



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**PRODUCCIÓN DE MATERIAL HÍBRIDO DE ÓXIDOS DE RENIO, COBRE Y
NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

CRISTIÁN ANDRÉS FERNÁNDEZ PUGIN

**PROFESOR GUÍA:
Dr. LUIS CIFUENTES SEVES**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
Dr. ALEJANDRO VARGAS USCATEGUI
Dr. GONZALO MONTES ATENAS**

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil de Minas

POR: Cristián Andrés Fernández Pugin

FECHA: 2017

PROFESOR GUÍA: Dr. Luis Cifuentes Seves

PRODUCCIÓN DE MATERIAL HÍBRIDO DE ÓXIDOS DE RENIO, COBRE Y NANOTUBOS DE CARBONO PARA LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA

El hidrógeno gaseoso se utiliza principalmente para la producción de amonio, materia prima fundamental para la fabricación de fertilizantes en la industria de la agricultura, lo que se relaciona directamente con la producción de alimento. Además de esto, el hidrógeno ha sido objeto de estudio como elemento transportador de energía, es decir, puede producirse y almacenarse para luego ser aprovechado en la generación de electricidad o de calor mediante celdas de combustible. Dichas celdas han sido de principal importancia para aplicaciones fuera de la red eléctrica, resolviendo así problemas de distribución de energía.

El presente trabajo se enfoca en la investigación de la producción electrometalúrgica usando la técnica de electrodeposición con corriente pulsante de óxidos de renio, cobre y nanotubos de carbono sobre un sustrato de vidrio conductor de óxido de indio-estaño (ITO). El objetivo radica en la fabricación de un material electrocatalizador de la reacción de evolución de hidrógeno (REH), y para esto se estudian 4 sistemas diferentes: (a) ITO + Cu, (b) ITO + Re, (c) ITO + Re + Cu y (d) ITO + Re + Cu + Nanotubos de carbono.

La primera etapa de investigación se desarrolló en base al proceso de electrodeposición de estos 4 sistemas, obteniendo así 2 tipos de depósitos usando condiciones experimentales diferentes: (i) Tipo A, donde se usó una corriente catódica de 10 A/m^2 , $\text{pH}=5$, agitación ultrasonido y tiempo de deposición de 5 min, y (ii) Tipo B, donde se aumentó tiempo de proceso a 20 min y se cambió a agitación magnética.

La segunda etapa se enfocó en el análisis de la composición y morfología de los materiales, para esto se utilizaron las técnicas de caracterización de microscopía de barrido electrónico (SEM), espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X en modo rasante (GI-XRD) y espectroscopía UV-Visible. Se evidenciaron diferencias importantes entre ambos tipos de depósitos, presentando en ambos casos una formación de cristales en el sustrato en lugar de una película continua.

La tercera etapa consistió en el estudio electroquímico de los materiales tipo B y el cálculo de parámetros cinéticos de la reacción de evolución de hidrógeno. Destaca el electrodepósito ITO-Re con una densidad de corriente de intercambio de 1.47 A/m^2 , mientras que en el resto de los casos los valores fueron inferiores a 0.2 A/m^2 . Se encontró una baja concentración de Re en el material cuando hay presencia de Cu en el sistema, lo que refleja que la reducción del ion Cu^{+2} en la electrodeposición se ve favorecido frente a la reducción de ReO_4^- . Bajo las condiciones de trabajo de la presente investigación no se evidenció un efecto real de los nanotubos de carbono en la electrocatalisis de la REH.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Propiedades del renio.....	1
1.2. Usos del renio	2
1.3. Producción y precios de renio y cobre.....	2
1.4. Ocurrencia y metalurgia extractiva del renio.....	5
1.5. Motivación	6
1.6. Objetivo general.....	6
1.7. Objetivos específicos	6
1.8. Hipótesis	6
1.9. Alcances.....	7
2. Antecedentes.....	8
2.1. Fundamentos teóricos de electroquímica.....	8
2.1.1. Termodinámica	8
2.1.2. Cinética electroquímica	10
2.1.3. Controles cinéticos.....	11
i. Control por transferencia de carga.....	11
ii. Control por transferencia de masa	13
iii. Control mixto.....	14
2.1.4. Consumos de energía	15
2.1.5. ITO en electroquímica	16
2.2. Economía del hidrógeno	17
2.2.1. Integración de energías renovables y la electrólisis del agua	20
2.3. Electrólisis del agua	21
2.3.1. Consideraciones termodinámicas	23
i. Voltaje termo-neutral.....	24
2.3.2. Consideraciones cinéticas	25
i. Término de equilibrio (ΔE_e).....	25
ii. Término de disipación óhmica (IR_{ohm}).....	25
iii. Término de estabilidad (ΔV_t).....	26

iv. Término de disipación por sobrepotencial (η).....	27
2.4. Electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno	28
3. Estado del Arte.....	32
3.1. Electrodeposición de renio.....	32
3.2. Electrodeposición de aleaciones de renio	36
3.3. Efecto electrocatalítico del renio	39
3.4. El cobre y la electrocatálisis	43
3.5. Nanotubos de carbono en la electrocatálisis	44
3.6. Conclusiones del Estado del Arte	46
4. Metodología Experimental.....	48
4.1. Etapa I: Electrodeposición	48
4.3. Etapa II: Caracterización	49
4.4. Etapa III: Electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno	50
5. Resultados y Discusión	52
5.1. Electrodepósitos.....	52
5.1.1. Pruebas exploratorias.....	52
5.1.2. Electrodeposición: Muestras tipo A.....	56
5.1.2.1. Microscopía óptica y espectro UV-Visible de muestras tipo A.....	57
5.1.2.2. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y análisis elemental (EDS) de muestras tipo A.....	60
i. Muestra tipo A: ITO-Cu	60
ii. Muestra tipo A: ITO-Re	63
iii. Muestra tipo A: ITO-Re-Cu	65
iv. Muestra tipo A: ITO-Re-Cu-CNT	68
5.1.3. Electrodeposición: Muestras tipo B.....	71
5.1.3.1. Microscopía óptica y espectro UV-Visible de muestras tipo B.....	72
5.1.3.2. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y análisis elemental (EDS) de muestras tipo B	77
i. Muestra tipo B: ITO-Cu.....	77
ii. Muestra tipo B: ITO-Re.....	79
iii. Muestra tipo B: ITO-Re-Cu.....	81
iv. Muestra tipo B: ITO-Re-Cu-CNT	84

5.1.3.3. Difracción de Rayos-X (GI-XRD) de muestras tipo B.....	91
5.1.3.4. Conclusiones de la electrodeposición de muestras tipo B	93
5.1.4. Electrodeposición: Análisis de sensibilidad de parámetros con respecto a muestras tipo B	95
5.1.4.1. Conclusiones de análisis de sensibilidad de parámetros de electrodeposición para muestras tipo B	98
5.2. Reacción de evolución de hidrógeno	99
5.2.1. Conclusiones del comportamiento electroquímico de los materiales	105
6. Conclusiones	106
6.1. Recomendaciones para trabajo futuro.....	107
7. Bibliografía	109
8. Anexos	115
Anexo A: Propiedades adicionales de renio y cobre	115
Anexo B: Precio de metales del grupo del platino.....	118
Anexo C: Definición de escenarios de demanda energética y emisiones de CO ₂	119
Anexo D: Comparación de H ₂ y combustibles fósiles.....	120
Anexo E: Diseño de celdas en electrólisis de agua.....	121
Anexo F: Densidad de corriente de intercambio (i ₀) de la REH para diferentes materiales.....	122
Anexo G: Cálculo teórico de la pendiente de Tafel en el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno	125
Anexo H: Almacenamiento de hidrógeno gaseoso en nanotubos de carbono.....	131
Anexo I: Procedimiento experimental de lavado de electrodos y elaboración de soluciones.	132
a) Elaboración de solución de sulfato de cobre y perrenato de amonio	132
b) Procedimiento de corte de ITO.....	132
c) Procedimiento de lavado de ITO	133
d) Procedimiento de lavado de electrodo de Pt.....	133
e) Procedimiento de lavado de electrodo de Cu	134
Anexo J: Comparación de GI-XRD entre muestras tipo B de ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT	135

Índice de Tablas

Tabla 1: Propiedades físicas del renio [2].	1
Tabla 2: Producción mundial de renio y reservas [4].	3
Tabla 3: Producción mundial y reservas de cobre [4].	4
Tabla 4: Contenido de renio en concentrados de molibdenita de diferentes minas [2].	5
Tabla 5: Pendientes de Tafel y orden de reacción para mecanismos de la reacción de evolución de hidrógeno [30].	31
Tabla 6: Parámetros experimentales Etapa I.	48
Tabla 7: Experimentos Etapa II.	49
Tabla 8: Parámetros experimentales de Etapa III.	50
Tabla 9: Condiciones experimentales de electrodeposición para muestras tipo A.	56
Tabla 10: Reducción de la transparencia de las muestras tipo A con respecto a ITO desnudo.	59
Tabla 11: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Cu tipo A en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.	61
Tabla 12: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re-Cu tipo A en base a imágenes SEM de magnificación 60.000x.	66
Tabla 13: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo A en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.	69
Tabla 14: Condiciones experimentales de electrodeposición para muestras tipo B.	71
Tabla 15: Reducción de la transparencia de las muestras tipo B.	75
Tabla 16: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.	80
Tabla 17: Tamaño de granos depositados en el sustrato de muestra ITO-Re-Cu tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.	82
Tabla 18: Tamaño de granos depositados sobre la primera capa de muestra ITO-Re-Cu tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.	82
Tabla 19: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.	85
Tabla 20: Picos detectados en el patrón de difracción.	92
Tabla 21: Resumen de parámetros modificados en análisis de sensibilidad de la electrodeposición.	95
Tabla 22: Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos para Pt, Cu y los electrodepositos tipo B.	103

Tabla 23: Propiedades del renio.	115
Tabla 24: Propiedades de algunos óxidos y sulfuros de renio.....	115
Tabla 25: Potenciales estándar de especies de renio e hidrógeno.	116
Tabla 26: Minerales de cobre más relevantes y sus propiedades.	116
Tabla 27: Potenciales estándar de reacciones del cobre.	117
Tabla 28: Conductividad eléctrica y térmica del cobre y su dependencia con la temperatura.	117
Tabla 29: Precio de metales del grupo del platino.	118
Tabla 30: Comparación entre precios de metales año 2015.	118
Tabla 31: Densidad de energía de diferentes combustibles.....	120
Tabla 32: Punto de inflamabilidad de combustibles.....	120
Tabla 33: Temperatura de ignición de combustibles.....	120
Tabla 34: Parámetros cinéticos en diferentes electrodos para la reacción de evolución de hidrógeno.....	122
Tabla 35: Densidad de corriente de intercambio de la reacción de evolución de hidrógeno para el platino.	124
Tabla 36: Capacidad de almacenamiento de diferentes nanotubos de carbono reportados.	131

