



**Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo**  
**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería**

---

**Evaluación de una aleación de Ni-Fe-Cr-Mo como electrocatalizador para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua.**

# TESIS

**Para obtener el título**

**de:**

**Ingeniero de Materiales**

**Presenta**

**Gamaliel Hernández Alemán**



**Director de tesis**

**Dr. Gustavo Urbano Reyes**





Mineral de la Reforma, Hgo., a 17 de enero de 2024

Número de control: ICBI-D/052/2024  
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Ingeniería de Materiales **Gamaliel Hernández Alemán**, quien presenta el trabajo de titulación "**Evaluación de una aleación de Ni-Fe-Cr-Mo como electrocatalizador para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente** Dr. José Ángel Cobos Murcia

**Secretario:** Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

**Vocal:** Dr. Gustavo Urbano Reyes

**Suplente:** Dr. Julio César Juárez Tapia

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



0AASIYCC

Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
México, C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 21  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres

Con los que siempre estaré en deuda y con una eterna gratitud, ustedes que estuvieron siempre a mi lado en los días más difíciles durante toda mi formación profesional. Por su sabiduría e instrucción han sido mis mejores guías de vida. Hoy cuando concluyo mis estudios, les dedico a ustedes este logro, que allá donde quiera que estén siempre serán parte esencial de mi vida. Orgulloso de culminar y presentar este proceso agradezco que sean parte de este momento tan importante.

A mi tutor

Dr. Gustavo Urbano Reyes, su capacidad, paciencia y constancia en este trabajo aportaron gran desarrollo permitiendo la formación integral de este trabajo. Sus conocimientos fueron siempre útiles cuando las ideas quedaban estancadas. Usted formó parte importante de este proyecto con sus aportes profesionales que lo caracterizan. Muchas gracias por ser el pilar de este gran trabajo y compartir sus amplios conocimientos brindando el apoyo incondicional.

Colaboradores

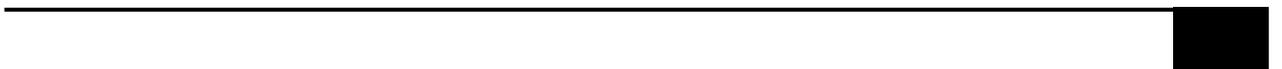
Dr. Quinik L. Reyes Morales por su apoyo en la elaboración de los electrodos DSA y al Dr. Edgar Cardoso Legorreta por su apoyo en la fundición en el horno de inducción de la aleación base Ni, para el desarrollo de este proyecto.

Así como a los colaboradores: *Dr. V. E. Reyes Cruz, Dr. J. A. Cobos Murcia, Dr. M. Pérez Labra, Dr. J. C. Juárez Tapia, Dra. A. Trujillo Estrada.*

Existe algo, un todo indiferenciado, que antes de los cielos y la tierra. Sólo tiene imágenes abstractas, ninguna forma concreta. Es profundo, oscuro, silencioso, indefinido; no oímos su voz.

Asignándole un nombre, lo llamo el Camino.

Lao Tse



## Resumen

En el presente trabajo se realiza la evaluación de una aleación experimental base Ni-Fe-Cr-Mo empleada como cátodo para determinar su viabilidad en la producción de hidrógeno en un medio electrolítico básico y ácido. La importancia de la producción de hidrógeno radica en su uso tanto industrial como experimental ya que al ser una energía limpia se podría proyectar como una vía eficiente para soluciones energéticas futuras. En la obtención electroquímica del hidrógeno juegan un papel preponderante tanto los aspectos termodinámicos como los cinéticos de la reacción. Especialmente estos últimos, ya que dependen fuertemente de la composición de los materiales de los electrodos, y éstos a su vez influyen en la economía del electrolizador. Para la preparación del cátodo fue fabricada la aleación experimental base Ni-Fe-Cr-Mo por medio de fundición y moldeo, obteniendo placas del metal preparado que posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico y tratamiento químico a la superficie utilizando una solución 0.6 M de  $\text{FeCl}_3$ ; con la finalidad de modificar la estructura y suministrar una mayor área superficial. Con fines comparativos se usó también un electrodo de acero inoxidable A304 como cátodo. Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría en un rango de potenciales entre -2.0 a 0.0 V, para evaluar la densidad de corriente durante la evolución de hidrógeno. Se determinó que la densidad de corriente obtenida en el medio básico fue menor que en el medio ácido, con ambos electrodos analizados. Mientras que con la aleación de Ni se presentó menores sobrepotenciales para el inicio de la reacción de evolución de hidrógeno, así como una mayor densidad de corriente que con el acero inoxidable A304. Además, se observó un aumento en la densidad de corriente cuando se aplicó el tratamiento térmico y químico a la aleación experimental base Ni, atribuido a un aumento en el área superficial catalítica de la aleación.

# Índice General

<b>Agradecimientos</b>	<b>3</b>
<b>Resumen</b>	<b>5</b>
<b>Introducción</b>	<b>10</b>
<b>Planteamiento del problema</b>	<b>13</b>
<b>Pregunta de investigación</b>	<b>14</b>
<b>Hipótesis</b>	<b>15</b>
<b>Justificación</b>	<b>16</b>
<b>Objetivos</b>	<b>17</b>
<b>Objetivo general</b>	<b>17</b>
<b>Objetivos específicos</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo 1</b>	<b>18</b>
<b>Marco teórico</b>	<b>18</b>
<b>1.1 La economía del hidrógeno</b>	<b>18</b>
<b>1.2 Producción de hidrógeno por electrólisis del agua</b>	<b>20</b>
<b>1.3 Técnicas electroquímicas</b>	<b>23</b>
<b>1.3.1 Tipos de celda electroquímica</b>	<b>25</b>
<b>1.3.2 Voltamperometría cíclica</b>	<b>26</b>
<b>1.3.3 Cronoamperometría</b>	<b>28</b>
<b>1.4 Superaleaciones base níquel</b>	<b>30</b>
<b>1.4.1 Superaleaciones base níquel más empleadas y sus fases.</b>	<b>31</b>
<b>1.4.2 Fundición y fabricación convencional de las superaleaciones base níquel</b>	<b>34</b>
<b>1.4.3 Microestructura y tratamientos térmicos de las superaleaciones base níquel</b>	<b>35</b>
<b>Capítulo 2</b>	<b>38</b>
<b>Antecedentes</b>	<b>38</b>
<b>2.1 Investigaciones sobre la producción de hidrogeno en superficies catalíticas</b>	<b>39</b>
<b>Capítulo 3</b>	<b>44</b>
<b>Diseño experimental</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Método experimental</b>	<b>44</b>
<b>3.1.1 Tipo de Investigación</b>	<b>44</b>
<b>3.1.2 Diseño de la investigación</b>	<b>44</b>
<b>3.1.3 Variables</b>	<b>44</b>
<b>3.1.4 Definición conceptual</b>	<b>45</b>
<b>3.1.5 Definición operacional</b>	<b>45</b>

3.1.6 Instrumentos de medición	45
3.1.7 Procedimiento para el análisis de datos	46
3.2 Desarrollo experimental	46
3.2.1 Diagrama de flujo de la estrategia experimental	46
3.2.2 Selección de la composición química y fabricación de la aleación experimental base níquel	47
3.2.3 Tratamiento químico superficial de la aleación experimental base níquel y acero inoxidable A304	48
3.2.4 Tratamiento térmico de la aleación experimental base níquel.	49
3.2.5 Preparación de muestras para la observación macroscópica	49
3.2.6 Preparación de los electrodos DSA	49
3.2.7 Celda electroquímica	50
3.2.8 Estudio electroquímico	51
Capítulo 4	52
Resultados	52
4.1 Fabricación de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo)	52
4.2 Análisis químico de la aleación preparada (Ni-Fe-Cr-Mo)	56
4.3 Caracterización superficial de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero A304	57
4.3.1 Macroestructura antes y después del tratamiento químico	57
4.3.2 Macroestructura antes y después del tratamiento térmico y químico	58
4.4 Estudio electroquímico de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304	60
4.4.1 Estudio electroquímico comparativo entre la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304 sin tratamiento químico o térmico.	61
4.4.2 Estudio electroquímico comparativo entre la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304 con tratamiento químico superficial.	67
4.4.3 Estudio electroquímico de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) con tratamiento térmico y tratamiento químico superficial.	74
Conclusiones	77
Referencias	79

## Índice de tablas

Tabla 1. Fundamentación, codificación y niveles de medición.	46
Tabla 2. Balance metalúrgico para calcular las cargas de la materia prima.	52
Tabla 3. Análisis químico final de la aleación preparada (Ni-Fe-Cr-Mo).	56
Tabla 4. Valores promedio de potenciales y densidad de corriente (j) obtenida en los electrodos de trabajo estudiados a los 360 s en un medio electrolítico de 10 g/L de NaOH, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	64
Tabla 5. Promedio de los valores de potencial y densidad de corriente (j) obtenida en los electrodos de trabajo estudiados a los 360 s en un medio electrolítico de 10% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	66
Tabla 6. Promedio de los valores de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales en un medio electrolítico de 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con los electrodos de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero A304 aplicando un tratamiento químico superficial, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> y Ti/IrO <sub>2</sub> .	71
Tabla 7. Promedio de los valores de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales en un medio electrolítico 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con los electrodos de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), aplicando tratamiento térmico y un tratamiento químico superficial, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	76

## Índice de figuras

Figura 1. Demanda de hidrógeno en 2020 (agencia internacional de energía).	19
Figura 2. Características de la producción de H <sub>2</sub> a partir de la electrólisis del agua.	21
Figura 3. Electrolizador de agua.	22
Figura 4. Etapas generales para una reacción que ocurre en el electrodo.	23
Figura 5. Clasificación de las técnicas electroquímicas.	25
Figura 6. Diagrama esquemático de una celda electrolítica (izquierda) y una galvánica (derecha).	26
Figura 7. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos.	27
Figura 8. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo al convenio planteado por la IUPAC.	27
Figura 9. (a) Ilustración esquemática del pulso de potencial en una cronoamperometría, (b) variación de la corriente resultante respecto al tiempo y (c) perfil de contenido esperado de las especies activas O en el electrolito.	28
Figura 10. Esquema del cambio de los perfiles de concentración de la especie O.	30
Figura 11. Esquema de la estrategia experimental.	47
Figura 12. Tratamiento químico superficial de las probetas en 0.6 M de FeCl <sub>3</sub> .	48
Figura 13. Imagen de los electrodos DSA preparados: a) Ti/RuO <sub>2</sub> y b) Ti/IrO <sub>2</sub> .	50

Figura 14. Celda electroquímica de 3 electrodos empleada en los experimentos.	51
Figura 15. Materia prima cargada en horno de inducción.	53
Figura 16. Fundición de la carga en el horno de inducción.	54
Figura 17. Preparación de la mezcla de moldeo en verde con molino chileno.	54
Figura 18. Apisonamiento de la arena dentro de la caja de moldeo y modelo.	55
Figura 19. Molde elaborado y listo para el vaciado.	55
Figura 20. Placas obtenidas de la aleación Ni-Fe-Cr-Mo preparada.	56
Figura 21. Imágenes obtenidas sobre la superficie de: a, b) la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y c, d) acero A304 a 100X, antes y después del tratamiento químico superficial, respectivamente.	58
Figura 22. Imágenes obtenidas sobre la superficie de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo): a) sin tratamiento térmico (100X), b) con tratamiento térmico a 100X, c) con tratamiento térmico a 200X y d) después del tratamiento térmico y tratamiento químico superficial (200X).	60
Figura 23. Voltamperogramas obtenidos en dirección catódica de una aleación Ni-Fe-Cr-Mo (con y sin tratamiento) y un acero inoxidable A304 en una solución: a) 10 g/L de NaOH y b) 10% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	61
Figura 24. Transitorios potencioestáticos obtenidos durante 360 s en una solución 10 g/L de NaOH con la aleación: a) Ni (Fe-Cr-Mo) y b) acero inoxidable A304, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	63
Figura 25. Transitorios potencioestáticos obtenidos durante 360 s en una solución 10% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con la aleación: a) Ni (Fe-Cr-Mo), b) acero inoxidable A304 y c) Ni (Fe-Cr-Mo)-tratada superficialmente, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	65
Figura 26. Voltamperogramas obtenidos en dirección catódica en una solución 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con: a) la aleación Ni-Fe-Cr-Mo y b) acero inoxidable A304 con tratamiento químico superficial, empleando ánodos DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> o Ti/IrO <sub>2</sub> .	68
Figura 27. Transitorios potencioestáticos obtenidos empleando la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) con un tratamiento químico superficial, y ánodos DSA de a) Ti/RuO <sub>2</sub> y b) Ti/IrO <sub>2</sub> , en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10% durante 120 s.	70
Figura 28. Transitorios potencioestáticos obtenidos con electrodos de trabajo de acero inoxidable A304, con un tratamiento químico superficial y ánodos DSA de a) Ti/IrO <sub>2</sub> y b) Ti/RuO <sub>2</sub> , en una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10%, durante 120 s.	73
Figura 29. Voltamperograma obtenido en dirección catódica en una solución 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> de la aleación experimental Ni-Fe-Cr-Mo con tratamiento térmico y tratamiento químico superficial, empleando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO <sub>2</sub> .	74
Figura 30. Transitorios potencioestáticos obtenidos con electrodos de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), tratada térmicamente y con tratamiento químico superficial, en una solución 10% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y empleando ánodos DSA de a) Ti/RuO <sub>2</sub> , durante 360 s.	75

## Introducción

El hidrógeno se considera el elemento más abundante del universo, lo que representa aproximadamente el 75% de toda la masa del planeta. Sin embargo, en la naturaleza, normalmente se encuentra combinado con otros elementos o sustancias químicas. El hidrógeno ( $H_2$ ) se utiliza principalmente en la refinación de petróleo, en la producción de amoníaco (para fertilizantes) y elaboración de metanol, por lo que su producción ha aumentado en los últimos años (alrededor de 70 millones de toneladas al año). En consecuencia, el valor del hidrógeno en el mercado de producción es de alrededor de US \$120 mil millones de dólares al año, y se prevé que el paso a una economía mundial del hidrógeno aumentará su demanda en 2050 a unos 650 millones de toneladas al año. Esto representa alrededor del 14% de la demanda mundial total de energía esperada. La gama de usos comerciales del hidrógeno se expandirá aún más, desde la producción de materias primas industriales o como fuente de energía en el transporte, hasta la calefacción y la generación de energía eléctrica. El hidrógeno es considerado como uno de los vectores de energía limpia y sostenible más prometedores que sólo emite agua como subproducto, sin emisiones de carbono. Tiene muchas propiedades atractivas como vector de energía y su alta densidad energética (140 MJ/kg), que es más del doble de los combustibles fósiles típicos (50 MJ/kg). Hoy en día, con el aumento del calentamiento global y la contaminación ambiental, debido al crecimiento de la población y demanda global de energía, el desarrollo de fuentes de energía renovables se hace cada vez más esencial. Es decir, el hidrógeno como portador de energía o vector energético representa una alternativa viable a medio o corto plazo para dar solución a los problemas de crisis energética y el calentamiento global. Sin embargo, actualmente la mayor parte de la producción de hidrógeno (aproximadamente el 96% de la producción mundial) es a partir del uso de combustibles fósiles, en particular el reformado con vapor de metano, obteniendo una menor pureza y una alta emisión de gases nocivos de efecto invernadero. Se utiliza sobre el 6% del consumo mundial de gas natural y 2% del consumo mundial de carbón como materia prima para producir el hidrógeno, emitiendo como subproducto  $CO_2$  a la atmósfera (International Energy Agency (IEA), 2021).

El hidrógeno se ha producido a partir de variados y diversos métodos, utilizando recursos energéticos renovables y no renovables, como los combustibles fósiles, especialmente el

reformado con vapor de metano, reformado de petróleo/nafta gasificación del carbón, biomasa de fuentes biológicas y electrólisis del agua. Por lo que, estos métodos de producción de hidrógeno presentan diversas ventajas o desventajas, eficiencia y costo de producción.

El crecimiento incesante de las necesidades energéticas mundiales y las reservas limitadas de combustibles fósiles, junto con la sostenibilidad y el impacto ambiental, requieren del desarrollo de nuevos enfoques energéticos sin emisiones de carbono. La producción de hidrógeno a partir de energías renovables es el objetivo de un sistema energético basado en un ciclo de obtención totalmente limpio. Se se puede obtener hidrógeno ecológico y oxígeno de alta pureza (99,999%) a partir de la electrólisis del agua. La producción de hidrógeno por electrólisis del agua puede ser económicamente viable utilizando energía eléctrica procedente de fuentes renovables como la energía solar fotovoltaica (hidrógeno verde).

Sin embargo, para que el proceso electrolítico sea más viable y eficiente es necesario reducir el consumo de energía eléctrica utilizada para el proceso de electrólisis, reduciendo el voltaje total empleado en la celda electrolítica (electrolizador). Es decir, se requiere optimizar la eficiencia de la celda electrolítica con el desarrollo de electrodos de elevada actividad catalítica (electrocatalizadores) y alta estabilidad estructural. Los catalizadores basados en Níquel se han mostrado activos tanto para catalizadores anódicos como catódicos, además de mostrar una alta resistencia a la corrosión y una alta estabilidad en el tiempo. La literatura indica además que las aleaciones Ni-Mo han mostrado los mejores resultados para el desprendimiento de hidrógeno (HER); por su parte elementos como el Cr proveen a la aleación alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, generalmente estas aleaciones han sido preparadas por electrodeposición, no obstante, la elaboración de electrodos por fundición podría ser una opción eficiente dado que el material estaría interactuando totalmente con el medio, proporcionando mayor área de contacto, así como una mejor estabilidad y resistencia a la corrosión.

Por lo tanto, en este trabajo se presenta un estudio electroquímico para evaluar una aleación experimental base de Ni-Fe-Cr-Mo (no patentada) fabricada por fundición, como una alternativa potencial para la producción de hidrógeno por medio de la electrólisis del agua, comparándola con un acero inoxidable A304. Se utilizaron medios electrolíticos alcalinos y ácidos con electrodos de tipo DSA (Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>) como contraelectrodos (ánodo). Se

aplicó también un tratamiento térmico de solución y temple a la aleación de Ni (Fe-Cr-Mo) y a la superficie se le trató químicamente con una solución de 0,6 M de  $\text{FeCl}_3$  para generar algún cambio en la estructura y proporcionar una mayor superficie activa.

## Planteamiento del problema

La demanda energética mundial, estimada en unos 10.000 millones de toneladas equivalentes de petróleo, se ve cubierta en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Los Estados Unidos, Europa occidental, Japón y varios otros países enfrentan actualmente una escasez de energía debido en gran parte a un desequilibrio del consumo de energía sobre la producción de energía fósil (Kenneth y Williamson, 2018). Esta escasez en el suministro de energía se denominó entonces "Crisis Energética".

Esta dependencia por los combustibles fósiles tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, estimadas en no más de 40 años, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global.

Desde el punto de vista ambiental, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono), responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta. Miles de millones de toneladas de CO<sub>2</sub> se originan anualmente por la combustión de portadores energéticos fósiles y la cifra va en aumento. Su acumulación en la atmósfera ha provocado un incremento de la temperatura media de la Tierra de 0.6 °C desde la revolución industrial hasta hoy.

De continuar utilizando las energías fósiles, la temperatura media al final de este siglo habría aumentado en 5 °C, lo cual significa una verdadera catástrofe por el incremento del nivel del mar, el aumento de la frecuencia y severidad de los huracanes, los cambios climáticos anormales que originaron sequías en algunos lugares e inundaciones en otros, y los efectos de esta variación de temperatura sobre todos los organismos vivos. La situación del efecto invernadero se agrava cada día debido a que la radiación ultravioleta que pasa a través del hueco en la capa de ozono en la estratosfera destruye el fitoplancton y los bosques afectados por las lluvias ácidas que son los mayores consumidores de CO<sub>2</sub> de la atmósfera.

## Pregunta de investigación

¿La fabricación de una aleación base Ni (Fe-Cr-Mo) se puede utilizar como electrocatalizador para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua?

¿La aleación fabricada base Ni-Fe-Cr-Mo cumplirá con propiedades de resistencia y estabilidad estructural durante el proceso de electrólisis en la producción de hidrógeno?

¿La aplicación de un tratamiento químico superficial a la aleación fabricada puede mejorar la producción de hidrógeno por electrólisis del agua?

¿La aplicación de un tratamiento térmico a la aleación fabricada puede mejorar la producción de hidrógeno por electrólisis del agua?

## Hipótesis

La fabricación de una aleación base Ni (Fe-Cr-Mo) mediante un proceso de fundición permitirá utilizarla como electrocatalizador en el cátodo de una celda electroquímica para mejorar la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, con suficiente resistencia a la corrosión y estabilidad estructural comparada con la literatura.

