidróxido de níquel, también conocido como regeneración del catalizador. Los autores concluyeron que el mecanismo de oxidación de la urea se lleva a cabo mediante la oxidación indirecta, que involucra la reducción del NiOOH a Ni (OH)₂ y luego a la regeneración electroquímica del Ni (OH)₂ a NiOOH. Se propuso este mecanismo debido a que se descubrió que el compuesto orgánico se oxido después de que se formara una cierta cantidad de Ni (III) en la superficie del electrodo y por tanto la capacidad de oxidación se mantuvo debido a la regeneración de los sitios activos para una mayor adsorción y oxidación de la urea o sus intermedios (Li, et al.2021). Por lo cual la fase realmente activa es la que contiene los óxidos de alto estado de oxidación, es decir, el NiOOH oxidado electroquímicamente a partir del Ni (OH)₂ inactivo, siendo así que el proceso de regeneración podría seguir oxidando más urea (Li, et al.2021), tal y como se describe en el siguiente mecanismo:



Reacción de oxidación neta



4. Metodología Experimental

Esta sección detalla el desarrollo experimental del estudio, desde la preparación y electrodeposición de los electrodos de trabajo, hasta los ensayos electroquímicos y la generación de hidrógeno, soportado mediante análisis de caracterización de las espumas.

4.1 Preparación de los electrodos y electrodeposición del material catalítico

Se diseñó un soporte para las espumas de níquel como electrodos de trabajo mediante un proceso de soldadura con estaño en alambres de cobre, logrando un arreglo estructural que sirvió como base ideal en la celda electroquímica. Los alambres de cobre se prepararon cuidadosamente, lijando la punta de contacto eléctrico y la unión con la espuma antes de la soldadura. Las espumas, con dimensiones de 2 cm de largo y 0,5 cm de ancho, fueron soldadas y sometidas a limpieza por ultrasonido en etanol analítico durante 10 min, seguido de un lavado con agua desionizada y un proceso de secado de aproximadamente 5 minutos. Una vez terminado el secado, el punto de soldadura se recubrió con esmalte y con teflón, dejando al descubierto 1.5 cm del electrodo, esto con la finalidad de evitar reacciones no deseadas al momento de los ensayos electroquímicos.

La electrodeposición de aleación NiP sobre las espumas de níquel se llevó a cabo mediante una celda electrolítica con un arreglo de cuatro barras de níquel dispuestas como ánodos y las espumas de níquel como cátodo, sumergido en una solución residual de Ni-P. Se empleó la electrodeposición galvanostática aplicando intensidades de corrientes de 20, 40, 60, 80, 100 y 120 mA durante 30 minutos. Después del proceso de electrodeposición, se dejaron envejeciendo las espumas durante 24 horas antes de realizar los ensayos electroquímicos.

4.2 Estudio de la respuesta electroquímica y estabilidad de espumas de níquel en medio alcalino

Se evaluó la actividad y estabilidad electroquímica de los electrodos de níquel mediante las técnicas de voltamperometría cíclica, lineal, crono potenciometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Las condiciones de trabajo incluyeron: OCP durante una hora, 3 ciclos de CV a 25, 50, 75 y 100 mV/s y un solo ciclo a 1 mV/s para la LSV. En crono potenciometría se mantuvo el OCP a una hora y corrientes fija de $+75$ mA y $+37,5$ mA durante otra hora. Para el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica, se establecieron las siguientes condiciones de trabajo: un OCP durante 300 segundos seguido de una CV desde 0,9 V hasta -1,8 V a 100 mV/s durante 3 ciclos, luego otro OCP durante 600 segundos, inmediatamente se realizó el primer ensayo de impedancia en la ventana de OCP \rightarrow 0 V vs OCP, nuevamente se realizó otro OCP durante 600 segundos seguido del siguiente ensayo de impedancia en la ventana de oxidación a 530 mV, después se realizó el último OCP durante 600 segundos para finalizar con el ensayo de impedancia en la ventana de reducción a 1.5 V.

Los ensayos fueron ejecutados en un potenciostato/galvanostato (GAMRY interfase 1010B) en una solución de KOH 1M en ausencia y presencia de urea a una concentración de 0.33M. El sistema electroquímico consistió en un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de trabajo (espuma de níquel).

La capacidad de producción de hidrógeno gaseoso de los electrodos se estudió utilizando el aparato de Hoffman en medio alcalino, utilizando una solución de KOH 1M + Urea 0.33 M. La evaluación se hizo aplicando una corriente de 37,5 mA midiendo el volumen de gas generado en la superficie de los electrodos cada 5 minutos.

5. Resultados

5.1 Evaluación de la corriente

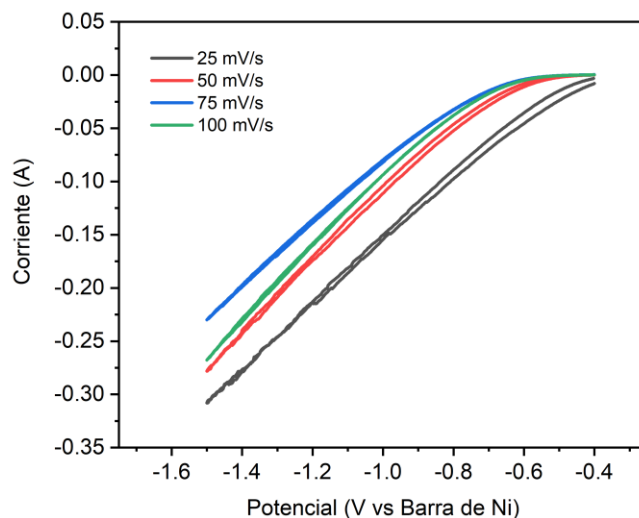
5.1.1 *Medición y definición de las corrientes de trabajo a emplear en los electrodos*

Se realizaron voltamperometrías cíclicas de las espumas de níquel en solución residual NiP. Se evaluó la voltamperometría cíclica en una ventana de potencial -0.4 V hasta -1.5 V vs Ni, a velocidades de barrido de 25, 50, 75 y 100 mV/s iniciando en un potencial intermedio en sentido catódico. Esto se realizó para analizar el comportamiento en la zona de reducción, y determinar las corrientes de electrodeposición más adecuadas en la espuma de níquel. La voltamperometría cíclica mostró que se mantenía la estabilidad en los valores de corriente más negativos (poca perturbación a corrientes más negativas). Además de ello, también se corroboró mediante inspección visual la formación de burbujas de hidrógeno sobre el electrodo de trabajo al alcanzar estas corrientes. Este fenómeno indica la estabilidad del electrodo a dichas corrientes, como se puede comprobar en la voltamperometría cíclica por la poca perturbación o formación de picos en la zona de reducción a medida que se registraron los valores más negativos de corriente a un potencial de -1.5 V.

Se estableció trabajar con 6 corrientes de deposición y estudiar el comportamiento electroquímico en las espumas recubiertas a estas corrientes. La hipótesis planteada sostenía que, al trabajar con corrientes de deposición más elevadas, se mantendría la estabilidad y, en teoría al, ser la corriente de deposición mayor, habría una mayor cantidad de material sobre el electrodo a recubrir, lo que aumentaría el electro actividad de este. Las corrientes seleccionadas fueron: 20 mA, 40 mA, 60 mA, 80 mA, 100 mA y 120 mA.

Figura2.

Voltametría Cíclica en la zona de reducción para determinar las corrientes de electrodeposición en una solución de baterías Ni-P

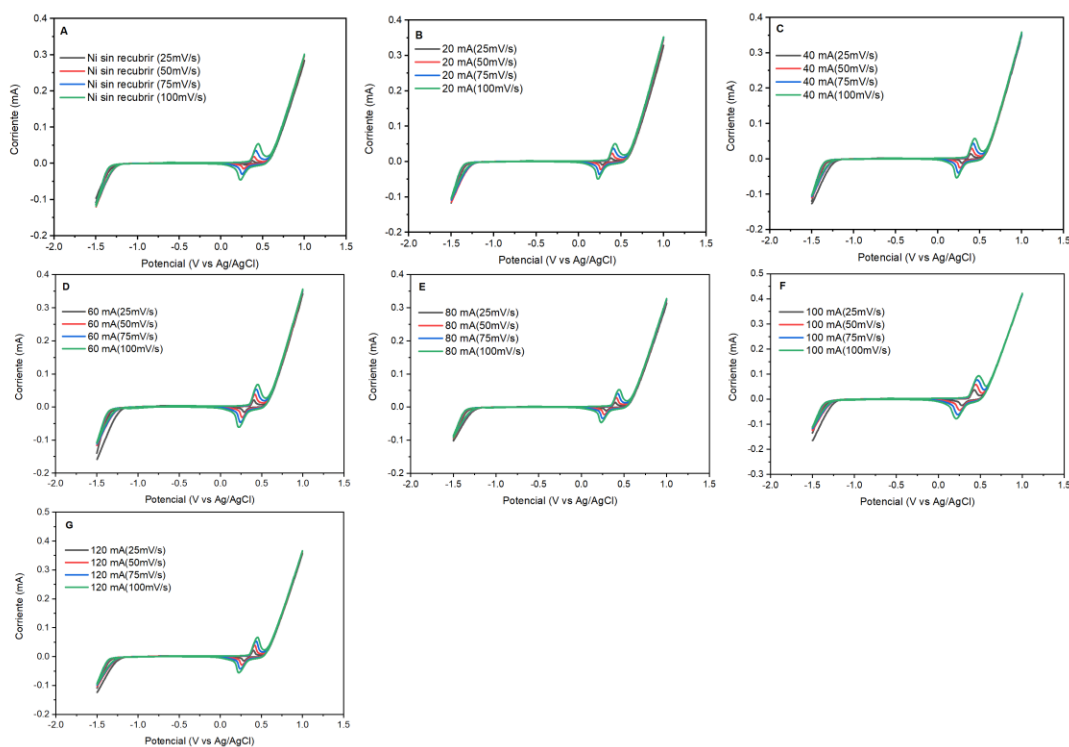


5.1.2 Respuesta electroquímica en KOH 1M de electrodos de espumas de níquel electrorecubiertos a 20, 40,60,80,100 y 120 mA

Se evaluó la respuesta electroquímica de electrodos de espuma de níquel recubiertos mediante la técnica de electrodeposición galvanostática. Para contextualizar los resultados, se compararon con la respuesta electroquímica de una espuma sin recubrimiento (figura 3). Los valores de corriente anódica y catódica obtenidos en los picos pronunciados de las voltametrías cíclicas se presentan en la tendencia de la figura 4 y en la tabla A de anexos para las velocidades de barrido de 25, 50, 70 y 100 mA.