Índice de Figuras

Figura 1: Precios del renio (2008-2015) [4].	3
Figura 2: Precios del cobre (2008-2015) [4].	4
Figura 3: Diagrama de Pourbaix del sistema renio-agua y cobre-agua a 25°C.	9
Figura 4: Esquema de controles cinéticos.	11
Figura 5: Reacciones electroquímicas en electrodo.	12
Figura 6: Variación de la densidad de corriente límite con la agitación.	14
Figura 7: Esquema de diagrama de Evans de controles cinéticos.	15
Figura 8: Demanda mundial de energía y emisión de CO ₂ al año 2040 [15].	17
Figura 9: Esquema del ciclo de energía utilizando electrólisis del agua para almacenar la energía solar y celdas de combustible para generar electricidad [25].	21
Figura 10: Esquema de celda de electrólisis de agua alcalina convencional [27].	22
Figura 11: Potencial de celda para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura [28].	24
Figura 12: Aumento de potencial de electrolizador en el tiempo debido a efectos de degradación de electrodos [12].	26
Figura 13: Típico gráfico de Tafel para la evolución de hidrógeno y de oxígeno [28].	27
Figura 14: Variación de voltaje aplicado a una celda de electrólisis con un flujo de corriente en la celda [12].	28
Figura 15: Voltametría cíclica en electrodo de Pt. Solución de 0.125 [mol/dm ³] ReO ₄ ⁻ + 0.01 [mol/dm ³] NaOH para diferentes velocidades de barrido: (a) 0.005 [V/s], (b) 0.05 [V/s] y (c) 0.5 [V/s] [38].	34
Figura 16: Voltametría cíclica en electrodo de Au. Solución de 0.125 [mol/dm ³] ReO ₄ ⁻ + 0.01 [mol/dm ³] NaOH para diferentes velocidades de barrido: (a) 0.005 [V/s], (b) 0.05 [V/s] y (c) 0.5 [V/s] [38].	35
Figura 17: Voltamograma (curvas a y b) y barrido nanogravimétrico (curvas a' y b') a 10 [mV/s] en electrodo de Au en 6.25 [mM] de CuSO ₄ (···) y 6.25 [mM] de CuSO ₄ + 50 [mM] de HReO ₄ (___) a pH=2 [41].	37
Figura 18: Imagen SEM de un film Cu-Re electrodepositado a un potencial de -0.75 [V] vs. SCE [41].	38
Figura 19: Voltamogramas medidos en solución 0.5 [mol/dm ³] de H ₂ SO ₄ : (a) ITO desnudo, (b) Óxidos de renio electrodepositados por corriente pulsante en diferentes condiciones (velocidad de barrido: 200 [mV/s]) [43].	40
Figura 20: Comparación de densidad de corriente de intercambio de REH en función de la velocidad de barrido de materiales electrodepositados. 1A y 1B basados en 0.02 [mol/dm ³]	

de ReO_4^- a 10 y 50 $[\text{A}/\text{m}^2]$, 2A y 2B basados en 0.04 $[\text{mol}/\text{dm}^3]$ de ReO_4^- a 10 y 50 $[\text{A}/\text{m}^2]$ [5].	42
Figura 21: Etapas experimentales.	48
Figura 22: Imágenes de la celda utilizada y esquema de la disposición de electrodos.	51
Figura 23: Experimento E1 - ITO-Cu.	52
Figura 24: Experimento E2 - ITO-Cu.	53
Figura 25: Diagrama de Pourbaix del sistema Indio-Agua a 25°C y 0.001 [M] de indio [13].	54
Figura 26: Experimento E3 - ITO-Cu.	54
Figura 27: Experimento E4 - ITO-Cu.	55
Figura 28: Esquema de corriente pulsante directa utilizada en experimentos tipo A.	56
Figura 29: Imágenes de microscopía óptica de electrodepositos tipo A.	57
Figura 30: Espectro de transmisión de los materiales electrodepositados tipo A sobre ITO en el rango UV-Visible.	58
Figura 31: Imágenes SEM: Experimento ITO-Cu tipo A.	60
Figura 32: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Cu tipo A (EDS puntual).	62
Figura 33: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re tipo A.	63
Figura 34: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re tipo A (EDS puntual).	64
Figura 35: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re tipo A (EDS de área).	64
Figura 36: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu tipo A.	66
Figura 37: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu tipo A (EDS puntual).	67
Figura 38: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu tipo A (EDS de área).	67
Figura 39: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu-CNT tipo A.	69
Figura 40: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo A (EDS puntual).	70
Figura 41: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo A (EDS de área).	70
Figura 42: Esquema de corriente pulsante directa utilizada en experimentos tipo B.	71
Figura 43: Imágenes de microscopía óptica de electrodepositos tipo B.	72
Figura 44: Esquema de ensamblaje del porta-electrodo.	73

Figura 45: Esquema de fluidodinámica y gradiente de concentración generada en porta-electrodo.	74
Figura 46: Espectro de transmisión de los materiales electrodepositados tipo B sobre ITO en el rango UV-Visible.	74
Figura 47: Comparación de espectro de transmisión entre muestras tipo A y tipo B.	75
Figura 48: Imágenes SEM: Experimento ITO-Cu tipo B.	77
Figura 49: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Cu tipo B (EDS de área).	78
Figura 50: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re tipo B.	79
Figura 51: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re tipo B (EDS de área).	80
Figura 52: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu tipo B.	81
Figura 53: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu tipo B (EDS de área).	82
Figura 54: Esquema de electrodeposición en muestra ITO-Re-Cu tipo B.	83
Figura 55: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu-CNT tipo B.	84
Figura 56: Imágenes SEM: Experimento ITO-Cu tipo B (continuación).	85
Figura 57: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B (EDS de área).	86
Figura 58: Imágenes SEM de atrapamiento mecánico de nanotubos de carbono. En la imagen (A) se observa una zona del depósito con mayor separación entre cristales y menor cantidad de nanotubos de carbono en comparación a la imagen (B), donde se muestra una zona con mayor densidad de cristales. En la imagen (C) se muestra el atrapamiento de un bundle de nanotubos, la imagen (D) es una magnificación de la misma zona.	87
Figura 59: Presencia de bundles de nanotubos de carbono en superficie de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B.	88
Figura 60: Imágenes SEM que indican la electrodeposición de cobre sobre nanotubos de carbono.	89
Figura 61: Imágenes SEM de zona superior e inferior de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B.	90
Figura 62: Imágenes de microscopía óptica de 4 muestras diferentes de ITO-Re-Cu-CNT tipo B (A, B C y D) obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales.	90
Figura 63: Patrones de GI-XRD de electrodepositos tipo B. Líneas punteadas indican los picos asociados al sustrato ITO, los cuales están presentes en todas las muestras analizadas.	92
Figura 64: Experimento S1 - ITO-Re-Cu-CNT.	95
Figura 65: Experimento S2 - ITO-Re-Cu-CNT.	96
Figura 66: Experimento S3 - ITO-Re-Cu.	96

Figura 67: Experimento S4 - ITO-Re-Cu-CNT.....	97
Figura 68: Voltamogramas medidos en una solución 0.5 [M] de H ₂ SO ₄ de los electrodepósitos (ITO-Cu, ITO-Re, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT) y el sustrato ITO desnudo a una velocidad de barrido de 5 [mV/s].	99
Figura 69: Comparación de voltamogramas entre platino y electrodepósito ITO-Re tipo B (izquierda) y electrodepósitos ITO-Re, ITO-Cu, ITO-Re-Cu, ITO-Re-Cu-CNT tipo B y cobre puro (derecha).....	100
Figura 70: Imágenes de microscopía óptica de electrodepósitos tipo B antes y después de la prueba de voltametría cíclica (VC).....	101
Figura 71: Gráfico de Tafel para los electrodepósitos tipo B.....	102
Figura 72: Desviación en gráfico de Tafel de electrodepósito ITO-Re tipo B.....	103
Figura 73: Esquema de tipos de superficie en un electrodepósito tipo B.....	104
Figura 74: Diseños de celda (a) Electrólisis alcalina convencional, (b) Electrólisis avanzada (sin gap), (c) Electrolito de polímero sólido (medio ácido).	121
Figura 75: Curva I- η para un cátodo de Pt en 5 [M] de H ₂ SO ₄	130
Figura 76: Capacidad de almacenamiento de diferentes nanotubos de carbono reportados hasta el año 2010.	131
Figura 77: Corte de ITO.	133
Figura 78: Patrones de GI-XRD de electrodepósitos ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT tipo B. Líneas punteadas indican los picos asociados al sustrato ITO, los cuales están presentes en ambas muestras analizadas.	135

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1: Energía libre de Gibbs.....	8
Ecuación 2: Energía libre de Gibbs en función de la actividad.....	8
Ecuación 3: Energía libre de Gibbs.....	8
Ecuación 4: Ecuación de Nernst.....	9
Ecuación 5: Reacción electroquímica.....	10
Ecuación 6: Ecuación de Faraday.....	10
Ecuación 7: Velocidad de reacción electroquímica.....	10
Ecuación 8: Sobrepotencial.....	11
Ecuación 9: Ecuación de Butler-Volmer.....	12
Ecuación 10: Ecuación de Tafel.....	12
Ecuación 11: Densidad de corriente de intercambio en función de parámetros catódicos...	13
Ecuación 12: Densidad de corriente de intercambio en función de parámetros anódicos. ..	13
Ecuación 13: Ley de Fick electroquímica.....	13
Ecuación 14: Densidad de corriente límite.....	14
Ecuación 15: Relación de controles cinéticos con respecto al control mixto.....	14
Ecuación 16: Densidad de corriente por control mixto.....	14
Ecuación 17: Energía consumida.....	15
Ecuación 18: Consumo específico de energía.....	15
Ecuación 19: Eficiencia de corriente en electrodeposición.....	16
Ecuación 20: Electrólisis de la molécula de agua.....	21
Ecuación 21: Reacción en celdas de combustible.....	21
Ecuación 22: Reacción catódica y anódica en una celda de electrólisis convencional.....	22
Ecuación 23: Ecuación de Nernst.....	23
Ecuación 24: Potencial de celda estándar de la electrólisis del agua.....	23
Ecuación 25: Entalpía de formación de electrólisis del agua.....	24
Ecuación 26: Voltaje termo-neutral.....	24
Ecuación 27: Tensión de celda en la electrólisis del agua.....	25
Ecuación 28: Resistencia total de celda.....	25
Ecuación 29: Término de disipación por sobrepotencial.....	27

Ecuación 30: Reacción global de evolución de hidrógeno en medio ácido y alcalino.....	29
Ecuación 31: Adsorción de hidrógeno en superficie del electrodo.	29
Ecuación 32: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción química.....	30
Ecuación 33: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción electroquímica.....	30
Ecuación 34: Reducción de Re(VII) a Re metálico.....	32
Ecuación 35: Reacción global de reducción del ion perrenato.....	33
Ecuación 36: Electrodeposición del ion divalente.....	38
Ecuación 37: Reducción química del ion perrenato.	38
Ecuación 38: Reducción de Re(V).	38
Ecuación 39: Reducción de Re(IV).....	40
Ecuación 40: Adsorción de hidrógeno en estructura de Re(III).	40
Ecuación 41: Regeneración del catalizador basado en Re(III).....	40
Ecuación 42: Ecuación de Tafel.	125
Ecuación 43: Adsorción de hidrógeno en superficie del electrodo.	125
Ecuación 44: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción química.....	125
Ecuación 45: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción electroquímica.....	125
Ecuación 46: Velocidad de formación de hidrógeno adsorbido.....	126
Ecuación 47: Pendiente de Tafel de paso A como etapa controlante.....	126

Glosario de Términos

Abreviatura	Significado
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopía de Fuerza Atómica)
CNT	Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono)
EDS	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía)
GI-XRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X en modo de Ángulo Rasante)
ITO	Indium Tin-doped Oxide (Óxido de Indio dopado con Estaño – $(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$)
MWCNT	Multi-walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono Multi-pared)
REH	Reacción de Evolución de Hidrógeno
REO	Reacción de Evolución de Oxígeno
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (Electrodo Estándar de Hidrógeno)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
VC	Voltametría Cíclica
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X)

1. Introducción

El hidrógeno gaseoso (H_2) puede ser utilizado como combustible para generar electricidad. La producción de esta molécula se puede llevar a cabo mediante diferentes procesos, en donde destacan 2 fuentes principales: el reformado de combustibles fósiles (implica una gran liberación de CO_2 en el proceso) y por medio de la aplicación de energía eléctrica en una celda electrolítica (electrólisis del agua), en donde se rompe la molécula de agua (H_2O), produciendo así la reacción de evolución de hidrógeno gaseoso en el cátodo (REH) y la reacción de evolución de oxígeno en el ánodo (REO). Esta última forma de producción es la que será tratada en detalle, ya que la presente investigación se enfoca en la producción de un cátodo basado en cobre, renio y nanotubos de carbono con buenas propiedades para la electrólisis del agua. El renio es un metal más escaso y menos estudiado que el cobre, por ende, en esta sección se proveen antecedentes generales de este metal.

1.1. Propiedades del renio

El renio es un metal muy escaso en la corteza terrestre, llegando a concentraciones de 0.7 ppm^1 . Forma parte del grupo de metales refractarios junto al molibdeno, tungsteno, tantalio y niobio, los cuales se caracterizan por sus propiedades resistentes a la corrosión y altos puntos de fusión (el renio posee el segundo punto de fusión más alto de todos los metales (3453 K)), además de poseer una alta densidad [1].

Algunas de sus propiedades físicas son las siguientes²:

Tabla 1: Propiedades físicas del renio [2].