Esto debido a que se ha encontrado en la literatura que las aleaciones Ni-Mo han mostrado buenos resultados como electrocatalizadores utilizando menores sobrepotenciales para la reducción del agua por electrólisis, solo que generalmente estas son preparadas por electrodeposición. En general se puede decir que la eficiencia de estas aleaciones como electrocatalizadores catódicos depende del método de preparación, área superficial, tipo y cantidad de aleantes, así como su desempeño en el medio a utilizar.

Se sabe que el níquel y sus aleaciones muestran una alta actividad catalítica para la evolución de reacción del hidrógeno. Además, la mejora del área activa del electrocatalizador mediante la aleación con elementos mediante el efecto sinérgico conduce a un aumento de la eficiencia energética. Entre otros metales, el hierro (Fe) se ha utilizado como aleación para el níquel debido a su alta característica de adsorción de hidrógeno (Zhang et al., 2018).

## Justificación

Las energías renovables tales como la solar, eólica, la hidroeléctrica y el hidrógeno como portador de energía, o vector energético, representan una alternativa viable a medio o corto plazo para dar solución a los problemas del continuo aumento de la crisis energética y el calentamiento global inducido por la emisión de CO<sub>2</sub> (Liu, y otros, 2018). Dado que el hidrógeno es propuesto como uno de los más prometedores vectores energéticos para las próximas décadas, algunas valoraciones del potencial de una economía del hidrógeno han centrado su atención en su producción, al ser un aspecto crucial en el desarrollo de un sistema viable. Así, el término economía del hidrógeno responderá a una visión de futuro donde este gas, sea generado de forma limpia y económica, que sirva para sustentar las dos grandes necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, por qué el hidrógeno puede ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables. De Igual manera se disminuirá la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, por qué el único residuo generado por su combustión es otra vez agua (H<sub>2</sub>O).

Alrededor del 40 % de la producción mundial de hidrógeno se utiliza en la industria química, otro 40 % en refinerías y el 20 % restante en una gran variedad de procesos, incluyendo su empleo como vector energético. El hidrógeno utilizado en las refinerías se emplea en el procesado del crudo de petróleo y en la mejora de combustibles para el transporte, lo que podría condicionar un aumento en la demanda de hidrógeno por este sector durante los próximos años. Es decir, el desarrollo de esta propuesta generará beneficios al medio ambiente, a la economía y a la salud de la sociedad en general, aunque los beneficiarios directos son todos los seres vivos del planeta. En este trabajo se fundamenta la factibilidad de fabricar y evaluar un electrocatalizador de una aleación Fe-Ni-Cr-Mo, así como someterle a un tratamiento químico y térmico con la finalidad de generar mayor área superficial de contacto y modificar su microestructura respectivamente, por lo cual se planifica sea sencillo y económicamente viable para producir hidrógeno mediante la electrólisis del agua.

## Objetivos

### Objetivo general

Evaluar una aleación base Ni-Fe-Cr-Mo fabricada por fundición mediante técnicas electroquímicas para usarla como electrocatalizador en la producción de hidrogeno a través de la electrólisis del agua, empleando electrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub> como contraelectrodos; así como una solución ácida y alcalina.

### Objetivos específicos

1. Establecer la composición química de la aleación base níquel a fabricar mediante fundición, que contenga elementos químicos aleantes como: Fe, Cr, Mo, Al, Cu para utilizarse como electrocatalizador.
2. Seleccionar la materia prima, equipos y materiales para la fabricación de la aleación.
3. Fabricar la aleación mediante fundición en un horno de inducción y empleando un molde de arena en verde para vaciar el metal líquido.
4. Analizar la composición química de la aleación experimental obtenida por alguna técnica de espectrometría.
5. Aplicar algún tratamiento químico superficial y/o térmico a la aleación para determinar si mejora la producción de hidrógeno, verificando la morfología superficial antes y después del tratamiento, con ayuda de un microscopio óptico.
6. Evaluar la producción de hidrógeno mediante técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría en una solución ácida y alcalina, utilizando diferentes electrodos como ánodo del tipo DSA (Ti/RuO<sub>2</sub> y de Ti/IrO<sub>2</sub>).

# Capítulo 1

## Marco teórico

### 1.1 La economía del hidrógeno

Acompañado por el continuo aumento de la crisis energética y el calentamiento global inducido por el CO<sub>2</sub>, la construcción de un sistema de energía renovable se convierte en uno de los principales desafíos científicos. En este sentido, la electrocatálisis desempeña un papel crítico en la conversión de energía limpia, permitiendo una serie de procesos químicos y procesos sostenibles para tecnologías futuras (Liu, y otros, 2018).

Numerosos grupos de investigación han desarrollado trabajos relevantes en torno a la tecnología del hidrógeno y celdas de combustible, por considerarlas estrategias emergentes y tecnologías prometedoras en la generación de energía limpia y sustentable, con alta densidad de energía y alta eficiencia (Solorsa, 2015). El hidrógeno ha atraído recientemente la atención como vector de energía limpia, que puede ser utilizado en pilas de combustible, o en sustitución de gas natural (Franceschini, Lacconi y Corti, 2015). Es decir, la característica más importante del hidrógeno como vector energético que justifica su estudio es que almacena mayor cantidad de energía por unidad de peso que cualquier otra sustancia y su combustión produce agua, sin contaminar el ambiente. Puede almacenarse como gas comprimido, como líquido a bajas temperaturas o como hidruro metálico formando estructuras sólidas. El hidrógeno es también fácilmente transportable por tuberías y se puede usar directamente en quemadores o motores produciendo calor por combustión limpia, o convertir directamente su energía química en electricidad en dispositivos electroquímicos de alta eficiencia conocidos como celdas de combustible (Isgro, 2015).

Sin embargo, el hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, insípido altamente inflamable y no es tóxico, este se quema en el aire formando una llama azul pálida casi invisible. El hidrógeno es el más ligero de los gases conocidos en función a su bajo peso específico con relación al aire; por esta razón, su manipulación requiere de cuidados especiales para evitar accidentes. Este gas es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular (Nordeste, s. f., citado por Delacruz, 2018). Los problemas con el hidrógeno son:

-En cuanto al fuego: los escapes de alta presión frecuentemente se inflaman produciendo una llama muy caliente y casi invisible. En cuanto a la salud: no es tóxico, pero está incluido entre los gases asfixiantes cuando sustituye al oxígeno en un ambiente cerrado (Nordeste, s. f., citado por Delacruz, 2018).

El hidrógeno es muy importante en diversos procesos, por eso su demanda a nivel mundial es alta (Figura 1). Se utiliza para procesar combustibles fósiles, para producir amoníaco, para reducir muchos minerales metálicos, se utiliza como un agente hidrogenante para producir metanol y convertir aceites y grasas no saturada insalubres en aceites y grasas saturadas, también se usa en la producción de ácido clorhídrico, utilizado ampliamente en las industrias químicas (Callón Álvarez, s. f., citado por Delacruz, 2018), pero el interés creciente internacional en la actualidad es usarlo como combustible con el fin de eliminar la dependencia que se tiene con el petróleo, y para esto es necesario extraer hidrógeno de sustratos diferente a los fósiles (Rudnick, s. f., citado por Delacruz, 2018).

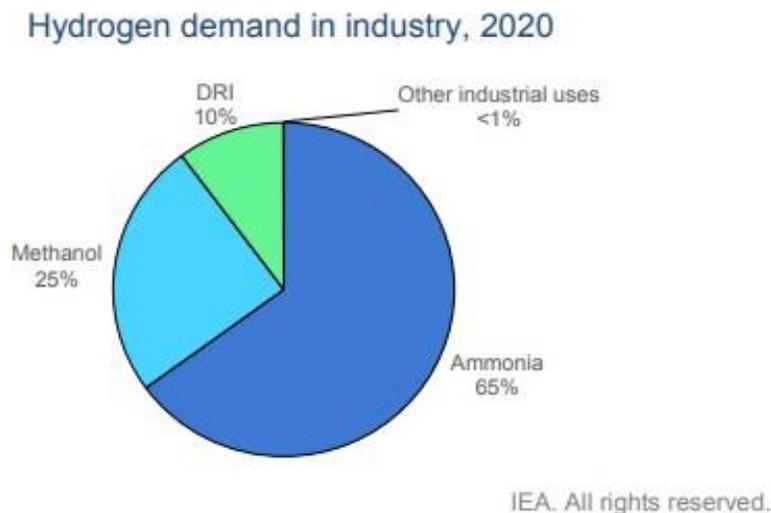


Figura 1. Demanda de hidrógeno en 2020 (Agencia Internacional de Energía).

El hidrógeno, no obstante, no existe en forma natural en la tierra, sólo se puede encontrar en forma compuesta. Combinado con oxígeno como agua ( $H_2O$ ), con carbón en compuestos orgánicos, como por ejemplo en hidrocarburos como el metano ( $CH_4$ ), en alcoholes y otros compuestos sencillos ( $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ , etc.), hulla, petróleo, entre otros. Por lo tanto, es necesario emplear cierta cantidad de energía para obtenerlo en forma pura, por ejemplo, el

reformado de los compuestos orgánicos a muy altas temperaturas. El hidrógeno no es una fuente energética en sí, sino un intermediario entre la fuente primaria y el dispositivo de conversión de energía donde se utilice, es decir, es un portador de energía. Por tanto, para una utilización masiva del hidrógeno en sistemas sustentables de energía se debe producir a bajo costo (Isgro, 2015).

La economía del hidrógeno, como visión de un futuro de un combustible eficiente, renovable, globalmente accesible y que respete el medio ambiente, debe superar todavía ciertas barreras de distinto ámbito. Las principales barreras de esta visión son las tecnológicas ya que aún no se han desarrollado métodos de producción de hidrógeno a gran escala que sean asequibles económicamente para la producción masiva, además de la necesidad que habría de adaptar todas las instalaciones energéticas (domésticas e industriales) y los sistemas de almacenamiento y distribución para este nuevo combustible (Bañuls, 2017).

## **1.2 Producción de hidrógeno por electrólisis del agua**

Al fenómeno en el cual la energía eléctrica se transforma en energía química se le denomina electrólisis; donde se produce rompimiento de enlaces químicos a causa de la energía eléctrica aplicada. Este fenómeno se lleva a cabo en sistemas denominados celdas electrolíticas. En ellas ocurre la captura de electrones por especies oxidadas en el cátodo (la reducción) y la liberación de electrones por especies reducidas en el ánodo (la oxidación) (Delacruz, 2018). Para que ocurra la electrólisis es necesario imponer un potencial ( $E$ ) superior al potencial termodinámico ( $E_t$ ), es decir, existe una barrera energética que es necesario salvar o superar para que el proceso ocurra y su valor puede calcularse perfectamente a partir de consideraciones termodinámicas en condiciones reversibles. En resumen, la condición de irreversibilidad de la electrólisis obliga a utilizar una energía adicional (García, 2012).

La Figura 2 presenta un gráfico del valor del potencial ( $E$ ) en función de la temperatura ( $T$ ), donde se señalan 3 zonas delimitadas por las líneas 1 y 2. En la zona I, por debajo de la línea 2, no ocurre la electrólisis, o sea, no se puede producir hidrógeno porque la línea 2 define los valores de  $E_t$  para diferentes temperaturas y por debajo de este valor, según la

Termodinámica, el proceso no puede ocurrir. En la zona II, limitada por las líneas 1 y 2, sí ocurre la electrólisis, pero este proceso es endotérmico, o sea, absorbe calor, por esta razón la producción de hidrógeno ocurre a expensas de la energía eléctrica suministrada y de la energía térmica (calor) que toma el sistema del medio ambiente. En la zona III, formada desde la línea 1 hacia arriba, también ocurrirá la electrólisis, pero el sistema se comporta de forma que desprende calor, o sea, tiene un comportamiento exotérmico. En este caso la energía eléctrica suministrada se emplea en producir hidrógeno, pero parte también se transforma en energía térmica, lo que origina que la solución se caliente, es decir, aumenta su temperatura durante el proceso (García, 2012) (Kenneth y Williamson, 2018).

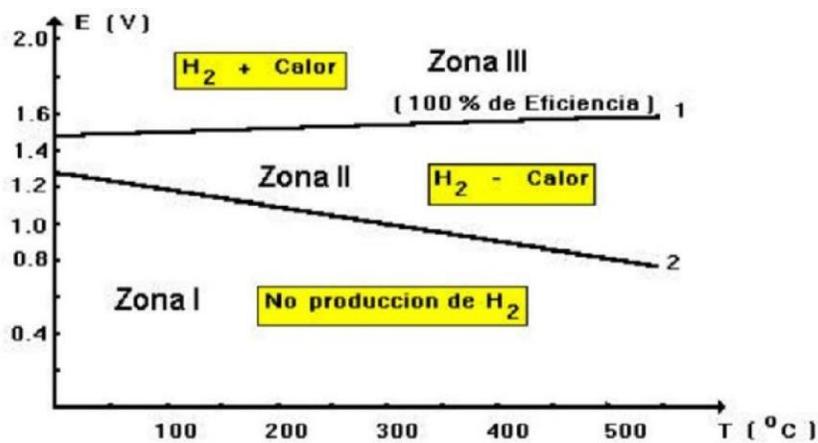


Figura 2. Características de la producción de H<sub>2</sub> a partir de la electrólisis del agua (Fuente. García, 2012).

Por lo tanto, García (2012) concluyó que: Este comportamiento del sistema permite llegar a una definición clara de la eficiencia del proceso. Si la energía eléctrica solo se utiliza en producir hidrógeno, la eficiencia del proceso será del 100% (valores representados por la línea 1). Por el contrario, sí la energía eléctrica se utiliza en producir hidrógeno y transformarse en calor (proceso exotérmico) la eficiencia del proceso será menor al 100% (zona III) y a medida que nos movamos hacia arriba de la línea 1 (aumento de E), el valor de la eficiencia será cada vez menor.

Los iones hidroxilo (alcalinos) o iones hidronio (ácidos) son necesarios para que el agua sea conductora. En los electrolitos alcalinos, las reacciones clave asociadas con la electrólisis del agua son (Kenneth y Williamson, 2018):



Mientras que en un medio ácido las reacciones son:



Por lo tanto, la reacción global en la celda es:

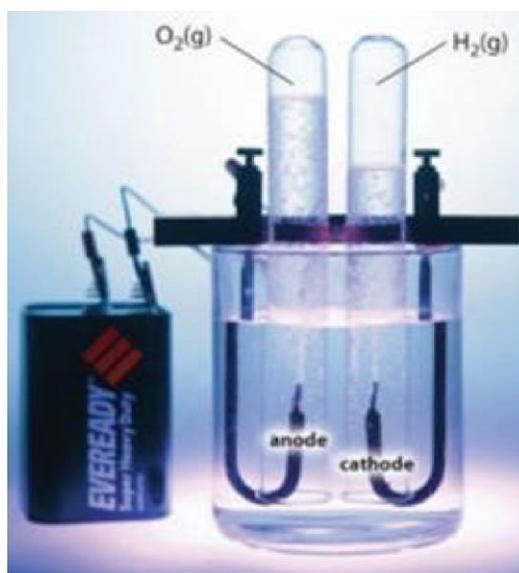


Figura 3. Electroizador de agua. Fuente: “Diseño de un sistema de generación de hidrógeno por electrólisis” <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/3655/1/62143V434.pdf>, citado por Isgro, 2015.

La reacción de evolución del hidrógeno (HER) es un proceso fundamental en la electrólisis del agua (Figura 3) y desempeña un papel importante en la conversión de energía para el desarrollo de fuentes de energía basadas en el hidrógeno. Sin embargo, la velocidad considerablemente lenta de la HER en condiciones alcalinas ha impedido avances en las técnicas de división del agua para la producción de hidrógeno de alta pureza. A diferencia de la HER ácida bien documentada, los aspectos mecánicos de la HER alcalina aún no se han resuelto. Además, la velocidad de reacción experimental (en términos de  $j_0$ ) de la HER en

soluciones alcalinas es aproximadamente de dos a tres órdenes de magnitud inferior a la de las soluciones ácidas (Zheng, Jiao, y Vasileff, 2018).

### 1.3 Técnicas electroquímicas

La electroquímica es una rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones oxido-reducción en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea, por lo cual a este proceso se le conoce como electrólisis. En cambio, la diferencia de potencial eléctrico es creada como consecuencia de una reacción química y se conoce como un "acumulador de energía eléctrica", también llamado batería o celda galvánica (Chang, 2011). La mayoría de las reacciones electroquímicas aparecen como combinación de tres fenómenos básicos, las cuales se aprecian en la Figura 4:

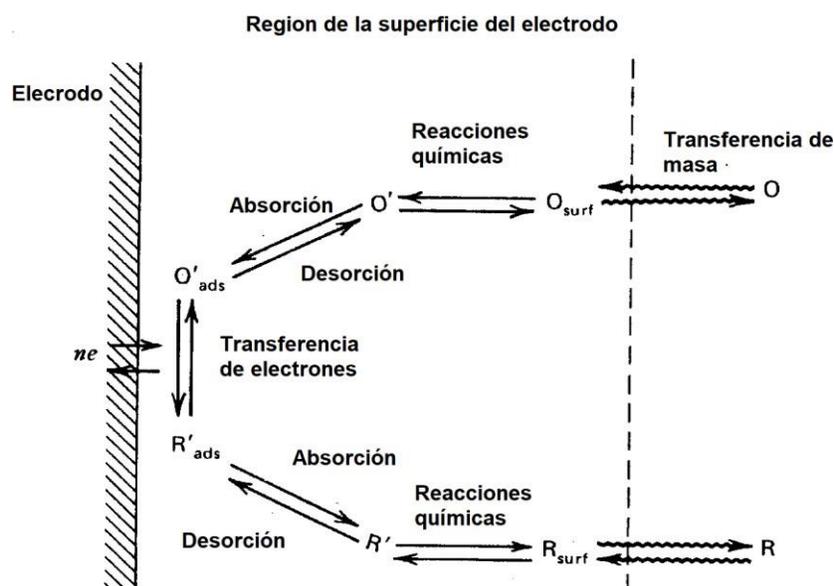


Figura 4. Etapas generales para una reacción que ocurre en el electrodo.

- Transferencia electrónica entre la superficie del electrodo y los reactivos en disolución o adsorbidos.

- Reacciones químicas asociadas.
- Transporte de los reactivos a la superficie del electrodo.

Los métodos electroquímicos se dividen en dos grandes grupos

#### Métodos electroquímicos estacionarios

Se caracterizan porque el transporte de materia al electrodo es por difusión y convección forzada. De forma que, a un potencial determinado la intensidad de corriente alcanza un valor independiente del tiempo.

#### Métodos electroquímicos transitorios

Se caracterizan porque el transporte al electrodo se efectúa sólo por difusión. La intensidad de corriente es función del tiempo. Además, estos métodos se dividen en dos grandes grupos:

- Métodos potencioestáticos: Se aplica un potencial y se mide la corriente en función del tiempo.
- Métodos galvanostáticos: Se controla la corriente como función del tiempo y medimos el potencial en función del tiempo.

Las técnicas electroquímicas pueden dividirse de acuerdo en la manera en que realizan mediciones y la perturbación del sistema de acuerdo con la Figura 5:

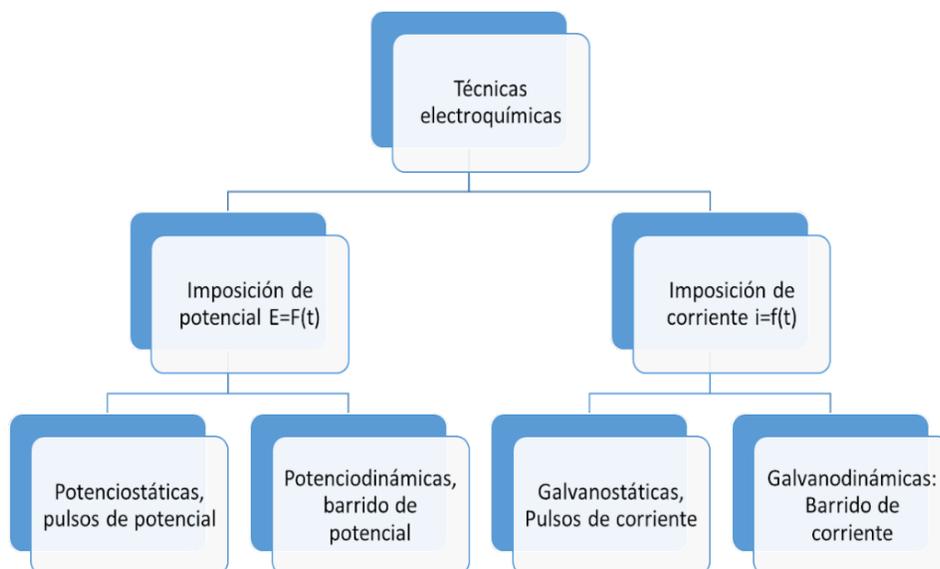


Figura 5. Clasificación de las técnicas electroquímicas.