Figura 3.

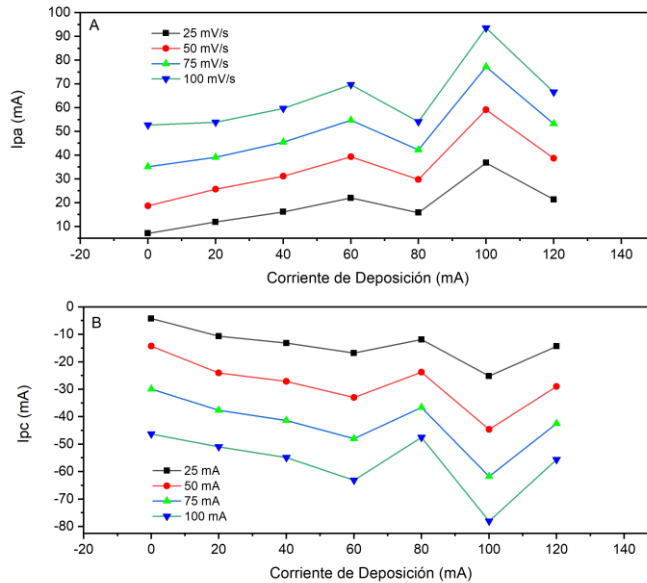
Efecto de la velocidad de barrido sobre las voltamperometrías cíclicas en electrodos de espuma de níquel electrodepositados a diferentes corrientes de trabajo en KOH 1M



Teóricamente, se espera que una mayor corriente registrada en las voltametrías cíclicas refleje una mayor capacidad catalítica. Este aumento se traduce en una mayor densidad de corriente, indicando una generación más significativa de corriente por unidad de área y por ende una mayor actividad electrocatalítica (Li, et al. 2022). Esta relación es evidente en los valores de corriente anódica y catódica presentados en la gráfica 4, donde se observa también la tendencia creciente de los valores de corriente en algunas de las espumas. Es importante destacar que, para estas voltametrías cíclicas los picos de corrientes tanto anódicas como catódicas, corresponden al proceso de óxido-reducción del par Ni(OH)₂/NiOOH, (Bryan K. Boggs, 2009).

Figura 4.

Intensidad de corrientes en picos anódicos y catódicos vs corrientes de deposición en KOH
 1M. (A) Intensidad de corriente en el pico anódico. (B) Intensidad de corrientes en pico catódico



Se registró una tendencia creciente en los valores de corriente anódicos (I_{pa}) desde la espuma de níquel sin recubrir hasta la espuma recubierta a 60 mA. Nuevamente esa tendencia creciente se registra en la espuma recubierta a 100 mA. No obstante, se identifica una tendencia decreciente para las espumas recubiertas a valores de 80 y 120 mA. Este comportamiento se visualiza en la gráfica 4A, donde se destaca que el electrodo que exhibe mejor comportamiento electrocatalítico para valores de corriente anódica fue el recubierto a 100 mA, dado a su mayor valor de corriente y por ende su mayor densidad de corriente. Es posible que la tendencia decreciente de corriente en las espumas recubiertas a 80 y 120 mA se deba a la calidad del recubrimiento, sugiriendo una posible falta de uniformidad en comparación a los demás electrodos. Esta falta de uniformidad podría afectar negativamente

la adherencia del material activo y, en consecuencia, resultar en una menor cantidad de sitios activos en su superficie (este planteamiento es válido también para lo observado en las voltametrías realizadas con el compuesto orgánico de urea en cual se observa su tendencia creciente y decreciente del valor de intensidad de corriente en la figura 6) (Morán, 2015). Por este motivo, estos electrodos presentaron valores de corriente más bajos durante su evaluación catalítica. De igual manera se registraron las mismas tendencias para los valores de corrientes catódicos siendo también el electrodo recubierto a 100 mA el de la mejor actividad electrocatalítica puesto que presentó el valor de corriente más negativo.

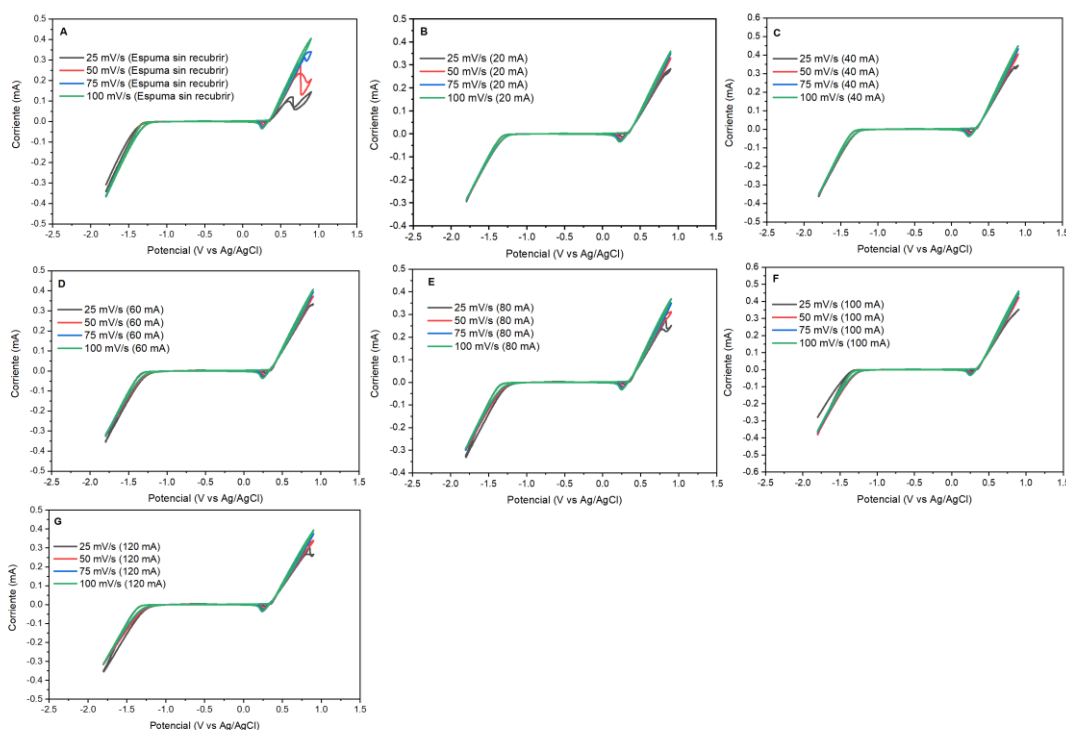
5.1.3 Respuesta electroquímica en KOH 1M + Urea 0,33M de electrodos de espumas de níquel electro recubiertos a 20, 40,60,80,100 y 120 mA

En esta etapa de la investigación, se evaluó la actividad electrocatalítica los electrodos de espumas de níquel, centrándonos en la presencia del analito con el compuesto orgánico de interés el cual es urea. Se registraron los valores de intensidad de corriente en la tabla de anexos B. Se observó que para todas las voltametrías cíclicas, al menos, a una velocidad de barrido de 100 mV/s no hay picos anódicos ni señales del proceso de inicio de descarga de oxígeno en presencia de urea. Sin embargo, se observó consistentemente la presencia de picos catódicos en todas la voltametrías. Esta observación se atribuye a la abundancia de NiOOH generada a partir de la alta disponibilidad del Ni (OH)₂ (Morán, 2015). Esta situación facilita la oxidación de urea en el trayecto anódico, resultando en valores de corriente elevados sin presencia de picos anódicos, y como siempre hay disponibilidad de NiOOH, no hay saturación de los sitios catalíticos de esta esta fase por las moléculas de urea, lo cual indica un buen proceso regenerativo del NiOOH a Ni (OH)₂ como se refleja en la ecuación 18, es por este motivo que si hay registro de picos catódicos en las voltametrías cíclicas, (Morán,

2015). A continuación, se presentan las voltametrías cíclicas para electrodos de espumas de níquel velocidades de barrido de 25, 50, 75 y 100 mV/s.

Figura 5.