Propiedades Físicas	
N° Atómico	75
N° Másico	186.2
Config. Electrónica	$[Xe] 4f^{14} 5d^5 6s^2$
Densidad (20°C) [gr/cm^3]	21
Punto de fusión [$^\circ\text{C}$]	3180
Punto de ebullición [$^\circ\text{C}$]	5870
Estados de oxidación	-3, -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7

Cabe destacar que es un metal muy resistente al calor, además es insoluble en ácido hidroclorehídrico y ácido hidroflorehídrico. Otra propiedad importante es que el renio forma

¹ A modo de comparación, el cobre se encuentra a una concentración promedio de 30-40 ppm en la corteza terrestre.

² En la sección *Anexo A* se pueden ver propiedades adicionales de renio y cobre.

compuestos volátiles a altas temperaturas, por ejemplo se forma Re_2O_7 a 350°C , lo que es relevante en su proceso típico de obtención a partir de la pirometalurgia del molibdeno [2].

1.2. Usos del renio

Cerca del 70% del metal se utiliza en la fabricación de superaleaciones, especialmente las que están construidas a base de níquel, las cuales contienen entre 3-6% de renio. Las propiedades del renio lo hacen indispensable para la producción de materiales de alta tecnología para la industria aeroespacial y construcción de partes de motores de jets, como se mencionó anteriormente, el renio permite que la aleación resista mayores temperaturas, prolonga la vida del metal, mejora el rendimiento de motores y mejora la eficiencia operacional, dentro de otras ventajas [3].

Además de lo anterior, un 20% es utilizado como catalizador en la industria del petróleo (ayuda a limpiar las impurezas). El resto del renio se utiliza en otras aplicaciones tales como semiconductores, termocuplas, espectrógrafos de masa, crisoles, electromagnetos, medidores de ionización, recubrimientos metálicos y controles de temperatura entre otros [4].

Por otro lado, los óxidos de renio tienen un rol importante en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas, dentro de los cuales destacan el Re_2O_7 (utilizado para la catálisis heterogénea en la industria petroquímica), ReO_3 (celdas de combustible) y ReO_2 (catálisis) [5].

1.3. Producción y precios de renio y cobre

Existen 2 productos principales de renio: El perrenato de amonio (APR por sus siglas en inglés, NH_4ReO_4) y renio en forma de polvo metálico o pellets con 99.98% de pureza. Cabe destacar que al ser un metal muy escaso en comparación con el cobre, sus precios son muy altos.

La demanda esperada por la industria aeroespacial (aleaciones) es impredecible y varía según las pruebas y avances tecnológicos de la industria, pero se estima que aumente en el largo plazo. Por otro lado, se espera que la industria del petróleo siga con su alto consumo de perrenato de amonio para sus procesos [4]. A modo de amenaza para el mercado del renio, la industria de reciclaje de aspas de turbinas se está desarrollando y creciendo rápidamente en países como Estados Unidos y Alemania [3], lo cual podría seguir impactando de manera importante el precio del metal [4].

En los siguientes gráficos (Figura 1 y Tabla 2) se puede ver el desarrollo del precio y producción de los 2 productos más importantes de renio desde el año 2008 hasta el año 2015³ [4]:

³ Precios de productos de renio y cobre están expresados en [USD/lb] para facilitar la comparación.

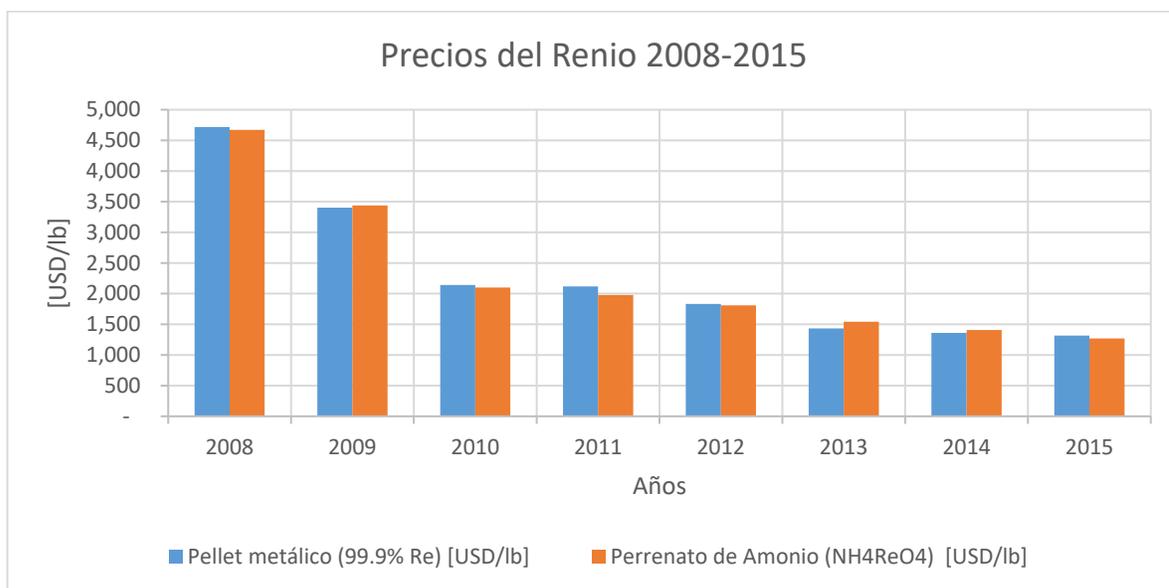


Figura 1: Precios del renio (2008-2015) [4].

Tabla 2: Producción mundial de renio y reservas [4].

Producción de renio	Producción 2014 [kg]	Producción 2015 [kg]	Reservas [kg]
Chile	25,000	26,000	1,300,000
Estados Unidos	8,500	8,500	390,000
Polonia	7,600	7,800	-
Otros	2,000	2,000	91,000
Uzbejistán	900	1,000	-
Armenia	351	350	95,000
Kazajstán	300	200	190,000
Canadá	-	-	32,000
Perú	-	-	45,000
Rusia	-	-	310,000
Total	44,651	45,850	2,453,000

Chile es el país más importante en términos de producción de renio a nivel mundial, superando a Estados Unidos y Polonia, esto se encuentra asociado directamente con la alta producción de cobre a partir de yacimientos cupríferos. El cobre es otra materia prima en donde Chile es líder, a continuación se puede ver su evolución en términos de precio y los principales productores (Figura 2 y Tabla 3) [4]:

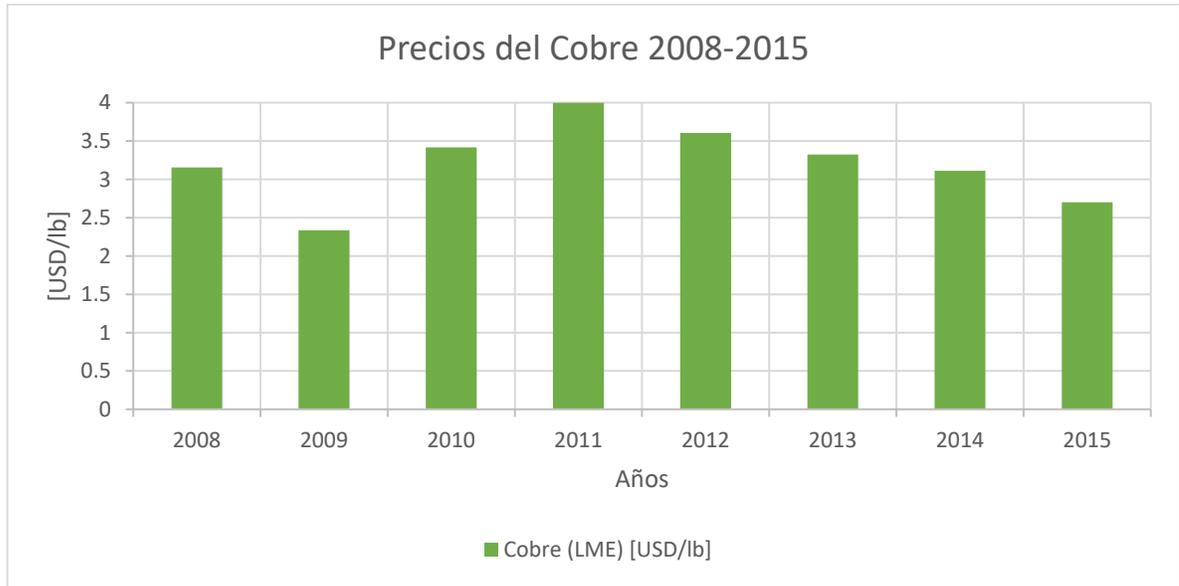


Figura 2: Precios del cobre (2008-2015) [4].

Tabla 3: Producción mundial y reservas de cobre [4].

Producción de cobre	Producción 2014 [kton]	Producción 2015 [kton]	Reservas [kton]
Chile	5,750	5,700	210,000
Otros	3,600	3,900	150,000
China	1,760	1,750	30,000
Perú	1,380	1,600	82,000
Estados Unidos	1,360	1,250	33,000
Congo	1,030	990	20,000
Australia	970	960	88,000
Rusia	742	740	30,000
Canadá	696	695	11,000
Zambia	708	600	20,000
México	515	550	46,000
Total	18,511	18,735	720,000

Ambos metales se producen en Chile para ser exportados principalmente como materia prima, la investigación actual se enfoca en la producción de un bien comercializable de alta tecnología basados en ambos metales con el objetivo de otorgarle valor agregado a la industria minera nacional y aportar con el desarrollo alternativo de energía.

1.4. Ocurrencia y metalurgia extractiva del renio

El renio se encuentra asociado típicamente a la molibdenita (MoS_2) reemplazando el átomo de molibdeno, mineral presente en pórfidos cupríferos. En este tipo de depósitos las leyes típicas de cobre fluctúan entre 0.3-1.6%, mientras que las de molibdeno en 0.01-0.05%, los minerales sulfurados de Cu y Mo son separados mediante el proceso de flotación, a partir de esto se obtiene un concentrado de molibdenita con un contenido de renio a nivel de ppm [2].

Tabla 4: Contenido de renio en concentrados de molibdenita de diferentes minas [2].

País	Mina	Contenido de Re [ppm]
Canadá	Island Copper	700-1300
	HVC	200-400
	Endako	<100
E.E.U.U.	Pinto Valley	1500-2000
	Magma San Manuel	800
	Bagdad	350
	Sierrita	180
	Bingham Canyon	250
	Climax	30
	Henderson	20
México	La Caridad	570
Perú	Cuajone	580
	Toquepala	600
Chile	Chuquicamata	300
	El Salvador	600
	El Teniente	400
Irán	Sar Chesmeh	800

Cerca del 80% de la producción de renio se recupera a partir del polvo de combustión del procesamiento de concentrados de molibdenita, en donde el renio se oxida y pasa por una pila de combustión junto con gases sulfuro. Mediante el tratamiento de estos gases se puede llegar a la formación de ácido sulfúrico y otros fluidos que contienen el metal disuelto. Finalmente, el renio se precipita a partir de estos fluidos como perrenato de amonio (NH_4ReO_4) en forma de polvo blanco. Esta es la forma más común de comercializar el renio. El otro 20% de la producción primaria proviene de depósitos estratoligados de cobre emplazados en roca huésped sedimentaria en Kazajstán y Polonia.

1.5. Motivación

El contexto global sitúa a la energía como un insumo crítico para el desarrollo humano, tanto en el ámbito industrial como en el tecnológico. Por otro lado, con respecto a la producción minera, Chile es líder mundial en producción de cobre y de renio, sin embargo, estos se venden y se exportan principalmente como materia prima para un amplio espectro de usos, esto lleva a la búsqueda de una potencial aplicación de ambos metales en un material tecnológico que vaya en la línea de la producción limpia de energía renovable desarrollado en Chile y que a su vez agregue valor a la industria. Para esto, el material producido debe ser comparado mediante parámetros electroquímicos con otros metales y aleaciones utilizados en la industria o que se encuentran actualmente en investigación y ser económicamente competitivo con otros materiales electrocatalizadores de la REH, actualmente los mejores materiales en este sentido son los metales del grupo del platino, sin embargo, debido a su alto valor⁴ se intenta restringir su uso.

1.6. Objetivo general

Desarrollar estrategia para producir un material híbrido de óxidos de renio y cobre con nanotubos de carbono con actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de hidrógeno en la electrolisis del agua.