Los métodos electroquímicos forman un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables.

### 1.3.1 Tipos de celda electroquímica

Una celda electroquímica, es un sistema heterogéneo en el cual existe una diferencia de potencial eléctrico entre dos o más fases. Se pueden utilizar distintas soluciones para caracterizar un sistema electroquímico debido a que se puede establecer una diferencia de fases entre dos electrodos metálicos (ya sea cobre, zinc, grafito platino, óxido de rutenio, aluminio etc.) que se ionizan en un determinado medio transportando iones debido a las reacciones oxido-reducción, obteniendo de esta forma una diferencia de potencial que generará una corriente eléctrica.

Las celdas electroquímicas redox en las que interviene una corriente de electrólisis se pueden clasificar como galvánicas y electrolíticas (Figura 6).

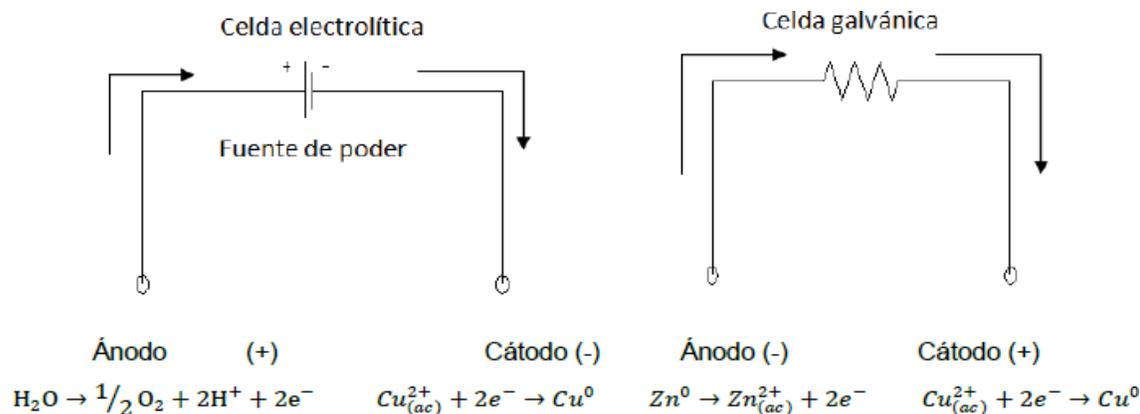


Figura 6. Diagrama esquemático de una celda electrolítica (izquierda) y una galvánica (derecha).

En ambas celdas, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Por tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, de donde se obtiene información del compuesto analizado y los procesos.

En este sentido, para la producción electroquímica del hidrógeno los electrocatalizadores tienen un papel muy importante tanto en los aspectos termodinámicos como en los cinéticos de la reacción (García, 2012). Es por ello, que los electrocatalizadores utilizados en los electrodos del electrolizador dependen fuertemente de la composición química y de su estructura de los materiales, y éstos a su vez influyen en la economía del proceso (García, 2012; Solorsa, 2015).

### 1.3.2 Voltamperometría Cíclica

Una de las técnicas que se emplean para estudiar mecanismos de reacción es la voltamperometría cíclica, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies y de las reacciones que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. La Figura 7

muestra la señal de tipo triangular, es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar).

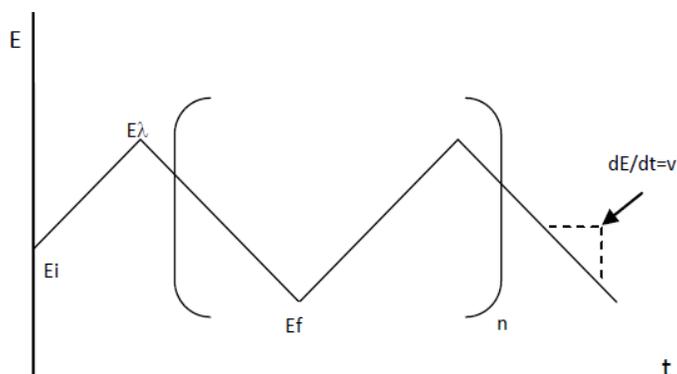


Figura 7. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a  $n$  ciclos.

El ciclo del barrido de potencial puede realizarse varias sobre los potenciales de inversión (E). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se producen los procesos de oxidación o la reducción controlada por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente registrada al potencial de barrido asociado, en una curva del tiempo  $E=ft$ . En la Figura 8 se muestra un ejemplo del voltamperograma cíclico donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta.

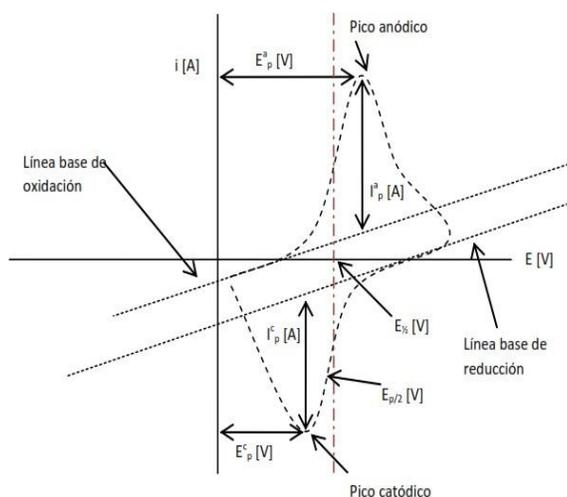


Figura 8. Magnitudes de un voltamperograma cíclico de acuerdo con el convenio planteado por la IUPAC.

Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Si se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito.

### 1.3.3 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica potenciostática, en la cual se establece un pulso de potencial constante durante cierto tiempo y se registra la variación de la corriente resultante como una función del tiempo. La interpretación de los resultados está comúnmente basada en electrodos planares en una solución en reposo y una extremadamente rápida reacción redox interfacial en comparación con la transferencia de masa. La Figura 9 muestra el pulso de potencial en una cronoamperometría, el resultado de la variación de la corriente contra el tiempo y el perfil de la cantidad de especie activa en el electrolito.

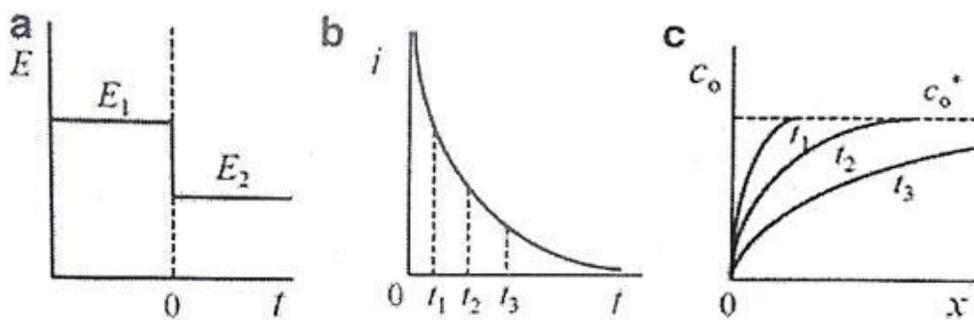
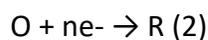


Figura 9. (a) Ilustración esquemática del pulso de potencial en una cronoamperometría, (b) variación de la corriente resultante respecto al tiempo y (c) perfil de contenido esperado de las especies activas O en el electrolito.

La técnica de cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para caracterizar el comportamiento cinético de materiales de inserción. La hipótesis típica para de la curva de cronoamperometría (o corriente transitoria) de materiales de inserción es que la difusión de la especie activa gobierna la velocidad de todos los procesos de inserción. Lo que significa lo siguiente: La reacción de transferencia de carga interfacial es tan cinéticamente rápida que la concentración de equilibrio de la especie activa se alcanza rápidamente en la superficie del electrodo en el momento de un pulso de potencial. El agotamiento instantáneo (o acumulación) de la concentración de especie activa en la superficie causada por la difusión química lejos de la superficie del electrodo es completamente compensado por el suministro del electrolito.

Considerando la reacción química:



Al establecerse un potencial constante en la interfase metal – solución, se está estableciendo la relación de concentraciones de las especies O y R en dicha interfaz, y el parámetro que cambia con respecto al tiempo es la forma de los perfiles de concentración de la especie O, como se observa en la Figura 10, donde x es la distancia medida a partir de la interface. De esta manera, si se aplica un potencial tal que permita disminuir la concentración de O hasta un valor cercano a cero, entonces, toda la especie O que se reduzca en la interface tendría que llegar por difusión desde el seno de la solución, con lo que se tendría un proceso limitado por transferencia de masa (corriente límite de difusión). En este punto, la imposición de pulsos de potencial más negativos no tendría efecto sobre las corrientes registradas. Por otro lado, si el potencial aplicado no es lo suficientemente negativo como para disminuir la concentración de O en la interface, hasta un valor cercano a cero, la diferencia entre las concentraciones de O en la interfase metal solución y el seno de la solución, sería menor que en el caso limitado por transferencia de masa; es decir, que llega menos O a la interfase por unidad de tiempo; por lo que al aplicar un pulso de potencial más negativo, la corriente registrada sería mayor, hasta llegar a que el proceso se encuentre limitado por transferencia de masa del potencial E1 y Cob es la concentración de O en el seno de la solución: Con esta técnica es posible determinar, entre otras aplicaciones, la naturaleza de los procesos de nucleación, así como el coeficiente de difusión de las especies electroactivas

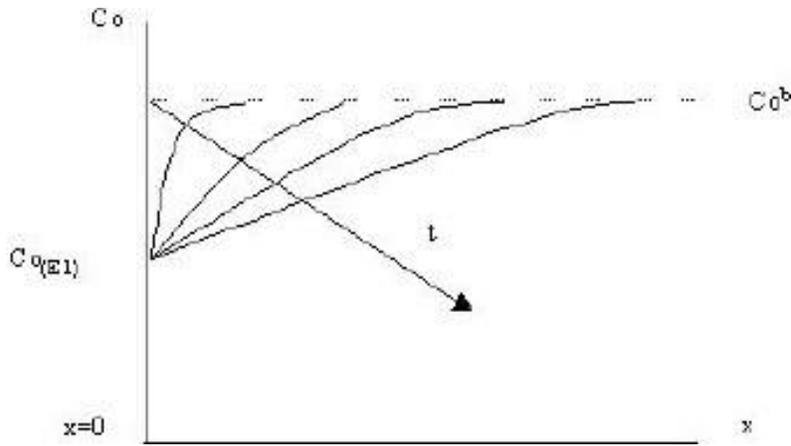


Figura 10. Esquema del cambio de los perfiles de concentración de la especie O.

Para poder determinar el coeficiente de difusión mediante esta técnica es necesario llegar al límite de corriente de difusión y esto dependerá de cómo se lleve a cabo la transferencia o transporte de masa.

#### 1.4 Superaleaciones base níquel

Las superaleaciones base níquel son aquellas que tienen como elemento principal o en mayor proporción al níquel, conteniendo otras adiciones elementales comunes como son Al, Ti y Cr, que las hacen tener las propiedades adecuadas para resistir las condiciones extremas a altas temperaturas. Las superaleaciones constan de dos o más fases cristalinas. En el caso de las superaleaciones base níquel son las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$ , y presentan un buen comportamiento hasta los 1000°C aproximadamente. Son fácilmente deformables por su red fcc, poseen una excelente resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas, buena resistencia mecánica a elevadas temperaturas, alta conductividad eléctrica y propiedades magnéticas. Estas superaleaciones se emplean en los procesos industriales químicos y del petróleo, en cámaras de combustión, en alabes de turbinas de gas de aviones, en toberas, en la industria aeroespacial y en algunas baterías eléctricas.

### 1.4.1 Superalaciones base níquel más empleadas y sus fases.

Las superaleaciones base níquel más empleadas son las siguientes:

Duraniquel (Ni, Al). Posee una alta resistencia a la corrosión y una gran resistencia mecánica similar a los aceros.

Permaniquel (Ni, Co, Fe, C, Mn, Si, Ti, Mg). Posee una buena resistencia a la corrosión, una buena conductividad eléctrica y térmica y propiedades magnéticas, pero disminuye su dureza al aumentar la temperatura.

- El Inconel (Ni-Cr-Fe), que posee una alta resistencia a altas temperaturas y a la corrosión, es inoxidable.

Propiedades

- Buena resistencia a ácidos como el sulfúrico, fosfórico, nítrico, y clorhídrico
- Casi completamente libre de agrietamiento producido por corrosión bajo esfuerzo
- Excelentes propiedades mecánicas tanto en temperaturas extremas bajas como en temperaturas extremas altas.
- Buena resistencia a picaduras, grietas por corrosión y corrosión intercrystalina.
- Alta resistencia a la oxidación en altas temperaturas.

Aplicaciones

- Procesos químicos y petroquímicos.
- Partes expuestas a alta tensión mecánica y al agua de mar.
- Chimeneas en plataformas marinas.
- Turbinas de gas, motores de cohetes, partes espaciales.
- Equipos para control de polución.
- Reactores nucleares.

Incoloy R (Ni, Fe, Cr). Incoloy es una marca registrada usada como prefijo a varias aleaciones de metales resistentes a altas temperaturas y corrosión.

- Excelente fuerza en ambientes de alta temperatura.
- Excelente resistencia a la oxidación y carburización en ambientes de alta temperatura.

- Facilidad para fabricación.

#### Aplicaciones

- Tubería de proceso, intercambiadores de calor, equipos de carburización, forros para elementos calientes, tubos para generador de vapor nuclear.
- Procesos químicos y petroquímicos, plantas eléctricas, hornos industriales, equipos donde hay bastante calentamiento.
- Equipos para control de polución, tubos para pozos de gas y petróleo, reprocesamiento de combustible nuclear, producción de ácidos, equipos de baños químicos para limpiar metales.
  
- El Hastelloy o Nimonic (que incorpora al titanio). El Hastelloy es una marca registrada, y este nombre es usado como prefijo para más de veinte aleaciones diferentes, altamente resistentes a la corrosión.

#### Propiedades

- Alta resistencia al ataque uniforme.
- Muy buena resistencia a la corrosión localizada.
- Excelente resistencia al rompimiento por tensión causado por la corrosión.
- Buena resistencia a ácidos corrosivos como; ácido sulfúrico, nítrico, clorhídrico, hidroc্লórico y crómico.
- Facilidad para soldar y hacer fabricaciones.
- Alta resistencia a la oxidación en altas temperaturas.

#### Aplicaciones

- Industria de procesamiento químico.
- Industria aeroespacial
- Farmacéutica
- Producción de petróleo y gas.
- Partes expuestas a la alta tensión mecánica y al agua de mar.
- Partes que están expuestas a gases de combustión o plantas de desulfuración de gas.

Las principales fases presentes en la mayoría de las superaleaciones base níquel son las siguientes:

**Gamma ( $\gamma$ ).** Es la matriz de la aleación en la que la  $\gamma'$  precipita, tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) a base de níquel. Por lo general contiene un alto porcentaje de elementos por solución sólida como: Co, Cr, Mo, Fe y W.

**Gamma Prima ( $\gamma'$ ).** Es la fase de precipitación en superaleaciones base níquel ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ), la cual es una fase que precipita homogéneamente en toda la matriz  $\gamma$  y le da estabilidad. Es muy dúctil y por lo tanto da fuerza a la matriz de la aleación sin reducir su resistencia a la fractura. El aluminio y el titanio son los principales componentes y se añaden en cantidades y proporciones respectivas, para precipitar una fracción de alto volumen en la matriz. En algunas aleaciones modernas, la fracción de volumen de la  $\gamma'$  precipitada es alrededor del 70%.

Esta es la responsable de la gran resistencia de las superaleaciones base níquel debido a la dispersión de precipitados ordenados intermetálicos. Las fórmulas estequiométricas de esta fase son:

- $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ .
- $\text{Ni}_3\text{Al}$ .
- $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

La principal diferencia entre las dos fases radica en que los átomos en la fase  $\gamma$  están mucho más ordenados que en la fase  $\gamma'$ . Es decir, si bien es verdad que los planos atómicos siguen la misma disposición en ambas fases, también es cierto que los átomos de níquel ocupan lugares específicos en cada plano de la fase gamma prima y que otros lugares específicos están ocupados por los átomos del otro metal, que suele ser aluminio.

**Carburos.** El carbono añadido a los niveles de 0.05-0.2%, se combina con elementos reactivos y refractarios como el titanio y el tantalio, para formar carburos como el  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  y  $\text{M}_6\text{C}$  que tienden a formarse en el límite de grano durante el tratamiento térmico. Estos carburos tienen una estructura cristalina FCC. Los carburos también juegan un papel importante en las superaleaciones base níquel porque ellos están presentes en el límite de grano para producir características deseables de resistencia y ductilidad, son beneficiosos para aumentar la fuerza de ruptura a alta temperatura.

**Fases que separan a los límites de grano.** Se trata generalmente de fases indeseables, frágiles que se pueden formar durante el tratamiento térmico. Estas fases se han caracterizado por poseer una estructura topológicamente muy justa y afectan negativamente las propiedades mecánicas, como lo es la resistencia a la fluencia; además pueden actuar como iniciadores de grietas debido a su naturaleza quebradiza. Hay, por supuesto, límites a las concentraciones que se pueden agregar sin inducir precipitación. Por el contrario, la fase  $\gamma$  tiene una red cúbica primitiva en la que los átomos de níquel se encuentran en los centros de la cara de la celda y los átomos de aluminio o el titanio en las esquinas de la misma. Este arreglo atómico tiene la fórmula química de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  o  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ .

En conclusión, las superaleaciones base níquel, en particular las que poseen elevada proporción de fase gamma prima, aumentan su resistencia a temperaturas elevadas, consiguiendo la máxima hacia los 850 °C. La mayoría de las superaleaciones base níquel modernas mantienen su resistencia mecánica útil hasta temperaturas del orden de los 1000°C.

La temperatura de solución del tratamiento térmico no solo determina la cantidad de  $\gamma'$  que se disuelve, sino también el tamaño de grano de  $\gamma$ . El grano se vuelve más grueso, si todos los cristales de  $\gamma'$  se disuelven.

#### **1.4.2 Fundición y fabricación convencional de las superaleaciones base níquel**

Una superaleación base níquel normalmente se fabrica fundiendo una pieza de níquel y agregando aluminio, se agrega cierto porcentaje de cromo para proteger de la corrosión al producto final, y pequeñas cantidades de otros metales; así como titanio y tungsteno, para aumentar aún más la dureza. La mezcla líquida se enfría, apareciendo una masa de fase gamma de níquel-aluminio, ya que el punto de solidificación de la fase gamma es superior al de la fase gamma prima. Cuando la aleación experimenta un enfriamiento posterior en su estado sólido, se precipitan pequeños cubos de fase gamma prima dentro de la matriz de fase gamma. El tamaño final de las partículas de gamma prima se controla variando la velocidad de enfriamiento del material.

Las piezas de las superaleaciones base níquel presentan la máxima resistencia mecánica cuando contienen una elevada proporción (cerca del 60% en volumen) de diminutos cristales de gamma prima. Sin embargo, cuando las piezas en servicio se exponen a elevadas temperaturas, los pequeños cristales de gamma prima tienden a crecer. Para conseguir ciertas propiedades mecánicas a elevada temperatura y mantenerlas a pesar de su exposición a muchos ciclos de uso, se han ideado complejos tratamientos térmicos.

### **1.4.3 Microestructura y tratamientos térmicos de las superaleaciones base níquel**

Para optimizar las propiedades de las superaleaciones base níquel se requieren ser tratados térmicamente a dos temperaturas diferentes dentro del campo de la fase  $\gamma / \gamma'$ . En el primer tratamiento térmico, la temperatura más alta precipita las partículas más gruesas de  $\gamma'$ . En el segundo tratamiento, la temperatura más baja conduce a una precipitación más, que conduce a una dispersión secundaria más fina de  $\gamma'$ . El resultado neto es una distribución bimodal de  $\gamma'$ .

En los tratamientos térmicos aplicados a las superaleaciones base-níquel de fundición y forja, pueden variar considerablemente en los ciclos de tiempo y temperatura, dependiendo de las características metalúrgicas de la aleación y del tipo y magnitud del esfuerzo residual desarrollado por los procesos previos de fabricación (92).