Efecto de la velocidad de barrido sobre las voltamperometrías cíclicas en electrodos de espuma de níquel electrodepositados a diferentes corrientes de trabajo en KOH 1M + Urea 0.33M

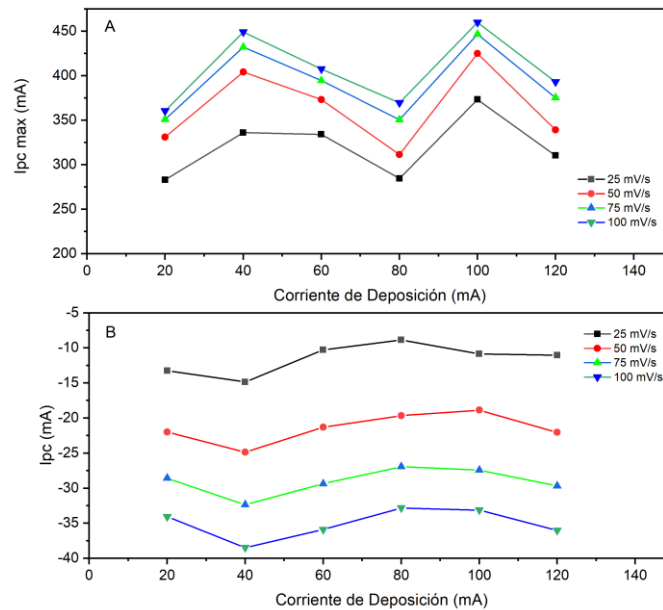


Se observó una tendencia más variable en el crecimiento y decrecimiento de los valores de intensidad de corriente “anódicos” (I_{pa}) asociados a 1 V en la ventana de potencial, ya que no en todas las voltametrías se presentaron picos anódicos. Se destaca un excelente comportamiento catalítico para las espumas que fueron recubiertas a 40 y 100 mA en comparación con las demás, ya que exhibieron los valores de intensidad de corrientes más

altos, indicativos de una mejor actividad electrocatalítica al momento de electro oxidar urea y producir gas hidrógeno. Esta tendencia positiva también se observó en los valores de intensidad de corriente asociados a los picos catódicos, donde la espuma recubierta a 40 mA exhibió los valores de corriente más negativos, seguida por la espuma de 120 mA y luego la espuma de 100 mA. Esto sugiere que, especialmente para los electrodos de 40 y 100 mA, el proceso de regeneración de las especies de óxido y óxido-hidróxido de níquel es tan eficiente que es capaz de electro oxidar urea sin generar una saturación en sus centros catalíticos, presentando así un destacado comportamiento electrocatalítico.

Figura 6.

Intensidad de corrientes en picos anódicos y catódicos vs corrientes de deposición en KOH 1M + Urea 0.33M. (A) Intensidad de corriente en el pico anódico. (B) Intensidad de corrientes en pico catódico



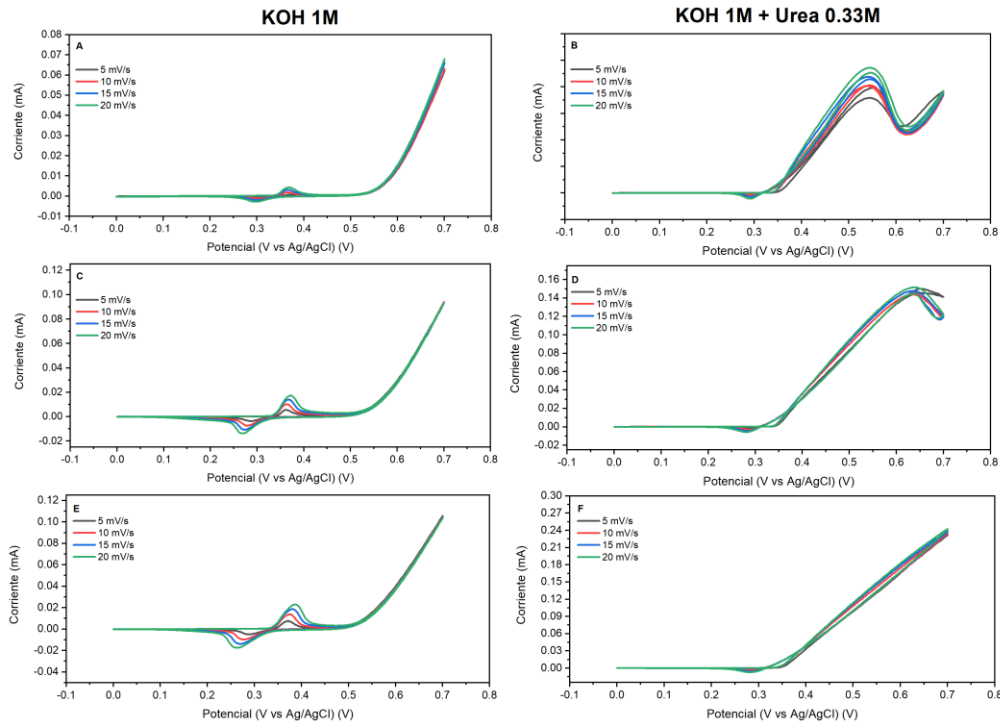
5.2 Evaluación de la velocidad de barrido

Es crucial resaltar la influencia de la velocidad de barrido en la magnitud de los valores de corriente. De manera general, al aumentar la velocidad de barrido, se pierde la definición de picos anódicos en presencia de urea, resultando en un incremento en la corriente. Sin presencia de urea, los valores de corriente asociados a la transformación de Ni(OH)₂ a NIOOH y viceversa aumentan significativamente, es decir, los picos anódicos y catódicos se vuelven más pronunciados al aumentar la velocidad de barrido.

Se llevaron a cabo voltametrías cíclicas en las dos espumas que presentaron mejor comportamiento catalítico: la espuma recubierta a 40 mA y la recubierta a 100 mA, así como en la espuma sin recubrimiento para comparar sus resultados a velocidades de barrido que variaban desde una velocidad baja (5 mV/s) hasta una velocidad de barrido relativamente más alta (20 mV/s). Como era de esperar, para las voltametrías en KOH 1M, los valores más altos de corriente se manifestaron en la espuma de 100 mA debido a la mayor cantidad de material activo en su superficie. En las voltametrías con urea, se observa que a medida que aumenta la cantidad material activo en el electrodo, no se evidencian picos anódicos ni el potencial de descarga de oxígeno, resultando en mayores valores de corriente. Este comportamiento en la intensidad de corriente se atribuye a que las altas velocidades de barrido no permiten una transferencia de electrones completa sobre la superficie del electrodo, lo que resulta en un menor valor de sobrepotencial (Morán, 2015). En otras palabras, la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de equilibrio para este proceso redox es menor a altas velocidades, lo que se traduce en un aumento significativo en la corriente asociada a los picos de las voltametrías (MODERN ELECTROPLATING, 2010).

Figura 7.

Efecto de una baja velocidad de barrido sobre las voltametrías cíclicas en electrodos de espuma de níquel sin electrodeposición y con electrodeposición a corrientes de 40 y 100 mA en KOH 1M y KOH 1M + Urea 0.33M.



Una observación importante es que, de manera general, las voltametrías en presencia de urea muestran que el pico de catódico con la variación de la velocidad de barrido prácticamente no cambia de potencial. Esto indica que las corrientes catódicas máximas siguen una correlación lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de aproximadamente $R=1$, este criterio indica que la producción de NiOOH a partir de Ni (OH)₂ es un proceso controlado por difusión (Bryan K. Boggs, 2009).

5.3 Evaluación cinética de electrodos de espumas de níquel

Se evaluó la cinética de las dos espumas con mayor actividad catalítica (40 mA y 100 mA). Inicialmente, se realizó una voltametría lineal de barrido (LSV) en la región de oxidación abarcando un rango de potencial de 0 a 0.7 V, seguido de la región de reducción, en un intervalo de potencial de 0.8 a -1.8 V, ambas a 1 mV/s. El análisis de pendiente de Tafel se deriva de la curva LSV, trazando el sobrepotencial frente al logaritmo en base de 10 de la corriente y solo la región lineal para el rango cinético de esta curva puede ajustarse mediante la ecuación de Tafel (Li, et al. 2022) que se expresa como:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (20)$$

Donde η representa el sobrepotencial, “a” el intercepto de la gráfica, b la pendiente de Tafel, e i el valor de corriente. La región lineal para el rango cinético se refiere a un rango de valores de corriente de la curva de polarización donde la relación del logaritmo de la corriente y el potencial es lineal. Esta región se encuentra en una fase de la curva de polarización donde la corriente no está limitada por la transferencia de masa o la difusión de especies electroactivas, sino por la velocidad de reacción del electrodo (Li, et al. 2022).

La grafica 8A ilustra las LSV en la zona de oxidación, reflejando el comportamiento y tendencia de la velocidad de reacción de oxidación, por otra parte, la figura 8B representa las LSV en la zona de reducción, proporcionando información sobre el comportamiento cinético de la velocidad de reducción.

Figura 8.