1.7. Objetivos específicos

- i. Obtener mediante electrodeposición los siguientes materiales: (i) óxidos de cobre, (ii) óxidos de renio, (iii) una mezcla de óxidos de Re y Cu y (iv) una mezcla de óxidos de Re-Cu con nanotubos de carbono.
- ii. Caracterizar los materiales electrodepositados mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (XRD) y UV-Visible para obtener información acerca de la morfología de los depósitos, su estructura cristalina y su calidad.
- iii. Obtener parámetros cinéticos de los materiales producidos y caracterizados con respecto a la reacción de evolución de hidrógeno (REH).

1.8. Hipótesis

La adición de nanotubos de carbono permitirá la generación de electrodepositos híbridos con un mejor comportamiento electrocatalítico de la reacción de evolución de hidrógeno en el proceso de electrolisis del agua en medio ácido debido a sus características de alta conductividad y gran área superficial, se espera que la influencia de ambos factores mejore la etapa de transferencia de carga del sistema de forma significativa en comparación con el material de Re-Cu sin nanotubos.

⁴ En la sección *Anexo B* se puede ver una comparación de precios de metales del grupo del platino.

1.9. Alcances

Los alcances del presente trabajo se centran en los siguientes puntos:

- Obtención y comparación mediante parámetros cinéticos electroquímicos tales como la densidad de corriente de intercambio, pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia de carga catódico de los siguientes materiales: (1) Cu, (2) Re, (3) Re-Cu y (4) Re-Cu-Nanotubos de carbono.
- Describir la calidad de los depósitos de forma cualitativa en base a su morfología y su composición química.

Mediante estos alcances se puede dar pie a trabajos futuros en el desarrollo de un mecanismo de reacción para estos materiales además de identificar sus propiedades electrolíticas para la hidrólisis del agua.

2. Antecedentes

2.1. Fundamentos teóricos de electroquímica

Para los procesos de electrodeposición y electrocatálisis es necesario utilizar conceptos básicos de la teoría electroquímica, los cuales se describirán brevemente a continuación [6]–[12].

2.1.1. Termodinámica

Cuando las condiciones de operación de una celda electrolítica son diferentes a las condiciones estándar (25°C, 1 [atm] y 1 [M] de concentración) se debe utilizar la ecuación de Nernst para conocer el potencial del electrodo. Esta ecuación se puede obtener a partir de la energía libre de Gibbs [11]:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Ecuación 1: Energía libre de Gibbs.

Donde ΔH , T , ΔS se definen como la variación de entalpía, temperatura y variación de entropía, respectivamente. La diferencia de entalpía es una medida de la energía requerida para romper enlaces moleculares o para transformar reactantes en productos [12].

La energía libre también puede escribirse de la siguiente forma:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT * \ln(K)$$

Ecuación 2: Energía libre de Gibbs en función de la actividad.

Donde K es la constante de equilibrio de una reacción general.

A partir de la conservación de energía, se puede obtener lo siguiente:

$$\Delta G = -nF\Delta E \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Ecuación 3: Energía libre de Gibbs.

En donde ΔE [V] es la diferencia de potencial entre los electrodos, n el número de moles de electrones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday (96,485 [C/mol]).

La ecuación de Nernst es ampliamente utilizada en la electroquímica y es válida para sistemas en los cuales no varía su composición química en el tiempo (sistemas en equilibrio), se puede representar mediante la siguiente expresión:

$$E_e = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) [V]$$

Ecuación 4: Ecuación de Nernst.

Donde:

E_e : Potencial de equilibrio [V].

E_0 : Potencial de equilibrio estándar [V].

R : Constante de los gases, 8.314 [J/mol·K].

T : Temperatura [K].

z : Número de carga.

F : Constante de Faraday, 9.65×10^7 [C/kmol].

a_{ox} : Actividad de la especie oxidada.

a_{red} : Actividad de la especie reducida.

A partir de esto se pueden construir los diagramas de Pourbaix, que permiten identificar zonas de estabilidad de metales, iones y compuestos sólidos en sistemas en equilibrio, en la Figura 3 se muestran los diagramas para el cobre y el renio, los cuales serán utilizados como referencia para identificar las especies que se pueden encontrar en solución o en estado sólido (depósito).

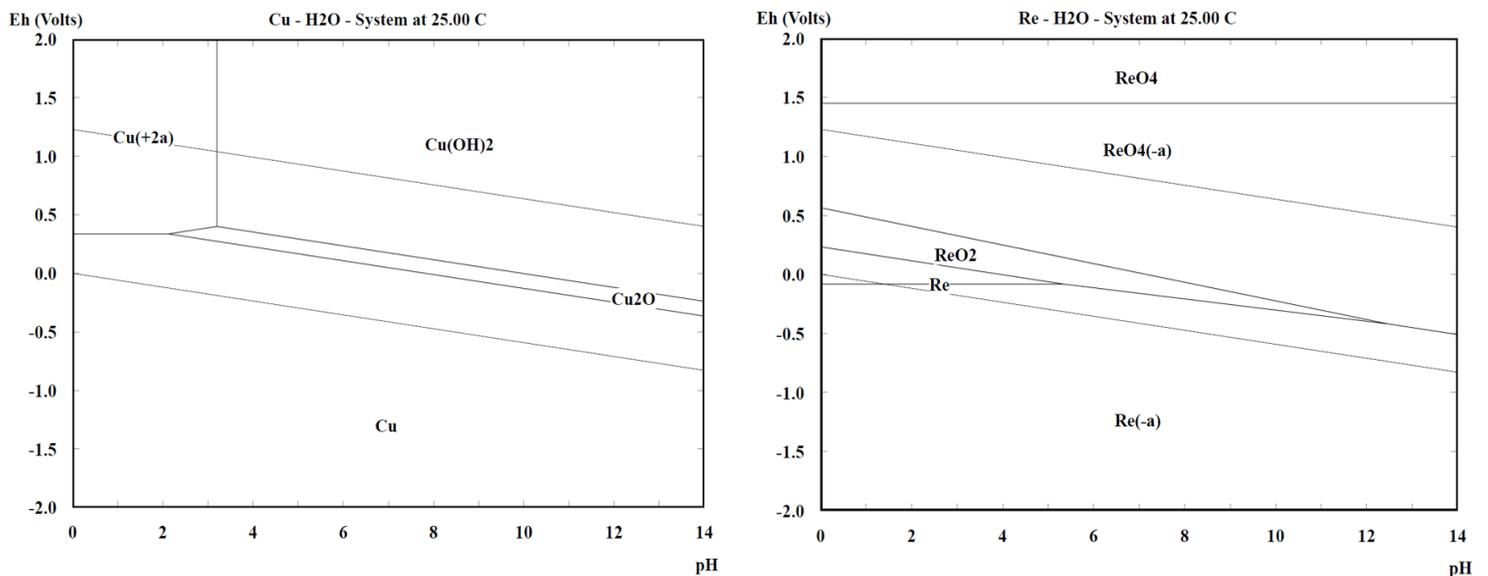
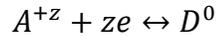


Figura 3: Diagrama de Pourbaix del sistema renio-agua y cobre-agua a 25°C.

2.1.2. Cinética electroquímica

La cinética electroquímica estudia la velocidad con la que ocurren las reacciones que se pueden representar mediante la siguiente expresión:



Ecuación 5: Reacción electroquímica.

Según el sentido de la reacción se define la reducción (sentido derecho) y la oxidación (sentido izquierdo).

Mediante la ecuación de Faraday se puede calcular de forma teórica la masa electrodepositada en un proceso electroquímico a partir del tiempo de deposición y la intensidad de corriente aplicada, asumiendo una eficiencia de corriente de un 100%:

$$\frac{m}{P_e} = \frac{I \cdot t}{F}$$

Ecuación 6: Ecuación de Faraday.

Donde:

m : Masa que reacciona electroquímicamente [kg].

P_e : Peso equivalente [kg/kmol de cargas].

I : Intensidad de corriente [A].

t : Tiempo [s].

F : Constante de Faraday, 9.65×10^7 [C/kmol].

A partir de esta ecuación se obtiene que la velocidad de reacción se relaciona con la densidad de corriente:

$$v = \frac{m}{A \cdot t} = \frac{P_e \cdot I}{F \cdot A} = \text{constante} \cdot i$$

Ecuación 7: Velocidad de reacción electroquímica.

Donde:

v : Velocidad de reacción electroquímica [kg/s·m²].

A : Área de reacción [m²].

i : Densidad de corriente [A/m²].

2.1.3. Controles cinéticos

Para que ocurra una reacción electroquímica el ion debe moverse a la superficie del electrodo (transferencia de masa) y debe existir además una transferencia de carga. Donde la etapa controlante es la que ocurre de forma más lenta en el proceso.

Cada paso está definido por una velocidad de i_{tm} (transferencia de masa) y i_{tc} (transferencia de carga):

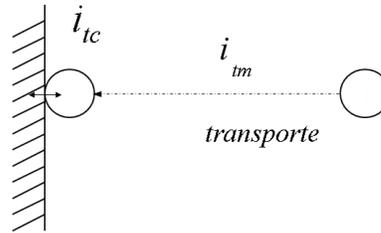


Figura 4: Esquema de controles cinéticos.

En base a esto existen 3 controles:

- $i_{tm} \gg i_{tc}$: Reacción controlada por transferencia de carga.
- $i_{tm} \ll i_{tc}$: Reacción controlada por transferencia de masa.
- $i_{tm} \approx i_{tc}$: Reacción por control mixto.

i. Control por transferencia de carga

El sobrepotencial es relevante para evaluar la transferencia de carga, se puede definir como la diferencia de potencial que se aplica en exceso para superar la energía de activación y se representa de la siguiente forma [8]:

$$\eta = E(I) - E_e [V]$$

Ecuación 8: Sobrepotencial.

En donde $E(I)$ [V] es el potencial de electrodo que se obtiene como resultado de un flujo de corriente y E_e [V] el potencial de equilibrio (sin circulación de corriente externa).

A continuación, se muestra un esquema de las reacciones que ocurren en un electrodo, en donde la densidad de corriente neta es la diferencia entre la densidad de corriente anódica y catódica:

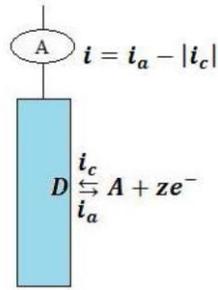


Figura 5: Reacciones electroquímicas en electrodo.

Pueden ocurrir 3 casos:

- $i_a > |i_c| \Rightarrow i > 0$: Electrodo se comporta como ánodo.
- $i_a < |i_c| \Rightarrow i < 0$: Electrodo se comporta como cátodo.
- $i_a = |i_c| \Rightarrow i = 0$: Reacción en equilibrio, $i_0 = i_a = |i_c|$

Para el último caso de equilibrio, se define la densidad de corriente de intercambio (i_0). En el caso de transferencia de carga se utiliza la ecuación de Butler-Volmer para el cálculo de la densidad de corriente:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right]$$

Ecuación 9: Ecuación de Butler-Volmer.

Donde:

i : Densidad de corriente [A/m^2].

i_0 : Densidad de corriente de intercambio [A/m^2].

α_a y α_c : Coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico.

η : Sobre potencial [V].

R : Constante de los gases, 8.314 [J/mol·K].

F : Constante de Faraday, 9.65×10^7 [C/kmol].

T : Temperatura [K].

La ecuación de Tafel es una expresión empírica que relaciona a densidad de corriente (i) en [A/m^2] con el sobrepotencial, para el caso de aproximación de campo alto de la ecuación de Butler-Volmer ($|\eta| \geq 100$ [mV]) [8]:

$$\eta = a + b * \log(i)$$

Ecuación 10: Ecuación de Tafel.

Donde:

η : Es el sobrepotencial [V]

a y b : Constantes de Tafel [V].

i : Densidad de corriente [A/m^2].

La densidad de corriente de intercambio es un parámetro cinético relevante en la electrocatálisis, especialmente para comparar materiales de electrodos con respecto a una reacción. Se puede calcular mediante las siguientes relaciones empíricas:

$$i_0 = zFk_c c_A \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} E_e\right)$$

Ecuación 11: Densidad de corriente de intercambio en función de parámetros catódicos.

$$i_0 = zFk_a c_D \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} E_e\right)$$

Ecuación 12: Densidad de corriente de intercambio en función de parámetros anódicos.