Las fundiciones son normalmente tratadas térmicamente, antes de entrar en servicio. Las propiedades mecánicas de aleaciones de forja son alteradas por trabajo en caliente, así como por deformación en frío (92). Al efecto del tratamiento térmico, corresponde un cambio en las propiedades mecánicas. Por ejemplo, el envejecimiento usualmente aumenta significativamente las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y produce un tremendo incremento en resistencia a la fluencia y a la ruptura a elevada temperatura (93).

### **Recocido**

El recocido implica un proceso en el cual se espera obtener una cristalización completa y la obtención de una máxima ductilidad. Frecuentemente estas aleaciones se calientan a alta temperatura por tiempos cortos y se enfrían rápidamente para prevenir la precipitación de

componentes intermetálicos y carburos. Para muchas de las aleaciones endurecibles, los ciclos de recocido son los mismos que para el tratamiento de solución. Sin embargo, los dos tratamientos sirven para propósitos diferentes.

- 1) El recocido es usado solamente para incrementar la ductilidad (reducir la dureza), facilitar el formado o maquinado, preparar uniones para soldadura, relevado de esfuerzos después de soldar o producir una microestructura específica.
- 2) El tratamiento de solución se destina a disolver segundas fases para producir máxima resistencia a la corrosión o para preparar el envejecimiento.

#### Tratamiento de solución

El endurecimiento de aleaciones resistentes al calor usualmente requiere tratamientos de solución y envejecimiento. El tratamiento de solución ocurre cuando una aleación apropiada se calienta a una temperatura a la cual se disuelve una segunda fase (presente en pequeñas cantidades) en la fase más abundante. Se deja el metal a esta temperatura hasta obtener una solución sólida homogénea, y entonces se le enfría rápidamente a una temperatura menor para crear una condición sobresaturada.

En ciertas ocasiones la temperatura del tratamiento de solución empleado dependerá de las propiedades deseadas. Una temperatura más alta es específica para óptima fluencia, una temperatura más baja aumenta la resistencia a la tensión. Mientras que a una temperatura más alta del tratamiento de solución se disuelven las principales fases, resultando un crecimiento de grano y una considerable disolución de carburos.

#### **Templado**

El propósito del templado de las súperaleaciones resistentes al calor, es mantener a temperatura ambiente la solución sólida sobresaturada obtenida durante el tratamiento de solución. El templado produce una partícula fina de Gamma Prima y más altas propiedades a la tensión (93).

#### **Envejecimiento**

La forma de la curva de envejecimiento es primordialmente una función de dos variables; la temperatura a la que ocurre el envejecimiento y la composición del metal. Se debe elegir el tiempo y la temperatura de este proceso para lograr el tamaño de precipitado conveniente.

Si la temperatura es demasiado baja ( $T$ ), nunca se logra la dispersión crítica, aunque la dureza aumenta con el tiempo a medida que lo hace el tamaño de precipitado. Si la temperatura es demasiado elevada ( $T_3$ ), el precipitado es demasiado vasto, y el incremento inicial de la dureza es suprimido.

## Capítulo 2

### Antecedentes

La electrólisis del agua fue demostrada por primera vez en 1789 por los comerciantes holandeses Jan Rudolph Deiman y Adriaan Paets van Troostwijk utilizando un generador electrostático para producir una descarga electrostática entre dos electrodos de oro sumergidos en agua. Desarrollos posteriores de Johann Wilhelm Ritter explotaron la tecnología de baterías de Volta y permitieron la separación de los gases del producto.

En el proceso de electrólisis el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno al pasar una corriente a través de ella en presencia de sustancias adecuadas, llamadas electrolitos. La corriente eléctrica hace que los iones de hidrógeno cargados positivamente migren al cátodo cargado negativamente, donde tiene lugar una reducción para formar átomos de hidrógeno. Los átomos formados entonces se combinan para formar moléculas de hidrógeno gaseoso ( $H_2$ ). Por otro lado, el oxígeno se forma en el otro electrodo (el ánodo cargado positivamente). La estequiometría de la reacción es de dos volúmenes de hidrógeno por un volumen de oxígeno.

La parte más importante de la construcción de unidades de electrólisis es usar electrodos adecuados para evitar reacciones no deseadas, que producen impurezas en el gas hidrógeno.

Los cambios de carga afectan los niveles de temperatura y presión en el electrolizador y, en consecuencia, su eficiencia. Cada electrolizador tiene una temperatura óptima de funcionamiento con cargas más bajas, se produce menos calor y es posible que no se alcance la temperatura óptima.

El hidrógeno tiene un poder calorífico superior a 121 KJ/mol (2.058 eV), equivalente a 2.4 veces el del metano, que es de 50 KJ/mol, y a casi tres veces el de la gasolina, que es de 44 KJ/mol. Además, el hidrógeno puede ser utilizado como portador de energía de las fuentes alternas, que son intermitentes, entre las que podemos citar la energía solar, eólica, geotérmica y mareomotriz; con la ventaja de que al ser transformadas en hidrógeno y almacenadas, pueden ser utilizadas en cualquier momento para la generación de energía.

## 2.1 Investigaciones sobre la producción de hidrogeno en superficies catalíticas.

Existen diversos métodos y procesos para la obtención de hidrógeno; sin embargo, la producción de hidrógeno a partir de energías renovables es el objetivo de un sistema energético, basado en un ciclo de obtención totalmente limpio (Bañuls, 2017). La producción del hidrógeno mediante la electrólisis de agua se considera la forma más limpia para la economía de hidrógeno en un futuro próximo (Ball M., Weeda M.; Bakenne A., Nuttall W., Kazantzis N. 2016, citado en Gomez, Franceschini, Corti y Lacconi, 2018). Esto debido a que la materia prima de la cual se obtiene es el agua, que está disponible en abundantes cantidades y es totalmente renovable, ya que en su combustión o como componente electroquímico da como producto vapor de agua o agua pura. Sin embargo, actualmente la electrólisis representa apenas un 5% de la producción mundial de hidrógeno (Bañuls, 2017).

La electrólisis para la producción de hidrógeno se basa en la separación de los elementos que constituyen el agua, el hidrógeno y el oxígeno, mediante la aplicación de corriente eléctrica (Kenneth y Williamson, 2018). La producción de hidrógeno que se obtenga mediante este proceso no sería invertida en la generación de electricidad, ya que se requiere una mayor cantidad de electricidad para producirlo que la que pueda generar este como combustible. Por ello, este proceso debe funcionar con alimentación eléctrica proveniente de otros medios, ya sea la generada mediante recursos fósiles o energías renovables. Desde el punto de vista medioambiental, la ruta ideal sería producir hidrógeno con electrólisis del agua utilizando como fuente principal de energía eléctrica una energía renovable y sostenible (Bañuls, 2017).

En su estudio, Isgro (2015) mencionó que la electrólisis del agua es el camino más directo para la obtención de hidrógeno y oxígeno gaseosos con alto grado de pureza. El proceso de electrólisis consiste en la descomposición electroquímica del agua por medio de una corriente eléctrica que circula entre dos electrodos separados e inmersos en una solución acuosa conductora adecuada. Los electrodos deben ser resistentes a la corrosión, tener buena conductividad eléctrica, exhibir buenas propiedades catalíticas e integridad estructural. El proceso también requiere la implementación de un diafragma o separador para evitar la recombinación de hidrógeno y oxígeno que se genera en los electrodos, pero a la vez debe tener alta conductividad iónica para permitir el libre tránsito de los iones. Los electrodos, el diafragma y la solución electrolítica son los elementos que configuran el dispositivo

electroquímico llamado electrolizador. En él se convierte energía eléctrica y térmica en energía química que puede ser almacenada como combustible (hidrógeno).

La electrólisis del agua con membrana de intercambio aniónico (AEM) es un método para producir hidrógeno que se logra utilizando electricidad. Una de las principales ventajas de la electrólisis de agua AEM es el reemplazo de los electrocatalizadores de metales nobles convencionales con catalizadores de metales de transición de bajo costo. La electrólisis AEM sigue siendo una tecnología en desarrollo; por lo tanto, con el fin de utilizarlo para lograr una producción de hidrógeno comercialmente viable, la electrólisis AEM requiere más investigación y mejoras, específicamente en relación con su eficiencia de energía, estabilidad de la membrana, robustez, facilidad de manejo y reducción de costos (Vincent y Bessarabov, 2018).

En este sentido, para la producción electroquímica del hidrógeno los electrocatalizadores tienen un papel muy importante tanto en los aspectos termodinámicos como en los cinéticos de la reacción (García, 2012). Es por ello, que los electrocatalizadores utilizados en los electrodos del electrolizador dependen fuertemente de la composición química y de su estructura de los materiales, y éstos a su vez influyen en la economía del proceso (García, 2012; Solorsa, 2015). El desarrollo de electrocatalizadores de bajo costo hacia la evolución de oxígeno (OER) y las reacciones de evolución del hidrógeno (HER) es crucial para la producción de hidrógeno limpio a gran escala.

Los catalizadores basados en óxido de metal de transición que son rentables son muy activos para OER; sin embargo, sus aplicaciones para catalizar la HER siguen siendo un reto debido a la actividad insatisfactoria y la conductividad electrónica intrínsecamente deficiente (Zhang, y otros, 2018).

García en el 2012, mencionó que el principal objetivo de la investigación para el proceso de obtención de hidrógeno por electrólisis es lograr materiales del electrodo que posean un gran poder electrocatalítico para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH o HER). Además, sugirió que se obtiene una reducción en el voltaje aplicado por el incremento del área superficial real, o aumentando el poder electrocatalítico del material del electrodo. Por esta razón, la función de la electrocatalisis es contribuir a reducir el voltaje aplicado a través de la celda electrolítica (electrolizador), para así disminuir los costos de producción. Es decir,

requiere electrocatalizadores eficientes y robustos para reducir el sobrepotencial de reacción y minimizar el consumo de energía (Zeng y Li, 2015).

En este sentido, los electrocatalizadores son materiales que se pueden utilizar para construir los electrodos del electrolizador, que presentan una elevada actividad catalítica y menores sobrepotenciales a las reacciones de desprendimiento de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (Solorsa, 2015). Los materiales usados como electrocatalizadores deben ser altamente resistentes a las condiciones corrosivas del electrolito y deben ser estables a la temperatura de operación (Isgro, 2015). Además, el material soporte debe cumplir con algunos requerimientos como son: una gran área superficial para la dispersión del catalizador, una alta conductividad eléctrica y estabilidad electroquímica en el medio de reacción (Solorsa, 2015).

Se han empleado diferentes materiales, algunos de ellos son los metales nobles (platino, paladio, iridio, rodio) que se depositan sobre un sustrato conductor formando una capa más activa y estable, lo cual es debido a que estos materiales son escasos en la naturaleza y muy costosos (Solorsa, 2015; Fondo de sustentabilidad energética, 2016). También se ha utilizado algunos compuestos con metales no preciosos, como aleaciones, calcogenuros, carburos, nitruros, boruros y fosfuros, o materiales libres de metales (Zeng y Li, 2015).

La evolución del hidrógeno por medio de la separación de agua electrocatalítica es fundamental para la producción eficiente y económica de hidrógeno, que se basa en el desarrollo de catalizadores económicos y altamente activos. La actividad catalítica se evalúa mediante sobrepotenciales a densidad de corriente fija, pendiente de Tafel, frecuencia de rotación y la energía libre de Gibbs de la adsorción de hidrógeno (Xiao, Chen y Wang, 2015).

Con el fin de disminuir los costos de los electrocatalizadores, aumentar el desempeño de estos y obtener estabilidad a largo plazo, se realizan grandes esfuerzos para diseñar nuevas estructuras catalíticas con el menor contenido de dichos metales o sin ellos (Solorsa, 2015).

Los materiales nanocatalizadores (2-5 nm) son actualmente soportados en diferentes tipos de carbones, óxidos metálicos y grafenos impurificados o funcionalizados (Desmond J.W., Tang M., Jaramillo Th. F. 2014, citados por Solorsa, 2015). El empleo de nanomateriales, como el óxido de grafeno (GO) para la síntesis de materiales híbridos, ha sido ampliamente estudiado

durante los últimos años (Gomez, Franceschini, Corti y Lacconi, 2018); sin embargo, su proceso de síntesis es relativamente complejo.

García en el 2012, indicó que los catalizadores basados en Níquel se han mostrado activos tanto para catalizadores anódicos como catódicos, además de mostrar una alta resistencia a la corrosión y una alta estabilidad en el tiempo. Destacando que en general se ha observado una menor actividad catalítica en metales y aleaciones amorfas. Estas usualmente requieren un pretratamiento in situ (en las condiciones de trabajo del electrolizador), de forma que se formen las especies superficiales necesarias en un electrocatalizador activo. La actividad catalítica de los materiales basados en Níquel aumenta cuando se dopan con un segundo metal de transición como Cr, Ti, Sn, Mo, Pb, Tl y Cd. Las aleaciones Ni-Mo han mostrado los mejores resultados. Los menores sobrepotenciales se han observado cuando estos materiales se han preparado por descomposición térmica seguido de reducción en atmósfera de hidrógeno. Esta aleación también se puede preparar por electrodeposición. En general se puede decir que la eficiencia de estas aleaciones como electrocatalizadores catódicos depende del método de preparación, del área superficial y de la presencia de óxidos en el mismo.

En un estudio reciente (Näslund, Ingason, Holmin y Rosen, 2014), se empleó un revestimiento catalítico y duradero de dióxido de rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) aplicado sobre sustratos de níquel (Ni), que se utilizó como cátodos electrocatalíticos para la producción de hidrógeno.

Aunque en varios estudios se le ha dado poca importancia al electrodo anódico (ánodo) donde ocurre la reacción para la producción de oxígeno, es indispensable considerar el papel tan importante que estos desempeñan en el proceso. Además de considerar su estabilidad, debido a que estos se pueden dañar gravemente, a menos que se empleen rectificadores de polarización (Näslund et al., 2014). En un estudio reciente (González-López, y otros, 2018), se emplearon los electrodos modificados del tipo DSA (Dimensionally Stable Anodes, por sus siglas en inglés) fabricados con una lámina de acero inoxidable A304 o Ti como sustrato, aplicando un recubrimiento de  $\text{RuO}_2$  mediante el método de Pechini modificado, con una alta estabilidad química y electroquímica. Además, se probaron diferentes tipos de materiales como cátodos, incluidas placas de titanio (Ti), plata (Ag), aceros inoxidables A304 y A316, barras de grafito (GR), carbono vítreo (VC) y platino (Pt). Los resultados mostraron que el uso de los electrodos DSA A304 |  $\text{RuO}_2$  L y Ti |  $\text{RuO}_2$  permitió potenciales catódicos más

bajos ( $\leq 1.0$  V) para el inicio de la reacción de producción de  $H_2(g)$ . La mejor disposición y material de electrodo para la producción catalítica de  $H_{2(g)}$  fue un electrodo DSA de placa de acero inoxidable A304 |  $RuO_2$  y A304 como cátodo, que era incluso mejor que el platino, mostrando una alta estabilidad sin modificar su superficie y estructura.

Sin embargo, aunque existen diferentes estudios en la literatura basados en el empleo de aleaciones base Ni dopados con algunos elementos de transición u óxidos depositados, no se cuenta con información referente al empleo de aleaciones base níquel (Ni-Fe-Cr-Mo no patentadas) fabricadas por fundición y modificadas superficialmente por tratamiento químico o térmico, para utilizarlas como electrocatalizadores en la producción de hidrógeno, mejorado su desempeño.

## Capítulo 3

### Diseño experimental

#### 3. 1 Método experimental

##### 3.1.1 Tipo de Investigación

Este proyecto de investigación está enfocado a la aplicación de soluciones a problemas con prospectiva hacia el futuro, debido a que se pretende contribuir al desarrollo de materiales eficientes y económicos que se puedan usar como electrocatalizadores para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, eliminando o disminuyendo el uso de los combustibles fósiles. En este estudio se realizará una investigación de tipo experimental debido a que se evalúa bajo condiciones controladas en el laboratorio la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, empleando una aleación Fe-Ni-Cr-Mo como electrocatalizador (cátodo) en una celda electroquímica. Por lo tanto, el enfoque de la investigación es cuantitativo ya que se busca obtener datos medibles de las diferentes corridas experimentales y compararlos con los obtenidos de una muestra control, así como la información de los datos obtenidos en estudios similares en la literatura.

##### 3.1.2 Diseño de la investigación

Por lo tanto, en el diseño del estudio experimental cuantitativo se adoptará un diseño con dos grupos para comparar los resultados. Es decir, se utilizará una muestra como grupo control que será una aleación de acero A316, la cual ya ha sido analizada previamente por otros autores en la literatura. Mientras que en el grupo experimental se utilizará la aleación (Ni-Fe-Cr-Mo) obtenida para este estudio, utilizando el diseño factorial simple de la variable independiente con diversas modalidades.

### **3.1.3 Variables**

La fabricación de una aleación de Fe-Ni-Cr-Mo permitirá usarla como electrocatalizador en el cátodo de una celda electroquímica para evaluar la producción de hidrógeno y comparar los resultados con los de la literatura. Por lo tanto, las variables involucradas en el diseño experimental son de carácter cuantitativo, debido a que nos permitirán evaluar adecuadamente los resultados de la investigación y confrontarlos con otras investigaciones similares reportadas en la literatura.

La variable independiente que se maneja en la experimentación estará sujeta a las siguientes características o condiciones: al tipo de aleación utilizada en el cátodo (aleación fabricada Fe-Ni-Cr-Mo o acero A316), medio electrolítico (ácido o básico), material del ánodo (placa de Ti-Ru o Ti-Ir) y potencial catódico aplicado. Mientras que la variable dependiente será la medición de la corriente catódica registrada al imponer un cierto valor de potencial, la cual está relacionada (de acuerdo con la literatura) con la cantidad de hidrógeno producido.

### **3.1.4 Definición conceptual**

La evaluación de la aptitud de la aleación fabricada (Ni-Fe-Cr-Mo) hacia la producción de hidrógeno, será la tendencia o predisposición a alcanzar un mayor o menor cantidad de corriente catódica al imponer un cierto valor de potencial, respecto a las características o variaciones de la variable independiente.

### **3.1.5 Definición operacional**

Por lo tanto, la variable “cantidad de hidrógeno producido” será operacionalizada a través de la respuesta de la cantidad de corriente catódica registrada en la celda electroquímica con la ayuda de un equipo potenciostato-galvanostato y un electrodo de referencia de calomel, al imponer un cierto valor de potencial catódico.

### 3.1.6 Instrumentos de medición

Los experimentos se realizan mediante un equipo potenciostato-galvanostato con el empleo del software power-suit de adquisición de datos y un electrodo de calomel calibrado.

Tabla 1. Fundamentación, codificación y niveles de medición.

Concepto	Dimensión	Indicador	Ítems	Codificación	Nivel de medición	
Cantidad de corriente catódica producida durante la producción de hidrógeno	Cantidad de corriente catódica producida con la aleación del grupo control (acero A 304)	Cantidad de corriente catódica registrada en relación con la cantidad de hidrógeno producido observable	¿La cantidad de corriente catódica registrada a un valor de potencial impuesto es suficiente para observar el hidrógeno producido?	Corriente catódica > 0	razón	
		Cantidad de corriente catódica registrada en relación con el potencial catódico impuesto.	¿El potencial catódico aplicado es suficiente para observar la producción de hidrógeno y la corriente catódica registrada?	Potencial catódico > 0	razón	
	Cantidad de corriente catódica producida con la aleación fabricada (Ni-Fe-Cr-Mo)	Cantidad de corriente catódica registrada en relación con la cantidad de hidrógeno producido observable	Cantidad de corriente catódica registrada en relación con la cantidad de hidrógeno producido observable	¿La cantidad de corriente catódica registrada a un valor de potencial impuesto es suficiente para observar el hidrógeno producido?	Corriente catódica > 0	razón
				¿La cantidad de corriente catódica registrada a un valor de potencial impuesto para observar el hidrógeno producido es mayor a la registrada con la muestra del grupo control?	Corriente catódica > muestra del grupo control	razón
		Cantidad de corriente catódica registrada en relación con el potencial catódico impuesto.	Cantidad de corriente catódica registrada en relación con el potencial catódico impuesto.	¿El potencial catódico aplicado es suficiente para observar la producción de hidrógeno y la corriente catódica registrada?	Potencial catódico > 0	razón
				¿El potencial catódico aplicado suficiente para observar la producción de hidrógeno es menor al registrado con la muestra del grupo control?	Potencial catódico < muestra del grupo control	razón

### 3.1.7 Procedimiento para el análisis de datos

El procedimiento para analizar los datos cuantitativos recolectados de las pruebas experimentales se realizará a razón de todas las medidas de dispersión o variación de la corriente catódica al imponer un potencial bajo las diferentes características o condiciones de la variable independiente. Se utilizará una computadora con el programa de hoja de cálculo en Excel para graficar y representar todas las gráficas de correlación (lineal o poligonal). Se comparan los resultados obtenidos de la aleación Ni-Fe-Cr-Mo con los del acero A304, que ha sido analizada previamente en la literatura.

