



Vigilada Mineducación

**Efectos durante Generación de Hidrogeno en diferentes Acabados Geométricos de una
Superficie Galvanizada con Níquel**

David Ricardo Lasprilla Holguin

Trabajo de grado presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería Modalidad
profundización

Dirigido por: Edgar Alexander Ossa Henao

Maestría en Ingeniería

Escuela de Ingeniería

Universidad EAFIT

Medellin

2023

Contenido

1. Resumen	4
2. Introducción	6
3. Objetivos	8
3.1 Objetivo General	8
3.2 Objetivos Específicos.....	8
4. Estado del arte	9
4.1 Estado actual global	16
5. Preparación de muestras y método de ensayo	18
5.1 Equipos:.....	20
5.2 Preparación de muestras	21
5.2.1 Preparación de la Solución.....	24
5.3 Ensayo	27
6. Resultados y discusiones.....	33
7. Conclusiones	48
8. Referencias.....	50

Figuras

Figura 1 Placas muestras galvanizadas con Níquel de 2x2cm de lado; 0.40mm de espesor.	19
Figura 2 Lamina de Acero F1120; 1.20x50cm espesor 0.40mm.....	21
Figura 3 Diferentes tipos geometrías patrón grabado con láser en placas galvanizadas de níquel	24
Figura 4 Encloser de PVC impreso en 3D.....	29
Figura 5 Posiciones de conexiones de electrodos de trabajo, catalizador y referencia.....	29
Figura 6 Parámetros para barrido de voltamperometría lineal y cronoamperometría	30
Figura 7 Voltamograma de barrido lineal Placa sin patrón	33
Figura 8 Placa Níquel sin patrón.....	35
Figura 9 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Círculos.	36
Figura 10 Placa Níquel patrón Círculos.....	36
Figura 11 Placa Níquel Cuadros	37
Figura 12 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Cuadros.	37
Figura 13 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Horizontales.....	38
Figura 14 Placa Níquel Horizontales	39
Figura 15 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Verticales.	39
Figura 16 Placa Níquel Patrón Verticales.....	40
Figura 17 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Angular 45°.	41
Figura 18 Placa Níquel Patrón Angular 45°.	41
Figura 19 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Angular 135°.	42

Figura 20 Placa Níquel Patrón Angular 135°	42
Figura 21 Cronoamperograma Placa Patrón líneas verticales	43
Figura 22 Cronoamperograma Placa Patrón angular 45°	46
Figura 23 Cronoamperograma Placa Sin Patrón.....	47

Tablas

Tabla 1 Propiedades específicas de diferentes combustibles.....	10
Tabla 2 Preparación de un baño electrolítico de Níquel.....	22
Tabla 3 Condiciones operacionales en un baño con ánodos de Níquel.....	22

1. Resumen

En la búsqueda de fuentes energéticas renovables, la producción de hidrógeno es una alternativa ideal ya sea por su combustión limpia sin producir dióxido de carbono o su capacidad de almacenamiento a largo plazo. Por esto uno de los métodos que se usa es la electrólisis en agua ideal para la producción de hidrógeno a gran escala, ya que no produce ningún combustible a base de carbono o subproductos contaminantes. La producción de hidrógeno verde a partir de electrólisis de agua mediante fuentes renovables como solar o eólicas facilitarían el almacenamiento de energía limpia a largo plazo. Sin embargo, los electrocatalizadores necesarios actualmente para la electrólisis del agua son metales nobles, lo que encarece esta posible opción e inaccesible para aplicaciones industriales a gran escala. Por tanto, existe la necesidad de desarrollar electrocatalizadores basados en metales abundantes en la tierra y de bajo costo. Los electrocatalizadores a base de níquel son una alternativa adecuada porque son económicamente accesibles. Pero a pesar de tener una extensa investigación la eficiencia de estos no es completamente ideal en comparación con los metales nobles. Esto debido a la formación de burbujas que obstruyen la activación de la reacción reductora en el proceso electrolítico sobre el material. Por tanto, dependiendo de la geometría en el acabado de la superficie se puede lograr disminuir el tiempo de activación y/o desprendimiento de las burbujas para que tenga mejor contacto el área de activación, prolongando la eficiencia durante el tiempo en la reacción reductora que genera hidrógeno.

Palabras Clave: electrólisis, electrocatalizadores, reacción, burbujas, acabado, geometría.

Abstract

In the search for renewable energy sources, hydrogen production is an ideal alternative either because of its clean combustion without producing carbon dioxide or its long-term storage

capacity. Therefore, one of the methods used is water electrolysis, which is ideal for large-scale hydrogen production because it does not produce any carbon-based fuel by-product pollutants. The production of green hydrogen from water electrolysis using renewable sources such as solar or wind would facilitate long-term clean energy storage. However, the electrocatalysts currently required for water electrolysis are noble metals, which makes this potential option expensive and inaccessible for large-scale industrial applications. Therefore, there is a need to develop low-cost, earth-abundant metal-based electrocatalysts. Nickel-based electrocatalysts are a suitable alternative because they are economically accessible. But despite extensive research the efficiency of these is not completely ideal compared to noble metals. This is due to the formation of bubbles that obstruct the activation of the reductive reaction in the electrolytic process on the material. Therefore, depending on the geometry of the surface finish, it is possible to reduce the activation time and/or bubble detachment so that the activation area has better contact, prolonging the efficiency during the time of the reductive reaction that generates hydrogen.

Keywords: electrolysis, electrocatalysts, reaction, bubbles, finishing, geometry

2. Introducción

El interés en el hidrógeno se da principalmente a que este actúa como un vector energético flexible limpio y eficiente que es capaz de descarbonizar sectores que son difíciles de descarbonizar por ejemplo el residencial, el transporte y la industria. Permite una mayor integración y gestión de las energías renovables ya que es capaz de almacenar grandes cantidades de energía eléctrica durante largos periodos de tiempo minimizando el desajuste entre la producción y consumo que son intrínsecos de la generación de energías renovables, permite un acoplamiento entre la red eléctrica y la red de gas, además de permitir un acoplamiento entre la electricidad y otros sectores como es el transporte o la industria.

La electrólisis es una vía optimista para la producción de hidrógeno sin carbono a partir de recursos renovables y nucleares. La electrólisis básicamente es un proceso electroquímico en el que se descompone la molécula de agua en sus componentes, hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico. Existen diferentes tipos de electrolizadores; los alcalinos(AEL), los de membrana polimérica (PEM), oxido sólido (SOEL) y los electrolizadores de membrana de intercambio anionico (AEM).

Los electrolizadores alcalinos son los electrolizadores que se encuentran en una tecnología más madura actualmente. Su principal característica es que tienen un electrolito líquido y normalmente de hidróxido de potasio o hidróxido sódico, que, junto con una membrana separadora, producen la separación de gases entre el lado cátodo y el lado ánodo; estos electrolizadores tienen un consumo energético en torno a 5 kilovatios por metro cúbico nominal de hidrógeno producido (EcoInventos, 2023). Trabajan a unas densidades de corriente que se consideran relativamente bajas entre 200 y 600 microamperios por centímetro cuadrado y trabajan

a presiones bajas por debajo de 30 milibares. Actualmente es la solución comercial más establecida y presenta los costes de fabricación más bajos.

Las reacciones químicas involucradas permiten que en el cátodo se formen las burbujas de hidrógeno y en el ánodo se formen las burbujas de oxígeno. Esto implica que es una reacción que sucede en la superficie del electrodo y que necesita que todas las fases estén en contacto cuando se genera una burbuja en la superficie del electrodo. Durante el proceso de separación existen pequeñas ineficiencias en el sistema muchas veces atribuidas a la generación de burbujas que actúan como una capa de separación y no permiten el buen contacto durante la reacción. Por eso hay todo un trabajo de ingeniería en relación con el tipo de geometría que poseen los electrodos en la superficie para que la burbuja generada por la reacción sea lo más pequeña que se pueda y se desprenda con la mayor facilidad posible.

Muchas veces se genera agitación justamente para tratar de favorecer el desprendimiento. También se trata de que la burbuja que se genera por el agregado de tensoactivos disminuya, logrando que el volumen no crezca y se desprendan fácilmente. Adicionalmente dependiendo del material que se usa como electrodo, la rugosidad superficial desempeña un papel en cómo se generan y desprenden las burbujas en el sistema. Si es un material bastante rugoso, las burbujas generadas en el electrodo tienden a asentarse y crecer demasiado, obstruyendo la superficie de contacto. Por este motivo se favorecen materiales en electrodos que tenga la menor rugosidad posible o se ayuden con capas de otro material galvanizadas como Níquel (NI), para disminuir la rugosidad en la superficie. Adicionalmente generan una protección contra la corrosión, el desgaste y la erosión/corrosión de la superficie del electrodo que se usa para trabajo (Dini, 1993).

Los baños de níquel tipo Watts tienen la capacidad de nivelar las imperfecciones de alta frecuencia, reduciendo la rugosidad (Bari & Harding, 2012). La rugosidad puede ser cuantificada

económicamente dependiendo la cantidad de material se ha depositado en la superficie para nivelar. Por tanto, entre menor sea el área necesaria para depositar y mejorar la rugosidad, menor será el costo por material depositado. Por esto se habla de distintos tipos de geometría el cual busca reducir la necesidad de usar mucha capa de depósito galvanizado y estudiar la reacción que provoca el tipo de geometría durante la generación y desprendimiento de las burbujas.

Por esto es importante también conocer y documentarse de cómo se obtiene el hidrógeno. Los métodos que existen y provengan de fuentes renovables además de que no genere residuos contaminantes. Donde se pueda trabajar por largos periodos para eficiencia en la generación y producción de hidrógeno.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

Comprender cómo los acabados superficiales de los electrodos de trabajo, distintos tipos de geometría y orientaciones grabadas influyen en las reacciones de oxidación y reducción. Explorando la compleja interacción entre el potencial aplicado, el tiempo y las respuestas moleculares, con el fin de avanzar en el diseño y la optimización de sistemas electroquímicos para aplicaciones futuras para la generación de hidrógeno por electrólisis.

3.2 Objetivos Específicos

Interpretar la influencia de distintos tipos de geometrías en la superficie de los electrodos en reacciones electroquímicas, por medio del estudio detallado de los voltamogramas y cronoamperogramas.

Observar la relación entre el potencial eléctrico aplicado durante la voltametría y la respuesta temporal de la densidad de corriente.

Evaluar cómo diferentes tipos de geometría grabadas en la superficie de los electrodos pueden optimizar la generación de burbujas y la eficiencia en la transformación de reductores.

Investigar las implicaciones prácticas de los patrones geométricos en la electroquímica, con el objetivo de contribuir al diseño de sistemas electroquímicos más eficientes y versátiles para la generación de hidrógeno.

4. Estado del arte

El creciente interés por el hidrógeno se basa principalmente en que se lo percibe como un combustible limpio porque cuando utiliza el único subproducto que se obtiene es vapor de agua, otra de las razones por el creciente interés con respecto a esta sustancia es que se puede obtener a partir de cualquier fuente de energía pero es mucho más activo si se obtiene a partir de un recurso renovable como solar o eólica; como tercera razón, si se usa el hidrógeno con una pila combustible donde una pila combustible es un dispositivo electroquímico, transforma la energía química de un combustible que en nuestro caso es el hidrógeno lo transforma en energía eléctrica.

William Robert Grove (Britannica., 2023), conectó dos placas de platino a un circuito eléctrico luego comenzó a soplar una de ellas con oxígeno y la otra con hidrógeno resultó que el amperímetro detectó cambios en la intensidad de la corriente eléctrica por lo que el oxígeno y el hidrógeno se oxidaron sin quemarse en las placas de platino pero en lugar de liberar energía en forma de electricidad, más tarde se empezaron a mejorar estas pilas de combustible hasta que en la década de 1940 se fabricó una batería de hidrógeno de 5 kilovatios que funcionaba.

Este proceso donde la energía que se libera en una reacción espontánea puede transformarse en energía eléctrica. El dispositivo donde tiene lugar este tipo de proceso recibe el nombre de pila o celda galvánica, y son un tipo de las llamadas celdas electroquímicas (McMurry & Fay, 2009).

Las pilas electroquímicas pueden ser: galvánicas o voltaicas en las que se produce una reacción química espontánea y se genera energía eléctrica. - electrolíticas en las que se produce una reacción química no espontánea, siendo necesario aportar energía eléctrica (Petrucci, Herring, & Madura, 2011).

Una pila de combustible con el hidrógeno puede brindar una solución por ejemplo a comunidades aisladas u opuestos de frontera donde no puede llegar el tendido eléctrico ya sea por las distancias o el costo justamente de alcanzar estos sectores.