Donde:

k_c y k_a : Constantes de velocidad catódica y anódica, respectivamente [1/s].

c_A y c_D : Concentración superficial de A (aceptor) y D (donor), respectivamente [mol/m^2].

ii. Control por transferencia de masa

El control por transferencia de masa se describe mediante la ley de Fick:

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{(c_b - c_s)}{\delta}$$

Ecuación 13: Ley de Fick electroquímica.

Donde:

D : Coeficiente de difusión [m^2/s].

c_b : Concentración del reactante en el seno de la solución [$kmol/m^3$].

c_s : Concentración del reactante en el sitio de reacción [$kmol/m^3$].

δ : Espesor de la capa de difusión [m].

Cuando la concentración en la superficie del electrodo tiende a cero, se llega al valor de la densidad de corriente límite:

$$i_L = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_b}{\delta}$$

Ecuación 14: Densidad de corriente límite.

Este valor depende de la agitación del sistema, la cual disminuye la capa límite, aumentando así el valor de i_L :

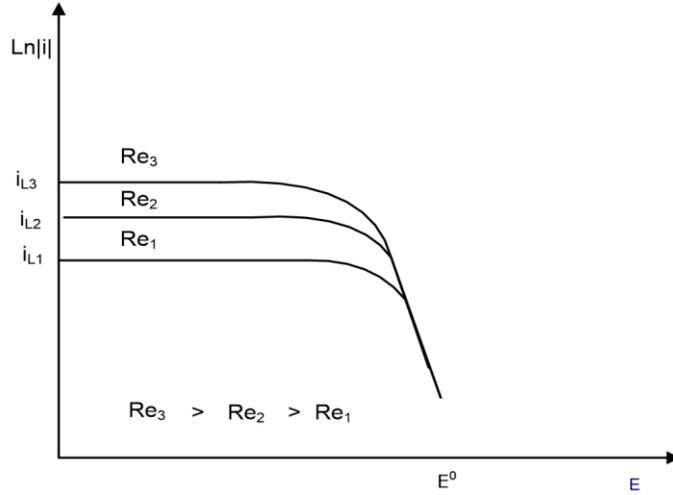


Figura 6: Variación de la densidad de corriente límite con la agitación.

iii. Control mixto

La velocidad de reacción bajo control mixto se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{i_{cmix}} = \frac{1}{i_{tc}} + \frac{1}{i_{tm}}$$

Ecuación 15: Relación de controles cinéticos con respecto al control mixto.

Reemplazando por la ley de Fick y la ecuación de Butler-Volmer se obtiene lo siguiente:

$$i = \frac{i_0^b \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right]}{1 + \frac{i_0^b}{i_{La}} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \frac{i_0^b}{i_{Lc}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right)}$$

Ecuación 16: Densidad de corriente por control mixto.

Donde:

i_0^b : Densidad de corriente de intercambio [A/m^2].

i_{La} : Densidad de corriente límite anódica [A/m^2].

i_{Lc} : Densidad de corriente límite catódica [A/m²].

A continuación, una representación de los controles expuestos anteriormente:

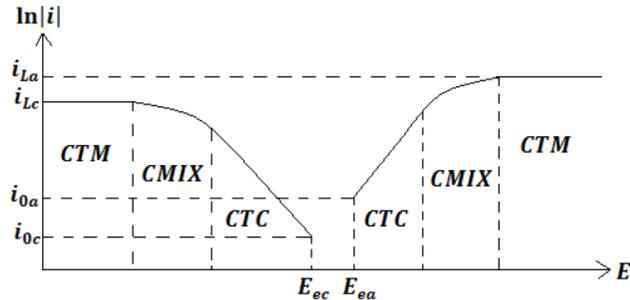


Figura 7: Esquema de diagrama de Evans de controles cinéticos.

2.1.4. Consumos de energía

La electrodeposición de metales o la electrólisis del agua son procesos que llevan asociados un costo energético, la siguiente ecuación representa la energía consumida en una celda:

$$W = V_{celda} \cdot I_{celda} \cdot t$$

Ecuación 17: Energía consumida.

Donde:

W : Energía consumida [J].

V_{celda} : Tensión de celda [V].

I_{celda} : Intensidad de corriente de trabajo de la celda [A].

t : Tiempo de trabajo de la celda [s].

La cantidad de energía utilizada en la deposición de metales por unidad de masa se cuantifica mediante el consumo específico de energía:

$$CEE = \frac{W}{m \cdot 3.6 \cdot 10^6}$$

Ecuación 18: Consumo específico de energía.

Donde:

CEE : Consumo específico de energía [kWh/kg].

m : Masa depositada [kg].

En términos de la eficiencia de corriente en la electrodeposición de metales se utiliza la siguiente expresión:

$$\eta_{corr} = \frac{m_{dep}}{m_{Faraday}} \cdot 100 = \frac{i_{dep}}{i_{total}} \cdot 100$$

Ecuación 19: Eficiencia de corriente en electrodeposición.

Donde:

η_{corr} : Eficiencia de corriente [%].

m_{dep} : Masa depositada [kg].

$m_{Faraday}$: Masa depositada según la ecuación de Faraday [kg].

i_{dep} : Densidad de corriente efectiva utilizada en la electrodeposición [A/m²].

i_{total} : Suma de densidades de corriente usadas en cada reacción [A/m²].

2.1.5. ITO en electroquímica

El ITO (*Indium Tin-doped Oxide*) es un sólido transparente e incoloro de forma laminar compuesto por óxido de indio (III) dopado con óxido de estaño (IV), normalmente en una relación de 90% In₂O₃ y 10% SnO₂. Es un material asociado a aplicaciones tecnológicas debido a su capacidad de ser un conductor eléctrico transparente y de reflejar una porción del espectro infrarrojo, otorgándole propiedades ópticas interesantes [13].

Se destaca la utilización del ITO en el campo de la electroquímica como electrodo, siendo un sustrato ideal para la deposición de especies por sus capacidades eléctricas y por su transmitancia, la cual facilita el estudio de estructuras y morfologías asociadas a técnicas de microscopía como el SEM, TEM, difracción de rayos X, entre otros. Cabe destacar que es un material inerte, por lo que no se ve afectado por las características químicas del electrolito en medio ácido [6].

En términos electroquímicos, el ITO se considera un electrodo perfectamente polarizable, es decir que la intensidad de corriente permanece constante e independiente del potencial aplicado en un intervalo considerable, es decir, se comporta de forma irreversible, por lo que no interviene en las mediciones de la respuesta del sistema de los materiales a estudiar, por eso se elige como electrodo para el presente trabajo [5], [14].

2.2. Economía del hidrógeno

La población actual en el mundo es de 7 mil millones de personas y se estima que para el año 2050 esta cifra alcance los 9 mil millones, asociado a esto se encuentra un fuerte desarrollo de la industrialización, crecimiento del mercado automotriz y un aumento en el consumo de energía [15]. Se espera que la demanda energética global crezca en un 40% para el año 2040, y junto a esto se encuentra asociado una mayor generación de gases invernaderos, tales como el CO₂, este incremento se puede ver representado en el siguiente gráfico [15]⁵:

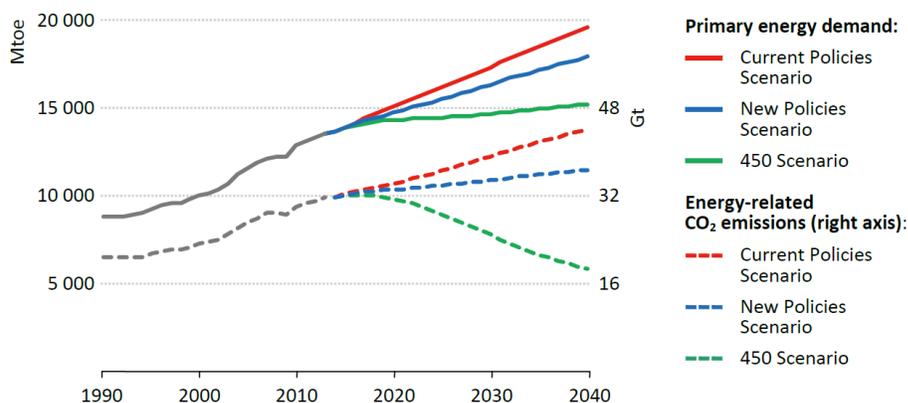


Figura 8: Demanda mundial de energía y emisión de CO₂ al año 2040⁶ [15].

Existe una fuerte tendencia actual que impulsa la migración a un nuevo sistema energético basado en energías sustentables. Hoy en día las energías renovables constituyen hasta un 20 % de la matriz energética en más de 30 países, sumado a esto se han creado fuertes políticas de integración de estas fuentes a nivel mundial que buscan imponer objetivos a largo plazo en esta materia, donde se tienen exponentes como Dinamarca y Alemania, que para el 2050 se espera que su matriz energética se componga de ERNC⁷ en un 100% y 60%, respectivamente [16].

Esto ha generado el estudio del hidrógeno como una potencial fuente de energía para el reemplazo de los combustibles fósiles tales como el gas, el petróleo y el carbón. Esta tendencia se encuentra sustentada principalmente por los efectos negativos que una economía centrada en el carbono trae consigo, donde destacan las emisiones de CO y CO₂, seguridad energética, cambio climático, una consciencia global más potente acerca de la sustentabilidad y la futura escasez de hidrocarburos [16].

⁵ Descripción de escenarios se encuentra en la sección de *Anexo C*.

⁶ Con respecto al gráfico, Mtoe significa *One Million of Tonne Oil Equivalent*, es una unidad de energía definida como la cantidad de energía liberada por la quema de una tonelada de petróleo. Equivale a 42 gigajoules aproximadamente.

⁷ Abreviación de Energías Renovables No Convencionales.

El hidrógeno es el elemento más abundante del planeta, presente en el agua, hidrocarburos, compuestos orgánicos, hidruros, entre muchos otros. Es considerado como un transportador de energía⁸, al igual que la electricidad, pero que en el largo plazo puede producirse de manera limpia utilizando energía eólica o solar por el método de la electrólisis del agua, sin embargo, hoy es la forma más cara de producir hidrógeno y representa cerca del 4%, siendo superado ampliamente por fuentes de producción más contaminantes y baratas tales como el carbón (18%), el gas natural (40%) y el petróleo (38%) [16]. Cabe destacar que se producen entre 45-50 millones de toneladas de hidrógeno al año, en donde su mayor uso actualmente es la producción de amonio⁹, materia prima esencial para la fabricación de fertilizantes y por ende es un factor clave para la agricultura (compone cerca del 49% del uso total de hidrógeno), mientras que un 37% del consumo se le atribuye a la industria petroquímica, en donde es utilizado para los procesos de refinación de petróleo, un 8% a la producción de metanol y 6% en otros usos de menor escala [15], [17], [18].

Dentro de este contexto se establece el concepto de economía del hidrógeno, el cual nace luego de la crisis del petróleo en la década de 1970, centrado básicamente en cambiar la matriz energética y desarrollar el uso del hidrógeno. Bajo este concepto se estudia la producción a gran escala de H₂, la construcción de estaciones de servicio y recarga, las posibles aplicaciones estacionarias necesarias para sustentar una economía y la tecnología asociada al sistema de transporte. A partir de esta idea se fomenta la creación de políticas internacionales promovidas por la *International Energy Agency* (IEA)¹⁰ y la *International Partnership for the Hydrogen Economy* (IPHE)¹¹ [19], incluyendo un desarrollo en conjunto de diferentes potencias mundiales. Varios países tienen esquemas acerca de cómo lograr una economía basada en hidrógeno, existiendo algunos casos de estudio en Norteamérica, Sudamérica, Europa y Asia [20].

Tradicionalmente, los motivos para promover al hidrógeno como transportador de energía son [19]:

- i. Protección medioambiental (es una energía limpia que libera H₂O al utilizarse), la producción de hidrógeno puede ser sustentable mediante energías renovables.
- ii. El hidrógeno puede proveer medios de transporte y sistemas de almacenamiento de energía.
- iii. Necesidad de encontrar un sustituto para los recursos no renovables, principalmente los combustibles fósiles.

⁸ Sustancia que almacena energía para luego utilizarla de forma controlada.