## 3.2 Desarrollo experimental

### 3.2.1 Diagrama de flujo de la estrategia experimental

En el siguiente diagrama de flujo (Fig. 11) se muestra de manera esquemática la estrategia experimental utilizada para el desarrollo de la experimentación en este trabajo.



Figura 11. Esquema de la estrategia experimental.

### 3.2.2 Selección de la composición química y fabricación de la aleación experimental base níquel

El electrodo de trabajo usado como cátodo fue elaborado de una aleación experimental base Ni, seleccionando la cantidad Ni y los elementos de aleación, entre los cuales se incluyó: Fe, Cr, Mo, Cu y Al. Para lograr la composición química esperada se elaboró un balance metalúrgico incluyendo la cantidad de materias primas utilizada. Dicha aleación fue fabricada mediante un proceso de fundición y vaciada en forma de placas (10 X 10 X 1.2 cm) en un molde de arena en verde. La aleación se preparó en un horno de inducción utilizando las siguientes materias primas: níquel electrolítico (99.9% Ni) y ferroaleaciones de Fe-Cr (32% Fe-67% Cr) y Fe-Mo (38.5% Fe-61% Mo). Además, con la finalidad de proporcionar

una mayor conductividad eléctrica a la aleación se agregaron algunos elementos como el Cu (99.9% Cu) y Al (99.9% Al), en forma de alambre o barra, respectivamente. El análisis químico de la aleación se obtuvo mediante un espectrómetro multichispa (OES por sus siglas en inglés) modelo Q4 TASMAN de la marca BRUKER. Finalmente, las placas de la aleación se cortan en secciones más pequeñas (2 X 1 X 0.32 cm) para utilizarlas como cátodos.

### 3.2.3 Tratamiento químico superficial de la aleación experimental base níquel y acero inoxidable A304

El tratamiento químico superficial aplicado a los electrodos elaborados con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304, usados como cátodo, se llevó a cabo usando una solución preparada con 0.6 M de  $\text{FeCl}_3$  en 100ml de agua a temperatura de ebullición durante un tiempo de 45 minutos (Figura 12). Posteriormente se les aplicó un lavado en una tina de ultrasonido durante 15 minutos, con agua desionizada para retirar restos de la solución de tratamiento químico o productos generados. Posteriormente la superficie de los electrodos fue analizada con un microscopio óptico metalográfico para verificar la morfología de la superficie. Cabe mencionar que las placas de la aleación Ni-Fe-Cr-Mo se cortaron en probetas de secciones más pequeñas de 2 X 1 X 0.32 cm, para utilizarlas como cátodos en los experimentos electroquímicos y previamente al tratamiento químico superficial.

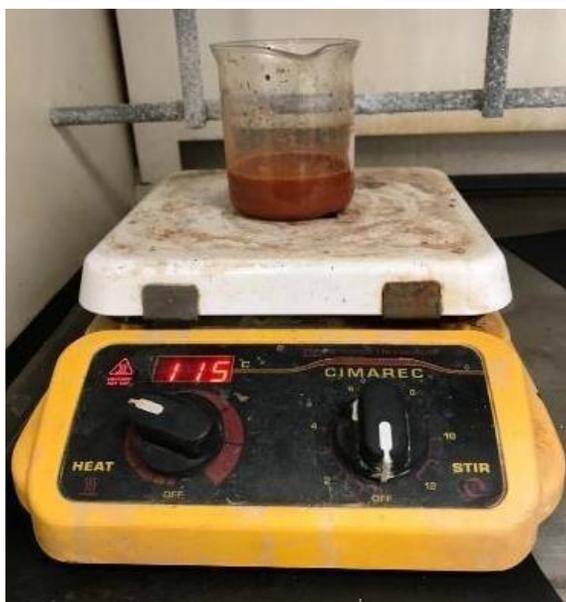


Figura 12. Tratamiento químico superficial de las probetas en 0.6 M de  $\text{FeCl}_3$ .

### **3.2.4 Tratamiento térmico de la aleación experimental base níquel**

Los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones base níquel determinan las propiedades básicas y de estructura, para utilizarlas en propósitos específicos de servicio. Sin embargo, además de los tratamientos térmicos, las variaciones en las propiedades mecánicas y estructura son causadas por cambios en composición química, precipitación, recristalización, tamaño y orientación del grano, y cantidad de deformación. Las muestras fueron sometieron a tratamiento térmico de solución a 850°C por 24 horas para modificar y homogeneizar la estructura, y posteriormente un temple en agua para obtener las fases más representativas. Se utilizó un horno de caja o mufla marca Thermo Scientific, Modelo F6010 con temperatura máxima de 1200°C, que utiliza unidades de calefacción en la parte superior e inferior de la cámara; así como laterales, de tal manera que la distribución de calor es uniforme. La puerta de cierre del horno es flotante a presión, minimizando las pérdidas de calor dentro del horno.

### **3.2.5 Preparación de muestras para la observación macroscópica**

Para la observación macroscópica de la superficie de las muestras de la aleación preparada (Ni-Fe-Cr-Mo), antes y después del tratamiento químico y tratamiento térmico, se cortaron secciones de las placas fabricadas de 1.2 x 2.5 cm. Las superficies de las muestras se observan sin ataque antes y después del tratamiento químico y el tratamiento térmico, con la finalidad de no alterar la superficie, utilizando un microscopio óptico analógico de 20X hasta 100X y un microscopio digital con aumentos de 50X hasta 1000X. Sin embargo, después del tratamiento térmico, si se aplica un decapado con 10% de ácido clorhídrico para eliminar restos de oxidación superficial y poder apreciar la macroestructura.

### **3.2.6 Preparación de los electrodos DSA**

Los electrodos usados como contraelectrodos (ánodos) en el estudio electroquímico son del tipo DSA y fueron preparados mediante el método Pechini modificado (González-López *et al.*, 2018). Estos electrodos DSA fueron elaborados con placas de titanio como sustrato, recortadas a dimensiones aproximadas de 1 cm de ancho x 5 cm de longitud, las cuales fueron previamente pulidas con papel de lija (400#) para eliminar impurezas y generar cierta

rugosidad en la superficie. Se aplicó posteriormente un decapado con ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico, antes de enjuagar con agua desionizada y secar en una mufla a 50°C. Posteriormente, se aplicaron varias capas de la tinta preparada sobre los sustratos metálicos (Ti) preparados hasta obtener el recubrimiento deseado. La tinta se preparó con una solución polimérica precursora de 0,012 mol de ácido cítrico y 0,050 mol de etilenglicol, se calentó a 70°C en una parrilla de calentamiento con agitación para obtener una solución homogénea. Luego, se agregaron 0.001 mol de RuCl<sub>3</sub> o IrCl<sub>3</sub> y se continuó calentando con agitación para lograr una tinta homogénea. Finalmente, el recubrimiento aplicado sobre el sustrato de titanio se sinterizó con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta alcanzar los 500°C, se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas para obtener el recubrimiento final de RuO<sub>2</sub> u IrO<sub>2</sub>. Los recubrimientos presentan una buena adherencia y homogeneidad en toda la superficie (ver Figura 13).



Figura 13. Imagen de los electrodos DSA preparados: a) Ti/RuO<sub>2</sub> y b) Ti/IrO<sub>2</sub>.

### 3.2.7 Celda electroquímica

Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en una celda electrolítica típica de tres electrodos (Figura 14), compuesta por un electrodo de referencia (RE) de Calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés), la aleación base Ni-Fe-Cr-Mo como cátodo y un electrodo del tipo DSA (de Ti/IrO<sub>2</sub> o Ru/IrO<sub>2</sub>) como ánodo. Con fines comparativos también se usó una aleación de acero A304 como cátodo en los experimentos electroquímicos. Las soluciones usadas como electrolito fueron de un medio básico y ácido. El medio básico se

preparó con 10 g/L de NaOH y un pH de 13.5; mientras que la solución del electrolito usada como medio ácido fue preparada de una solución 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH de 1.

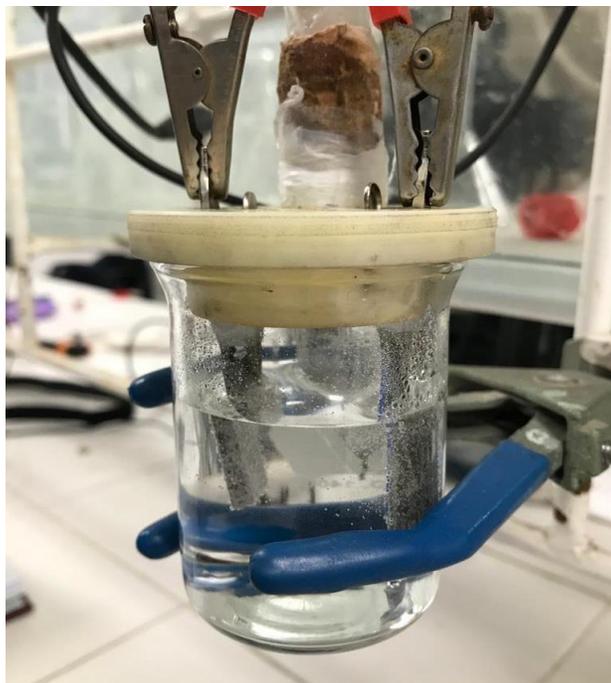


Figura 14. Celda electroquímica de 3 electrodos empleada en los experimentos.

### 3.2.8 Estudio electroquímico

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando una celda electroquímica de 3 electrodos (ver Figura 14) y un potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research 263A® controlado por el software Powersuite 3.0®. Todos los valores de los potenciales se reportaron con respecto al electrodo de calomel (SCE,  $E = 0.245$  V frente a un electrodo de hidrógeno estándar). Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en un rango de potenciales entre -2.0 a 0.0 V, iniciados hacia la dirección catódica a una tasa de barrido de 20 mV·s<sup>-1</sup>. Mientras que los estudios de cronoamperometría se realizaron de manera general en un rango de 0.5 a 2.0 V y tiempos de 120 o 360 segundos.

## Capítulo 4

### Resultados

#### 4.1 Fabricación de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo)

La aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) se fabricó realizando primeramente el balance metalúrgico para obtener el cálculo de carga correspondiente y así la composición química deseada. Se utilizó una hoja de Excel para realizar los cálculos del balance metalúrgico (ver Tabla 2) y se consideró el contenido químico de los elementos en las ferroaleaciones (Fe-Cr y Fe-Mo), así como en los metales usados como materia prima con alta pureza (Fe, Ni, Cu, Al). Además, se considera una eficiencia de las ferroaleaciones de un 80%, debido a lo que se pierde por oxidación y la escoria.

Tabla 2. Balance metalúrgico para calcular las cargas de la materia prima.

Balance de carga aleación Ni-Fe-Cr-Mo

Cantidad a preparar =	8	Kg						Tot
(%)	Fe	C	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	100%
(Kg)	1.68	0.004	3.52	1.12	1.2	0.24	0.16	8.0
Fe	98%							0.4
	1.680							
Ni (99.9%)			99.90%			0.01%		3.9
			3.33			0.0333		
Fe-Cr	31.92%	0.05%		67%				1.9
	0.534			1.12				
Fe-Mo	38.25%	0.10%			60%	0.50%		2.2
	0.765				1.2			
Cu						99.90%		0.3
						0.24		
Al							99%	0.2
							0.18	
							<b>Total + escoria=</b>	<b>8.9</b>

Una vez realizado el cálculo de cargas de la materia prima en el balance metalúrgico, se procedió a pesar las cantidades de los materiales de carga y se colocaron dentro del crisol del horno de inducción, para iniciar la fusión (Figura 15). El calentamiento se efectúa gradualmente hasta alcanzar el punto de fusión, con la finalidad de evitar choques térmicos bruscos en el crisol del horno que lo pueden romper. Además, es muy importante considerar que durante el ciclo de fusión estamos limitados por el tipo y la cantidad de carga a fundir,

la oxidación del metal, así como las características eléctricas, permeabilidad magnética de la carga y el crisol, que entran en relación directa para formar un circuito con la frecuencia que proporciona el generador del horno de inducción. Después de alcanzarse la fusión en la aleación, es indispensable dejar un determinado tiempo en este estado a la carga para que las corrientes inducidas lo agiten, a fin de facilitar la homogeneización de la carga y facilitar una disolución homogénea de los elementos de aleación.



Figura 15. Materia prima de cargada en horno de inducción.

El horno se elevó a una temperatura cercana a 1550 °C en un tiempo de aproximadamente 2 horas, para que el campo magnético del horno pudiera fundir la carga (Figura 16), incrementando lentamente la potencia. Se trató de mantener la tapa sobre el crisol del horno el mayor tiempo posible del ciclo de fusión, con la finalidad de disminuir el contacto del oxígeno y el metal fundido, y así disminuir su oxidación. Se colocó una capa de fundente para mantener una cubierta sobre el metal fundido y al final se realizó el escoriado para asegurar la calidad del metal líquido.

Para el vaciado del metal líquido y obtener las placas de la aleación preparada, se fabricaron moldes con arena de moldeo en verde, usando 100 kg de arena de moldeo, 2 kg de bentonita y 3.60 litros de agua, mezclando durante 8 minutos en un molino chileno (Figura 17).



Figura 16. Fundición de la carga en el horno de inducción.



Figura 17. Preparación de la mezcla de moldeo en verde con molino chileno.

Posteriormente, con la arena preparada se elaboró el molde, agregando polvo separador en la superficie del modelo y agregando arena de careo tamizada sobre la cara del modelo para obtener un mejor acabado, se comprimió con un apisonador automático hasta obtener la compactación deseada (Figura 18).



Figura 18. Apisonamiento de la arena dentro de la caja de moldeo y modelo.

Finalmente, el molde se obtuvo colocando salidas de gases mediante la perforación con una varilla de 3/16" de diámetro y retirando el modelo colocado entre las dos partes de la caja de moldeo, para posteriormente unir la parte superior del molde (copa) y la parte inferior del molde (drag), ver Figura 19.



Figura 19. Molde elaborado y listo para el vaciado.

Se realizó el vaciado del metal líquido dentro del molde y se esperó a que solidifica para recuperar las placas elaboradas con las dimensiones previstas (Figura 20).



Figura 20. Placas obtenidas de la aleación Ni-Fe-Cr-Mo preparada.

#### 4.2 Análisis químico de la aleación preparada (Ni-Fe-Cr-Mo)

El análisis químico para conocer la composición química final de la aleación experimental preparada se realizó mediante espectrometría de emisión óptica, empleando un espectrómetro Q4 TASMAN Series 2 de la marca Bruker, que contiene una fuente digital de multi-chispa SmartSpark para la mejora de la precisión analítica. La composición química final obtenida de la aleación experimental se muestra la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis químico final de la aleación preparada (Ni-Fe-Cr-Mo).

Elemento	%
Ni	42.64
Fe	20.09
Cr	16.75
Mo	13.20
Al	3.60
Cu	2.19
Si	0.51
Mn	0.22
Balance	0.80

En la Tabla 3 se observa que la composición química obtenida de los elementos Ni, Fe, Cr, Mo, Al, y Cu fue muy cercana a lo esperado en el balance metalúrgico. Sin embargo, el % de algunos elementos químicos estuvieron un poco por debajo de lo esperado, como en el caso del níquel que se obtuvo 42.64% con respecto al 44% de lo esperado o el molibdeno que se obtuvo de 13.2% con respecto al 15% de lo esperado. Esto se atribuye a pérdidas por oxidación y durante el escoriado, dado que estos elementos tienen afinidad con el oxígeno. En el caso del cromo o el aluminio (14% y 2% esperado, respectivamente) el resultado del % obtenido fue un poco mayor a lo esperado (16.75% y 3.6% obtenido, respectivamente), probablemente debido a una menor oxidación de estos elementos químicos o debido a un mayor contenido en la materia prima de carga correspondiente.

### **4.3 Caracterización superficial de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero A304**

#### **4.3.1 Macroestructura antes y después del tratamiento químico**

Con el propósito de mejorar el rendimiento superficial de la aleación para la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua, la aleación experimental preparada (Ni-Fe-Cr-Mo), así como el acero inoxidable A304 se sometieron a un tratamiento químico superficial utilizando una solución preparada con 0.6 M de  $\text{FeCl}_3$ , como se indica en el desarrollo experimental. Se realizó una caracterización superficial de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304 utilizando un microscopio óptico metalográfico, antes y después del tratamiento químico, para observar los cambios de morfología de la superficie debido al tratamiento químico superficial. Los resultados de la morfología observada a 100X en ambas aleaciones (aleación Ni-Fe-Cr-Mo y acero inoxidable A304), antes y después del tratamiento químico superficial, se muestran en la Figura 21. Se puede observar que antes de aplicar el tratamiento químico superficial en ambas aleaciones la morfología presenta una estructura más uniforme, sólo con marcas típicas del corte o pulido (ver Figuras 21a y 21c). Sin embargo, cuando se aplicó el tratamiento químico superficial a la superficie de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), esta presenta zonas más oscuras que indican una alteración por disolución superficial de algunas fases, probablemente sobre límites de grano o fases específicas con Fe (Figura 21b). Mientras que en la superficie del acero inoxidable A304, después del tratamiento químico superficial, se presentaron formas esféricas más

profundas de disolución del metal con forma de picaduras (Figura 21 d). Por lo tanto, al resultado de estas alteraciones superficiales se le atribuye un incremento en el área superficial que puede promover una mayor actividad catalítica de las aleaciones con níquel.

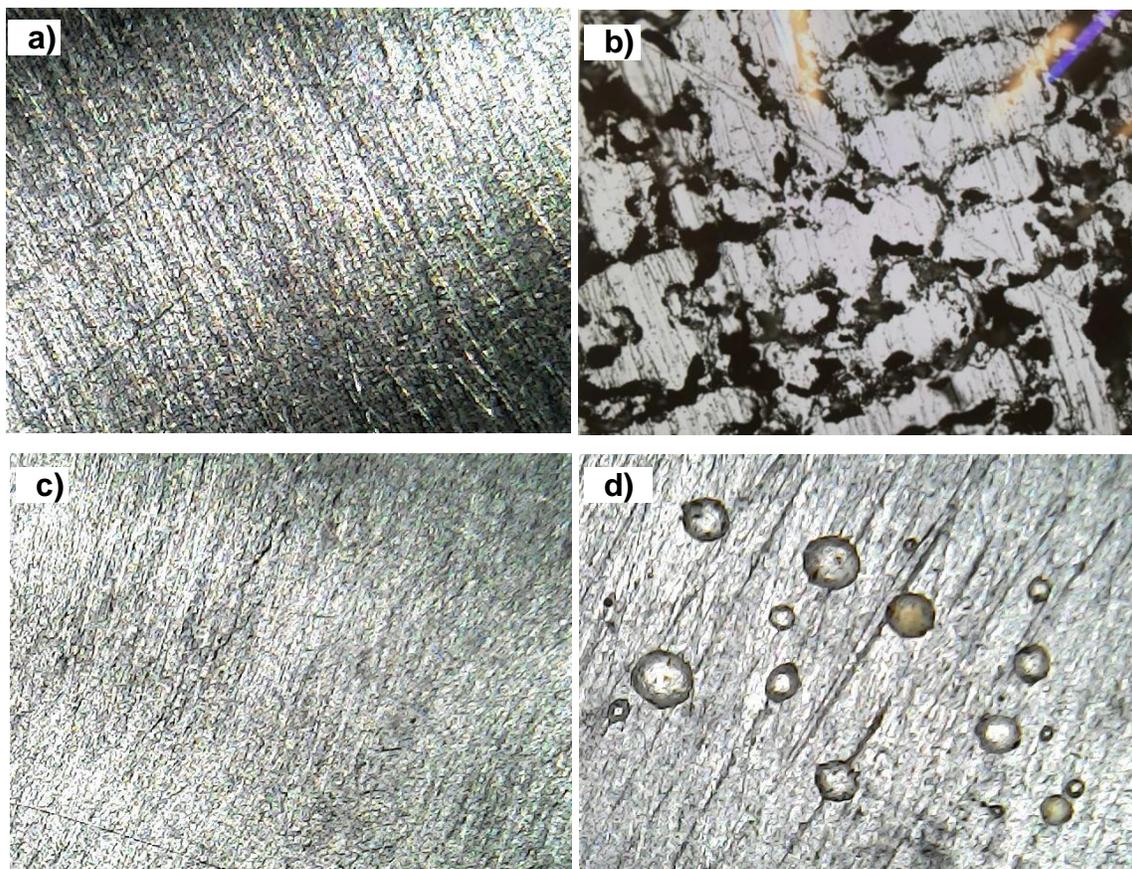


Figura 21. Imágenes obtenidas sobre la superficie de: a), b) la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y c), d) acero A304 a 100X, antes y después del tratamiento químico superficial, respectivamente.