El hidrógeno tiene características inusuales y como elemento se distingue como ligero y abundante que se puede encontrar en los hidrocarburos, en el agua, compuestos orgánicos y además el hidrógeno libre como tal en la naturaleza se encuentra en muy pequeña proporción, lo podemos encontrar por ejemplo en los gases volcánicos. Esto quiere decir que se quiere obtener para utilizarlo, es necesario sintetizarlo y obtenerlo por algún método en particular.

Una de las características del hidrógeno es que tiene una alta energía por unidad de masa que alcanza los 120 [MJ/kg] (Ruiz, 2014), si esto es expresado a 0 grados y una atmósfera de presión, pero al ser un gas más ligero tiene una baja densidad energética por volumen. que es de 0,01 [MJ/L] a 0 grados y una atmósfera de presión. Si se quiere utilizar el hidrógeno como combustible, deben tener presente los otros tipos de combustibles que se utilizan habitualmente.

Tabla 1

Propiedades específicas de diferentes combustibles

PROPIEDADES	HIDROGENO	METANO	METANOL	ETANOL	PROPANO	GASOLINA
MASA MOLECULAR (g/mol)	2,02	16,04	32,04	46,06	44,10	107,00
PUNTO DE EBULLICION(°C)	-252,80	-161,50	64,50	78,50	-42,10	27-225
PUNTO DE FUSION (°C)	<-253	-188,00	11,00	13,00	-104,00	-43,00
LIMITES DE INFLAMABILIDAD EN AIRE (VOL%)	4,0-75,0	5,0-15,0	6,7-36,0	3,3-19	2,1-10,1	1,0-7,6
PRODUCCION DE CO2 POR UNIDAD DE ENERGIA	0,00	1,00	1,50	N/A	N/A	1,80
TEMPERATURA DE CO2 POR UNIDAD DE ENERGIA	585,00	540,00	385,00	423,00	490,00	230-480
PODER CALORIFICO SUPERIOR (MJ/Kg)	143,00	55,50	22,90	29,80	50,20	47,30
PODER CALORIFICO INFERIOR (MJ/Kg)	120,00	50,00	20,10	27,00	46,30	44,00

El poder calorífico del hidrógeno es tres veces más que por ejemplo (Tabla 1) el de los combustibles convencionales. Se percibe al hidrógeno como un medio de almacenamiento de energía, también conocido como un vector energético, donde no es una energía primaria porque para obtener este gas, se sintetiza usando un método para obtener hidrógeno a partir de otra sustancia. En cambio, una energía primaria es aquella que está disponible en la naturaleza antes de ser convertida transformada y donde existen dos tipos de energía primaria las renovables y las no renovables. Dentro de las renovables están las solares, la eólica y las olas Río y dentro de las no renovables solamente está el petróleo, el carbón y el gas.

El propósito de utilizar el hidrógeno como vector energético, es que se considera que él puede de alguna manera suplir energía a todos los sectores de la economía. Esto quiere decir que puede suplir energía a nivel industria, residencial, transporte y a las distintas aplicaciones móviles. La fuente primaria o primordial limpia de este vector energético es el agua y por otro lado el hidrógeno es posible almacenar en forma de gas, en forma de líquido o en alguna sustancia química cómo puede ser el amoníaco, el metano, el etanol o algún hidruro.

Entonces se podría proponer y hacer lo posible de pensar en una economía basada en este combustible porque el hidrógeno se podría producir utilizando cualquier fuente de energía renovable y almacenar para su posterior uso, donde puede distribuirse y después utilizarse en una

aplicación para generar calor o electricidad. Los Pilares que forman la economía del hidrógeno son la producción, la distribución y la aplicación.

La distribución y producción de hidrógeno depende dónde se requiere y dónde se va a utilizar. Como la mayor parte del hidrógeno que se produce es para el sector Industrial casi siempre se produce en el mismo lugar en que se consume por ejemplo o en las cercanías. Uno de los tres métodos que existe para la distribución de hidrógeno consiste en gasoductos que casi siempre estos gasoductos son para cortos trayectos justamente es de bajo costo y permite la distribución de grandes volúmenes de hidrógeno. Cuando la distancia es mayor pero no superan a los 300 kilómetros se usa el transporte por vehículo como camiones o en vagones de trenes (Badía, 2005), pero almacenado en cilindros a presión y cuando las distancias son mayores a 300 kilómetros se suele utilizar buque cisternas que lo guardan en forma líquida (Badía, 2005). Ahí todo un análisis en el cual justamente la distribución de esa forma es eficiente porque es licuar un gas es un proceso que consume energía y para trayectos largos, donde sigue siendo eficiente. Por último, el hidrógeno lo podemos almacenar en sustancias químicas ya mencionadas antes como amoníaco, el metano, el etanol y algún hidruro. Pero en la actualidad se está investigando trabajos (Owen-Jones, 2018) sobre hidruros metálicos en el cual existen algunos prototipos, otros que ya se venden y están disponibles en el mercado, pero eso sería otra posibilidad para el hecho de distribuir el hidrógeno en los lugares donde se requiere.

Los métodos más importantes de producción de hidrógeno donde los tres primeros descubiertos (Kilner, 2022) fueron a partir de combustibles fósiles, contamos con el reformado con vapor; oxidación parcial; reformado auto térmico y como último, pero este ya no utiliza combustibles fósiles es partir del electrólisis del agua. Estos tres métodos utilizan como materia

prima los combustibles fósiles como lo es el reformado por vapor, la oxidación parcial y el reformado auto térmico.

En el reformado por vapor, este método se incorpora en la industria hace más o menos 80 años. Utiliza como materia prima los hidrocarburos en general y el objetivo es obtener gas enriquecido con hidrógeno. Con el paso del tiempo se vio que la molécula de metano tiene una relación carbono hidrógeno 1-4 en el cual se clasifica como materia prima por excelencia. Se empezó a usar el metano hace aproximadamente 50 años, donde la materia prima es el gas natural.

En el método de oxidación parcial es un método en el cual hace someter a un hidrocarburo en este caso el metano a una concentración limitada de oxígeno, porque limitada la formación de la oxidación completa. Obtenemos agua y dióxido de carbono con una cantidad limitada de oxígeno. Los productos obtenidos de oxidación parcial son: hidrógeno y monóxido de carbono. En el monóxido de carbono, el cual se somete la reacción a un desplazamiento de gas de agua siempre con la idea de obtener un mayor contenido de hidrógeno; como producto de la reacción queda en presencia un hidrocarburo distinto por cual las reacciones secundarias que suceden en este método es la oxidación completa del metano, en el cual se forma agua y dióxido de carbono para dar luego una oxidación parcial en dónde obtenemos hidrógeno.

Existen dos tipos de oxidación parciales (Doria, 2022) la térmica y la catalítica donde la térmica utiliza temperaturas que superan los 1200 grados centígrados. Trabajan a presión de 70 o 50 atmosfera y la materia prima que se puede utilizar en este caso son hidrocarburos con alto contenido de azufre, pero este puede envenenar la superficie del catalizador por esto tiende a bajar la eficiencia. Como en este tipo de oxidación no hay catalizador, no se obtiene problema en la oxidación parcial catalítica. El uso de catalizadores permite bajar la temperatura requerida de operación por debajo de los 800 a 900 grados centígrados (Doria, 2022). Hay un montón de

catalizadores que se pueden utilizar como níquel (Ni), el platino(Pt), paladio(Pd), rutenio(Ru), rodio(Rh) entre otros. Se plantea la misma discusión los metales nobles y tienen la particularidad de ser selectivos más eficientes, ya que permiten en las reacciones sucedan las condiciones más óptimas. El tema es que son muy costosos y esto hace que a nivel industrial no se puedan aplicar y la materia prima que se puede utilizar en este proceso tiene que tener bajo contenido de azufre para evitar el envenenamiento de los catalizadores. Por tanto, para resumir este proceso en un combustible de aire-oxígeno en forma limitada; el proceso de oxidación parcial es exotérmico, liberado en forma de calor y como productos de reacción el oxígeno que se emplea en el aire se obtiene también como nitrógeno.

El tercer y último método que produce hidrógeno a partir de combustibles fósiles es el reformador auto térmico. Este método lo que hace es combinar la oxidación parcial y el reformado por vapor. Combina todos porque la oxidación parcial es un proceso exotérmico el cual libera energía en forma de calor. En el caso del reformador térmico se necesita de una fuente de energía para poder alcanzar las temperaturas de trabajo. En dos zonas, una primera zona en donde la materia prima se la somete la oxidación parcial donde todo ese calor que se desprende se utiliza para la segunda zona en la cual ocurre el reformado por vapor. Otros donde utiliza dióxido de carbono se presentan las ecuaciones químicas para un hidrocarburo distinto. En el metano igualmente las temperaturas de operación rondan entre los 800 y 1500 grados centígrados y la presión es de 1 a 80 atmósferas (Pozuelo, págs. 23-43). Se está presente inicia de combustible agua y aire para proporcionar el oxígeno y digamos en realidad en este método lo que se trata es que el calor necesario de la reacción se ha suministrado justamente por la oxidación parcial y empleados en el reformado por vapor generándose como producto hidrógeno dióxido de carbono monóxido y nitrógeno.

Si se piensa para la energía generar, distribución a partir de una fuente primaria, su conversión, el almacenamiento y posterior utilización los electrolizadores tienen un papel muy importante desde el punto de vista sí pueden generar hidrógeno, pero también pueden actuar como un sistema de almacenamiento de energía. Las fuentes renovables son recursos que tienen intermitencia y muchas veces hay disponibilidad de recursos que no se necesitan y pueden ser almacenados en forma de hidrógeno empleando como dispositivo los electrolizadores.

Los electrolizadores se pueden definir de forma general es un dispositivo electroquímico y que produce la descomposición de una sustancia por la acción de una corriente eléctrica y una solución que conduce iones. Independientemente del tipo de electrólisis que se emplee o utilice la reacción química para todos es la misma; tengo solución acuosa o agua se emplea electricidad lo que voy a obtener es hidrógeno y oxígeno en gas. alguna especie iónica en particular.

Requerimientos de los materiales para electrolizadores.

Los electrodos tienen que ser resistentes a la corrosión, tener buena conductividad eléctrica, tiene que poseer propiedades catalíticas de las reacciones que van a ocurrir en su superficie y también tienen que tener una adecuada integridad estructural que se puedan usar durante un tiempo prolongado y que el electrodo no se desintegre, ni tenga la necesidad de cambiarse. En cuanto al electrolito no debe reaccionar con los electrodos y debe tener una elevada conductividad iónica. Y en cuanto al diafragma o separador, debe poseer una buena conductividad iónica estabilidad física y química con una baja resistencia eléctrica.

Los distintos tipos de electrolizadores son los alcalinos(AEL), los de membrana polimérica (PEM), oxido sólido(SOEL) y aun en investigación los electrolizadores de membrana de intercambio aniónico (AEM) (Llorente, 2022).

Los electrolizadores alcalinos aplican una tensión a los electrones en el cual van a fluir de la terminal negativa de la fuente de alimentación al cátodo en donde se van a encontrar con los protones para formar el hidrógeno y mantener el balance de cargas. Los oxidrilos van a ser transportados por el electrolito hasta el ánodo donde se van a oxidar generando oxígeno y cediendo electrones que van a volver a la terminal positiva de la fuente de alimentación y de esta forma se cierra el circuito. Para los electrolizadores alcalinos se requiere de un electrolito que tenga buena conductividad iónica. Como el potencial de descomposición del agua no depende del PH pueden utilizarse electrolitos ácidos y básicos, pero mayormente en la industria los electrolitos que se utilizan son soluciones causticas de potasio porque en los electrolitos ácidos dependiendo de los requerimientos que tienen los materiales en el electrodo en esas condiciones es mucho más elevado implicando también costes altos por uso. Por lo tanto, se usa más frecuentes soluciones causticas.

En los electrolizadores alcalinos, en el cátodo se forman las burbujas de hidrógeno, en el ánodo se forman las burbujas de oxígeno. Es una reacción que sucede en la superficie del electrodo y que necesita que todas las fases estén en contacto. Cuando se genera una burbuja en la superficie del electrodo no permitir el acceso a la solución. Esas áreas activas del electrodo pierden eficiencia del dispositivo. Hay todo un campo en la ingeniería en relación con el tipo de geometría que poseen los electrodos justamente para mejorar la eficiencia del electrodo y las áreas activas estén más tiempo en contacto.