⁹ La producción de amonio (NH₃) se realiza a partir de H₂ y N₂ (obtenido del aire) en un proceso llamado Haber-Bosch que involucra altas presiones (150-300 [atm]) y altas temperaturas (400-500 °C), esta forma económica de producir fertilizante ha permitido el desarrollo exponencial de la población, pero conlleva altas emisiones de CO₂⁹ [79].

¹⁰ La IEA sirve como una instancia para discutir temas relacionados con tecnología energética, permite a los países miembros el desarrollo de políticas tecnológicas. Varios acuerdos tales como estudios colaborativos se han llevado a cabo entre diferentes países.

¹¹ El IPHE sirve como instrumento para implementar estudios internacionales relacionados con el hidrógeno y las celdas de combustible. En esta institución forman parte países como China, India, Japón y Corea entre otros. Desde la perspectiva de IPHE el hidrógeno sugiere la posible solución para satisfacer la energía a nivel mundial y reducir las emisiones de gases invernaderos.

- iv. Ayuda a resolver el problema de la intermitencia de las energías renovables, las cuales pueden aprovecharse para entregar corriente eléctrica y producir H₂ por hidrólisis.
- v. No hay petróleo en todos los países, pero sí se puede producir hidrógeno en cualquier parte del mundo, ayudando a resolver problemas de distribución.
- vi. Una parte importante de la quema de hidrocarburos genera una alta fracción de energía y calor que se pierde, el hidrógeno es más eficiente (eficiencia de energía de celdas de combustible va entre 40-60% dependiendo de la aplicación, mientras que los motores de combustión interna pueden llegar hasta el 20%) [21].
- vii. Conflictos políticos por la alta volatilidad de los precios de combustibles fósiles podrían evitarse en el futuro.

Es necesario destacar ciertas propiedades del hidrógeno desde el punto de vista de su uso como un combustible. Su punto de inflamabilidad¹² es mucho menor que en el caso de los combustibles fósiles, esto implica que los motores pueden utilizar sistemas más simples de encendido y resistir condiciones más extremas que los motores de combustión interna. Además, el hidrógeno posee una temperatura de ignición¹³ más alta en comparación a otros combustibles, esta es una excelente propiedad en términos de la seguridad de almacenamiento (ver sección *Anexo D* para detalle de valores). Cabe destacar que, debido a su alta reactividad en presencia de oxígeno, la forma de almacenamiento adquiere importancia para evitar problemas de seguridad [17].

La tecnología que ha cobrado mayor importancia hoy en día son las celdas de combustible aplicadas para la generación de energía eléctrica para motores eléctricos o calor. El rendimiento energético que puede llegar a tener el hidrógeno es de 143 [kJ/gr] [17], casi 2.75 veces mayor que los hidrocarburos [20]. A pesar de tener un mayor rendimiento, la producción de hidrógeno puro sigue siendo costoso mediante la electrólisis, que es la opción más estudiada en relación con la generación a gran escala de H₂ sin emisión de carbono. Además del costo, el H₂ posee una menor densidad de energía (10 [MJ/m³]) comparada con otros hidrocarburos tales como el metano (32.6 [MJ/m³]) y el propano (86.7 [MJ/m³])¹⁴, esto implica la utilización de un tanque de mayor tamaño en vehículos de transporte [20]. Junto con lo mencionado anteriormente, hay más problemas técnicos, tal como la fuga de hidrógeno a la atmósfera. Aún no se tiene una estimación real de cómo afectaría al medio ambiente un escenario de uso a gran escala de H₂ [17].

Sin embargo, los vehículos basados en celdas de combustible están comenzando a desarrollarse fuertemente y a superar barreras. Actualmente todos los automóviles de este tipo están basados en la tecnología PEMFC¹⁵ (por sus siglas en inglés) y tienen una capacidad promedio de 4-5 [kg] de almacenamiento de H₂¹⁶. Hoy existen cerca de 600 autos que utilizan hidrógeno en el mundo

¹² Temperatura a la cual un combustible genera suficiente vapor para formar una flama en contacto con el aire, está en condiciones para inflamarse, pero le falta una fuente de encendido.

¹³ Temperatura a la cual un material se enciende sin la presencia de una fuente externa de encendido.

¹⁴ Bajo condiciones de 1 [atm] y 15°C.

¹⁵ Celdas de combustible con membrana de intercambio de protones.

¹⁶ Como promedio se tiene que el consumo de un vehículo basado en hidrógeno es de 1 [kg] de H₂ por cada 100 [km] [16].

(funcionando en base a celdas de combustible): 300 en Estados Unidos, 160 en Europa, 50 en Japón y 130 en Corea del Sur. Además hay 100 buses aproximadamente operando en diferentes partes del mundo [16]. Es importante recalcar que el sector del transporte actualmente representa cerca de un 60% del consumo de combustibles fósiles y 1/5 de las emisiones mundiales de CO₂ [17].

Con las nuevas capacidades de estos vehículos se puede llegar a tener la misma autonomía que un automóvil con motor de combustión interna, este es un factor importante en la diferenciación con su principal competidor, los automóviles eléctricos con batería, que aún logran autonomías inferiores (hasta 430 km por carga) [22] y tienen un tiempo de recarga de energía mayor (desde 75 minutos hasta horas para una carga completa dependiendo del vehículo) [23]. Mientras que en el caso del hidrógeno la recarga puede durar hasta 3 minutos y la forma de cargar H₂ es similar a la del combustible fósil [24].

Una disminución de costos y una forma sustentable de producción de hidrógeno es clave para lograr una economía basada en este combustible. El desarrollo tecnológico de diferentes materiales electrocatalíticos para la reacción de evolución de hidrógeno va de la mano con este objetivo.

2.2.1. Integración de energías renovables y la electrólisis del agua

La producción de H₂ mediante la electrólisis del agua sustentada a partir de ERNC como la solar o eólica provee una vía medioambientalmente amigable para suplir la demanda creciente de energía. Por ejemplo, el exceso de energía eléctrica generada por paneles fotovoltaicos debido a un periodo en donde se captura una gran cantidad de energía solar, puede ser aprovechado por electrolizadores de agua para generar hidrógeno. Mientras que en los periodos de baja energía solar donde no se genera electricidad suficiente para ciertas aplicaciones, se puede utilizar el H₂ almacenado previamente para generar electricidad mediante celdas de combustible (ver Figura 9). Las celdas de combustible pueden trabajar con una alta densidad de energía, alta eficiencia y con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, además el H₂O generado como subproducto puede volver a alimentarse al proceso de electrólisis [25].

Sin embargo, la eficiencia de celdas fotovoltaicas y electrolizadores son de 20% y 70-80%, respectivamente. En base a esto se han obtenido valores de eficiencia total del sistema de 16% en la transformación de energía solar a energía química como hidrógeno, por lo que aún se requiere investigación en esta área para aumentar las eficiencias y bajar los costos de los materiales utilizados en el proceso [21], [26].

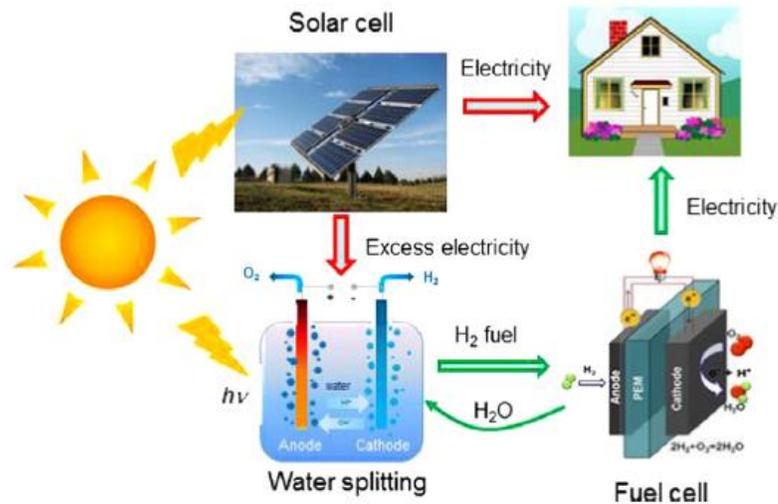
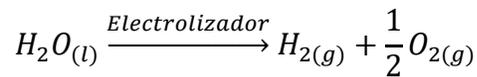


Figura 9: Esquema del ciclo de energía utilizando electrólisis del agua para almacenar la energía solar y celdas de combustible para generar electricidad [25].

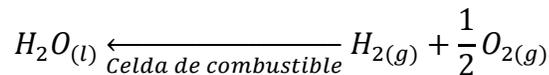
2.3. Electrólisis del agua

El proceso de electrólisis del agua se basa en la separación de la molécula de agua mediante la aplicación de electricidad:



Ecuación 20: Electrólisis de la molécula de agua.

Una de las ventajas de esta reacción es su reversibilidad, lo que permite utilizar el hidrógeno como energía mediante las celdas de combustible [12]:



Ecuación 21: Reacción en celdas de combustible.

Una celda básica de electrólisis convencional de agua utilizada actualmente para la producción de hidrógeno opera en medio alcalino y se compone de un ánodo, un cátodo, un diafragma o membrana, una fuente de poder y un electrolito, como se puede ver en el siguiente esquema [27]:

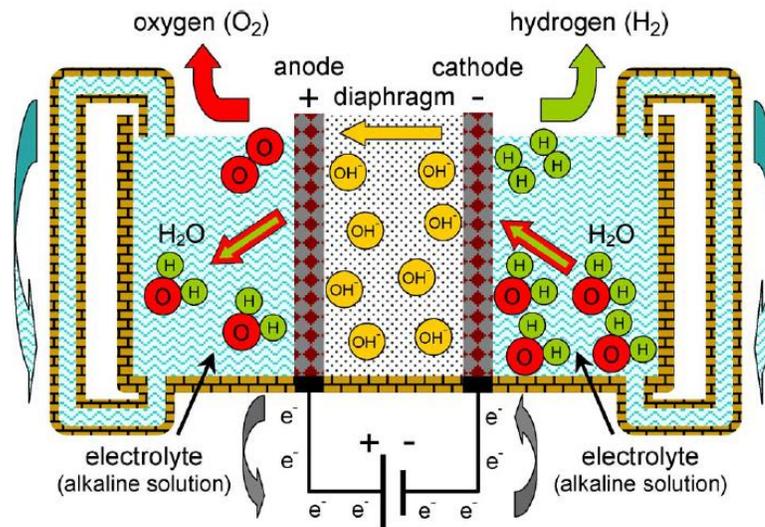
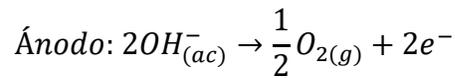
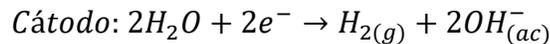


Figura 10: Esquema de celda de electrólisis de agua alcalina convencional [27].

En donde las reacciones (medio alcalino) son las siguientes:



Ecuación 22: Reacción catódica y anódica en una celda de electrólisis convencional.

En términos de condiciones operacionales de la electrólisis convencional es relevante destacar los siguientes puntos [28]:

- i. El parámetro global es la tensión de celda, el cual determina el consumo de energía y la eficiencia eléctrica del sistema. Se busca reducir la tensión de celda para una misma corriente de operación con el objetivo de producir la misma cantidad de hidrógeno y así mejorar la eficiencia del proceso disminuyendo la energía consumida. Operacionalmente se trabaja entre 1.8-2 [V].
- ii. Con una mayor densidad de corriente se obtiene un aumento en la tasa de producción de hidrógeno. El aumento excesivo de este parámetro implica un aumento en la generación de burbujas y por ende se incrementa la resistencia eléctrica del sistema. En la industria se trabaja en un rango de 1000-3000 [A/m²].
- iii. El aumento de la temperatura permite trabajar con menores potenciales de celda, sin embargo, si aumenta mucho este valor se tiene una excesiva evaporación de agua y se estresa el material de los electrodos. Industrialmente se trabaja entre 80-90°C.
- iv. Conductividad del electrolito es relevante para la transferencia de iones en solución, su concentración del electrolito influye en la resistencia eléctrica del sistema, lo cual se traduce en un mayor gasto energético. Por esto se usa KOH entre 25-30% (conductividad ≈ 120 [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] a la temperatura de operación [29]).