#### 4.3.2 Macroestructura antes y después del tratamiento térmico y químico

Se realizó la caracterización superficial utilizando un microscopio óptico digital, antes y después del tratamiento térmico, así como después del tratamiento químico superficial para observar los cambios de morfología de la superficie de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo). Los resultados de la morfología observada a 100X, antes y después del tratamiento térmico y después del tratamiento químico superficial se muestran en la Figura 22. Se puede observar que antes de aplicar el tratamiento térmico, la morfología en la superficie de la

aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) presenta una estructura más fina y homogénea (Figura 22a). Mientras que, cuando se le aplicó el tratamiento térmico de solución y temple a la aleación experimental, la morfología fue distinta al observarse la presencia de diferentes estructuras alargadas en diferentes direcciones (Figura 22b). Es decir, todo indica que con el tratamiento térmico se observa la formación de fases diferentes en su estructura, así como zonas de diferente tonalidad de claro a oscuro, también se observa segregación (puntos más oscuros, probablemente de carburos) y una precipitación dispersa. Un acercamiento a 200X sobre la superficie de la aleación (Figura 22c) permite apreciar precipitados con forma semicúbica y precipitados aislados con crecimiento anormal o con una forma cuboidal estratificada, correspondientes a precipitados coherente y no coherentes de la fase dominante  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) en una matriz de  $\gamma$  basada en níquel. Estas estructuras peculiares son conocidas por ser asociadas con suficientemente elevadas deformaciones elásticas, debido a las diferencias en el parámetro de la red entre la fase  $\gamma'$  y  $\gamma$  (Zamora, 1997). Cuando los precipitados fueron completamente coherentes se considera que estos guardan una interfaz relativamente lineal. Sin embargo, cuando la coherencia se pierde, probablemente es por la ausencia de capas atómicas de la matriz asociadas con las dislocaciones de borde y la presencia de un área de capas distorsionadas a lo largo de las líneas de dislocaciones, donde la precipitación no es dirigida a la interfaz de forma continua (Grosdidier, et al. 1994).

Por otra parte, cuando se aplicó el tratamiento químico superficial a la aleación, después del tratamiento térmico, la estructura de la superficie de la aleación presenta una alteración por disolución superficial (ver Figura 22d, a 200X), probablemente sobre fases específicas con Fe, carburos o sobre límites de grano. Por lo tanto, el resultado de aplicar un tratamiento térmico y tratamiento químico superficial sobre la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), fue obtener estructuras más dispersas con evidente separación entre ellas (por disolución de fases), lo cual permite obtener en apariencia una mayor área superficial que aumenta el área catalítica de la aleación experimental, para que esta reaccione en mayor escala con el medio electrolítico.

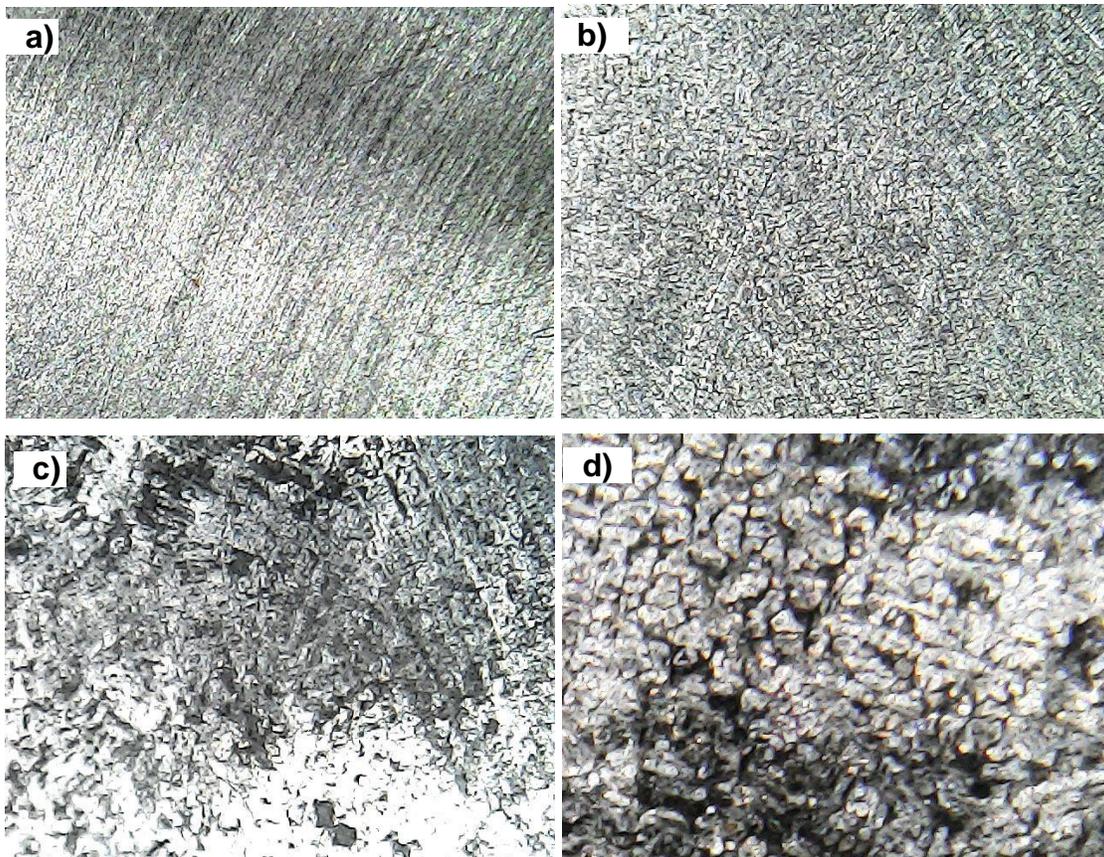


Figura 22. Imágenes obtenidas sobre la superficie de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo): a) sin tratamiento térmico (100X), b) con tratamiento térmico a 100X, c) con tratamiento térmico a 200X y d) después del tratamiento térmico y tratamiento químico superficial (200X).

#### **4.4 Estudio electroquímico de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304**

Con el propósito de evaluar la actividad catalítica de la superficie de los electrodos preparados con la aleación experimental fabricada (Ni-Fe-Cr-Mo) para la producción de hidrógeno, se utilizaron técnicas de voltamperometría y cronoamperometría, aplicando un tratamiento químico superficial y un tratamiento térmico a la aleación experimental. Se realizaron estudios comparativos con un acero inoxidable A304 y se empleó un medio básico y ácido, así como el empleo de electrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>.

#### 4.4.1 Estudio electroquímico comparativo entre la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304 sin tratamiento químico o térmico

La Figura 1 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas para el electrodo de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304, en una solución 10 g/L de NaOH (Figura 23a) y una solución al 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 23b). El barrido de potencial se inició en la dirección catódica a una velocidad de 20 mV/s a partir del potencial de circuito abierto (OCP), utilizando como contraelectrodo un electrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>. En los voltamperogramas de la Figura 23a se observa un proceso de reducción C1, que inicia aproximadamente en -1.3V, para ambos electrodos, atribuido muy probablemente al comienzo de la evolución de H<sub>2</sub>(g).

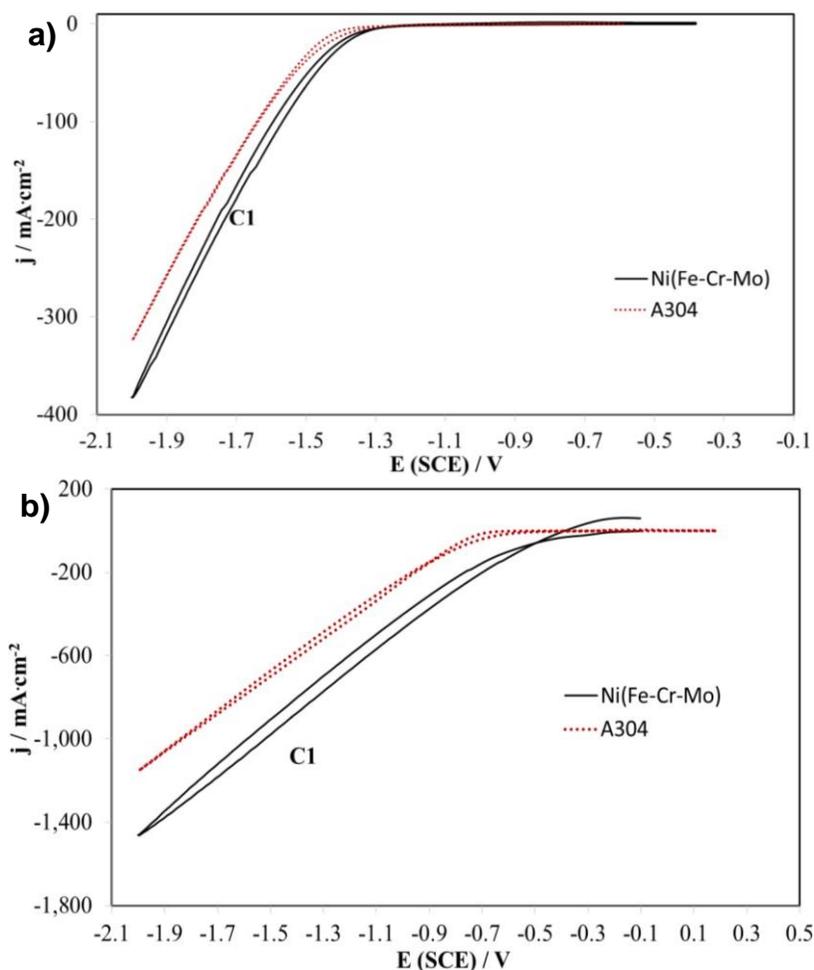


Figura 23. Voltamperogramas obtenidos en dirección catódica de una aleación Ni-Fe-Cr-Mo (con y sin tratamiento) y un acero inoxidable A304 en una solución: a) 10 g/L de NaOH y b) 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Por otra parte, se observó que la densidad de corriente catódica obtenida con el electrodo de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) fue siempre mayor desde el inicio del proceso C1, con respecto a la densidad de corriente obtenida con el electrodo de trabajo de acero inoxidable A304. Es importante mencionar, que el incremento de la corriente catódica del proceso de reducción C1, se relaciona con el incremento del proceso de reducción para la producción de hidrógeno ( $H_2$  (g)). Esto de acuerdo con la ley de Faraday que indica que “La cantidad de sustancias químicas que reaccionan en los electrodos causada por el flujo de corriente, es proporcional a la cantidad de corriente que pasa a través de la interfaz electrodo-solución” (Bard and Faulkner et al., 1944; Popov K., et al., 2007). Aunque, la discusión más completa sobre la relación entre densidad de corriente y sobrepotencial fue dada por Bockris (Bockris, O’M John, 1954 citado por Popov K., et al., 2007). debido a la naturaleza de la solución y los electrodos (Bard and Faulkner *et al.*, 1944, citado por González-López *et al.*, 2018).

Sin embargo, cuando se empleó la solución con 10% de  $H_2SO_4$  (Figura 23b) los voltamperogramas muestran una mayor densidad de corriente catódica, tanto para la aleación Ni (Fe-Cr-Mo) como para el acero inoxidable A304 usados como cátodos, con relación a cuando se usó la solución 10 g/L de NaOH. De igual manera, el inicio del proceso de reducción, C1, relacionado con la evolución de hidrógeno, ocurre un poco antes tanto para la aleación experimental (-0.5 V), como para el acero inoxidable A304 (-0.7 V). Sin embargo, la densidad de corriente catódica obtenida con el electrodo de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) fue también siempre mayor desde el inicio del proceso de reducción C1, con relación al acero inoxidable A304. Este comportamiento fue atribuido a una mayor actividad catalítica de la superficie del electrodo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) usada como cátodo, para la reacción de evolución de hidrógeno ( $H_2(g)$ ). Así mismo, se determinó que ocurre una mayor evolución de hidrógeno ( $H_2(g)$ ) en un medio ácido, en relación con el medio alcalino.

La Figura 24 muestra los transitorios potenciostáticos obtenidos en un intervalo de potenciales seleccionados entre -0.5 y -1.5 V durante 360 s, en un medio básico con la solución 10 g/L de NaOH, cuando se usaron los electrodos de trabajo (cátodos) de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) o el acero inoxidable A304 (Figuras 24a y 24b,

respectivamente). Se observa que la densidad de corriente relacionada con el inicio de la evolución de hidrógeno comienza a incrementar a partir de un potencial de aproximadamente -0.9 V para ambos electrodos, con un comportamiento casi constante de la densidad de corriente durante todo el tiempo que el potencial fue impuesto. Sin embargo, la densidad de corriente obtenida con el electrodo de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) fue siempre mayor con relación al acero inoxidable A304 (ver Tabla 4), tal como se observó en el análisis voltamperométrico realizado.

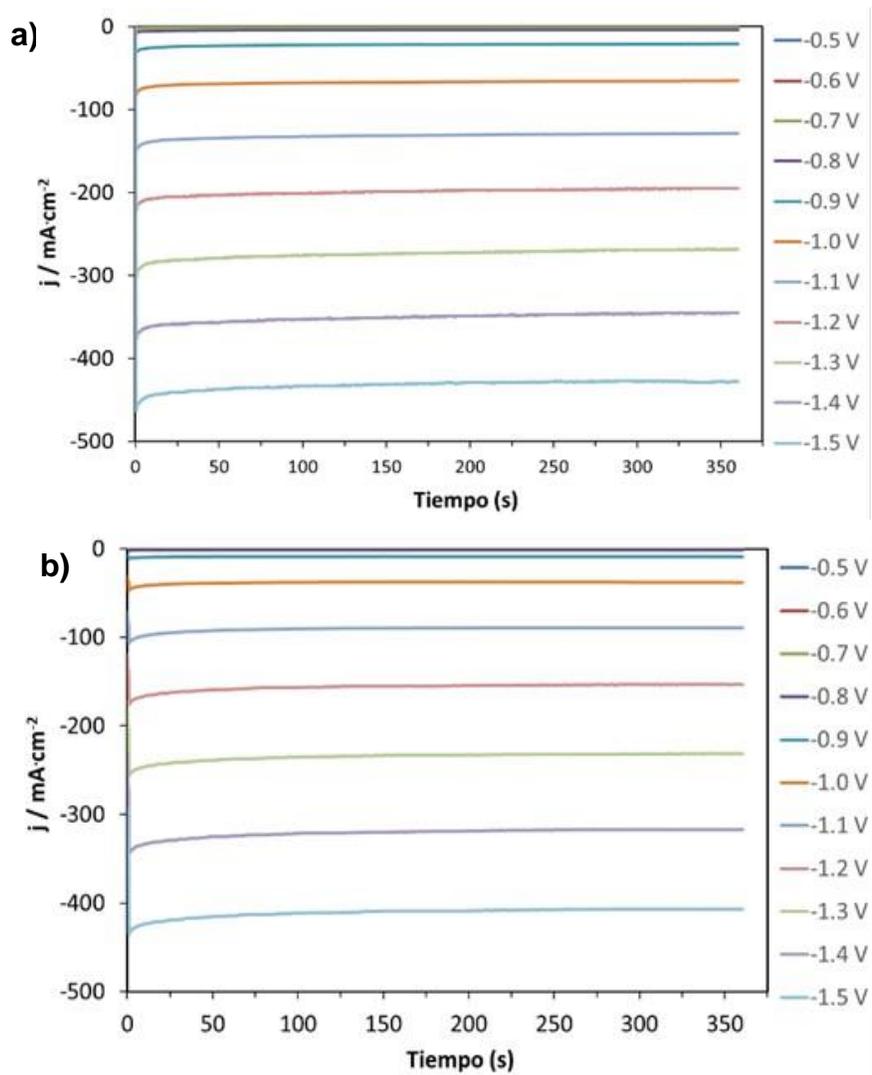


Figura 24. Transitorios potencioestáticos obtenidos durante 360 s en una solución 10 g/L de NaOH con la aleación: a) Ni (Fe-Cr-Mo) y b) acero inoxidable A304, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Tabla 4. Valores promedio de potenciales y densidad de corriente (j) obtenida en los electrodos de trabajo estudiados a los 360 s en un medio electrolítico de 10 g/L de NaOH, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Potencial (V)	Ni (Fe-Cr-Mo) j (mA/cm <sup>2</sup> )	A304 j (mA/cm <sup>2</sup> )
-0.8	-3.65	-1.44
-0.9	-20.7	-9.61
-1.0	-65.1	-36.0
-1.1	-128.5	-87.8
-1.2	-195	-154
-1.3	-268	-231
-1.4	-345	-315
-1.5	-428	-402

En tanto, la Figura 25 muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos con la solución 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en un intervalo de potenciales seleccionados entre -0.5 y -2.0 V durante 360 s, para los electrodos de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304 (Figuras 3a y 3b, respectivamente). Se observa que la densidad de corriente relacionada con el inicio de la evolución de hidrógeno comienza a incrementar en un potencial aproximado de -0.6 V y presenta un comportamiento casi constante durante los potenciales impuestos, con ambas aleaciones. Sin embargo, la densidad de corriente obtenida con el electrodo de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) fue siempre mayor en todos los potenciales analizados, con relación a la respuesta del acero inoxidable A304 (ver Tabla 3). Además, se pudo observar que en la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) para valores de potencial de 2.0 V, se obtuvieron valores de densidad de corriente de aproximadamente 1650 mA, mientras que para el acero inoxidable A304 la densidad de corriente fue de aproximadamente 1420 mA. Lo que confirma una mayor actividad catalítica de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) con respecto al acero A304.

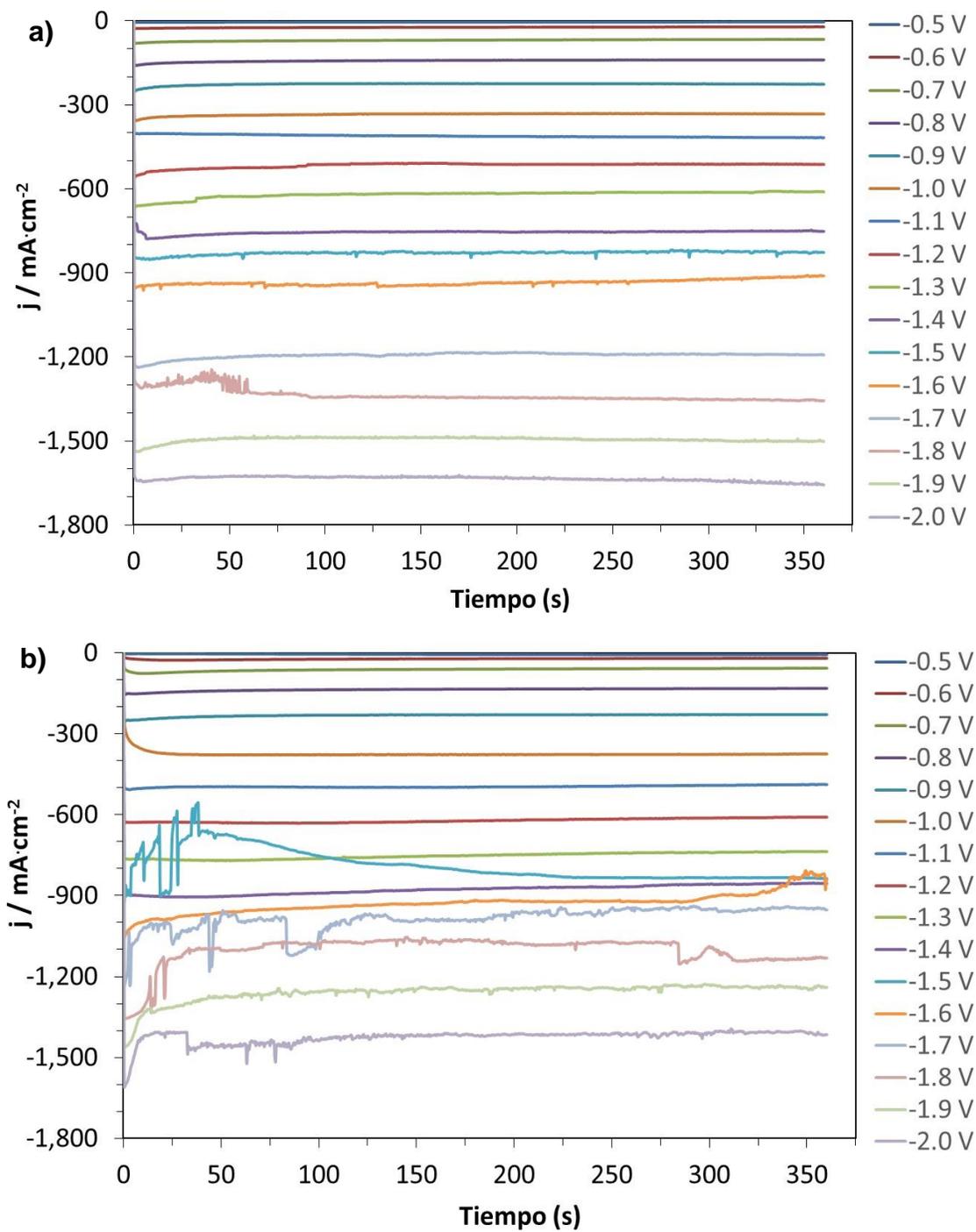


Figura 25. Transitorios potencioestáticos obtenidos durante 360 s en una solución 10% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con la aleación: a) Ni (Fe-Cr-Mo), b) acero inoxidable A304 y c) Ni (Fe-Cr-Mo)-tratada superficialmente, usando un contraelectrodo DSA de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ .

Tabla 5. Promedio de los valores de potencial y densidad de corriente (j) obtenida en los electrodos de trabajo estudiados a los 360 s en un medio electrolítico de 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Potencial (V)	Ni (Fe-Cr-Mo) j (mA/cm <sup>2</sup> )	A304 j (mA/cm <sup>2</sup> )
-0.5	-4.9	-3.6
-0.6	-23.5	-13.5
-0.7	-69.7	-31.9
-0.8	-142.6	-108.9
-0.9	-226.4	-185.3
-1.0	-334.2	-300.1
-1.1	-418.4	-396.1
-1.2	-516.1	-496.8
-1.3	-620.0	-610
-1.4	-755.1	-745.3
-1.5	-865.9	-789.1
-1.6	-1066.3	-927.3
-1.7	-1194.1	-984.2
-1.8	-1337.1	-1101.6
-1.9	-1494.5	-1256.7
-2.0	-1653.2	-1422.6

Se observó también que cuando se usó el electrodo de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) la densidad de corriente presentó un comportamiento más uniforme en potenciales más catódicos ( $\leq -1.5$  V), que con el acero inoxidable A304 (Figuras 25a y 25b,

respectivamente). Este comportamiento también se atribuyó al comienzo de una degradación de la superficie del electrodo DSA (usado como ánodo), cuando se emplea un electrodo de trabajo de acero inoxidable A304 y se imponen potenciales  $\leq -1.5$  V. Es decir, esto demostraría que la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) usada como cátodo en conjunto con el electrodo DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>) usado como contraelectrodo (ánodo), permite una mejor estabilidad catalítica en la electrólisis del agua para generar hidrógeno de manera más estable.

Un estudio adicional con fines comparativos se presenta a continuación, donde se utiliza la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304 como cátodo, aplicando el tratamiento químico superficial a ambos, además del empleo de electrodos DSA de Ti/IrO<sub>2</sub> y Ti/RuO<sub>2</sub> como contraelectrodos (ánodos).

#### **4.4.2 Estudio electroquímico comparativo entre la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304 con tratamiento químico superficial**

El estudio electroquímico se realizó después de aplicar un tratamiento químico a la superficie del electrodo preparado con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304, en una solución 0.6 M de FeCl<sub>3</sub>. La Figura 26 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas para la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304, en una solución 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando como contraelectrodo un electrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> o Ti/IrO<sub>2</sub>. El barrido de potencial se inició en la dirección catódica a una velocidad de 20 mV/s a partir del potencial de circuito abierto (OCP). La Figura 26a muestra el comparativo de las respuestas voltamperométricas de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) con el empleo de un electrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y un electrodo DSA de Ti/IrO<sub>2</sub>. Se observa que el proceso de reducción C1 (que es atribuido a la evolución de hidrógeno) para ambos voltamperogramas inicia en aproximadamente -0.4 V, con un incremento paulatino de la densidad de corriente catódica hasta llegar aproximadamente a 2000 mA en un potencial de 2.0 V. Es decir, se presenta un comportamiento muy similar en cuanto a la densidad de corriente, cuando se usan ambos contraelectrodos DSA (Ti/RuO<sub>2</sub> o Ti/IrO<sub>2</sub>), con la diferencia que con el contraelectrodo DSA de Ti/IrO<sub>2</sub> la corriente fue más inestable a potenciales más catódicos.

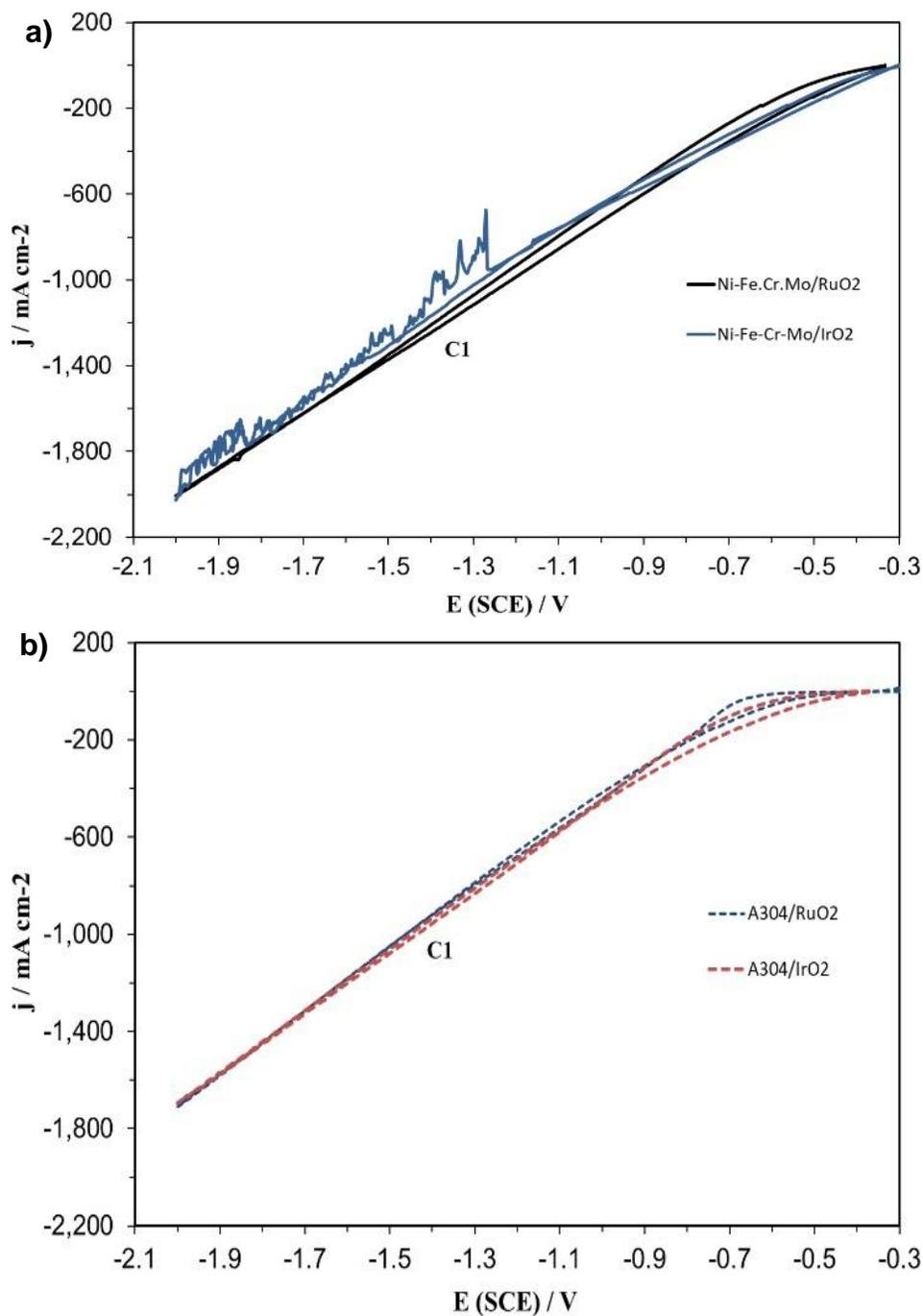


Figura 26. Voltamperogramas obtenidos en dirección catódica en una solución 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con: a) la aleación Ni-Fe-Cr-Mo y b) acero inoxidable A304 con tratamiento químico superficial, empleando ánodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> o Ti/IrO<sub>2</sub>.

Mientras que cuando se utilizó un electrodo catódico preparado con el acero inoxidable A304 y contraelectrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>, la respuesta voltamperométrica inicia en aproximadamente -0.5 V y también fue muy similar entre ambas (ver Figura 26b), pero

con una densidad de corriente menor que cuando se emplea la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) como cátodo (Figura 26a). Es importante señalar que las densidades de corrientes obtenidas después del tratamiento químico superficial fueron mayores que sin el tratamiento químico. Con estos resultados, se pudo determinar que no se observa diferencia significativa al emplear electrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub> como ánodos, al no observarse mayor incremento en la densidad de corriente catódica con la aleación Ni-Fe-Cr-Mo o con el acero inoxidable A304. Sin embargo, se aprecia una mejor estabilidad al emplear el electrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>. Un análisis más detallado se presenta a continuación mediante un estudio de cronoamperometría, con el propósito de validar el comportamiento de la densidad de corriente que se observó en el análisis de voltamperometría, empleando los diferentes contraelectrodos DSA (Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>).

La Figura 27 muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el tratamiento químico superficial, empleando contraelectrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>. En la Figura 27a se observa que en el intervalo de potenciales entre -0.5 V y -1.3 V, el comportamiento de la corriente es estable durante el tiempo que se imponen los potenciales catódicos y fue incrementado de forma paulatina conforme se incrementó el potencial impuesto. Sin embargo, a potenciales más catódicos que -1.4 V se observa un incremento en mayor proporción de la densidad de corriente asociada a la producción de hidrógeno de forma masiva. Cabe señalar que con la misma aleación (Ni-Fe-Cr-Mo) sin tratamiento dicho incremento se observó hasta 1.7 V. García (2012) indicó que para que ocurra el proceso de electrólisis del agua, es necesario imponer un sobrepotencial (E) superior al potencial termodinámico. Es decir, existe una barrera energética que es necesario superar para que el proceso de electrólisis ocurra, donde la condición de irreversibilidad de la electrólisis obliga a utilizar una energía adicional. Por otro lado, se observa que la densidad de corriente fue mayor en todos los potenciales impuestos con respecto a las respuestas cronoamperométricas de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304 sin tratamiento (ver Tabla 6 y 7). Este comportamiento se atribuyó a una mayor actividad catalítica de la superficie de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) debido probablemente a un incremento en el área superficial generada por la disolución de fases superficiales (probablemente sobre límites de grano o

fases específicas con Fe) cuando se aplica el tratamiento químico superficial (ver Figura 27b).

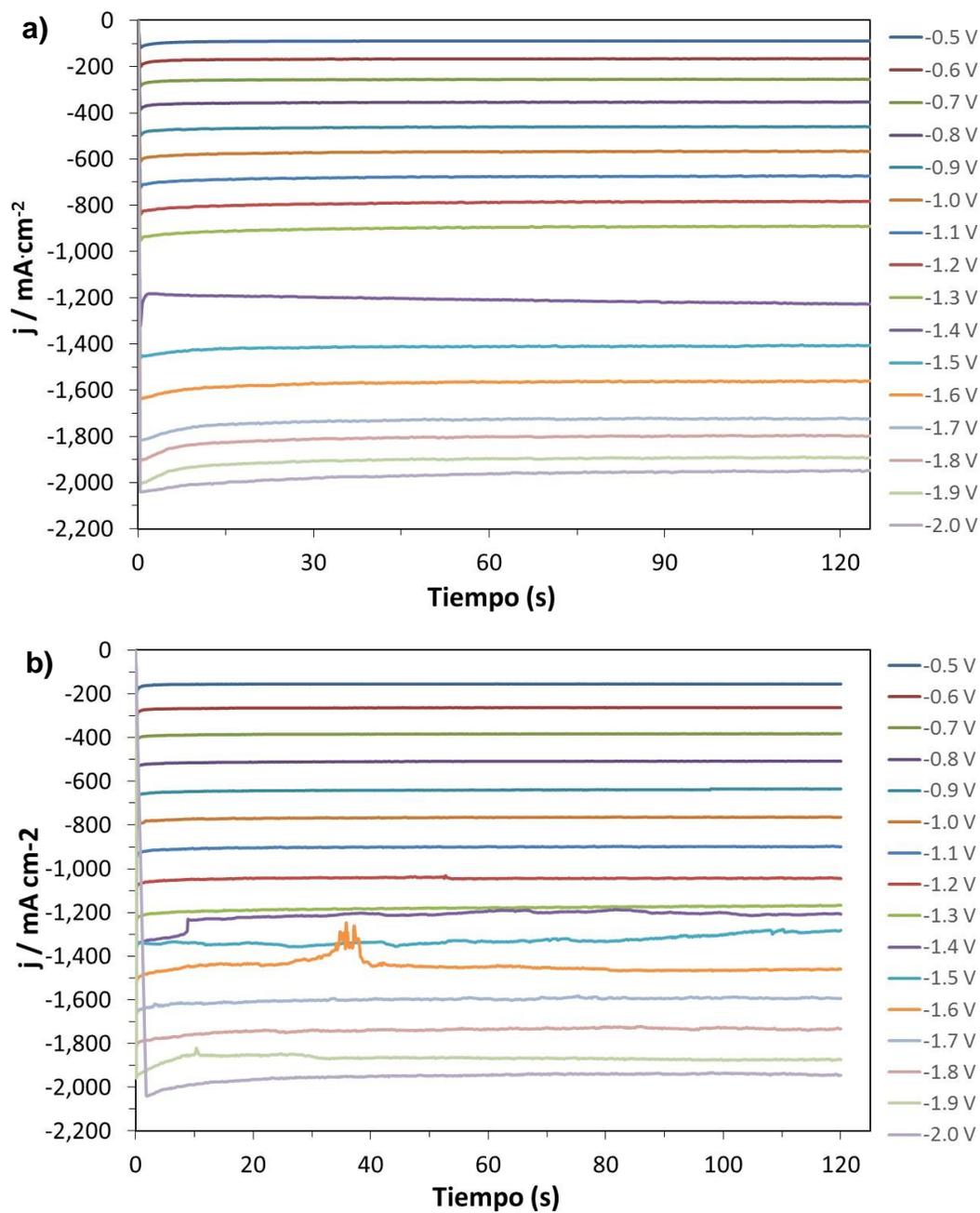


Figura 27. Transitorios potenciostáticos obtenidos empleando la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) con un tratamiento químico superficial, y ánodos DSA de a) Ti/RuO<sub>2</sub> y b) Ti/IrO<sub>2</sub>, en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% durante 120 s.

Tabla 6. Promedio de los valores de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales en un medio electrolítico de 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con los electrodos de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero A304 aplicando un tratamiento químico superficial, usando contraelectrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub>.

Potencial (V)	Ni-Fe-Cr-Mo/ DSA RuO <sub>2</sub> j (mA/cm <sup>2</sup> )	Ni-Fe-Cr-Mo/ DSA IrO <sub>2</sub> j (mA/cm <sup>2</sup> )	A304-DSA RuO <sub>2</sub> j(mA/cm <sup>2</sup> )	A304-DSA IrO <sub>2</sub> j(mA/cm <sup>2</sup> )
-0.5	-89.5	-155.3	-13.4	-36.6
-0.6	-166.8	-264.0	-41.6	-84.8
-0.7	-255.4	-383.9	-99.8	-155.3
-0.8	-355.2	-509.7	-178.4	-235.7
-0.9	-461.1	-640.0	-277.2	-331.7
-1.0	-566.7	-766.4	-389.6	-423.4
-1.1	-674.1	-900.9	-512.5	-541.6
-1.2	-783.2	-1043.3	-647.2	-662.5
-1.3	-891.8	-1179.5	-785.3	-788.5
-1.4	-1231.5	-1214.0	-927.5	-916.2
-1.5	-1411.6	-1325.6	-1073.8	-1048.4
-1.6	-1569.5	-1445.4	-1221.4	-1182.4
-1.7	-1731.9	-1597.5	-1370.5	-1318.4
-1.8	-1801.1	-1737.1	-1508.7	-1454.8
-1.9	-1895.8	-1866.1	-1637.9	-1586.7
-2.0	-1949.1	-1915.2	-1682.7	-1682.4

En la Figura 27b se observa que con el empleo del contraelectrodo DSA de Ti/IrO<sub>2</sub> la densidad de corriente muestra un comportamiento estable durante el tiempo que se imponen los potenciales en el intervalo de -0.5 V y -1.3 V, y estos incrementan de manera paulatina al incrementar el potencial impuesto (Figura 27b). Sin embargo, en potenciales más catódicos que -1.4 V la densidad de corriente asociada a la producción de hidrógeno de forma masiva es más inestable y los incrementos de la densidad de corriente para cada potencial impuesto, no son uniformes. Este comportamiento se atribuyó a cambios superficiales en el electrodo DSA Ti/IrO<sub>2</sub> con el electrolito, debido muy probablemente a un desprendimiento del recubrimiento de IrO<sub>2</sub> mediante reducción. Es importante mencionar que los valores de la densidad de corriente con el empleo del contraelectrodo DSA de Ti/IrO<sub>2</sub> fueron mayores que cuando se usó el de Ti/RuO<sub>2</sub>, hasta valores de potencial  $\geq -1.3$  V, pero estos disminuyen o se hacen muy inestables a potenciales  $\leq -1.4$  V (Figura 27b, Tabla 6). Estos resultados pueden confirmar una mayor estabilidad superficial en los electrodos DSA preparados de Ti/RuO<sub>2</sub> y, por tanto, una mayor estabilidad de la densidad de corriente.

Por otra parte, la Figura 28, muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos con el acero inoxidable A304, aplicando el tratamiento químico superficial, empleando contraelectrodos DSA de Ti/IrO<sub>2</sub> y Ti/RuO<sub>2</sub>. La Figura 28a muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos con el acero inoxidable A304 y un contraelectrodo DSA de Ti/IrO<sub>2</sub>. Se observa que los transitorios potencioestáticos muestran una buena estabilidad de la densidad de corriente hasta potenciales de  $\geq -1.9$  V. Sin embargo, en el voltaje de 2.0 V, la densidad de corriente fue inestable, atribuido a cambios superficiales de los electrodos con el electrolito. Por otro lado, cuando se emplea el acero inoxidable A304 con el tratamiento químico superficial y un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> como ánodo (Figura 28b), los transitorios potencioestáticos muestran un comportamiento muy estable de la densidad de corriente en todos los potenciales analizados (incluyendo el voltaje de 2.0 V). Además, el comportamiento de los valores de la densidad de corriente fue muy similar cuando se usó el acero inoxidable A304 y contraelectrodos DSA de Ti/IrO<sub>2</sub>. Sin embargo, los valores de densidad de corriente son mucho menores que los obtenidos con la aleación Ni-Fe-Cr-Mo con tratamiento químico superficial y contraelectrodos DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> y Ti/IrO<sub>2</sub> (ver Tabla 6). Lo anterior permite determinar que el acero inoxidable A304, aún con el tratamiento químico superficial, presenta una respuesta en densidad de corriente mucho menor que con la aleación Ni-Fe-Cr-

Mo. Esto también corrobora una mayor actividad catalítica de la aleación Ni-Fe-Cr-Mo para la producción de hidrógeno en comparación con el acero inoxidable A304, aún con el tratamiento químico superficial.