4.1 Estado actual global

Distintos proyectos sobre la producción de hidrógeno se están implementando en el mundo (SZYSZKA, 1998) y son numerosos los países que están apostando justamente para la obtención del hidrógeno a través del electrólisis. Uno de los primeros proyectos que se lanzó para probar la interconexión de los distintos equipos que se iban a utilizar en esta tecnología fue el HYSOLAR

(SZYSZKA, 1998) en Alemania justamente donde distintas empresas como BMW, contribuyo para el funcionamiento de utilizar la energía solar para producir hidrógeno y después utilizar este hidrógeno como combustible líquido para un BMW o para poner en funcionamiento una planta a través de una pila combustible. En Suiza (Hollmuller, 2000) también otro proyecto, pero tal vez a menor escala justamente para generar energía a través de paneles solares, pero en una casa llenando tanques con producción de hidrógeno. El proyecto HARI (Gammon, Roy, Barton, & Little, 2006) en el Reino Unido que en una primera etapa del proyecto trabajó utilizando una fuente renovable de energía y en una segunda etapa se adicionaron las tecnologías del hidrógeno justamente para poder almacenar energía en forma de hidrógeno, se probó también un electrolizador comercial y se vio cuál era su respuesta frente a ese recurso intermitente y las fallas que se encontraron fueron comunicadas al fabricante para mejorar y aplicar al producto en uso.

Otros proyectos con los mismos objetivos se encuentran en España (Schoenung, 2007), Grecia (Varkaraki, 2009), y en Noruega (Ulleberg, 2010) donde usa un recurso renovable y transformándolo en hidrógeno para que se utilice en otra aplicación. En un futuro cercano, en Europa se va a construir una planta de electrólisis de hidrógeno verde con la idea de generar 45,2 toneladas de hidrógeno al año ((UTRC), 2017). En Alemania la mayor planta de electrólisis del mundo para una capacidad de producción de 22000 metros cúbicos de hidrógeno por hora (Wettengel, 2019). Todo esto se está analizando y se va a llevar adelante con el apoyo del gobierno alemán, la Unión Europea y de empresas privadas que apuestan al desarrollo de esta tecnología.

Australia investiga la construcción de su planta de producción de hidrógeno más grande (Jasi, 2019). La empresa estatal de generación de energía Stanwell está gastando en dólares americanos US \$ 3,4 millones (Jasi, 2019) para estudiar la viabilidad de una planta de

demostración de producción de hidrógeno de 10 MW o más, en el centro de Queensland, Australia. Sería la planta más grande de su tipo en el país (Jasi, 2019).

En el sector industrial también existe una inversión por parte de la metalúrgica que está tratando de incorporar el hidrógeno ya no como materia prima si no como medio de brindar la energía que se requiere para los distintos procesos y acá se va aplicar en la fabricación de acero (Bachiller, 2019). En sus planes para una planta de acero impulsada por hidrógeno esta: Fabricación de acero fundido. SSAB, la empresa siderúrgica mundial altamente especializada con sede en Suecia, ha propuesto planes para la transición del negocio a la producción de acero libre de fósiles utilizando hidrógeno

5. Preparación de muestras y método de ensayo

Para la experimentación utilizaron placas de acero F1120 tipo muestras galvanizadas (Figura 1) con una capa delgada de níquel, esto con el fin de disminuir la rugosidad del acero y obtener una mejor conductividad. La evaluación del comportamiento de placas galvanizadas de níquel con variados grabados es crucial para comprender cómo estas modificaciones afectan la generación de hidrógeno, midiendo la corriente eléctrica generada por la variación controlada del potencial entre un electrodo y una solución lo que se conoce como voltametría lineal (Skoog, West, & Holler, 2020) en donde el potencial entre el electrodo y la solución se incrementa o disminuye de manera lineal con el tiempo, se mide la corriente resultante. Esta técnica proporciona información sobre la respuesta electroquímica de un sistema, la determinación de las velocidades de reacción y la cuantificación de sustancias en una muestra. En el caso específico del estudio de placas galvanizadas de níquel, las voltametrías lineales se utilizan para entender cómo diferentes grabados afectan la densidad de corriente en la generación de hidrógeno, revelando cómo las

variaciones superficiales impactan en la actividad electrocatalítica del electrodo. Y para el análisis de la velocidad de reacción se usa el estudio de cronoamperometría en un tipo de gráfico, donde se muestra la corriente eléctrica en función del tiempo durante una medición electroquímica (Costa, 2005). En esta técnica, se aplica un potencial constante a un electrodo y se registra la corriente que fluye en función del tiempo (Costa, 2005).

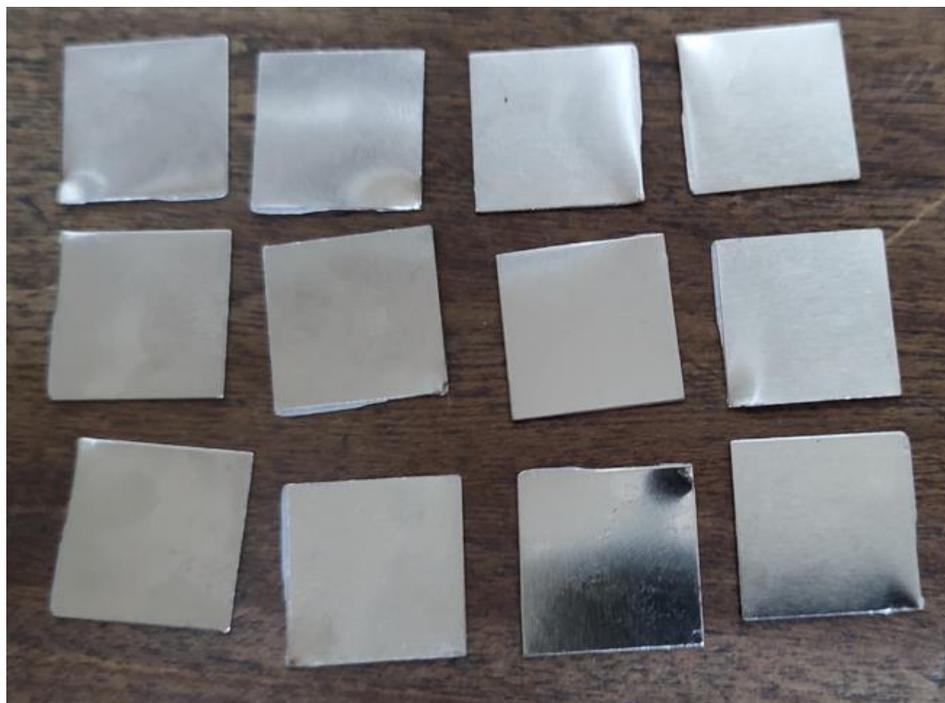


Figura 1 Placas de muestras galvanizadas con níquel de 2x2cm de lado; 0.40mm de espesor.

Durante la realización de un cronoamperograma, se aplica un potencial fijo y se monitorea cómo varía la corriente en el electrodo a lo largo del tiempo. Esta variación puede revelar información valiosa sobre la cinética de la reacción electroquímica que está teniendo lugar en la interfaz electrodo-solución (Costa, 2005).

Para el ensayo se preparan seis tipos diferentes de muestras con patrones: líneas verticales, líneas horizontales, línea angular 45°, línea angular 135°, patrones en forma de cuadrados y círculos; incluyendo un análisis inicial sin ninguna modificación y solo la placa galvanizada con níquel para tener de referencia. Estas muestras con patrones se realizan con el fin de estudiar el

comportamiento en diferentes áreas y orientaciones con respecto al electrodo catalizador y electrodo de referencia; para notar la relación entre la morfología superficial de las placas y su capacidad para catalizar la generación de hidrógeno, lo que podría tener implicaciones significativas en la optimización de procesos industriales y en el desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles.

5.1 Equipos:

- PalmSens4
- Lamina Acero F1120
- Ácido Clorhídrico
- Acople impreso en 3D en PVC
- Alcohol isopropílico
- Guantes

Agradecemos al CENTRO COLOMBIANO DE TECNOLOGÍA S.A.S. Laboratorio Cocoltec que nos permitió el uso de su equipo potenciostato, galvanostato y analizador de respuesta de frecuencia (FRA) para espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) PalmSens4 para hacer el análisis de cronoamperometría y voltamperometría en nuestras muestras, al igual un espacio con poca interferencia eléctrica.

Lamina de Acero al carbón F1120 con dimensiones de 1.20 metros de largo por 50cm de ancho con un espesor de 0.40mm, proporcionada por la empresa SERVICIOS INDUSTRIALES DE GALVANIZADO SAS.

El proceso electrolítico con ayuda en los tanques de Procesos Especiales S.A.S y formulaciones de los aditivos y condiciones de operación suministrados por QUIMICOS Y GALVANOPLASTIA LTDA.

5.2 Preparación de muestras

Partiendo de la lámina proporcionada por SERVICIOS INDUSTRIALES DE GALVANIZADO SAS. (Figura 2), se limpia de todo contaminante como grasas, residuos y se pule con ayuda de desengrasantes químicos. Esto para llevarlo a un tanque de 1000 litros para preparar un baño níquel tipo Watts el cual es un método de electrodeposición de níquel, utilizado en la industria para aplicar recubrimientos de níquel sobre sustratos metálicos. (Alter & Mestres, 2004) Este proceso se lleva a cabo en una solución acuosa que contiene iones de níquel, generalmente en forma de cloruro de níquel, junto con otros componentes que ayudan a controlar la deposición del acero (Alter & Mestres, 2004).



Figura 2 *Lamina de Acero F1120; 1.20x50cm espesor 0.40mm*

El proceso de electrodeposición en un baño de níquel tipo Watts se realiza mediante la aplicación de corriente eléctrica a través de un cátodo y un ánodo. Durante la electrólisis, los iones de níquel presentes en la solución migran hacia el cátodo debido al flujo de corriente eléctrica y se depositan sobre la superficie del sustrato cátodo, formando una capa de recubrimiento de níquel (García Muñoz, 1965). Este proceso permite controlar el espesor y la calidad del recubrimiento

ajustando factores como la densidad de corriente, la temperatura, la composición química del baño y la duración de la deposición. Con el fin de obtener una superficie galvanizada en el cual se elimine un gran porcentaje de las impurezas e imperfecciones del acero, se deposita una capa en micras de acabado níquel, el cual se adecuó a las correctas adiciones y formulaciones dadas por QUIMICOS Y GALVANOPLASTIA LTDA (Tabla 2), en el cual se establece las condiciones de operación como se ve en la

Tabla 3 durante 10 minutos.

Tabla 2

Preparación de un baño electrolítico de Níquel

PREPARACIÓN	
Sulfato de Níquel	300 gramos / litro
Cloruro de Níquel	60 gramos / litro
Ácido Bórico	45 gramos / litro
Abrillantador Níquel	2 a 4 cc / litro
Aditivo Base Ni	40-50 cc / litro

Tabla 3

Condiciones operacionales en un baño con ánodos de Níquel

CONDICIONES DE OPERACIÓN	
Densidad del baño	20 a 25 °Be
Valor del PH	3.8 – 4.5
Temperatura	50° - 60°C

Densidad de corriente	4 – 10 Amperios / dm ²
Tensión	4 – 12 Voltios
Agitación	Manual

Después del proceso electrolítico de níquel, la lámina esta lista para cortar. Una de las razones por la que se usaron las dimensiones para esta lamina es porque el equipo para hacer la voltamperometría requería obtener placas de 2x2cm con espesor entre 0.30mm-0.50mm, esto para el buen acople y contacto del electrodo en el proceso de electrólisis. Las placas al ser de un espesor tan delgado son pocas las maquinas que pueden trabajar sobre estas sin dañar o deformar el material, además del costo de trabajo que implican estas máquinas al ser tan especializadas.

Por tanto, se parte de un análisis teniendo en cuenta lo siguiente: las empresas que se tiene cercanas en la ciudad que puedan trabajar para cortar a las dimensiones requeridas, costo de trabajo para corte y producto final que cumpla con el acoplamiento para el equipo en el que se va a ensayar; se hace un estudio viable más económico que se encuentra disponible en la ciudad. En decisión se optó por cortar por máquina punzonadora en la cual se adecuó una matriz para cambiar la forma y tamaño requerido para las muestras en el ensayo voltamperométrico. El punzón fue el más adecuado económicamente y viable ya que por corte laser al tener una lámina galvanizada con níquel muchas de las máquinas que se encontraban en la ciudad no voltamperométrico eran adecuadas para el manejo de los residuos generados por el corte y posible contaminación en el equipo. La máquina punzonadora que se empleó proporcionada por la sociedad Leguz S.A.S. en Envigado Antioquia, requería al menos una lámina de tamaño de 1 metro de largo por 50cm de ancho, esto para el mejor agarre y ubicación de la matriz pudiera hacer el trabajo.