- v. La estabilidad de los electrodos es clave para el proceso, ya que estos trabajan en un ambiente alcalino altamente corrosivo. Los metales nobles han demostrado tener una buena resistencia bajo estas condiciones, sin embargo, son muy caros para utilizarlos en el proceso. Actualmente se usan electrodos basados en níquel como ánodo y como cátodo [28], en algunos casos se recubre de platino el cátodo y de óxido de manganeso el ánodo para mejorar la actividad, pero a su vez encarece el material [17], también es normal utilizar acero inoxidable como ánodo.

Para disminuir el consumo de electricidad se han realizado diversos avances tecnológicos tales como la activación de electrodos (uso de electrocatalizadores), cambio en el diseño de celda, utilización de electrolito en base a un polímero sólido (SPE por sus siglas en inglés) y pruebas de electrólisis por vapor [12]. Dentro de este marco, el presente trabajo se enfoca en el desarrollo de un material electrocatalizador. Para el estudio del proceso es necesario abarcar consideraciones termodinámicas y cinéticas, las cuales serán revisadas a continuación.

2.3.1. Consideraciones termodinámicas

Usando las ecuaciones Ecuación 20 y Ecuación 4 se puede obtener la ecuación de Nernst para la electrólisis de agua, la cual representa el voltaje termodinámico [11]:

$$E_e = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{H_2} * \sqrt{P_{O_2}}}{a_{H_2O}} \right) [V]$$

Ecuación 23: Ecuación de Nernst.

Donde E_e [V] es el potencial de equilibrio, E_0 [V] el potencial de equilibrio estándar, R es la constante de los gases (8,314 [J/mol·K]), T [K] la temperatura y F la constante de Faraday. Esta ecuación permite calcular el potencial de equilibrio de celda bajo diferentes condiciones.

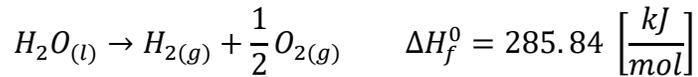
En condiciones estándar se tiene que la energía libre de Gibbs es 237.2 [kJ/mol], por lo tanto, utilizando la Ecuación 3 se obtiene el potencial de celda necesario para que ocurra la reacción de electrólisis [12]:

$$E_{celda}^0 = \frac{237.2 \left[\frac{kJ}{mol} \right]}{2 \cdot 96,485 \left[\frac{C}{mol} \right]} = 1.23 [V]$$

Ecuación 24: Potencial de celda estándar de la electrólisis del agua.

i. Voltaje termo-neutral

La entalpía de formación de la reacción de electrólisis del agua es la siguiente:



Ecuación 25: Entalpía de formación de electrólisis del agua.

Cuando la electrólisis se lleva a cabo bajo condiciones adiabáticas (sin intercambio de calor con el medio) la entalpía de reacción total debe proveerse mediante corriente eléctrica. El voltaje necesario para mantener una reacción electroquímica sin generación o absorción de calor operando a 25°C se define como el voltaje termo-neutral [28]:

$$\Delta V_{tn} = \frac{\Delta H_f^0}{nF} = \frac{285.84 \left[\frac{kJ}{mol} \right]}{2 \cdot 96,485 \left[\frac{C}{mol} \right]} = 1.48 [V]$$

Ecuación 26: Voltaje termo-neutral.

Operacionalmente se trabaja sobre este valor para asegurar que ocurra la reacción, liberando así calor al medio.

Lo mencionado anteriormente y la dependencia del potencial de celda con respecto a la temperatura se puede ver en el siguiente esquema [28]:

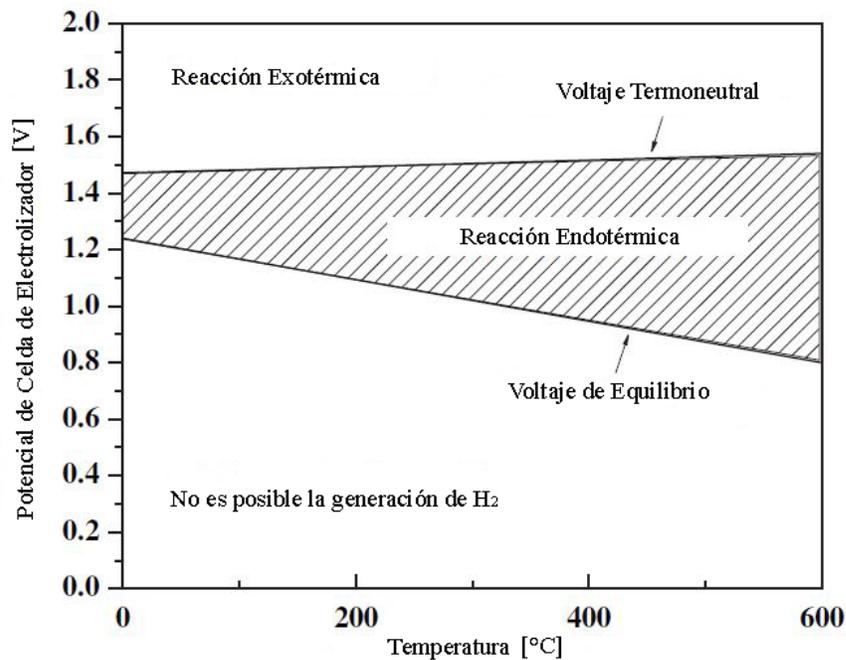


Figura 11: Potencial de celda para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura [28].

2.3.2. Consideraciones cinéticas

Para realizar la electrólisis de agua a cierta velocidad es necesario tener una diferencia de potencial mayor a la del equilibrio en el sistema, esto se logra mediante la aplicación de corriente eléctrica, generando también una disipación de esta energía por medio de resistencias.

La energía necesaria para llevar a cabo la electrólisis se puede obtener a partir de la Ecuación 17, en este contexto es importante definir la tensión de celda [12]:

$$V_{celda} = \Delta E_e + \sum \eta + IR_{ohm} + \Delta V_t [V]$$

Ecuación 27: Tensión de celda en la electrólisis del agua.

Cada término será descrito a continuación.

i. Término de equilibrio (ΔE_e)

Es la diferencia de potencial de equilibrio entre el ánodo y el cátodo, depende de la naturaleza de los electrodos, para modificar este término es necesario cambiar el material utilizado o activar la superficie de los electrodos mediante un agente electrocatalizador [12].

Cabe mencionar que la reacción de electrólisis del agua no es energéticamente simétrica, la reacción de evolución de oxígeno (REO) es mucho más demandante que la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Por lo tanto, la disipación de energía ocurre de forma más importante en el ánodo que en el cátodo.

ii. Término de disipación óhmica (IR_{ohm})

Representa la energía disipada debido a las resistencias eléctricas del circuito, energías de activación de las reacciones electroquímicas que ocurren en los electrodos, falta de disponibilidad de superficie en el electrodo para reaccionar debido al cubrimiento con burbujas de gas, las resistencias iónicas en el electrolito y la resistencia que aporta el uso de una membrana o diafragma para el proceso. La resistencia óhmica total de la celda se puede representar mediante la siguiente ecuación [28]:

$$R_{ohm} = R_1 + R_{burbujas\ O_2} + R_{iones} + R_{membrana} + R_{burbujas\ H_2} + R_2 [\Omega]$$

Ecuación 28: Resistencia total de celda.

Donde:

R_1 y R_2 : Resistencias eléctricas externas debido a cableado y conexiones en el ánodo y en el cátodo, respectivamente [Ω].

$R_{burbujas\ O_2}$ y $R_{burbujas\ H_2}$: Resistencias asociadas al bloqueo en el ánodo y cátodo por burbujas de O_2 y de H_2 , respectivamente [Ω].

$R_{membrana}$: Resistencia aportada por la membrana o diafragma al sistema [Ω].

R_{iones} : Resistencia del electrolito [Ω].

Teóricamente el material de los electrodos no debería influir en este término, pero se ha visto que si este tiene una pobre conductividad o el espesor del film activo es muy grande, aumentan las caídas óhmicas.

Se han desarrollado diferentes diseños de celda para disminuir la distancia de ánodo-cátodo y evitar el encuentro entre burbujas de H_2 y O_2 con el objetivo de bajar la resistencia del sistema, en la sección de *Anexo E* se presentan 3 diseños de diferentes celdas.

iii. Término de estabilidad (ΔV_t)

La diferencia de potencial en un electrolizador tiende a aumentar en el tiempo, este término de estabilidad mide estas desviaciones que se generan debido a la pérdida de actividad de los electrodos (degradación del material) y el aumento en la caída óhmica, entre otras causas. El aumento de tensión de celda se traduce en un mayor consumo de electricidad [12].

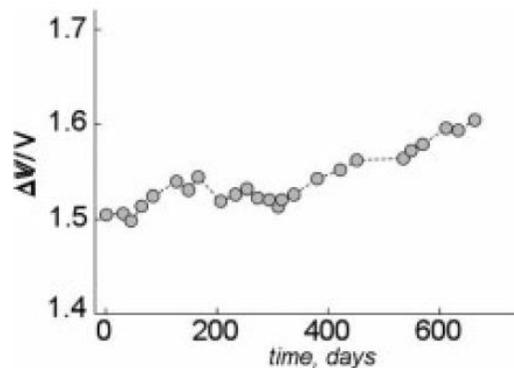


Figura 12: Aumento de potencial de electrolizador en el tiempo debido a efectos de degradación de electrodos [12].

iv. Término de disipación por sobrepotencial ($\sum \eta$)

Incluso cuando se alcanza el potencial de equilibrio las reacciones pueden ser lentas, por ende es necesario aplicar un sobrepotencial (compuesto principalmente por la suma de los sobrepotenciales anódico (η_a) y catódico (η_c)) para superar la barrera de energía de activación [28].

$$\sum \eta = \eta_a + |\eta_c| [V]$$

Ecuación 29: Término de disipación por sobrepotencial.

Los sobrepotenciales de la evolución de hidrógeno y de oxígeno se pueden representar mediante la ecuación de Tafel (Ecuación 10), donde a [V] es el intercepto de Tafel y b [V] es la pendiente de Tafel. Este último es una propiedad intensiva que solo depende del mecanismo de reacción y no del tamaño del electrodo. La pendiente es el parámetro cinético más relevante electroquímico para resolver mecanismos de reacción en electrodos y junto con la densidad de corriente de intercambio sirve para comparar la cinética de diferentes materiales de electrodos [12], [28].

Una mayor densidad de corriente de intercambio y una menor pendiente de Tafel indican una mayor actividad en el electrodo. Cabe destacar que a medida que aumenta la densidad de corriente, aumenta también el sobrepotencial de la reacción, como se puede ver en el siguiente esquema:

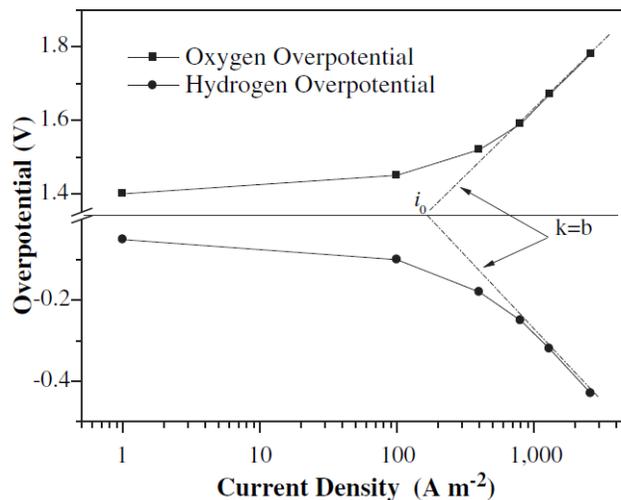


Figura 13: Típico gráfico de Tafel para la evolución de hidrógeno y de oxígeno [28].

Finalmente, en la Figura 14 se puede ver de forma resumida la composición de la tensión de celda en la electrólisis [12]:

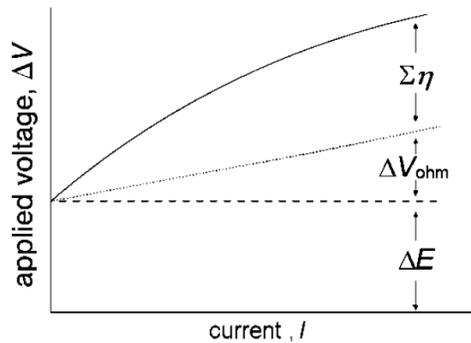


Figura 14: Variación de voltaje aplicado a una celda de electrólisis con un flujo de corriente en la celda [12].