LSV realizados a una velocidad de barrido de 1 mV/s a espumas de níquel sin recubrir y con electro recubrimiento en KOH 1M y KOH 1M + Urea 0.33M. (A) LSV en zona de oxidación. (B) LSV en zona de reducción

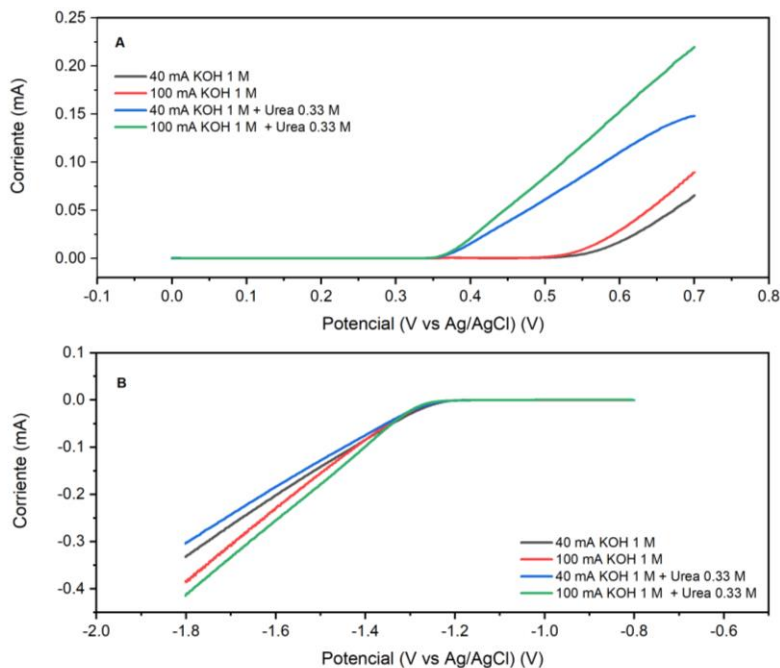
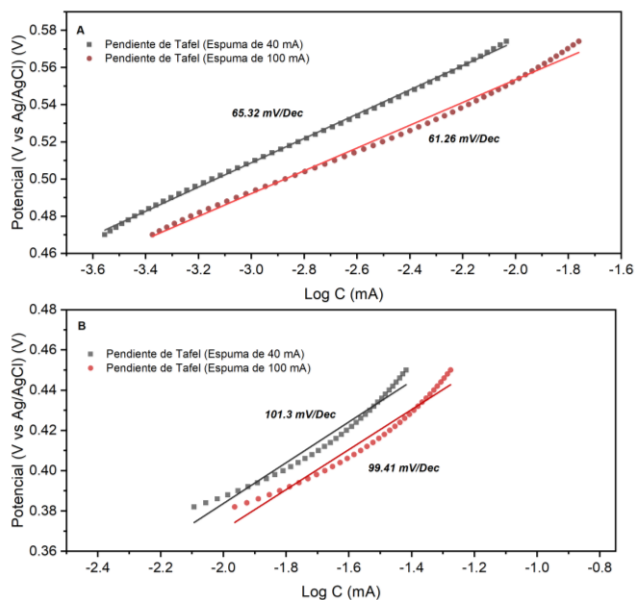


Figura 9.

Pendientes de Tafel de las curvas de polarización en la zona de oxidación del LSV

realizadas a espumas electro recubiertas a 40 y 100 mA. (A) En KOH 1M. (B) En KOH 1M + Urea 0.33M



La figura 9 exhibe las pendientes de Tafel en mV/dec de las espumas de níquel recubiertas a 40 mA y 100 mA en presencia de urea (Figura 9B) y ausencia de urea (Figura 9A). Según la teoría, una pendiente de Tafel más baja indica una velocidad de reacción más rápida y, por ende, una mejor actividad catalítica (Zhang, et al. 2022). La actividad catalítica en KOH 1M, para la espuma recubierta a 100 mA mostró una menor pendiente de tafel (61, 26 mV/dec), en comparación con la espuma recubierta a 40 mA (65.32 mV/dec), indicando una actividad catalítica ligeramente superior, reflejando una velocidad de reacción más rápida y eficiente.

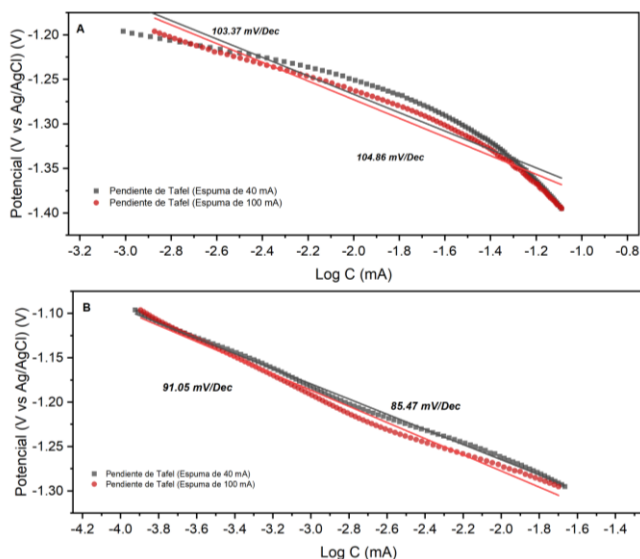
Xu y colaboradores (2020) en su estudio de electrodos porosos de níquel, señalaron que los pasos de Volmer están relacionados con la absorción inicial de hidrógeno, con un

valor teórico de 120 mV/dec, y los pasos de Heyrovsky y Tafel están vinculados con la desorción electroquímica. Asignaron un valor teórico de 40 mV/dec al paso de Heyrovsky y de 30 mV/dec al de Tafel. Esto sugiere que nuestras espumas de níquel podrían presentar un mecanismo de reacción de Volmer-Heyrovsky, ya que sus valores de pendiente de Tafel se encuentran dentro del rango de 40 y 120 mV/s.

En presencia de urea, la espuma de recubierta a 40 mA presentó un valor de pendiente de 101.3 mV/dec, mientras que la espuma recubierta a 100 mA registro un valor de pendiente de Tafel de 99.41 mV/dec. Esto indica que la espuma recubierta a 100 mA exhibe significativamente un mejor comportamiento electrocatalítico que la espuma recubierta a 40 mA. El mecanismo de reacción tiene una tendencia más cercana al paso de Volmer. Según lo reportado por Moran (2009), cuando la pendiente de Tafel aumenta en el proceso de oxidación de urea, puede deberse a una mayor cantidad de la especie NiOOH, que actúa como barrera en la transferencia de electrones a potenciales menores.

Figura 10.

Pendientes de Tafel de las curvas de polarización en la zona de reducción del LSV realizadas a espumas electro recubiertas a 40 y 100 mA. (A) En KOH 1M. (B) En KOH 1M + Urea 0.33M



Se realizó un análisis de pendiente de Tafel en la zona de reducción, considerando valores negativos de corriente. Se tomó el valor absoluto de los datos de corriente al realizar la curva de polarización para estudiar la pendiente de Tafel. Por lo tanto, los valores resultantes de pendiente de Tafel son en realidad negativos, y se conocen como pendientes de Tafel catódicas (Macías, 2023). En KOH 1M (Figura 10 A) la espuma recubierta a 100 mA exhibió una pendiente de Tafel más negativa (-104.86 mV/dec) que la de 40 mA (-103,37 mV/dec), indicando un comportamiento catalítico ligeramente superior con un menor sobrepotencial y mayor eficiencia en la transferencia de electrones en la interfaz electrodo-electrolito. En presencia de urea (figura 10 B), la tendencia se mantuvo, mostrando que la espuma recubierta a 100 mA tiene una actividad catalítica superior en la zona catódica,

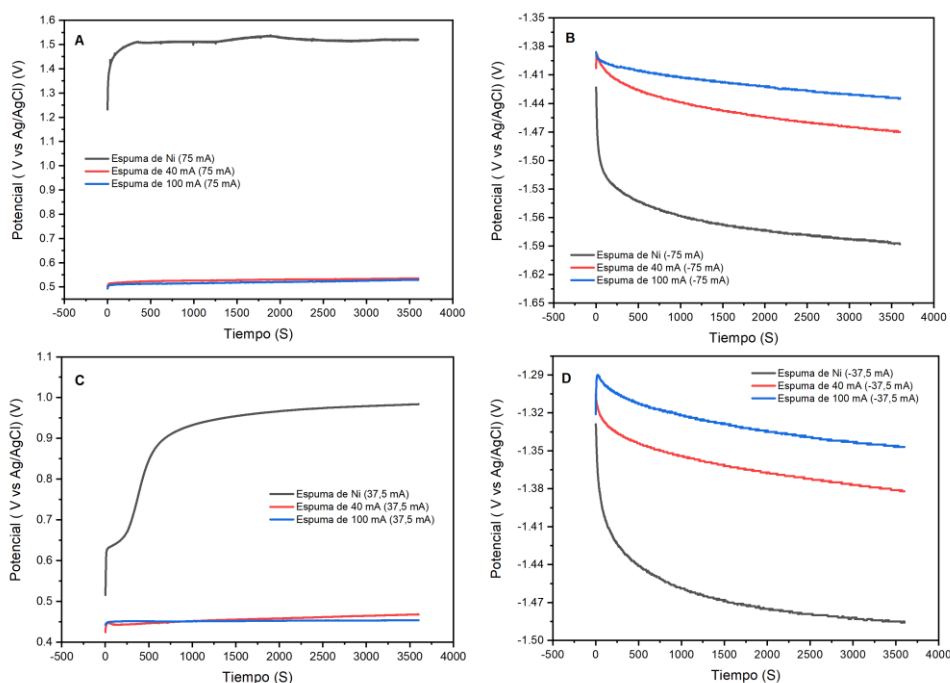
exhibiendo una pendiente de Tafel más negativa (-91.05 mV/dec) en comparación a la espuma de 40 recubierta a 40 mA (85.47 mV/dec).

5.4 Evaluación de la estabilidad de electrodos

Para este análisis, se abordó la evaluación de la estabilidad de los electrodos en medio alcalino en presencia de urea, un aspecto poco reportado en la literatura. Se implementó un ensayo de crono potenciometría, en el que se mantuvo una corriente fija específica mientras se estudia la variación del potencial. Menos fluctuación en el potencial con el tiempo sugiere una mayor estabilidad y durabilidad en el electrodo a largo plazo (Li, et al 2022).

Figura 11.

Crono potenciometrías en KOH 1M + Urea 0,33 M a espumas de níquel. A) Corriente fija de 75 mA. B) Corriente fija de -75 mA. C) Corriente fija de 37,5 mA. D) Corriente fija de -37,5 mA.