Al obtener las muestras (Figura 1), con láser acabado profundo, se graba el tipo de geometría en la cual se va a ensayar con el equipo. En el tipo de geometría de grabado se pensó en el área de trabajo que está en contacto el electrodo es aproximadamente un círculo de diámetro de 1cm. Con patrones de línea rectas de 1mm de ancho y 4mm de largo en diferentes orientaciones, verticales, horizontales y angular de 45° y 135°; Patrones de círculos de diámetro de 2mm y cuadros de lados de 1mm en las placas galvanizadas de níquel de 2x2cm. Esta variedad de patrones en las muestras grabadas a profundidad con láser (Figura 3), elimina la capa del níquel dejando expuesto el acero al carbón.



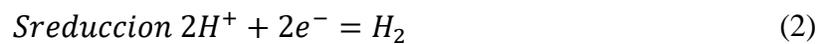
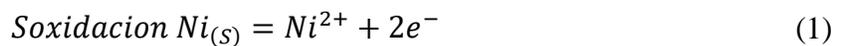
Figura 3 *Diferentes tipos geometrías patrón grabado con láser en placas galvanizadas de níquel*

En la experimentación se quiere visualizar como por medio de voltametría lineal los grabados afectan la densidad de corriente en la generación de hidrógeno, y la diferencia en potenciales tomamos como solución el ácido clorhídrico 1Molar para acelerar el proceso de oxidación y ver en una escala de tiempo menor el comportamiento de esta.

5.2.1 Preparación de la Solución

El ácido clorhídrico como solución en la electrólisis, genera una reacción de completa oxidación en la capa expuesta de acero, porque destruye fácilmente su pasividad. Por tanto, la capa de níquel sigue en contacto generando una respuesta activa en la solución electrolítica.

En la capa de níquel la semirreacción de oxidación en una solución electrolítica será aquella en la que el níquel metálico sólido pasa a Ni^{2+} disuelto con la pérdida de dos electrones y del mismo modo igual que en los protones disueltos captan dichos dos electrones para dar hidrógeno gaseoso en este caso para tener el proceso global basta sumar porque hay dos electrones en cada semirreacción y nos quedaría níquel sólido más dos protones para dar Ni^{2+} disuelto más hidrógeno gaseoso este sería el proceso global y el potencial estándar de dicha reacción será el potencial estándar de la reducción menos el potencial estándar de la oxidación es decir el potencial estándar de la reducción de los protones que se reducen para generar hidrógeno gaseoso es arbitrario por tanto como referencia inicial es cero, mientras el potencial estándar de oxidación del níquel es positivo sería el potencial estándar de esta reacción y por tanto el ácido clorhídrico sí que es capaz de reaccionar con níquel.



$$E_{pila}^{\circ} = E_{catodo}^{\circ} - E_{anodo}^{\circ} \quad (3)$$

$$E_r^{\circ} = E_{red}^{\circ} - E_{oxi}^{\circ} \quad (4)$$

$$E_r^{\circ} = 0.00V - (-0.23V) = +0.23V \quad (5)$$

La electrólisis del ácido clorhídrico HCl se lleva a cabo aplicando una corriente eléctrica a través de dos electrodos sumergidos en la solución, donde uno actúa como ánodo y otro como

cátodo. El ánodo es el electrodo positivo que atrae los iones negativos del cloro Cl^- y el cátodo es el electrodo negativo que atrae los iones positivos del hidrógeno H^+



En una solución acuosa se disocia el ácido clorhídrico en protones y clorhídrico (6).

5.2.1.1 Ánodo (Oxidación)

$$E_{Cl_2|Cl^-}^\circ = +1.36V = E_{oxi}^\circ = -1.36V \quad (7)$$

$$E_{O_2|H_2O}^\circ = +1.23V = E_{oxi}^\circ = -1.23V \quad (8)$$

En el ánodo una solución acuosa de ácido clorhídrico, se analiza si la reacción por oxidación es debida a que el Cloruro pasa a Cloro o el Agua se oxida como oxígeno gaseoso. Por medio de potencial estándar en tablas de entalpias energía libre de Gibbs (Rolle, 2006), se analiza el estado de oxidación, donde el potencial de la reacción es proporcional a la energía libre de Gibbs cambiada de signo. Esto quiere decir que una reacción cuyo potencial estándar es más negativo no es espontánea por tanto esta reacción no se produce.

Se espera en el ánodo la oxidación del agua porque es más fácil según el potencial estándar de oxidar que cloros. Pero en realidad obtener gases sobre determinados electrodos a veces genera cierta resistencia en el electrodo. Para que se desprenda oxígeno es necesario darle un potencial extra que llamamos sobrepotencial que se suma en el mismo sentido del potencial. Por lo tanto, si quisiera obtener oxígeno habría que darle un valor extra que esta tabulado (Rolle, 2006, pág. 80) y que llevaría el potencial a un valor más negativo que el potencial del Cloruro 1.36V (7). Por lo tanto, lo que va ocurrir es la reacción de oxidación de Cloruro a Cloro.

5.2.1.2 Cátodo (Reducción)

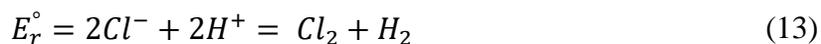
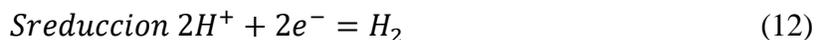
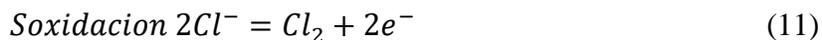
$$E_{H^+|H_2}^\circ = 0.00V \quad (9)$$

$$E_{H_2O|H_2}^\circ = -0.826V \quad (10)$$

En el cátodo está la reacción de protones y el agua. Por potencial ocurre la reacción de protones de hidrógeno (9).

5.2.1.3 Reacción global.

Ocurre en el ánodo por el sobre potencial que produciría o necesitaría desprenderse oxígeno, será la oxidación de iones de Cloruro a Cloro (11). En el cátodo la reducción de protones a hidrógeno (12). Como reacción global tenemos que por reacción de iones cloruro e iones hidrógeno vamos a obtener en el ánodo Cloro y en el cátodo Hidrógeno (13).



5.3 Ensayo

Con las placas ya listas en el laboratorio se pasa a usar el equipo PalmSens4 para hacer el estudio de cronoamperometría y voltamperometría

El PalmSens4 es un instrumento versátil utilizado en técnicas electroquímicas para medir y analizar diversas propiedades, como voltametría, impedancia electroquímica y otros experimentos relacionados con sistemas electroquímicos. En la utilización del equipo es importante seguir los siguientes pasos básicos:

Preparación del equipo:

Conexión: Asegurar de que el PalmSens4 esté conectado a una fuente de alimentación adecuada o cargado completamente si funciona con batería. Conecta los cables adecuados a los electrodos o al sistema de medición.

Software: Instala el software necesario en computadora y tener la última actualización para poder tener buena conexión entre los drives del PalmSens4 y la computadora.

Configuración de la medición:

Electrodos: Prepara los electrodos de referencia, catalizador y de trabajo necesarios para el ensayo. Siempre tener precaución de que estén limpios de cualquier grasa o material residual, limpiando con alcohol isopropílico y manipular con guantes.

Solución: Prepara la solución electroquímica de ácido clorhídrico 1M en nuestro caso.

Muestra: Tener a disposición que la muestra esté lista para ser colocada en la celda electroquímica. Se conecta con cinta de cobre adhesiva en la superficie de placa muestra una tira larga para mejor manipulación y contacto con el equipo.

Proceso de medición:

Primero se ubica correctamente la muestra tipo placa en el encloser (Figura 4), siguiendo las instrucciones específicas. Al conectar los electrodos al PalmSens4 siguiendo las indicaciones del manual del usuario. Teniendo que los cables estén correctamente conectados a cada electrodo (Figura 5). Conectando el alambre de Platino como nuestro catalizador o contraelectrodo; el electrodo de referencia y las placas de níquel como nuestro electrodo de trabajo. Los tres electrodos se sumergen en la solución electrolítica acuosa de ácido clorhídrico 1M.

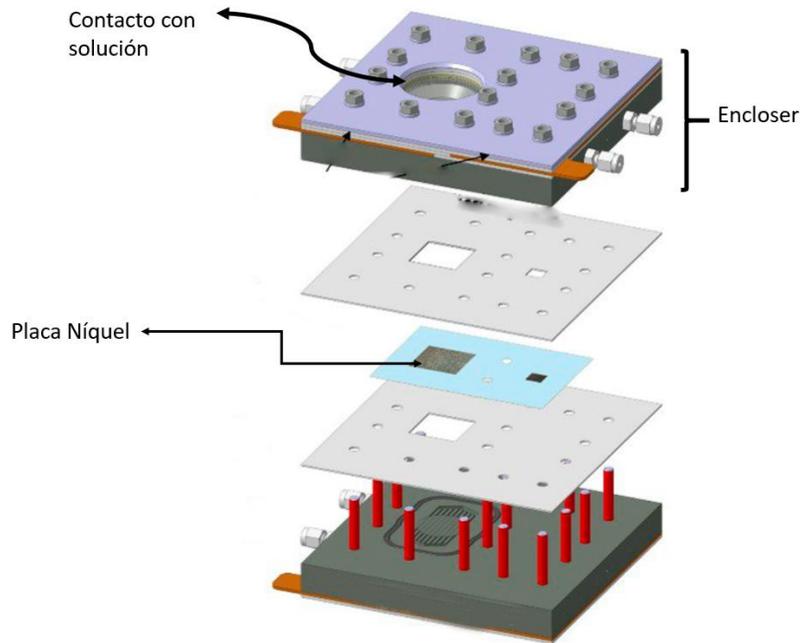


Figura 4 Encloser de PVC impreso en 3D



Figura 5 Posiciones de conexiones de electrodos de trabajo, catalizador y referencia

Inicia el software correspondiente y se establecen los parámetros de medición, como el tipo de técnica electroquímica. Al estar conectados a un potenciostato cuando se aplica un potencial lineal triangular, estamos barriendo el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo de referencia en una escala de 0.01V/s. Para la cronoamperometría se estableció un tiempo de

equilibrio de cero segundos que es el tiempo que espera el programa para lanzar el pulso cronoamperometrico, el tiempo de intervalo es el tiempo que se toma de valor de corriente para este caso toma valores de corriente cada 1 segundo y tiempo total de muestreo será 500 segundos (Figura 6).

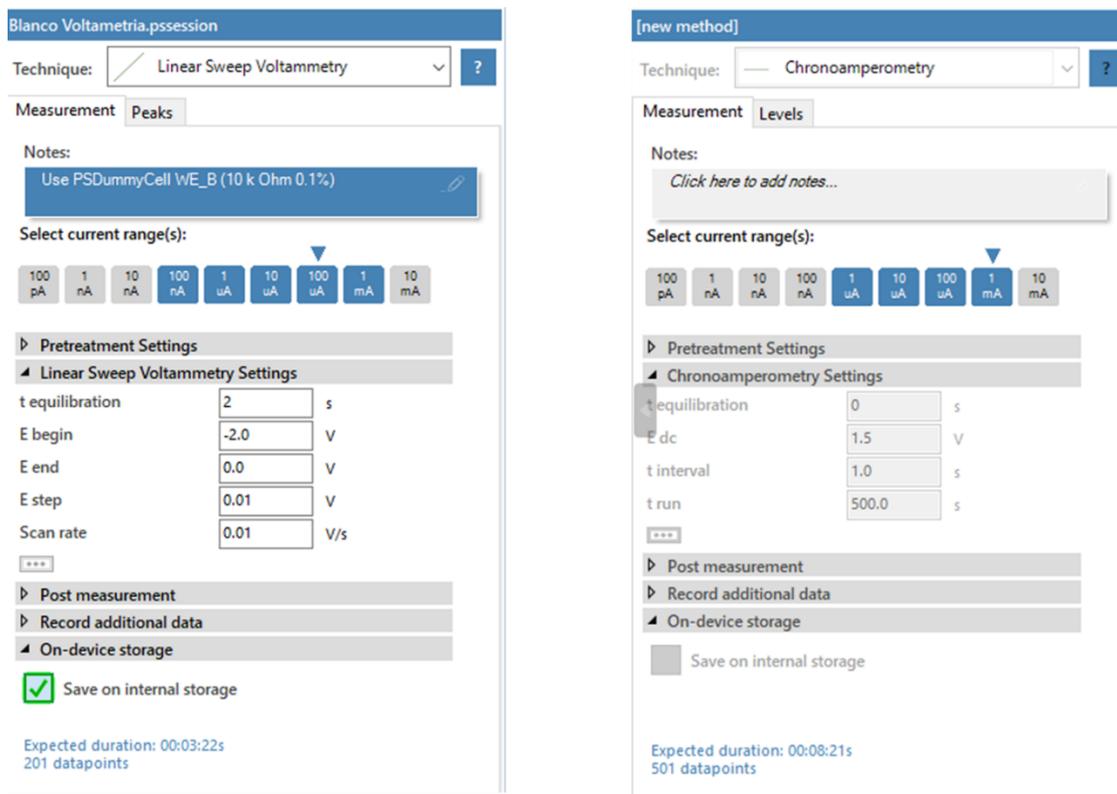


Figura 6 Parámetros para barrido de voltamperometría lineal y cronoamperometría

Una vez configurados todos los parámetros, inicia la medición desde el software. El PalmSens4 comenzará a aplicar el potencial y a registrar las respuestas electroquímicas de acuerdo con los parámetros establecidos. En una tabla de Excel se guardará el barrido voltamperométrico en forma de densidad de la corriente sobre el potencial. Y en la cronoamperometría la densidad de la corriente sobre el tiempo aplicado establecido. Para después graficar en los 6 diferentes tipos de patrones y uno sin patrón.