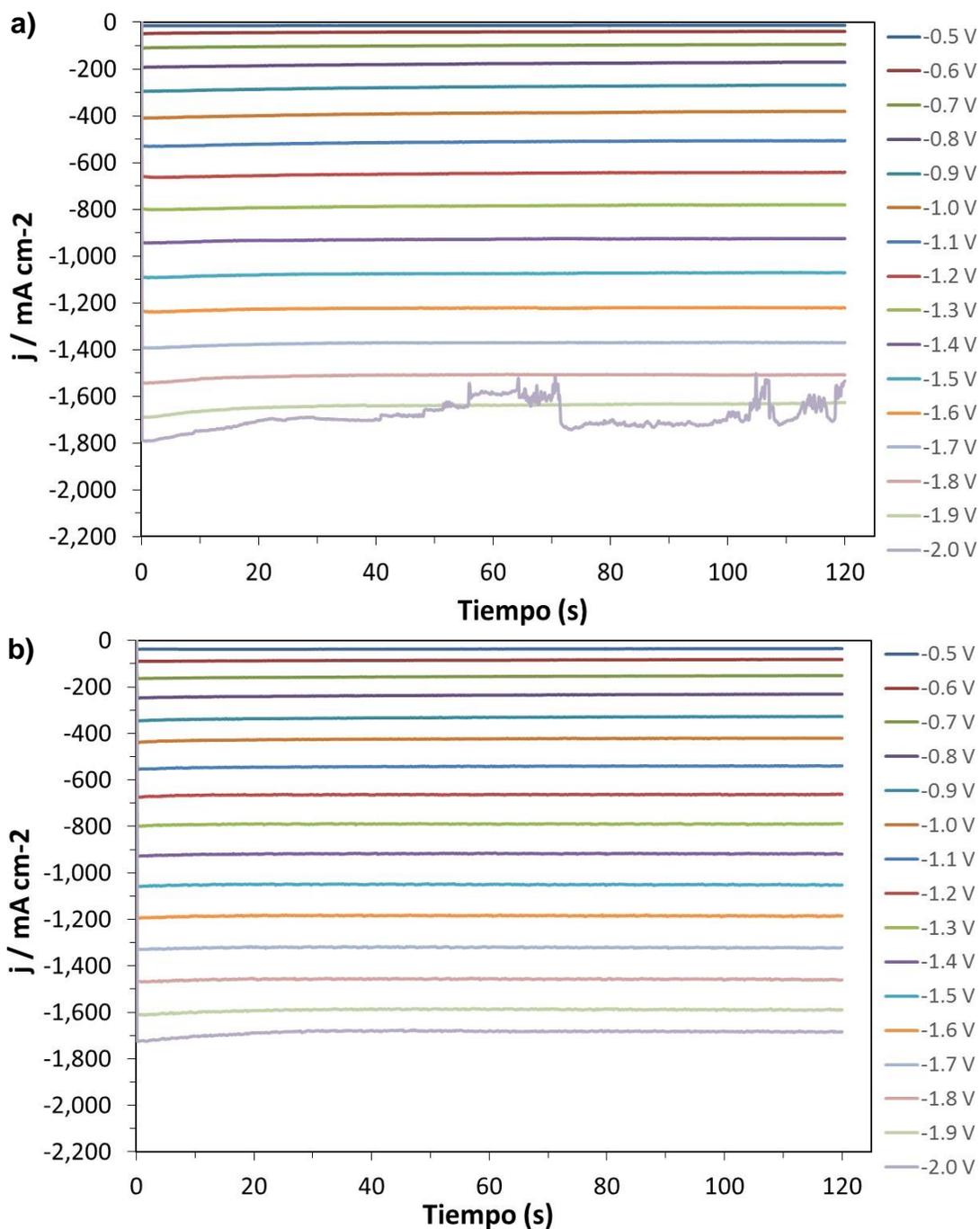


Figura 28. Transitorios potenciostáticos obtenidos con electrodos de trabajo de acero inoxidable A304, con un tratamiento químico superficial y ánodos DSA de a) Ti/IrO<sub>2</sub> y b) Ti/RuO<sub>2</sub>, en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10%, durante 120 s.

#### 4.4.3 Estudio electroquímico de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) con tratamiento térmico y tratamiento químico superficial

Por último, se realizó un estudio electroquímico con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) después de aplicarle un tratamiento térmico y un tratamiento químico a la superficie del electrodo, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>. La Figura 29 muestra la respuesta voltamperométrica obtenida para la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) en una solución 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El barrido de potencial se inició en la dirección catódica a una velocidad de 20 mV/s a partir del potencial de circuito abierto (OCP). El voltamperograma muestra que el proceso de reducción C1 (que es atribuido a la evolución de hidrógeno) inicia en aproximadamente -0.1 V con un incremento lento de la densidad de corriente. Sin embargo, a partir de aproximadamente -0.32 V se tiene un incremento más pronunciado en la densidad de corriente catódica, hasta -1.5 V, donde se alcanza un valor de la densidad de corriente catódica de aproximadamente a 2000 mA, donde ya no se pudo aplicar más potenciales catódicos debido a la capacidad del equipo potenciostato. Es decir, con un valor de potencial de aproximadamente -1.5 V se alcanzan corrientes catódicas que llegan al límite de la capacidad del equipo (2 amperes máximo).

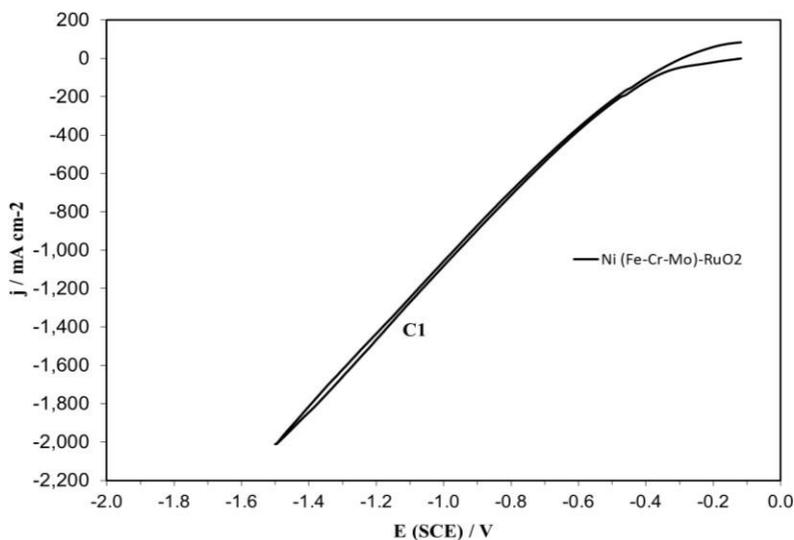


Figura 29. Voltamperograma obtenido en dirección catódica en una solución 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la aleación experimental Ni-Fe-Cr-Mo con tratamiento térmico y tratamiento químico superficial, empleando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

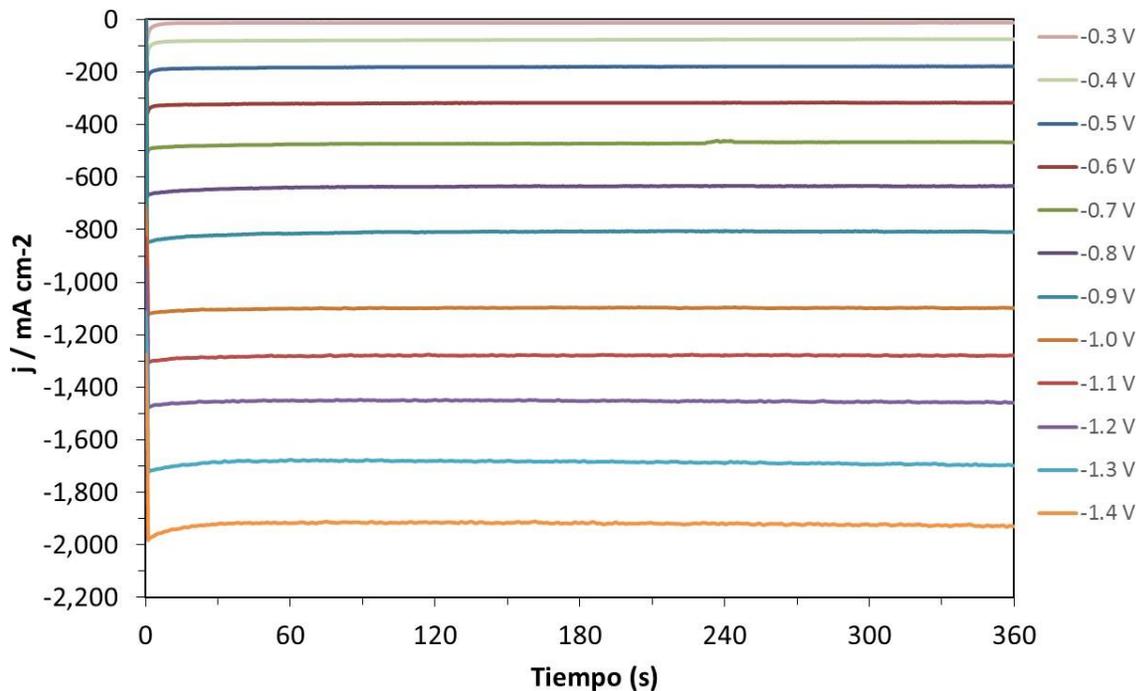


Figura 30. Transitorios potencioestáticos obtenidos con electrodos de trabajo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), tratada térmicamente y con tratamiento químico superficial, en una solución 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y empleando ánodos DSA de a) Ti/RuO<sub>2</sub>, durante 360 s.

Un estudio adicional de cronoamperometría se presenta a continuación para verificar el comportamiento observado en el voltamperograma de la Figura 29. La Figura 30 muestra los transitorios potencioestáticos de cronoamperometría obtenidos con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) después de aplicar un tratamiento térmico y un tratamiento químico a la superficie del electrodo, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>. Los transitorios potencioestáticos muestran una buena estabilidad de la densidad de corriente durante el tiempo en que los potenciales analizados fueron impuestos (-0.3 V  $\geq$  -1.4 V). Además, se observa que los valores de densidad de corriente catódica asociada a la producción de hidrógeno para todos los potenciales analizados fueron muy superiores que en todos los experimentos anteriores con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304, con y sin tratamiento químico superficial (ver Tabla 6 y 7). Se determinó también (como ya se había previsto en el estudio voltamperométrico de la Figura 29) que al aplicar voltajes  $\leq$  -1.5 V, la densidad de corriente fue superior al límite de la capacidad del equipo (2 amperes máximo), por lo que ya no se pudieron registrar los transitorios potencioestáticos para voltajes más catódicos. Esto permite establecer que el tratamiento

térmico y tratamiento químico superficial aplicado a la aleación experimental Ni-Fe-Cr-Mo promueve una mayor actividad catalítica para la producción de hidrógeno. Lo cual se atribuye al resultado de obtener estructuras dispersas con una forma cuboidal estratificada, correspondientes a precipitados aislados coherente y no coherentes de la fase dominante  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) en una matriz de  $\gamma$  basada en níquel, con evidente separación entre ellas (por disolución de fases), lo cual permite obtener en apariencia una mayor área superficial que aumenta el área catalítica.

Tabla 7. Promedio de los valores de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales en un medio electrolítico 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con los electrodos de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), aplicando tratamiento térmico y un tratamiento químico superficial, usando un contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub>.

Potencial (V)	Ni -Fe-Cr-Mo j (mA/cm <sup>2</sup> )
-0.3	-12.8
-0.4	-77.8
-0.5	180.9
-0.6	-318.4
-0.7	-471.8
-0.8	-636.9
-0.9	-810.3
-1.0	-1098.8
-1.1	-1279.5
-1.2	-1452.8
-1.3	-1685.9
-1.4	-1920.1

## Conclusiones

Se determinó que fue posible obtener una aleación base Ni-Fe-Cr-Mo) partiendo de un balance metalúrgico y materia prima preparada con metales de alta pureza (99.9%) como: níquel, cobre y aluminio, así como ferroaleaciones (Fe-Cr y Fe-Mo) y chatarra de acero inoxidable A304, mediante un proceso de fusión en horno de inducción, obteniendo una composición química aproximada a la esperada.

También fue posible determinar que las placas obtenidas de la aleación experimental Ni-Fe-Cr-Mo mediante moldeo, presentan las dimensiones esperadas, sin que se presenten algunos defectos de fundición como piezas incompletas, rechupes e inclusiones de escorias o arenas.

El estudio electroquímico mostró que los sobrepotenciales (E) requeridos para el inicio de la electrólisis del agua y la producción de hidrógeno son mayores en un medio básico (aproximadamente -1.4 V) que en un medio ácido (aproximadamente -0.5 V), para los sistemas analizados.

Además, la densidad de corriente obtenida asociada a la evolución hidrógeno fue mucho menor en el medio básico que con el medio ácido, esto debido a la naturaleza del electrolito y las reacciones catódicas que ocurren.

Cuando se aplicó el tratamiento químico a la superficie del electrodo de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304 con una solución 0.6 M de  $\text{FeCl}_3$ , se observó una mayor densidad de corriente asociada a la producción de hidrógeno en ambas aleaciones, atribuido a un aumento del área superficial catalítica por la generación de picaduras o disolución de fases superficiales.

Se determinó que la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) usada como cátodo presenta menores sobrepotenciales para el inicio de la reacción de evolución de hidrógeno (HER), así como una mayor densidad de corriente obtenida en comparación con un acero inoxidable A304, con y sin tratamiento químico superficial.

Se observa un comportamiento muy similar en cuanto a los valores de densidad de corriente obtenidos con ambas aleaciones (aleación experimental Ni-Fe-Cr-Mo) y acero inoxidable A304), cuando se emplean ambos contraelectrodos DSA ( $\text{Ti/RuO}_2$  o  $\text{Ti/IrO}_2$ ), con la

diferencia que con el contraelectrodo DSA de Ti/IrO<sub>2</sub> la corriente fue más inestable a potenciales más catódicos.

Se determina que con el tratamiento térmico y tratamiento químico superficial aplicado a la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo), todos los valores de densidad de corriente catódica asociada a la producción de hidrógeno en todos los potenciales analizados fueron muy superiores que en todos los experimentos obtenidos con la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) y el acero inoxidable A304, sin tratamiento térmico.

Los resultados de una mayor actividad catalítica de la aleación experimental (Ni-Fe-Cr-Mo) tratada térmicamente y tratamiento químico superficial, se atribuye al resultado de obtener estructuras dispersas con una forma cuboidal estratificada, correspondientes a precipitados aislados coherentes y no coherentes de la fase dominante  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) en una matriz de  $\gamma$  basada en níquel, con evidente separación entre ellas (por disolución de fases), lo cual permite obtener en apariencia una mayor área superficial que aumenta el área catalítica.

Finalmente, los resultados de este estudio muestran que la aleación Ni (Fe-Cr-Mo) usada como cátodo en conjunto con el contraelectrodo DSA de Ti/RuO<sub>2</sub> usado como ánodo, exhiben buenas propiedades catalíticas y estabilidad estructural durante el proceso de electrólisis del agua bajo condiciones de pH altamente ácido o básico, lo que indica que son una alternativa viable para usarlos como electrocatalizadores en la producción de hidrógeno.

## Referencias

- Bañuls, S. I. (Diciembre de 2017). Caracterización de electrodos de níquel dopados con nanopartículas de paladio para la obtención de hidrógeno (Tesis Doctoral). Valencia, Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia. Obtenido de [https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/94864/73660964Z\\_trabajo\\_15125050930737632106509641415862.pdf?sequence=2&isAllowed=y](https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/94864/73660964Z_trabajo_15125050930737632106509641415862.pdf?sequence=2&isAllowed=y)
- Bard A. J. and Faulkner L. R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., (1944) 605 Third Avenue, New York, NY, United States of America.
- Bockris, O'M John; "Electrode kinetics". In *Modern Aspects of electrochemistry*, Vol 1, John O'M Bockris, Brian E. Conway, eds. London, Butterworths, 1954.
- Delacruz, R. C. (21 de Mayo de 2018). Optimización de las condiciones para la generación de hidrógeno para aplicaciones vehiculares a partir de la electrólisis de la orina humana usando una celda electroquímica de ánodo y cátodo separados (Tesis de licenciatura). Nariño, Colombia: Universidad de Nariño. Obtenido de [http://sired.udenar.edu.co/4674/1/DelacruzCristian\\_TG.pdf](http://sired.udenar.edu.co/4674/1/DelacruzCristian_TG.pdf)
- Fondo de sustentabilidad energética. (25 de Noviembre de 2016). PROYECTO FSE. Recuperado el 12 de Diciembre de 2018, de *Investigan nuevos materiales para celdas de hidrógeno*: <http://proyecto fse.mx/2016/11/25/materiales-electrocataliticos-para-celdas-de-hidrogeno/>
- Franceschini, E. A., Lacconi, G. I., & Corti, H. R. (2015). Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: new insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis. *Electrochimica Acta*, 159, 210-218. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.110>
- García, J. C. (26 de Noviembre de 2012). INGENIERÍA QUÍMICA.NET. Obtenido de *Producción de hidrógeno mediante electrolizadores. Estado del arte de la tecnología*: <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/302-produccion-de-hidrogeno-mediante-electrolizadores-estado-del-arte-de-la-tecnologia-electrolizadore>

- Gomez, M. J., Franceschini, E. A., Corti, H. R., & Lacconi, G. I. (15 de Marzo de 2018). Síntesis y propiedades de electrodos de níquel/grafeno para generación de hidrógeno. *Revista Materia*, 23(2). doi:10.1590/S1517-707620180002.0462
- González-López, M. A., Reye-Cruz, V. E., Cobos-Murcia, J. A., Veloz-Rodríguez, M. A., Urbano-Reyes, G., & Pérez-Labra, M. (Octubre de 2018). Effect of DSA electrode (A304|RuO<sub>2</sub>) on the electrochemical production of H<sub>2</sub>(g). *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 10873-10883. doi:10.20964/2018.11.58
- Grosdidier, T., Hazotte, A., & Simon, A. (1994). On the dissolution mechanisms of [gamma][prime] precipitates in nickel-base superalloys. [Ni-7. 5Cr-5. 5W-8Ta-5. 3Al-6. 5Co-1. 2Ti-2Mo and Ni-8Cr-8W-6Ta-5. 6Al-4. 6Co-1Ti-0. 6Mo]. *Scripta Metallurgica et Materialia;(United States)*, 30(10).
- International Energy Agency IEA), “The Future of Hydrogen,” 2021.
- Isgro, M. d. (2015). El hidrógeno como vector energético: su obtención por electrólisis. La Plata: EnAITecs SITEMA. Recuperado el 2018, de <http://ria.utn.edu.ar/bitstream/handle/123456789/3266/El%20hidr%C3%B3geno%20como%20vector%20energ%C3%A9tico%2c%20su%20obteni%C3%B3n%20por%20electr%C3%B3lisis.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Kenneth, E. C., & Williamson, K. D. (2018). *Hydrogen: Its Technology and Implications (Vol. I)*. Boca Raton, London New York, USA: CRC Press Taylor and Francis Group. doi: <https://doi.org/10.1201/9781351073271>
- Liu, K.-H., Zhong, H.-X., Li, S.-J., Duan, Y.-X., Shi, M.-M., & Zhang, X.-B. (2018). Advanced catalysts for sustainable hydrogen generation and storage via hydrogen evolution and carbon dioxide/nitrogen reduction reactions. *Progress in Materials Science*, 92, 64–111. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.09.001>
- Näslund, L. Å., Ingason, A. S., Holmin, S., & Rosen, J. (2014). Formation of RuO(OH)<sub>2</sub> on RuO<sub>2</sub>-Based Electrodes for Hydrogen Production. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(28), 15315-15323. doi: [dx.doi.org/10.1021/jp503960q](https://doi.org/10.1021/jp503960q)
- Popov K., Grgur B. & Djokić S., *Fundamental aspects of electrometallurgy*, Springer Science & Business Media, 2007.
- Solorsa, F. O. (2015). Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE). En C. F. Almeraya, *30 Años Impulsando la Electroquímica en México* (págs. 180-199).

Monterrey, Nuevo León, México: Sociedad Mexicana de Electroquímica. Obtenido de:

<http://www.smeq.org.mx/frames/Libro%20de%20Aniversario%20de%20la%20SMEQ%20.pdf>

- Vincent, I., & Bessarabov, D. (2018). Low-cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1690–1704. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.258>
- Xiao, P., Chen, W., & Wang, X. (15 de Octubre de 2015). A Review of Phosphide-Based Materials for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 5(24). doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500985>
- Zamora, R. (1997). Relationship of heat treatment-mechanical properties of nickel base superalloys.; Relación tratamiento termico-propiedades mecanicas de una superaleación base níquel.
- Zeng, M., & Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(8), 14942-14962. doi:10.1039/c5ta02974k
- Zhang, J., Zhou Y., Zhang S., Li S., Hu Q., Wang L., Wang L., Ma F., Scientific Reports 8:15071(2018). <https://www.nature.com/articles/s41598-018-33205-4>
- Zhang, T., Wu, M.-Y., Yan, D.-Y., Mao, J., Liu, H., Hu, W.-B., & Du, X.-W. (2018). Engineering oxygen vacancy on NiO nanorod arrays for alkaline hydrogen evolution. *Nano Energy*, 43, Nano Energy. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.015>
- Zheng, Y., Jiao, Y., & Vasileff, A. a.-Z. (2018). The Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution: From Theory, Single Crystal Models, to Practical Electrocatalysts. (W. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.) *Angewandte Chemie International Edition: Electrocatalysis*, 57, 7568 – 7579. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201710556>