Inicialmente, se estableció una corriente fija de 100 mA/cm², equivalente a 75 mA para el electrodo de espuma de níquel con un área de trabajo geométrica de 0,75 cm², posteriormente, este valor se redujo a la mitad, es decir a 37,5 mA. También se trabajó con las corrientes negativas para evaluar la estabilidad del potencial en la corriente de reducción.

Las espumas de níquel recubiertas a 40 y 100 mA muestran una tendencia más estabilizadora con menor sobrepotencial en comparación con la espuma de níquel sin recubrir, indicando una capacidad para mantener la HER y la oxidación de urea a largo plazo, lograr esto requiere tanto de una buena actividad catalítica como una alta estabilidad (Li et al. 2022). En la corriente fija de 75 mA, se observa que después de una hora, el potencial registrado para la espuma de 40 mA es de 534,6 mV, mientras que para la espuma de 100 mA es de 529,3 mV, exhibiendo mejor estabilidad en comparación a la espuma de níquel sin recubrimiento, que se estabiliza después de aproximadamente 500 segundos, alcanzando unos 1520 mV.

En corrientes negativas de -75 mA, las espumas no son tan estable en comparación a las corrientes positivas. Esto se debe a la generación de productos gaseosos durante las corrientes de reducción, resultando en fluctuaciones en el potencial y una menor tendencia estabilizadora (Li et al. 2022). La espuma recubierta a 100 mA indica una mejor estabilidad y a un menor valor en el potencial, que después de una hora, fue de -1435 mV mA, mientras que para la espuma recubierta a 40 mA es de -1470 mV.

Al repetir el ensayo a +-37,5 mA, la mitad de la corriente aplicada, se observó la misma tendencia estabilizadora, pero con potenciales menores. A 37,5 mA, las espumas recubiertas a 40 y 100 mA presentaron un potencial casi constante alrededor de 530 mV. Después de una hora, el potencial registrado para la espuma recubierta a 40 mA fue de 467,8

mV, y para la espuma recubierta a 100 mA es de 453,6 mV, valores considerablemente menores en comparación con la espuma de níquel sin recubrimiento, que se estabiliza aproximadamente 1000 segundos después de iniciar la prueba, registrando un valor de potencial de 983 mV después de una hora.

Se observa el mismo comportamiento a una corriente de -37.5 mA. La estabilidad de la espuma recubierta a 100 mA es notablemente mejor, ya que presenta un potencial menos negativo, después de una hora, su valor de potencial fue de -1347 mV, mientras que para la espuma recubierta a 40 mA es de -1382 mV y para la espuma de níquel sin recubrimiento es de -1485 mV, una diferencia de más de 100 mV.

Estos resultados indican que las espumas con recubrimiento de aleación de NiP exhiben una mejor tendencia en la estabilidad a menores potencial, por lo cual, el potencial de celda para estos electrodos será menor que el de las espumas sin recubrimiento, indicando menor gasto energético en el proceso.

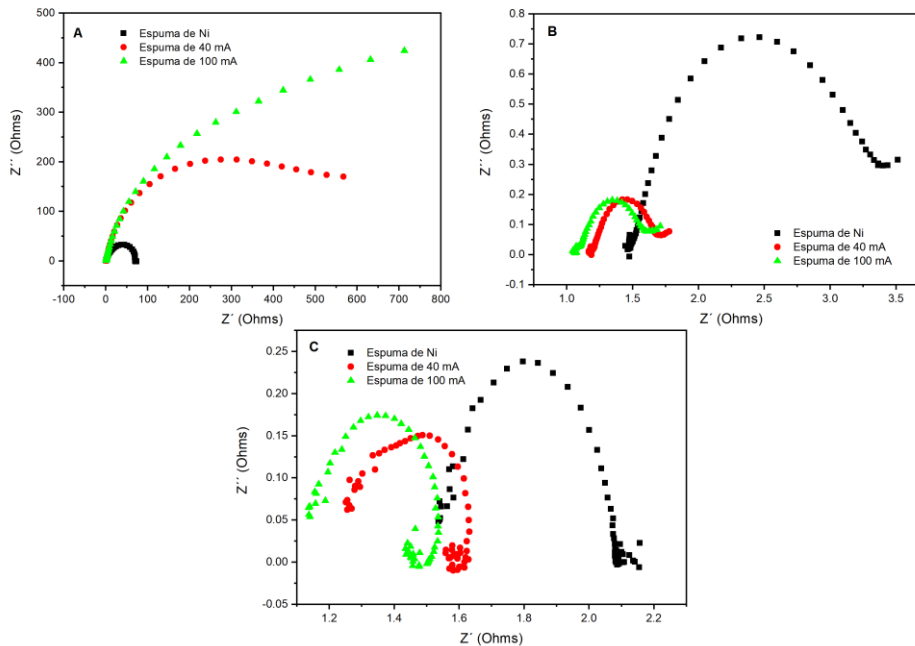
5.5 Espectroscopía de impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizaron ensayos de impedancia en las espumas de níquel recubiertas a 40 mA y 100 mA comparándolas con una espuma sin recubrimiento. El objetivo fue analizar el comportamiento resistivo de los electrodos en urea y la resistencia de la transferencia de carga. Se realizó la prueba de impedancia a potencial de circuito abierto (OCP) y a potenciales en la zona de reducción y oxidación. La prueba de impedancia abarco un rango de frecuencia de 100.000 Hz hasta 0,2 Hz. El análisis de EIS a través del diagrama de Nyquist (figura 12) permite determinar cuáles son los factores de la perdida de rendimiento y eficiencia en las reacciones de los electrodos, tales como perdida de eficiencia por resistencia

óhmica, pérdida de eficiencia por activación anódica y catódica, pérdida de eficiencia por transferencia de masa. (Astarbe, 2017).

Figura 12.

Diagrama de Nyquist en electrodos de espumas de níquel recubiertas 40 mA, 100 mA y sin recubrir. A) Nyquist a un potencial de 0 mV. B) Nyquist a un potencial de 530 mV. C) Nyquist a un potencial de 1,5 V



La figura 12A, muestra el diagrama de Nyquist obtenido a un potencial aplicado de 0V, revelando que la impedancia resultante es mayor en las espumas recubiertas a 40 y 100 mA, indicando un comportamiento capacitivo no ideal, acompañado de la no formación del semicírculo en el diagrama. Este fenómeno se atribuye a un efecto en la rugosidad superficial de los electrodos, posiblemente debido a la cantidad de material electrodepositado, lo que impide una distribución uniforme de carga en la interfaz electrodo-electrolito, aumentando

así la resistividad y como consecuencia la resistencia de transferencia de electrones es mayor (Bockris, 2000).

En la prueba a 530 mV (figura 12 B), la espuma con menor actividad catalítica (sin recubrimiento) exhibe valores de impedancia que inician aproximadamente en la zona de media frecuencia, lo que indica un alto valor de resistencia iónica de alrededor 1.483 ohmios. Así mismo, presenta un elevado valor en la resistencia de transferencia de carga (diámetro del semicírculo) que es de aproximadamente 1.92 ohmios. Por ende, la impedancia real resultante es aproximadamente de 3.403 ohmios, que corresponde a la suma de resistencia iónica (R_r) y la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}).

Las espumas recubiertas a 40 y 100 mA exhiben valores de R_r y R_{tc} notablemente menores, indicando una mejor transferencia de electrones al aplicar un potencial de oxidación. La impedancia resultante real para la espuma recubierta a 40 mA es de 1,738 ohmios, mientras que para la espuma recubierta a 100 mA es de 1,606 ohmios. Se observa una tendencia lineal con pendiente constante en la zona de baja frecuencia. Esto sugiere que ese punto específico de frecuencia depende de la concentración de reactivos, productos, densidad de corriente y sobrepotencial, correspondiente a una pérdida de eficiencia por transporte de masa (Astarbe, 2017).

Para un potencial aplicado de reducción de 1,5 V (figura 12C), la espuma de níquel exhibe una mayor resistividad debido a alto valor de impedancia real en la zona de baja frecuencias. La espuma de níquel recubierta a 100 mA exhibe el mejor comportamiento resistivo, ya que su valor de impedancia resultante real es el menor en comparación con las demás espumas. Este comportamiento sugiere que la eficiencia de las reacciones en la celda electroquímica presenta una menor pérdida por resistencia óhmica, atribuible a su bajo valor

de resistencia iónica (R_r). Se evidenció un efecto inductivo en la zona de baja frecuencia, indicando pérdida de eficiencia por transferencia de masa, asociada a un proceso de difusión finita en el sistema (Astarbe, 2017).