Mientras varremos el potencial, hay varias cosas que suceden en la superficie del electrodo de trabajo, por ejemplo, si aplicamos una polarización de carga positiva a la superficie del electrodo de trabajo, esta polarización atrae los aniones cargados negativamente de la solución hacia la superficie. Nuestro electrolito está formado por cationes cargados positivamente y aniones cargados negativamente, a veces este electrolito se denomina electrolito de soporte, por tanto los aniones y cationes que componen el electrolito son inertes, lo que significa que no reaccionarán y la carga no será neutralizada por la carga en la superficie del electrodo de trabajo, por lo que nuestro electrodo de trabajo con polarización positiva atrae los aniones cargados negativamente hacia la superficie del electrodo donde los aniones cargados negativamente harán contacto con la superficie del electrodo de trabajo y esta capa de aniones cargados negativamente forma un plano en el electrodo de trabajo que se conoce como plano interno de Helmholtz (Levine, 1981).

Esta capa de aniones cargados negativamente atrae a los cationes solvatados cargados positivamente en la solución. Los cationes están rodeados por moléculas de agua o moléculas de solvente. Estos cationes forman una capa débilmente unida conocida como capa difusa que está alejada del plano interno de que se denomina plano interno de Helmholtz (Castellan, 1998).

El plano de Helmholtz es un concepto clave en la electroquímica que describe la distribución de cargas eléctricas en la interfaz entre un metal conductor y una solución acuosa en condiciones electroquímicas. Esta interfaz es fundamental para comprender los procesos de transferencia de carga en electrodos (Castellan, 1998).

Cuando un electrodo metálico se sumerge en una solución, se establece una región de carga eléctrica cerca de la superficie del metal. El plano de Helmholtz es una capa imaginaria que se forma en la interfaz entre el metal y la solución, justo adyacente al electrodo. Este plano se compone de dos regiones una interna y otra externa.

Plano interno de Helmholtz: Es una región muy cercana al electrodo, donde los iones de la solución se organizan en una capa compacta llamada "capa de solvente ordenada" o "capa de Stern". Aquí los iones de la solución, tanto cationes como aniones, se alinean de manera específica debido a las interacciones con la carga del electrodo. Esta capa compacta se encuentra fuertemente adherida al electrodo y está compuesta por moléculas de solvente e iones del solvente, formando una estructura similar a un dipolo. (Castellan, 1998).

En el electrodo de trabajo, la capa de solución de cationes que está más cerca del plano de Helmholtz interno, se conoce como plano de Helmholtz externo (Castellan, 1998).

Plano externo de Helmholtz: Es la región más distante del electrodo en la interfaz y se refiere a la capa difusa de iones que se extiende más allá del plano interno de Helmholtz. En esta zona, los iones están menos organizados y se mueven más libremente en la solución (Castellan, 1998).

La superficie de electrodo cargado, el plano de Helmholtz interno, el plano de Helmholtz externo, la capa difusa, todo forma lo que es generalmente conocida como región de doble capa eléctrica, la doble capa eléctrica (Castellan, 1998).

Lo importante acerca de la doble capa eléctrica es que la orientación de las moléculas del solvente, los aniones, los cationes, nuestro electrolito de soporte, la orientación de estas moléculas es diferente al de la solución en masa y que el comportamiento de la doble capa eléctrica es el de un capacitor.

Desde la física un capacitor consta de dos placas paralelas con cargas opuestas con un dieléctrico entre ellas que evita las cargas de estas dos placas se combinen y se neutralicen, por lo que en la doble capa eléctrica se obtiene una superficie de electrodo cargada y una capa de aniones adsorbidos y lo sorprendente es que estas dos capas de especies cargadas están tan cerca una de la

otra y, sin embargo, su carga no neutraliza la carga de los aniones y la superficie del electrodo con carga positiva no se neutralizó.

6. Resultados y discusiones

En el voltamograma sin patrón o modificaciones en placa galvanizada níquel (Figura 7), la altura del eje Y, representa la corriente de carga en la doble capa electroquímica y es igual a la capacitancia multiplicada por la velocidad de escaneo, el cual nos ayuda un poco a entender la capacitancia de la doble capa electroquímica.

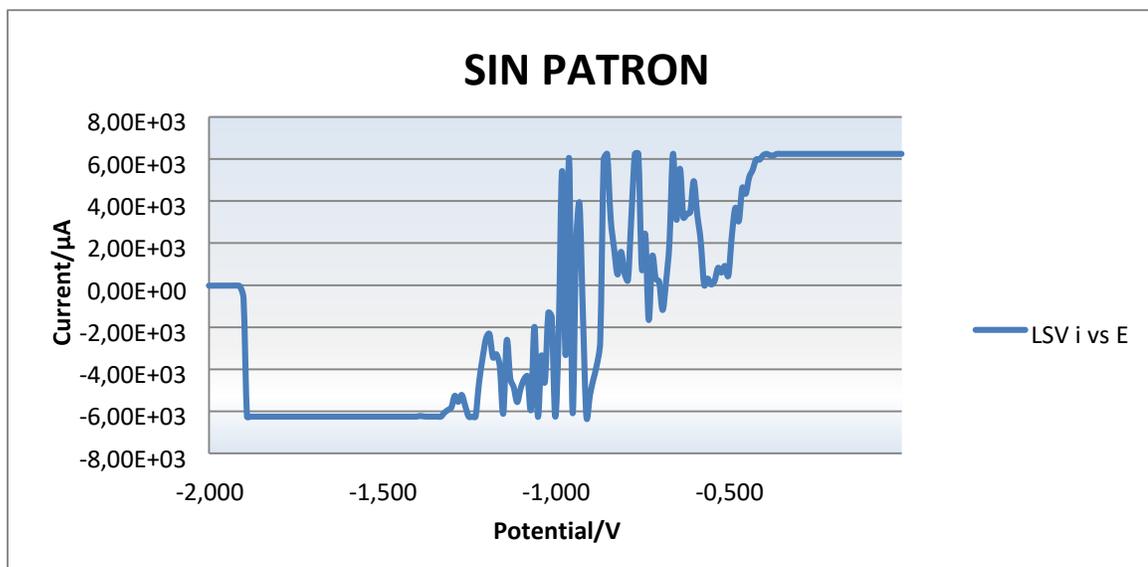


Figura 7 Voltamograma de barrido lineal Placa sin patrón

En una solución de electrolito, a medida que barremos el potencial se vuelve lo suficientemente positivo como para que el ácido clorhídrico experimente una transferencia de electrones con la superficie del electrodo, específicamente reacción de oxidación de Cloruro a Cloro. Cada vez que hay una transferencia de electrones con la superficie del electrodo la corriente fluirá en la celda electroquímica. Esta corriente se conoce como corriente de Faraday, nombrado en honor y memoria del famoso electroquímico Michael Faraday (Ríos, 2021). Esto contrasta con la corriente mencionada anteriormente asociada con la carga de doble capa. Esta corriente de carga

se conoce como corriente no de Faraday porque no se produce transferencia de electrones en la superficie del electrodo durante el experimento de voltamperometría.

Los potenciales que se muestra en el eje X en el voltamograma (Figura 7), medirán la corriente total del sistema electroquímico. Esto incluyen tanto la corriente de Faraday como la de no Faraday, por lo que, si la carga de doble capa y la oxidación del ácido clorhídrico ocurren al mismo tiempo, ambas contribuirán a la respuesta actual. A medida que barremos el potencial se observa un aumento en la densidad de corriente que es asociada con la oxidación de Cloruro a Cloro, lo cual también se observa después acabado el análisis en la placa como el Cloro oxida la capa de Nique que estaba en contacto (Figura 8). La corriente alcanzará un pico y luego comenzará a decaer. La forma de esta curva, decaimiento de la corriente se debe a la difusión es aleatoria.

El ruido presentado en un voltamograma (Figura 7), se puede atribuir a errores ocasionados por la resistencia ohmica inherente en los cables y conexiones eléctricas. Cuando se aplica un potencial eléctrico en un circuito electroquímico, la resistencia eléctrica de los cables y conexiones puede provocar una caída de voltaje a lo largo de estos elementos. Por esto es tan importante estar seguros de que la conexión este correctamente y lo ideal guardado en una caja de Faraday para evitar también interferencia electromagnética exterior. En los siguientes ensayos contrarresto con una técnica en electroquímica conocida como compensación de IR (compensación de resistencia ohmica o compensación de caída de voltaje ohmico). Esta técnica se aplica dentro de equipo de medición, pero igualmente no garantiza eliminar todo el ruido.

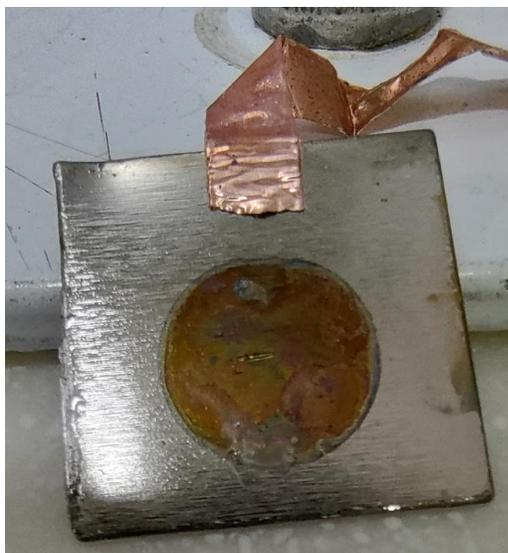


Figura 8 *Placa Níquel sin patrón*

En los análisis de placas patrones círculos se ve que el voltamograma (Figura 9), la curva con pendiente más pronunciada, observamos una corriente máxima que está asociada con la cantidad máxima de moléculas de HCl que se oxidan y reducen, produciendo protones de cloro e hidrógeno. Ahora una molécula de HCl tarda más en difundirse hacia el electrodo y oxidarse debido al área efectiva en contacto con la capa de níquel, esto por la geometría de patrón círculos; mientras este patrón se oxida primero en su totalidad (Figura 10). Al tener menos moléculas de HCl que se oxidan por segundo, la corriente decae mientras continuamos barriendo el potencial, esto se demuestra en el voltamograma (Figura 9) distancia de activación en el eje X que se conoce como el área de generación, donde la corriente está activa y empieza a generar la separación burbujas de cloro e hidrogeno.

En comparación cuando el patrón cuadros (Figura 11) tiene un área efectiva de contacto con la capa de níquel mucho menor, como se observa en el voltamograma patrón cuadros (Figura 12), la distancia en el eje X de potenciales es más amplia debido a que cuando se hace el barrido, la oxidación ocurre enfocada en los patrones grabados de cuadros, y la reducción es mucho menor

debido a esto. Por tanto, se está generando más oxidación que generación de hidrógeno por reducción.

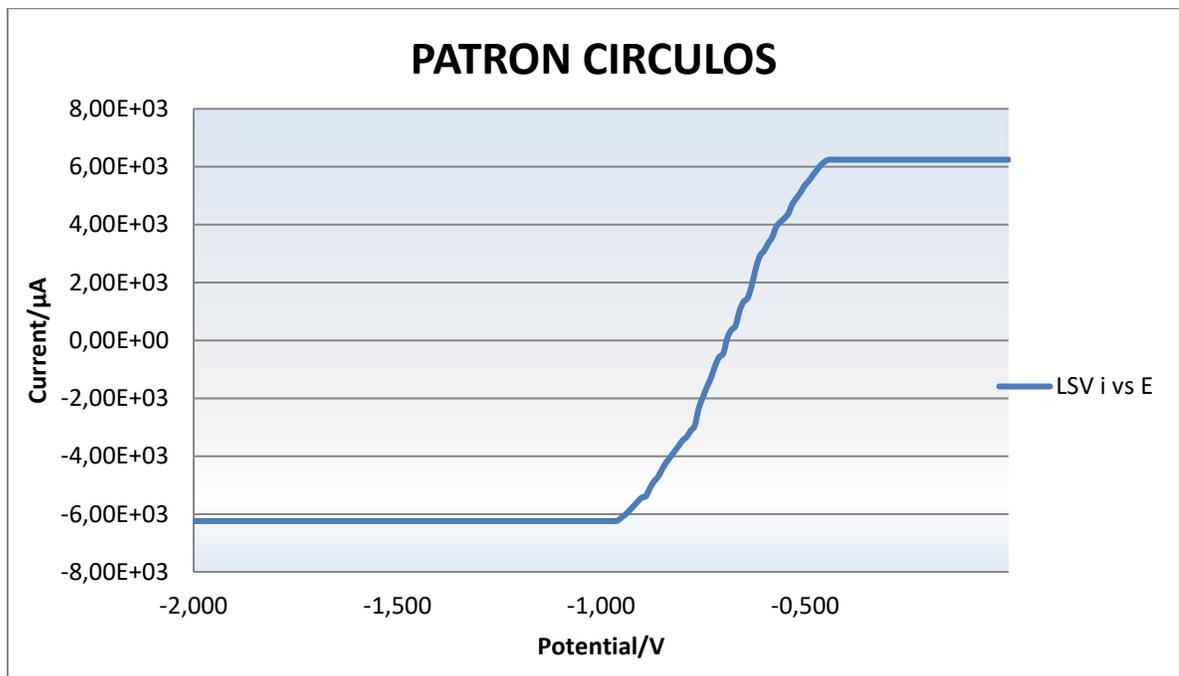


Figura 9 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Círculos.



Figura 10 Placa Níquel patrón Círculos

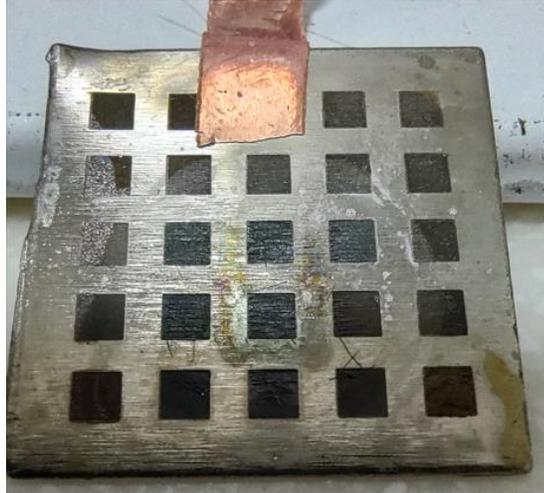


Figura 11 Placa Níquel ada Cuadros

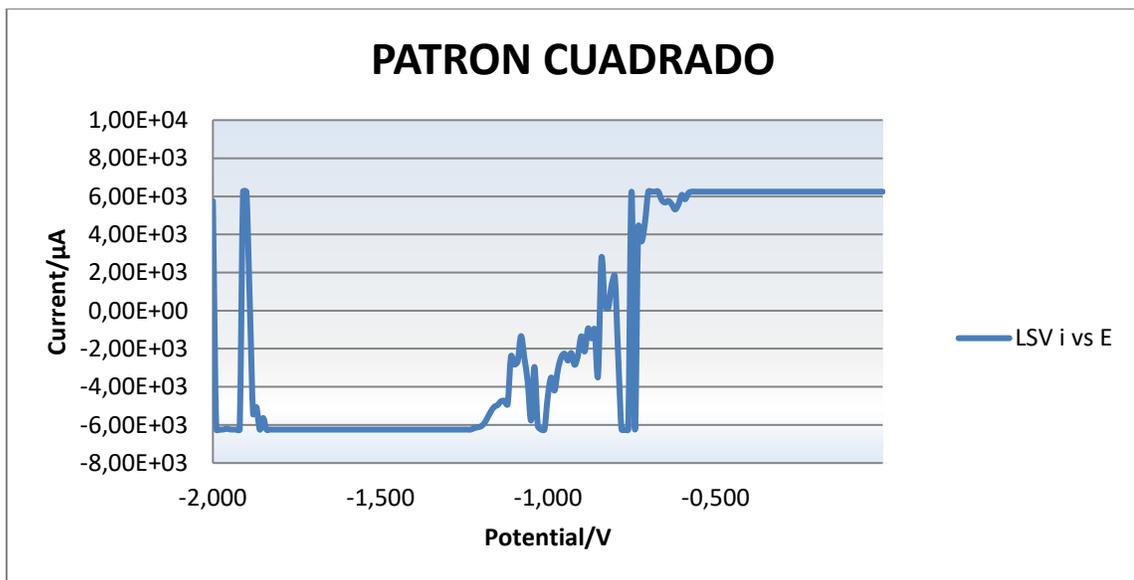


Figura 12 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Cuadros.

Al analizar los dos patrones anteriores de círculo y cuadros, vemos como entre más distancia de activación exista en el eje X de potenciales, la corriente activa provocará más oxidación o reducción dependiendo de la diferencia entre potenciales que exista. Esta distancia de activación demuestra que se puede relacionar la distancia que tienen las moléculas de HCl para generar oxidación sobre el área activa de contacto con la densidad de la corriente que genera la reducción y generación de hidrogeno en el área efectiva.

El mismo procedimiento se aplica para las placas patrón de líneas verticales y horizontales (Figura 13), donde vemos que el voltamograma el mismo comportamiento en el cual entre mayor distancia en el eje X de potenciales la corriente activa procederá más oxidación que reducción, pero en este caso ya no es debido la geometría de patrón que tiene sino debido a la orientación sobre un plano X-Y del electrodo de trabajo con respecto a la posición con el electrodo catalizador y de referencia. En teoría el área de contacto con la capa níquel debe ser del mismo tamaño ya que las líneas son iguales y ocupan el mismo espacio sobre el área del electrodo de trabajo que está en contacto con la solución. Pero se observa mayor oxidación en el patrón vertical (Figura 16). que en el patrón horizontal (Figura 14).

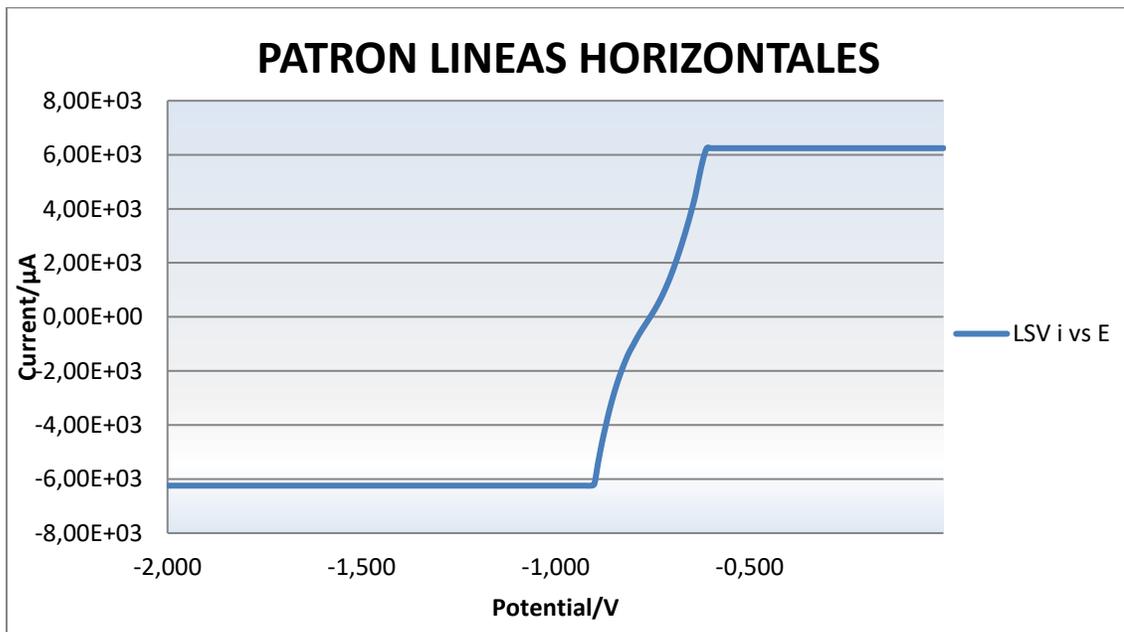


Figura 13 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Horizontales.



Figura 16 *Placa Níquel Patrón Verticales.*

Teniendo en cuenta la orientación (Figura 5) del electrodo de trabajo con respecto al catalizador y referencia. Siendo el electrodo de trabajo nuestro punto inicial en un plano X-Y el electrodo catalizado se ubicaría en dirección derecha y el electrodo de referencia en la izquierda.

En el voltamograma de líneas patrón angular de 45° (Figura 17) y voltamograma de líneas patrón angular de 135° (Figura 19), la distancia y diferencia de potencial en el eje X, la corriente activa favorece a las líneas que están más inclinadas hacia el electrodo de referencia. Lo que indica que provoca un mejor desprendimiento de las burbujas generadas por separación de burbujas de cloro e hidrogeno. Esto puede indicar que las moléculas de HCl entre más cerca estén al electrodo de referencia, menor será el tiempo en que se difunda para generar la oxidación y reducción. Esto indica que puede existir cierta cinemática de fluido que se genera en la solución debido a las burbujas generadas por la separación de cloro e hidrogeno. Teniendo una mejor línea de flujo en áreas que estén más cerca a los canales del electrodo de referencia el cual favorece más el proceso de reducción. Como se demuestra hay una mayor oxidación con el patrón angular de 45° (Figura 18) con respecto como el patrón está orientado angular 135° (Figura 20) al electrodo de referencia.

Igual se podía ver en los patrones de línea vertical y horizontal que la oxidación ocurre en las posiciones donde crean canales más apartados al electrodo de referencia.

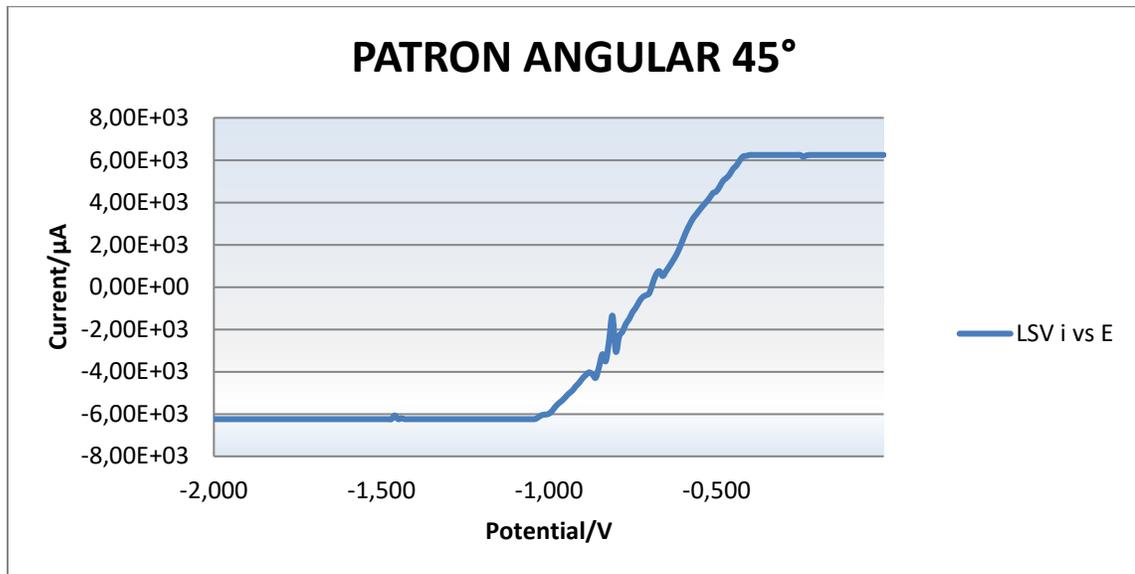


Figura 17 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Angular 45°.



Figura 18 Placa Níquel Patrón Angular 45°.