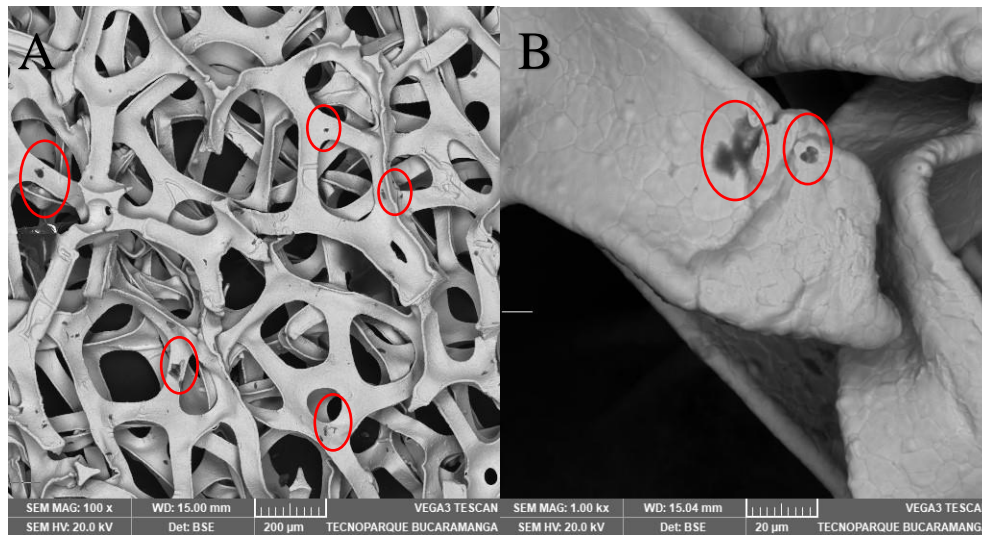
5.6 Caracterización de espumas de níquel sintetizadas por vía electrolítica

Se llevó a cabo la caracterización de las espumas de níquel sin recubrimiento, con recubrimiento a 40 mA y a 100 mA mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersada (EDS). Mediante SEM se buscó observar la morfología y microestructura porosa de las espumas de níquel a partir de imágenes tridimensionales de las muestras. Con el EDS se analizó la composición elemental de las muestras en áreas determinadas, específicamente las zonas mapeadas mediante SEM.

5.6.1 SEM Y EDS a espuma de níquel sin recubrimiento

Figura 13.

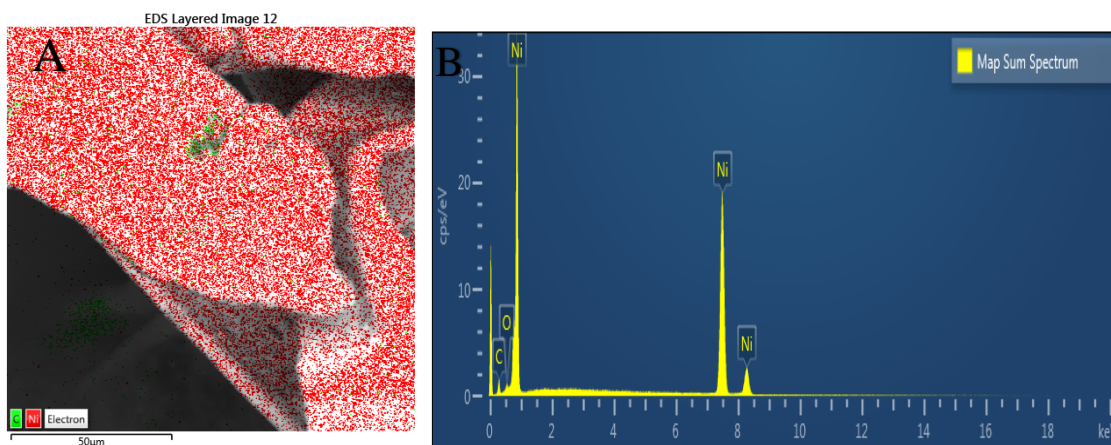
SEM en espuma de níquel sin recubrimiento a 100X (A) y 1000x (B).



Se observa una microestructura porosa que presentará más sitios activos, promoviendo así la transferencia de electrones y mejora en la densidad de corriente (Wei Yan, 2013), lo cual se confirmó mediante los anteriores análisis electroquímicos. Se observó presencia de carbono en la espuma de níquel sin recubrimiento (figura 13, círculos rojos), y se confirmó mediante EDS la presencia de este elemento en la zona de mapeo que corresponde al color verde, mientras que el níquel se visualiza en rojo. Mediante el análisis cuantitativo (anexo C), se determinó que el porcentaje en peso del níquel fue del 98.45 %, y el resto corresponde a oxígeno con un porcentaje en peso del 1.55 %.

Figura 14.

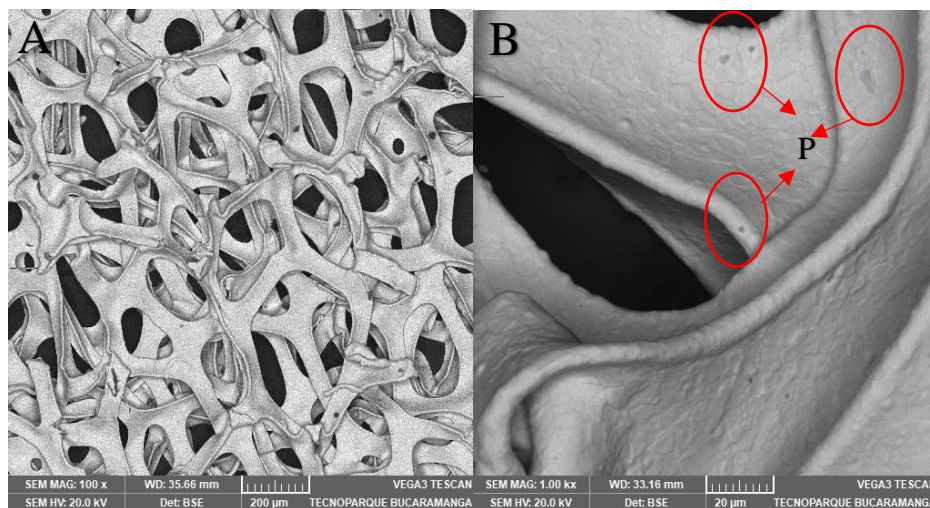
A) Zona de mapeo de níquel y de carbono. B) Espectro EDS de espuma de níquel sin recubrir



5.6.2 SEM Y EDS a espuma de níquel recubierta a 40 mA

Figura 15.

SEM en espuma de níquel con recubrimiento a 40 mA. A) 100x. B) 1000x

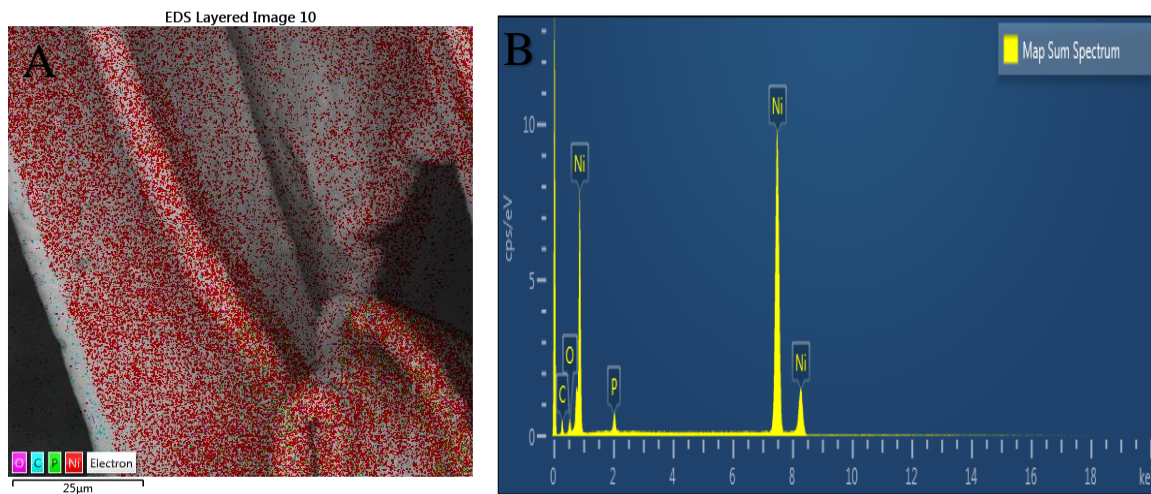


Se observa claramente la estructura porosa en forma de capas, destacando una tonalidad de gris más oscuro (figura 15) en comparación a la espuma de níquel sin recubrir (figura 13A). Se aprecia también un recubrimiento “puntilloso” sobre cada fibra de níquel, indicando la presencia del material de recubrimiento activo Ni-P electrodepositado. La figura 15B resalta la presencia del fósforo (P).

La zona de mapeo (figura 16A) confirma la presencia de elementos como níquel (color rojo), oxígeno (color morado), fósforo (color verde) y, finalmente, carbono (color azul). Según el análisis cuantitativo (anexo D), el porcentaje en peso del níquel es del 95,96 %, mientras el oxígeno y el fósforo representan el 2,56% y el 1,47% respectivamente.

Figura 16.

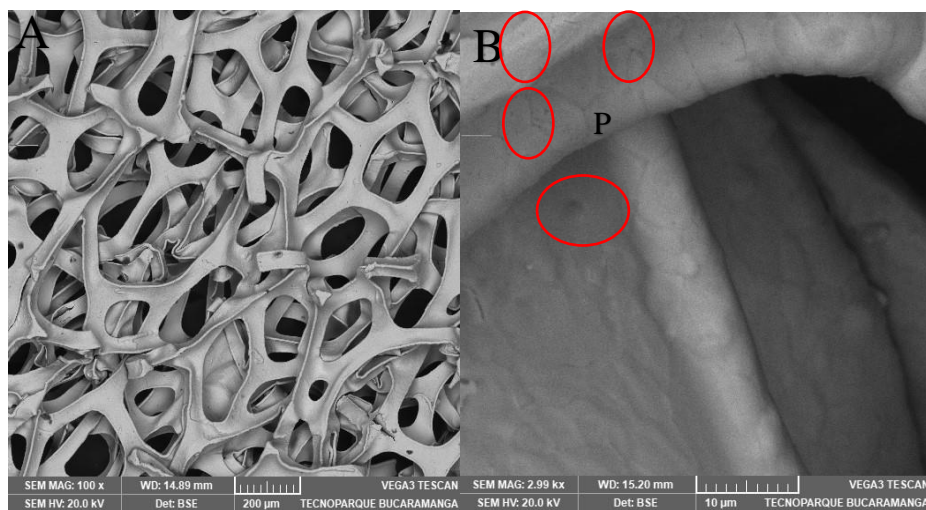
A) Zona de mapeo de níquel, oxígeno, carbono y fósforo. B) Espectro EDS de espuma de níquel con recubrimiento a 40 mA



5.6.3 SEM Y EDS a espuma de níquel recubierta a 100 mA

Figura 17.