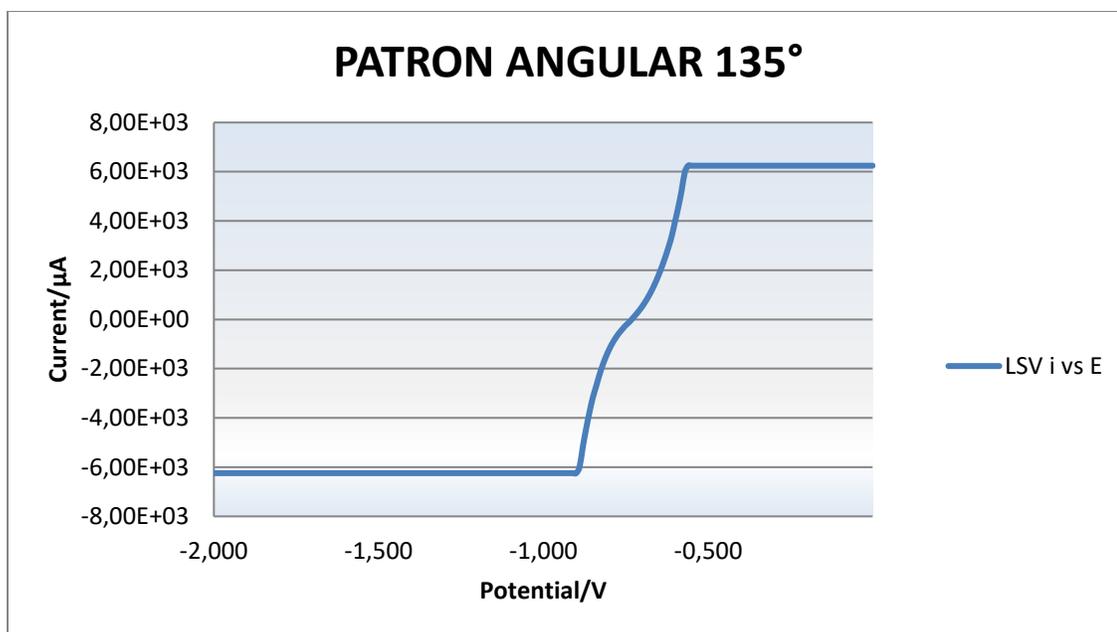


Figura 19 Voltamograma de barrido lineal Placa Patrón Líneas Angular 135°.



Figura 20 Placa Níquel Patrón Angular 135°.

En las gráficas de cronoamperometría la aplicación de un potencial constante entre electrodos mide la corriente generada en función del tiempo. Dependiendo de este potencial aplicado si está muy por debajo del potencial estándar de la solución, prácticamente no se observa transformación; el reductor va a quedar con su concentración inicial. Entonces el

cronoamperograma que obtendríamos no se observaría una medición de corriente como se ve por ejemplo en el cronoamperograma del grabado con patrones de líneas verticales (Figura 21); igualmente el mismo comportamiento con la misma potencia sucedía en los cronoamperogramas horizontales, angular 135°, cuadros y círculos. Esto significa que el tiempo establecido no fue suficiente para generar transformación en el reductor ya que el potencial aplicado era muy por debajo del potencial estándar de la solución, al tener esos patrones en el electrodo de trabajo.

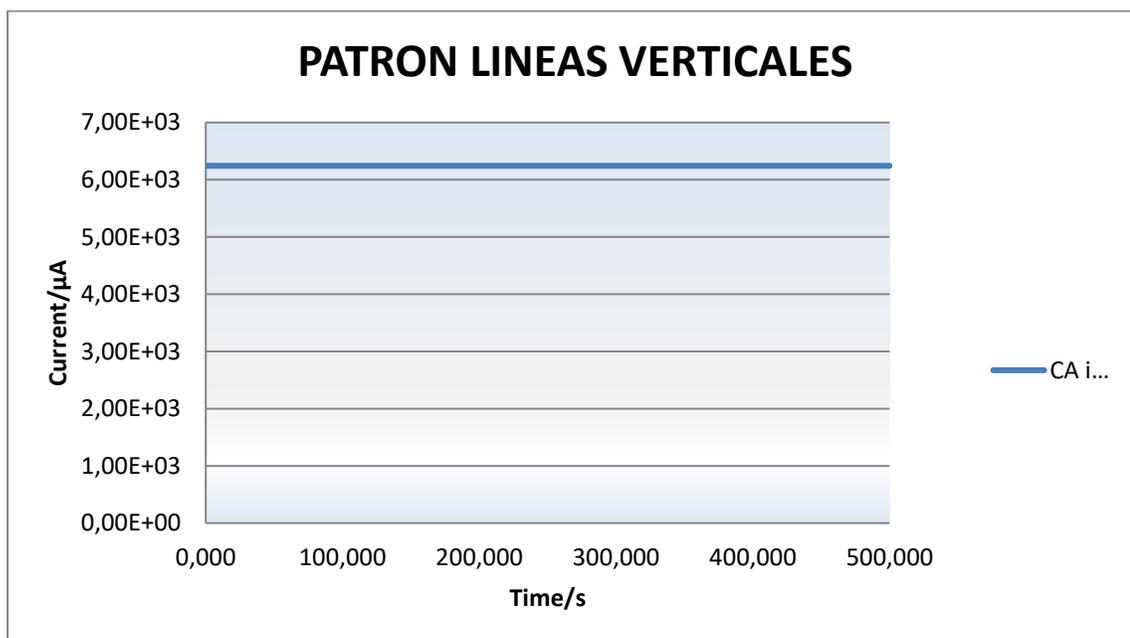


Figura 21 *Cronoamperograma Placa Patrón líneas verticales*

Con el mismo potencial aplicado, en las placas de patrón angular 45 (Figura 22) y sin patrón (Figura 23) se observa que nos estamos acercando más en el perfil de perturbación, ya que en el cronoamperograma se ve una curva que registra una corriente un poco más alta notable en comparación a los anteriores cronoamperogramas. Porque si bien es la zona donde todavía no hay una reacción, cuando se va acercando al potencial estándar se empiezan a ver unas pequeñas transformaciones mínima en la cual genera una oxidación al reductor.

Si el potencial es igual al potencial estándar, las concentraciones oxidantes y de reductor se iguala por tanto en un cronoamperograma se observar una corriente bastante mayor. Las transformaciones comienzan a ser mucho más notorias. Por tanto, sí aumentamos el potencial, a ser mayor que el potencial estándar en el perfil de perturbaciones, el cronoamperograma registra corrientes cada vez mayores. Como a un potencial mayor ya la corriente es mayor estaremos en la región donde prácticamente el reductor se va a transformar en oxidante. En nuestros cronoamperogramas ninguna muestra presento lo anterior, por tanto, el potencial aplicado durante el tiempo establecido no supero o fue igual al potencial estándar de la solución en el que se analizó.

Para determinar estos potenciales de la solución en un cronoamperograma, se realiza por estudio transferencia de masas. El transporte de materia es otro factor que influye de manera importante en la respuesta del cronoamperograma. Esta respuesta se analiza por medio de la ecuación de transferencia de masa obtenida por las ecuaciones derivadas de la primera Ley de Difusión de Fick (Bockris & Reddy, 1979), donde se describe cómo se produce el transporte de partículas a través de un medio debido a un gradiente de concentración. En términos simples, establece que la tasa de difusión de una sustancia es directamente proporcional al gradiente de concentración de esa sustancia. Y en un sistema electroquímico se describe como la sumatoria de los tres modos de transporte de material: Difusión, Migración y Convención que ocurren en la solución trabajada.

$$J_j(x) = \underbrace{-D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x}}_{\text{Gradiente de concentración DIFUSION}} - \underbrace{\frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}}_{\text{Gradiente de potencial eléctrico MIGRACION}} + \underbrace{C_j v(x)}_{\text{Movimiento mecánico CONVECCION}} \quad (14)$$

Al analizar el primer término involucra una derivada de la concentración, el cambio de la concentración respecto a la distancia; esto no es más que un gradiente de concentración es decir que este término está diciendo el flujo de materia que se debe a la difusión porque incluye el gradiente de concentración. El segundo término tiene un gradiente de potencial respecto a la distancia y un gradiente de potencial o de campo eléctrico se está refiriendo al transporte por migración. El tercer término incluye la velocidad de la partícula y está relacionado con un movimiento mecánico es decir este término está relacionado con el fenómeno de convección definido como el calor transmitido en un líquido o en un gas como consecuencia del movimiento real de las partículas calentadas en su seno.

En la cronoamperometría la difusión siempre se manifiesta influyendo de manera muy importante. Para la respuesta que se obtiene sobre la migración puede influir, pero al agregar un electrolito soporte adecuado se puede mitigar este fenómeno de transporte por tanto en la ecuación podríamos eliminar este término si en el experimento usamos un electrolito soporte. Finalmente, la convección hay técnicas en dónde se usa y otras dónde no. Sin embargo, aunque se use convección cuando se agitan la disolución en la capa de difusión de iones no hay convección. No importa si hay o no convección en la capa que está cerca al electrodo dónde ocurre la transformación electroquímica. Por lo tanto, se toma como cero en la ecuación (15).

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} \quad (15)$$

Entonces el flujo de materia simplemente depende del término de difusión. Por tanto, si se impone un potencial muy inferior o mucho menor al potencial del reductor que estamos trabajando, prácticamente la concentración del reductor va a ser la concentración inicial como se veía en el cronoamperograma anteriores por ejemplo con patrón líneas verticales (Figura 21).

Pero en el caso que exista una diferencia de concentración ligeramente menor, la transformación en el reductor será muy pequeña con potenciales menores. Entonces la pendiente en estos perfiles será muy pequeña, como se aprecia en el registro de cronoamperogramas de muestra con patrón angular 45° (Figura 22) y sin patrón (Figura 23). Se muestran corrientes muy pequeñas porque estamos aplicando un potencial donde la transformación electroquímica durante el tiempo aplicado no se ve favorecido.

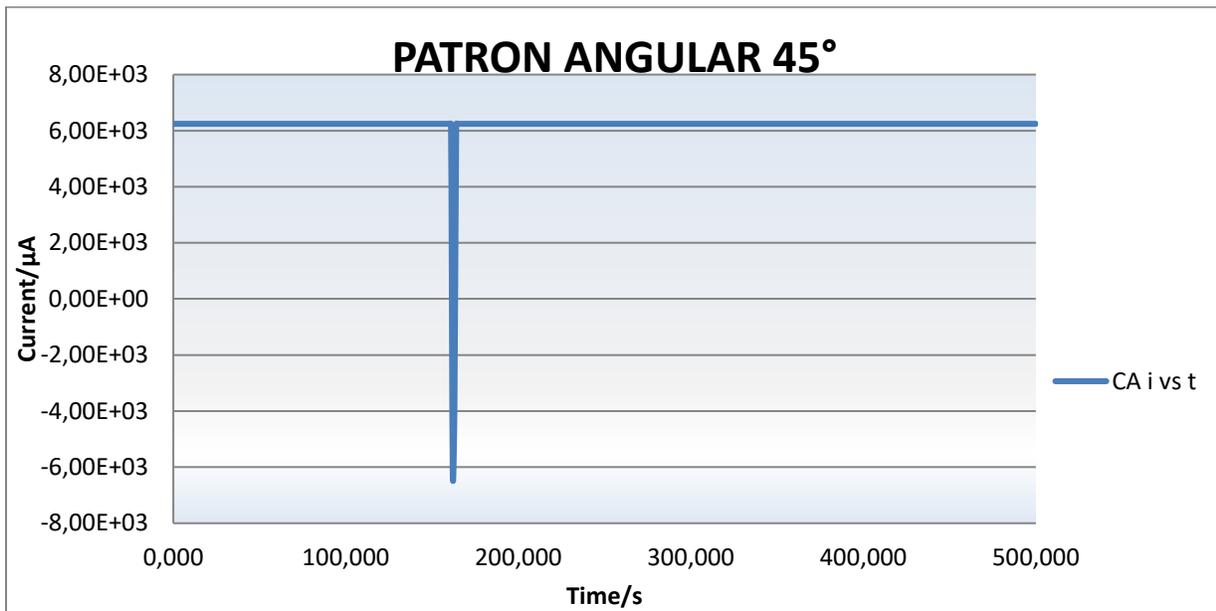


Figura 22 Cronoamperograma Placa Patrón angular 45°

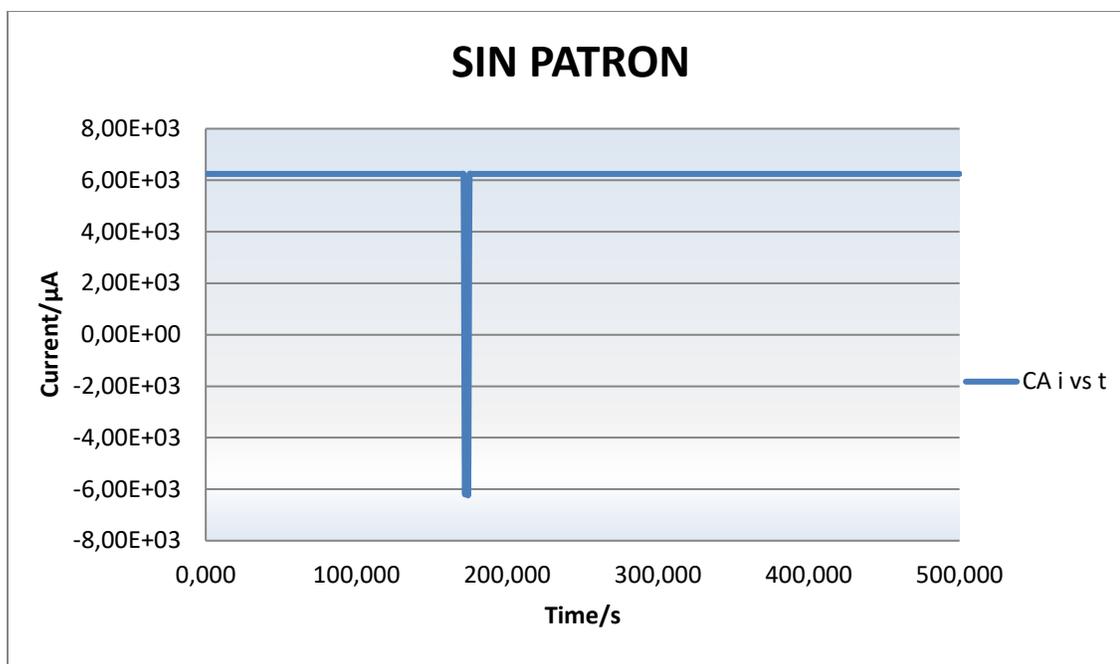


Figura 23 *Cronoamperograma Placa Sin Patrón*

Lo ideal es si se aplica un potencial igual al potencial estándar, la concentración disminuye a la mitad en la interface del electrodo y los perfiles de concentración, las pendientes ya son mayores porque las diferencias de concentración se vuelven mayor, es decir, el gradiente de concentración aumenta, que se esperaría observar en el cronoamperograma con pendientes más grandes. Si aumenta el potencial en teoría vamos a estar en caso en donde la concentración del reductor va a disminuir prácticamente a cero, en dónde todo el reductor que se encuentre en la interface del electrodo se va a transformar, se va a oxidar. La diferencia de concentraciones es todavía mayor, el gradiente es mayor y cómo está diferencia de concentraciones es directamente proporcional a la intensidad de corriente lo que esperamos observar en el cronoamperograma con intensidades superiores, pero no se observó en ninguna de las muestras aplicadas.

En el cronoamperograma la densidad de corriente con respecto al tiempo; la carga se puede calcular como una integral aplicando las leyes de Faraday (Castellan, 1998), nos da que la carga

es igual a la cantidad de sustancia de analitos por el número de electrones involucrados por la constante de Faraday.

$$Q = \int_0^t i dt = n\tilde{n}_e F \quad (16)$$

De esa expresión (16), se puede despejar la cantidad de sustancia del analito electrolizado. La cantidad de sustancia electrolizada quedaría como la integral de la corriente entre el número de electrones involucrados por la constante de Faraday en función del tiempo (ecuación 17)

$$n = \int_0^t \frac{i}{nFA} dt \quad (17)$$

Estas expresiones (17), se usan para calcular el porcentaje de generación de hidrogeno debido a la reducción. Con los cronoamperogramas es posible saber este porcentaje de hidrogeno y calcular la eficiencia que arroja cada muestra analizada. Pero las muestras obtenidas en los cronoamperogramas no son suficiente para analizar este porcentaje.

7. Conclusiones

El estudio detallado de los voltamogramas y cronoamperogramas revela la compleja relación que existe entre la geometría, tiempo y potencial en los procesos electroquímicos. Estos hallazgos subrayan la importancia de comprender cómo la estructura superficial de los electrodos y las condiciones experimentales influyen en las reacciones de oxidación y reducción para la generación de hidrogeno.

La relación entre la distancia de activación en el eje X de potenciales y la densidad de corriente generada evidencia la influencia de la difusión y el transporte de materia en el proceso. Además, la orientación de los patrones afecta la generación de burbujas y la transformación en los reductores, indicando una posible relación con la cinemática del fluido en la solución.

El análisis cronoamperométrico revela cómo la intensidad de la corriente varía con el tiempo y el potencial aplicado, permitiendo estimar la cantidad de sustancia electrolizada y la eficiencia del proceso de reducción, como en la generación de hidrógeno. Sin embargo, se destaca la necesidad de un mayor tiempo de trabajo sobre las muestras para una evaluación exhaustiva de la eficiencia.

Estos hallazgos resaltan la influencia crucial de la geometría en la superficie de los electrodos y la relación compleja entre potencial aplicado, tiempo y reacciones electroquímicas. Estos resultados tienen implicaciones importantes para el diseño y la optimización de sistemas electroquímicos para la generación de hidrogeno, en el cual las burbujas generan en el sistema una corriente de flujo dentro de la solución; en donde el desprendimiento de estas burbujas se puede analizar mediante los potenciales en donde calcular la cantidad de sustancia de analitos generados en la electrólisis puede determinar el tamaño y geometría ideal capaz de obtener mejores resultados. Por tanto, existe todo un trabajo matemático posible para investigar una relación en la primera ley de Difusión de Fick, el gradiente de concentración difusión y la geometría de la capa expuesta en el electrodo de trabajo. En condiciones ideales y sin ruidos o interferencias debido la resistencia electroquímica, es posible hallar una ecuación que pueda relacionar estas expresiones en una sola.

La llamada a la acción es continuar esta investigación, explorar nuevas vías de diseño y experimentación para maximizar la eficiencia de los sistemas electroquímicos durante la generación de hidrogeno por reducción en las reacciones electrolíticas.

Este estudio brinda una base para el diseño de sistemas electroquímicos, pero también deja abiertas importantes interrogantes sobre cómo optimizar aún más estos procesos.

8. Referencias

- (UTRC), U. T. (Septiembre de 2017). *Implementing Agreement Task 13 Hydrogen Safety [Acuerdo de implementación Tarea 13 Seguridad del hidrógeno]*. Obtenido de IEA Hydrogen: <https://www.ieahydrogen.org/case-studies/>
- Alter, L. B., & Mestres, F. L. (2004). *Corrosión y protección*. . España: Edicions UPC.
- Bachiller, A. R. (2019). *Tecnología del hidrógeno y pilas de combustible*. Elearning, S.L.
- Badía, C. F.-B. (Marzo de 2005). *ENERGÉTICA DEL HIDRÓGENO CONTEXTO, ESTADO ACTUAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO*. Obtenido de <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/3823/>
- Bari, G. A. & Harding, W. B. (2012). *Nickel Plating, Metal Finishing Guidebook [Guía de niquelado y acabado de metales]*. CA: ASTM.
- Bockris, J. O., & Reddy, A. K. (1979). *Electroquímica moderna Tomo 1*. Reverté.
- Britannica., T. E. (28 de Julio de 2023). *Sir William Robert Grove*. *Encyclopedia Britannica*. . Obtenido de <https://www.britannica.com/biography/William-Robert-Grove>
- Castellan, G. W. (1998). *Fisicoquímica*. Addison-Wesley Iberoamericana. .
- Costa, J. M. (2005). *Diccionario de química física*. Barcelona: Universitat de Barcelona. .
- Dini, J. W. (1993). *Electrodeposition Materials Science of Coatings and Substrates [Ciencia de materiales por electrodeposición de revestimientos y sustratos]*. London: Noyles Publication.
- Doria, S. (17 de Octubre de 2022). *Oxidación parcial (POX)*. Obtenido de https://www.bloginstrumentacion.com/aplicaciones/las-reacciones-de-oxidacin-parcial-pox-representan-un-reto-para-el-termopar-y-otros-instrumentos-de-medicin/?doing_wp_cron=1700456201.7429130077362060546875#:~:text=Hay%20dos%20tipos%20de%20oxidaci%C3%B3n,c
- EcoInventos, R. (11 de 03 de 2023). *EcoInventos*. . Obtenido de ¿Qué es y para qué sirve un electrolizador?: pieza clave en la producción de hidrógeno.: <https://ecoinventos.com/electrolizador/>
- Gammon, R., Roy, A., Barton, J., & Little, M. (Marzo de 2006). *Hydrogen & Renewables Integration (HARI) [Integración del Hidrógeno y Renovables (HARI)]*. Obtenido de CREST (Centre for Renewable Energy Systems Technology: <https://www.ieahydrogen.org/case-studies/>
- García Muñoz, E. (1965). *Estudio analítico de los baños de níquel brillante y depósitos que se consiguen*. . España.
- Hollmuller, P. (2000). *International Journal of Hydrogen Energy. Evaluation of a 5 kWp photovoltaic hydrogen production and storage installation for a residential home in Switzerland. [Revista Internacional de Energía del Hidrógeno. Evaluación de una instalación fotovoltaica de producción y almacenamiento de hidrógeno de 5 kWp para una vivienda residencial en Suiza]*. Suiza.

- Jasi, A. (3 de Septiembre de 2019). *Australia investigates building its largest hydrogen production plant*. [Australia investiga construir su mayor planta de producción de hidrógeno]. Obtenido de The Chemical Engineer: <https://www.thechemicalengineer.com/news/australia-investigates-building-its-largest-hydrogen-production-plant>
- Kilner, J. (17 de Mayo de 2022). *Métodos de producción de hidrógeno y sus colores*. . Obtenido de <https://cicenergigune.com/es/blog/metodos-produccion-hidrogeno-colores>
- Levine, I. N. (1981). *Fisicoquímica*. McGraw-Hill Latinoamericana.
- Llorente, F. B. (28 de Septiembre de 2022). *Tecnologías de la electrólisis y el reto del hidrógeno para 2030*. Obtenido de <https://felipebenjumeallorete.com/tecnologias-de-la-electrolisis-y-el-reto-del-hidrogeno-para-2030/>
- McMurry, J., & Fay, R. (2009). *Química General*. Mexico: Pearson Educación. .
- Owen-Jones, J. (2 de Febrero de 2018). *Plans for a hydrogen-powered steel plant*. [Planes para una planta siderúrgica impulsada por hidrógeno]. Obtenido de Gasworld: <https://www.gasworld.com/story/plans-for-a-hydrogen-powered-steel-plant/2084716.article/>
- Petrucci, R., Herring, F., & Madura, J. (2011). *Química General” 10ª edición*. Madrid: Pearson Educación.
- Pozuelo, I. M. (2020). *PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO ALTA TEMPERATURA*. Sevilla, España: Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla.
- Ríos, E. G. (2021). *Química*. Reverte.
- Rolle, K. C. (2006). *Termodinámica*. . Pearson Educación.
- Ruiz, X. R. (4 de Septiembre de 2014). Estudio sobre la aplicación de hidrógeno como combustible alternativo a bordo de buques. Barcelona, España: Ingeniería Técnica Naval en Propulsión y Servicios del Buque Barcelona.
- Schoenung, S. (16 de Mayo de 2007). *IEA Hydrogen Task 18 [Tarea de hidrógeno 18]*. Obtenido de Evaluation of Integrated Demonstration Systems: https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review07/sap_3_schoenung.pdf
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, J. (2020). *Fundamentos de química analítica. Volumen 2*. España: Reverte.
- SZYSZKA, A. (1998). International Journal of Hydrogen Energy. *Ten years of solar hydrogen demonstration project at Neunburg vorm Wald*. [Revista Internacional de Energía del Hidrógeno. Diez años de proyecto de demostración de hidrógeno solar en Neunburg vorm Wald]. Alemania.
- Ulleberg, Ø. N. (2010). *The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools* [El sistema de demostración de viento/hidrógeno en Utsira en Noruega: Evaluación del rendimiento del sistema utilizando datos operativos y herramientas actualizadas de modelado del sistema de energía de hidrógeno]. Glasgow: International Journal of Hydrogen Energy,.

Varkaraki, E. (2009). *The RES2H2 wind-hydrogen plant in Greece Publication Date. [La planta eólica de hidrógeno RES2H2 en Grecia Fecha de publicación]*. Obtenido de Centre for Renewable Energy Sources: <https://www.ieahydrogen.org/case-studies/>

Wettengel, J. (6 de Septiembre de 2019). *Hamburg wants to build world's largest hydrogen plant. . [Hamburgo quiere construir la mayor planta de hidrógeno del mundo]*. Obtenido de <https://www.cleanenergywire.org/news/hamburg-wants-build-worlds-largest-hydrogen-plant>