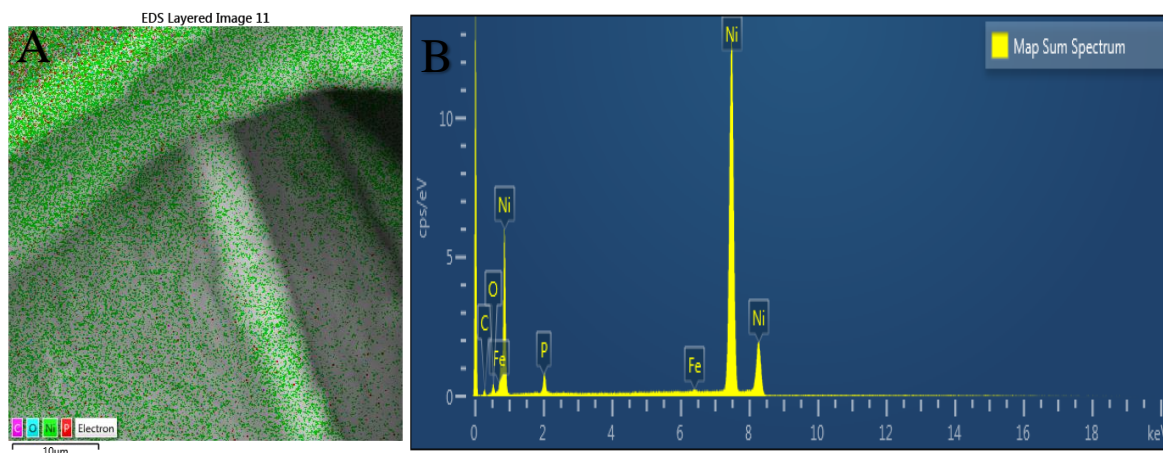
SEM en espuma de níquel con recubrimiento a 100 mA. A) 100x. B) 1000x



La figura 18A, revela la presencia no uniforme de fósforo (color rojo). Este fenómeno podría atribuirse a la alta corriente de recubrimiento de 100 mA, que posiblemente generó una adherencia desigual en esa área. No obstante, no se ha observado un efecto negativo en las pruebas electroquímicas. Además del fósforo, se detectó la presencia de hierro (Fe) en un porcentaje en peso del 0,25% según el análisis cuantitativo. Las pruebas electroquímicas previas indican que no tiene un impacto negativo en la actividad catalítica de la espuma, que, de hecho, demuestra ser la de mayor rendimiento catalítico. El análisis cuantitativo (anexo E) detalla que el porcentaje en níquel corresponde al 96,90%, el del fósforo es del 1,34% y para el oxígeno es del 1,51%.

Figura 18.

A) Zona de mapeo de níquel, oxígeno, carbono y fósforo. B) Espectro EDS de espuma de níquel con recubrimiento a 100 mA



5.7 Producción de hidrógeno gaseoso en celda de Hoffman

Se procedió a determinar el volumen de producción de los gases tanto en el ánodo como en el cátodo mediante una celda de Hoffman como se muestra en la figura 19. La celda se llenó con una solución de KOH 1M + Urea 0.33 M, y se determinó el tiempo de producción de hidrógeno gaseoso en el cátodo, donde tiene lugar la HER. Simultáneamente, se midió la producción de los demás gases resultantes de la OER, tales como nitrógeno gaseoso y carbonato de potasio (Bryan K. Boggs, 2009).

Para llevar a cabo esta evaluación, se conectaron las espumas de níquel con y sin recubrimiento a una fuente de alimentación, soportadas como ánodo y cátodo inicialmente. Se estableció a una corriente fija de 37, 5 mA. Durante el ensayo, se observó el ascenso de burbujas de gas en ambos electrodos hasta que el volumen de hidrógeno gaseoso producido en el cátodo por la HER alcanzó 50 cm³. Posteriormente, se determinó el volumen de gases producidos en el ánodo por la OER, como se ilustra en la figura 20.

Figura 19.

A) Representación esquemática de una celda de Hoffman para la electrólisis del agua. B) Representación esquemática de gases de producción en el ánodo y cátodo en electrólisis de urea. Tomado de Urea electrólisis: Direct hydrogen production from urine por Boggs B, et al. 2009.

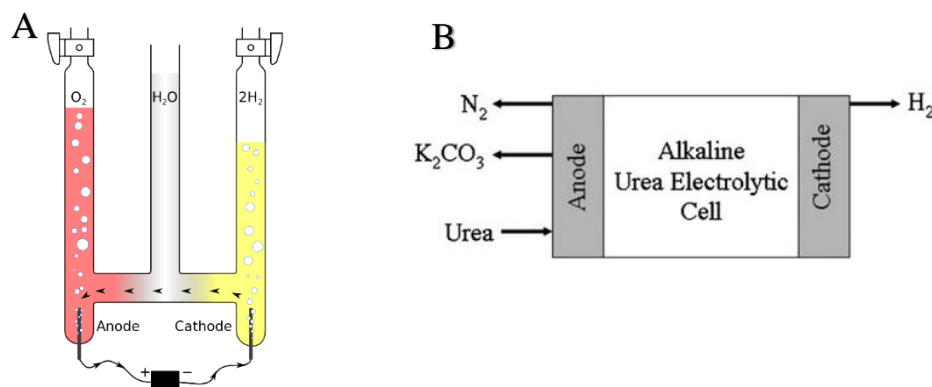
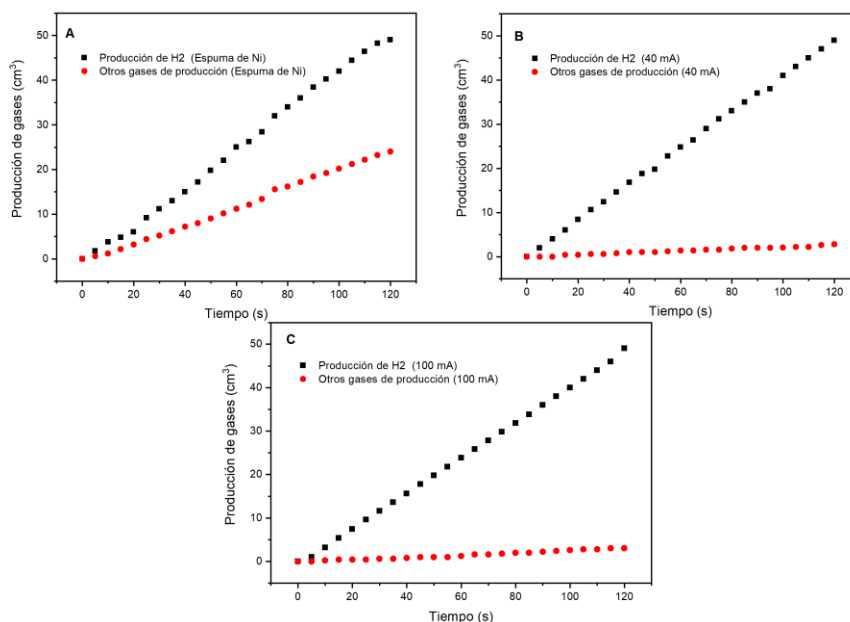


Figura 20.

Volumen de producción de gases en celda de Hoffman en A) espumas de níquel sin recubrimiento. B) En espumas de níquel con recubrimiento a 40 mA. C) En espumas de níquel con recubrimiento a 100 mA



El volumen producción de gas hidrógeno (figura 20), revela que las espumas con recubrimiento exhiben una menor producción de gases generados a partir de la oxidación de urea (ánodo), indicando un eficiente proceso de oxidación del compuesto orgánico. Esto confirma la excelente actividad catalítica de los electrodos con recubrimiento.

Para todas las espumas, se obtuvo un volumen de producción de 50 cm³ después de 120 minutos. Se registró que el volumen de hidrógeno gaseoso incrementaba aproximadamente 2 a 2,2 cm³ cada 5 minutos, lo que indica una tasa de producción de este gas de aproximadamente 0,4-0,44 cm³/min. La diferencia radicó en lo obtenido a partir de la oxidación en el ánodo, donde la espuma de níquel sin recubrimiento exhibió un volumen de

producción de estos gases de 23,2 cm³ después de 120 minutos, indicando una tasa de producción de aproximadamente 0.1933 cm³/min (figura 20A). Las espumas de níquel con recubrimiento a 40 mA y 100 mA presentaron aproximadamente el mismo volumen de gas producido a partir de la OER, que fue de 3 cm³ después de 120 minutos. Esto indica que la tasa de producción de estos gases en ambos electrodos es de aproximadamente 0.025 cm³/min. A pesar de tener la misma tasa de producción en las espumas con recubrimiento, la variación en el potencial si es notablemente distinta (recordar que la corriente es fija y el potencial es variable en el proceso de electrólisis). Esta variación fue menor en las espumas recubiertas a 100 mA, registrando un potencial inicial de 5,37 V, y después de 120 minutos fue de 5,38, con una diferencia de potencial de 0.01 V. Para la espuma de níquel recubierta a 40 mA, esta diferencia de potencial fue 0,19 V, siendo que potencial inicial registrado fue de 5,60 V y después de 120 minutos fue de 5,79 V. Finalmente, la espuma de níquel sin recubrimiento exhibió una diferencia de potencial de 0.62 V. Demostrando así que la espuma recubierta a 100 mA presenta el mejor comportamiento catalítico.

6. Conclusiones

Se reveló que la arquitectura del sustrato desempeña un papel crucial en el comportamiento electroquímico para la HER, evidenciando que una geometría porosa en forma de espuma contribuye a un mejor rendimiento catalítico, especialmente con el electro depósito de material activo, lo que aumentó significativamente la cantidad de sitios activos en las espumas.

La mayor respuesta de intensidad de corriente registrada en las voltametrías sugiere un área electroquímicamente superior en comparación con las espumas sin recubrimiento y en consecuencia, evidenció una mejor capacidad catalítica.

Se determinó el níquel con recubrimiento activo de Ni-P como una alternativa económicamente viable con una eficiencia catalítica similar a los metales nobles, destacándose en la HER y oxidación de urea.

Se evaluó el mecanismo de regeneración de la espuma de níquel en medio alcalino con presencia de urea demostrando su estabilidad como catalizador, permitiendo una constante producción de hidrógeno sin desgaste del material a medida que se desarrollaban las reacciones anódicas y catódicas.

La baja diferencia de potencial en las espumas de níquel con electro recubrimiento activo a 40 y 100 mA, en comparación con las espumas de níquel sin recubrir, indica un menor consumo energético en los procesos de reacción electroquímicos asociados con la producción de hidrógeno y oxidación de urea.

7. Recomendaciones

Realizar el cálculo de área superficial activa mediante un ensayo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) o un ensayo de área electroactiva conocido como ECSA (ElectroChemical Surface Area), de tal forma se puede contar con un valor numérico de área.

Diseñar un mecanismo de recolección de gases de producción originados en la celda de Hoffman y determinar mediante cromatografía de gases la composición elemental del gas producido en el ánodo y cátodo

Referencias Bibliográficas

- Astarbe, M. A. (2017). ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA COMO HERRAMIENTA DE DIAGNÓSTICO EN EL FUNCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC). Donostia, San Sebastian, España.
- Bo You, G. H. (2018). Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution integrated with organic oxidation. *Chemical Communications*.
- Bockris, R. G.-A. (2000). Modelos de Doble Capa Eléctrica. En *Modern Electrochemistry 2 A* (págs. 1-7). Kluwer Academic / Plenum Publishers.
- Botte, D. W. (2014). In Situ X-Ray Diffraction Study of Urea Electrolysis on Nickel Catalysts. *IOP science*.
- Bryan K. Boggs, R. L. (2009). Urea electrolysis: direct hydrogen production from urinew. *Research Gate*.
- Christopher M. A. Parlett, L. J. (2020). Christopher M. A. Parlett, Lee J. Durndell, Mark A. Isaacs, Xiaotong Liu & Chunfei Wu . *Springer Link*.
- Chuanlan Xu, P. C. (2020). Porous nickel electrodes with controlled texture. *Royal Society of Chemistry*.
- Fen Guo, K. Y. (2016). Electrochemical impedance analysis of urea electro-oxidation mechanism on nickel catalyst in alkaline medium. *ELSEVIER*.
- Gomez, C. I. (2022). Evaluación de la producción de hidrógeno verde mediante el proceso de electrolisis del agua usando módulos fotovoltaicos y colectores solares térmicos.

Medellín, Antioquía, Colombia. Obtenido de

<https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/hidrogeno-verde>

Guang-Rui Xu, J. B.-X.-M. (2017). Polyethyleneimine functionalized platinum superstructures: enhancing hydrogen evolution performance by morphological and interfacial control. *Royal Society of Chemistry*.

Hemamala I. Karunadasa, E. M. (2012). A Molecular MoS₂ Edge Site Mimic. *Science*.

Jianan li, Jianping Li, Ming Gong, Chong Peng, HualinWang, Xuejing Yang. (2021). Catalyst Design and Progresses for Urea Oxidation Electrolysis. *Springer Nature*, 27.

Jiaxin Lia, S. W. (2022). A review of Ni based powder catalyst for urea oxidation in assisting water. *Science Direct*.

Kai Zeng, D. Z. (2009). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production. *Science Direct*.

Lu-Nan Zhang, Z.-L. L.-H.-Q.-Y. (2019). Cable-like Ru/WNO@C nanowires for simultaneous high-efficiency hydrogen evolution and low-energy consumption chlor-alkali electrolysis. *Royal Society of Chemistry*.

Macias, G. (17 de Febrero de 2023). *MACIAS SENSORS*. Obtenido de <https://maciassensors.com/es/ecuacion-tafel/>

MODERN ELECTROPLATING. (2010). En M. S. PAUNOVIC, *MODERN ELECTROPLATING* (pág. 4). New Jersey: THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC.

Morán, M. A. (2015). *Síntesis, caracterización y estudio de la respuesta electroquímica del β -hidróxido de níquel*. Puebla, México: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Parlamento Europeo. (24 de 05 de 2023). *Noticias Parlamento Europeo*. Obtenido de <https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circular-definicion-importancia-y-beneficios>

Rebecca L. King, G. G. (2011). Investigation of multi-metal catalysts for stable hydrogen production via urea. *Science Direct*.

R-Magariños, F. G. (2018). La economía circular: reexaminando los residuos, en relación al objetivo más importante de la UE para el año 2050. Alcalá, Madrid, España.

S. Eugénio, T. M. (2013). Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic. *Springer Science*.

Sung-Min Kima, S.-H. J.-J. (2017). Design of Nickel Electrodes by Electrodeposition: Effect of Internal. *Science Direct*.

Tingjun Zhan, R. B. (2020). Application of Electrolysis Water Hydrogen Production in the . *The Electrochemical Society*.

Vedasri Vedharathinam, G. G. (1 de October de 2013). Direct evidence of the mechanism for the electro-oxidation of urea on Ni(OH)₂ catalyst in alkaline medium. *ELSEVIER*.

Wei Yan, D. W. (4 de November de 2013). Nickel nanowires as effective catalysts for urea electro-oxidation. *Science Direct*.

Yixuan Gong, J. Y. (2022). Perspective of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic. *Science Direct*.

Yuqi Zhang, W. C. (2021). Effect of the thickness of nickel electrode with. *Science Direct*.

Zhihao Yue, W. Z. (2018). Surface Engineering of a Nickel Oxide–Nickel Hybrid Nanoarray as a. *American Chemical Society*.

Apéndices

Apéndice A.

Valores de corriente en los picos anódico (I_{pa}) y catódico (I_{pc}) de espumas de níquel a diferentes corrientes de deposición y a velocidades de barrido de 25, 50, 75 y 100 mV/s en KOH 1M

	25 mV/s	50mV/s	75mV/	100 mV/s
Electrodo	I_{pa}/I_{p} [mA]	I_{pa}/I_{pc} [mA]	I_{pa}/I_{pc} [mA]	I_{pa}/I_{pc} [mA]
Sin recubrir	7,12/-4,1	18,65/-14,94	35,16/-29,9	53,87/-45,99
20 mA	11,88/-10,65	25,63/-24,04	39,13/37,65	52,72/-50,95
40 mA	16,14/-13,16	31,20/-27,19	45,46/-41,36	59,67/54,90
60 mA	22,02/-16,80	39,32/-32,94	54,77/-48	69,65/-63,15
80 mA	15,81/-11,85	29,76/-23,77	42,22/-35,65	54,06/-47,51
100 mA	36,87/-25,17	59,17/-44,59	77,17/-61,77	93,54/-78,03
120 mA	21,37/-14,36	38,74/-28,96	53,18/-42,53	66,57/-55,63

Apéndice B.

Valores de corriente en los picos anódico (Ipa) y catódico (Ipc) de espumas de níquel a diferentes corrientes de deposición y a velocidades de barrido de 25, 50, 75 y 100 mV/s en KOH 1M + Urea 0.33M

	25 mV/s	50mV/s	75mV/	100 mV/s
Electrodo	Ipa/Ipc [mA]	Ipa/Ipc [mA]	Ipa/Ipc [mA]	Ipa/Ipc [mA]
Sin recubrir	144.4/-4.22	206.1/-16.3	340.1/-27.1	405.9/-33.99
20 mA	283.1/-13.25	331/-21.99	351/-28.57	360.7/-34.09
40 mA	336.2/-14.86	404.2/-24.87	432.3/-32.36	449.2/-38.47
60 mA	334.2/-10.3	373.2/-21.31	394.6/-29.36	407.5/-35.89
80 mA	284.7/-8.856	311.6/-19.66	350.7/-26.49	369.6/-32.82
100 mA	373.3/-10.86	425.1/-18.87	446.8/-27.42	459.9/-33.12
120 mA	310.4/-11.04	339.2/-22.05	375.4/-29.69	393.1/-36.01

Apéndice C.

Análisis cuantitativo de espuma de níquel sin recubrimiento

Map Sum Spectrum				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Ni	K series	98.45	0.24	94.54
O	K series	1.55	0.24	5.46
Total		100.00		100.00

Apéndice D.

Análisis cuantitativo de espuma de níquel con recubrimiento a 40 mA

Map Sum Spectrum				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
Ni	K series	95.96	0.20	88.72
O	K series	2.56	0.19	8.70
P	K series	1.47	0.07	2.58
Total		100.00		100.00

Apéndice E.

Análisis cuantitativo de espuma de níquel con recubrimiento a 100 mA.

Map Sum Spectrum				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
P	K series	1.34	0.07	2.41
Ni	K series	96.90	0.19	92.06
O	K series	1.51	0.16	5.28
Fe	K series	0.25	0.08	0.25
Total		100.00		100.00