2.4. Electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno

Los electrocatalizadores son los encargados de aumentar la velocidad de reacción, bajar la energía de activación y permitir que ocurran las reacciones a la mayor densidad de corriente posible y de forma cercana al potencial de equilibrio (minimizando así el sobrepotencial). El término de electrocatalisis se aplica normalmente a sistemas en donde la oxidación o reducción requieren una formación de enlace o al menos una fuerte interacción de reactante, intermediario o producto con el electrodo. El catalizador es el propio material del electrodo o especies adsorbidas desde la solución [30].

Como se mencionó anteriormente, las características de la relación voltaje-corriente dependen fuertemente de la elección del material del electrodo, algunos factores relevantes a considerar son los siguientes:

- i. Densidades de corriente de intercambio varían con el material del electrodo.
- ii. La pendiente de Tafel depende también del material del electrodo e indica el cambio de un mecanismo de reacción.
- iii. Existe una dependencia de la pendiente de Tafel con respecto a la temperatura.

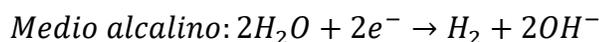
En procesos electrocatalíticos en donde el paso controlante es una reacción superficial en el electrodo (control por transferencia de carga), la densidad de corriente medida depende de la actividad catalítica de la superficie del material y de su rugosidad (superficie real) [30].

Los metales nobles son los mejores materiales para la REH ya que muestran los menores sobrepotenciales, dentro de ellos se encuentra el Pt, Rh, Pd, Ir. Se ha descubierto en los últimos años que los óxidos son electrocatalíticos más versátiles que sirven tanto para REH como para la reacción anódica de evolución de oxígeno. El RuO_2 , IrO_2 y Rh_2O_3 han demostrado ser estables y tener buenas propiedades conductoras [12].

El alto precio de estos metales nobles¹⁷ ha impulsado el desarrollo de alternativas de materiales y de electrocatalizadores de bajo costo, en este contexto han destacado las aleaciones y materiales híbridos tales como el disulfuro de molibdeno (MoS₂), disulfuro de tungsteno nanoestructurado (WS₂), fosfuro de níquel (Ni₂P), fosfuro de cobalto (CoP) y diferentes aleaciones de Ni entre muchos otros. Junto a esto se han desarrollado catalizadores libres de metal, como por ejemplo el nitruro de carbono-grafítico (g-C₃N₄) con grafeno dopado con nitrógeno [25]. Esta área de investigación sigue abierta en el tema de descubrir nuevos materiales que aporten en la producción de H₂.

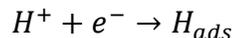
Se ha estudiado la REH en medio ácido y se encontró una dependencia tipo volcán de las densidades de corriente de intercambio con respecto a la fuerza del enlace metal-hidrógeno, en donde el Pt muestra la mejor actividad electrocatalítica. Cabe destacar que, en solución ácida, los metales nobles y sus óxidos todavía son los electrocatalizadores más efectivos, mientras que en medio alcalino los metales de transición como el Co, Fe y Ni han demostrado ser los catalizadores más activos y baratos, sin embargo, con desempeños inferiores a los metales nobles. Dentro de estos materiales, los óxidos de renio han demostrado tener un desempeño igual o superior al del Pt [31] con respecto a su efecto electrocatalítico. La elección de un electrocatalizador para una reacción en particular continúa siendo un proceso empírico que se corrobora generalmente a través de etapas experimentales [25].

Para el estudio de la electrocatálisis es necesario analizar sus mecanismos, la reacción global de evolución de hidrógeno es clave para este proceso [30]:



Ecuación 30: Reacción global de evolución de hidrógeno en medio ácido y alcalino.

Asumiendo medio ácido, el mecanismo de la reacción parte con un paso de adsorción de hidrógeno en la superficie:



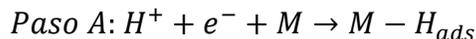
Ecuación 31: Adsorción de hidrógeno en superficie del electrodo.

La formación de la especie adsorbida se relaciona directamente con la energía de enlace entre el hidrógeno y la superficie del electrodo. Como resultado de esto, la reacción de adsorción puede ocurrir a un potencial desplazado del equilibrio, modificando el sobrepotencial de la reacción.

Se plantean diferentes rutas para la REH, una con desorción electroquímica y otra con desorción química:

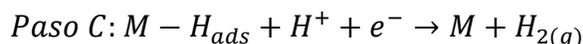
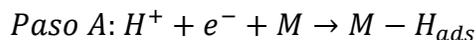
¹⁷ Precios de metales del grupo del platino se pueden encontrar en la sección Tabla 29, *Anexo B*.

- Mecanismo I:



Ecuación 32: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción química.

- Mecanismo II:



Ecuación 33: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción electroquímica.

Donde $M - H_{ads}$ representa la adsorción del H en el metal (M). Se puede ver que si por ejemplo el material del cátodo induce el aumento de la energía de enlace $M - H_{ads}$, entonces disminuirá la velocidad del segundo paso de reacción en ambos mecanismos (pasos B y C), definiendo así el mecanismo de reacción.

En un material electrocatalítico se espera que la reacción de evolución de hidrógeno ocurra en valores intermedios de energía libre de adsorción de hidrógeno, en donde se tiene un recubrimiento significativo de H_{ads} en el electrodo, pero sin perjudicar de forma importante los sitios activos en la superficie por un efecto de bloqueo. A los materiales que presentan esta propiedad se les asocia una alta densidad de corriente de intercambio.

Por otra parte, si el metal tiene una pobre afinidad con el H_{ads} , no se aprovecha la superficie del electrodo para la reacción. Ahora, si se tiene una afinidad muy grande por el hidrógeno, también se genera un efecto negativo, ya que se interfiere en el desarrollo de la reacción, obteniendo en ambos casos valores bajos de i_0 ¹⁹.

¹⁹ En la sección *Anexo F*, Tabla 34, se encuentran los valores de la densidad de corriente de intercambio de diferentes materiales a modo de comparación.

El cálculo teórico de las pendientes de Tafel se puede revisar en la sección de *Anexo G*. El resumen de los mecanismos se puede ver en la siguiente tabla [30]:

Tabla 5: Pendientes de Tafel y orden de reacción para mecanismos de la reacción de evolución de hidrógeno [30].

Mecanismo	Paso controlante	Rango de sobrepotencial	Pendiente de Tafel [mV/dec]	Orden de reacción
I o II	A (Volmer)	Todos	120	1
I	B (Tafel)	Bajo	30	2
II	C (Heyrovski)	Bajo	40	2
		Alto	120	1

Estos valores son utilizados como referencia a la hora de definir un mecanismo de reacción para la electrocatálisis en un material. La pendiente de Tafel y la densidad de corriente de intercambio se pueden obtener de forma experimental.

3. Estado del Arte

En esta sección se analizan los estudios relacionados con la electrodeposición de renio como metal y como óxido, el rol de los óxidos de renio en la electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno y la co-deposición de renio con otros metales de transición (cobre, níquel, hierro y cobalto). Además, se aborda el tema del uso de los nanotubos de carbono con otros óxidos metálicos. Cabe destacar que en la literatura no se habla directamente del efecto de los nanotubos de carbono en depósitos que contienen renio y cobre, y además con respecto a la co-deposición de ambos metales existe muy poca información. Por otro lado, la electrodeposición de cobre en medio ácido es un proceso ampliamente estudiado, por lo que no se tocará este tema en esta revisión bibliográfica.

3.1. Electrodeposición de renio

Méndez et al. [32] realizaron una revisión del estado del arte de la electrodeposición de renio en medio ácido²⁰, enfocándose en el efecto de diferentes sustratos en base a metales nobles (Au, Pt y Rh) en un electrolito de ácido perrénico, luego se realizaron experimentos electroquímicos y de EQBM (microbalanza de cristal de cuarzo) para corroborar resultados de la literatura. En el caso del Pt y Rh se reconoce que los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del electrodo son los intermediarios necesarios para la reducción del ion perrenato, formando principalmente ReO_2 , esto ocurre debido a la alta energía de enlace entre el hidrógeno adsorbido y el Pt o Rh, cabe mencionar que se sugirió que el Re metálico encontrado en la superficie proviene de la desproporción de Re^{3+} , el cual es inestable en solución acuosa.

En el caso del electrodo de Au, se sugiere una competencia en la reducción del ion perrenato entre Re metálico y ReO_2 , cabe recalcar que en este electrodo ocurre la reducción del ion luego de la REH, generando oclusiones de hidrógeno gaseoso en el depósito, además se postula que el H_2 es la especie reductora del ion perrenato en este sistema. El fenómeno de la oclusión de hidrógeno y la deposición en electrodo de Au ha sido investigado también en otros estudios de Zerbino et al. [33], [34], reportando resultados similares. Es necesario mencionar que se sugiere que el Re metálico y el ReO_2 tienen la misma actividad electrocatalítica para la REH [32].

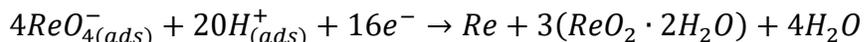
Mediante la etapa experimental se pudo concluir que la reducción ocurre en 2 pasos:



Ecuación 34: Reducción de Re(VII) a Re metálico.

²⁰ Es importante considerar que el artículo fue publicado el año 2003, por lo que se asume que el estudio refiere un estado del arte hasta ese año.

La reacción global sería la siguiente (en medio ácido) [31], [35]:



Ecuación 35: Reacción global de reducción del ion perrenato.

La presencia de óxidos de Re o de Re metálico en la superficie depende de las velocidades de reacción v_1 y v_2 , las cuales dependen a su vez del potencial y el tiempo de deposición. Se ha observado la formación de renio metálico aplicando corrientes catódicas relativamente altas, mientras que los óxidos se forman en condiciones menos reductoras [33].

Los resultados encontrados por Méndez et al. avalan el estudio de Szabó y Bakos [36], los cuales mediante experimentos de electrodeposición del ion ReO_4^{-} en ácido sulfúrico en electrodos de Pt y de Au, propusieron que ocurre primero la adsorción del ReO_2 en el electrodo y luego la deposición de óxidos de Re en la superficie ($\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y ReO_3) y también destacan el efecto electrocatalítico de la REH de los óxidos [37].

Con base a esta misma línea investigativa, Hahn et al. [35] realizaron la electrodeposición de Re en diferentes sustratos (Au, ITO, Re y carbono vítreo) a $\text{pH}=1.5$ en base a una solución de ácido perrénico. Mediante pruebas de voltametría cíclica, VASE²¹, XPS, UV-visible y EQCM se obtuvo que la naturaleza de los óxidos presentes en el depósito depende del potencial aplicado y del electrolito soporte, en donde el ion SO_4 inhibe significativamente la adsorción del ion perrenato en materiales que no adsorben hidrógeno en su superficie. En cambio, en soluciones con solo presencia de protones hay una fuerte adsorción del ReO_4^{-} a potenciales anteriores a la REH, lo que lleva a la formación de Re_2O_3 , el cual es inestable y desproporciona generando un depósito de 28% de Re metálico y 72% de ReO_2 a -0.3 [V] vs. Ag/AgCl/KCl sat., mientras que durante la reacción de evolución de hidrógeno, aumenta la reducción del óxido, generando un film con mayor contenido de renio metálico (36% de Re^0 y 64% de ReO_2 a -0.7 [V] vs. Ag/AgCl/KCl sat.).

Vargas et al. [38] realizaron un estudio en detalle de la electrodeposición de Re y óxidos de Re a partir de una solución alcalina con una concentración de perrenato de amonio de 0.125 [mol/dm^3] y 0.01 [mol/dm^3] de NaOH ($\text{pH}\approx 13.3$), donde luego se estudió de forma electroquímica el sistema mediante voltametría cíclica.

La electrodeposición se llevó a cabo en una celda con chaqueta con 2 electrodos, un cátodo de cobre puro y un ánodo de platino, con áreas superficiales aparentes de 1 [cm^2] y 4 [cm^2] respectivamente, a 25°C , con agitación de 1200 [rpm]. Los resultados de la voltametría cíclica del sistema en un electrodo de trabajo de Pt se pueden ver en la Figura 15.

²¹ Variable angle spectroscopic ellipsometry.

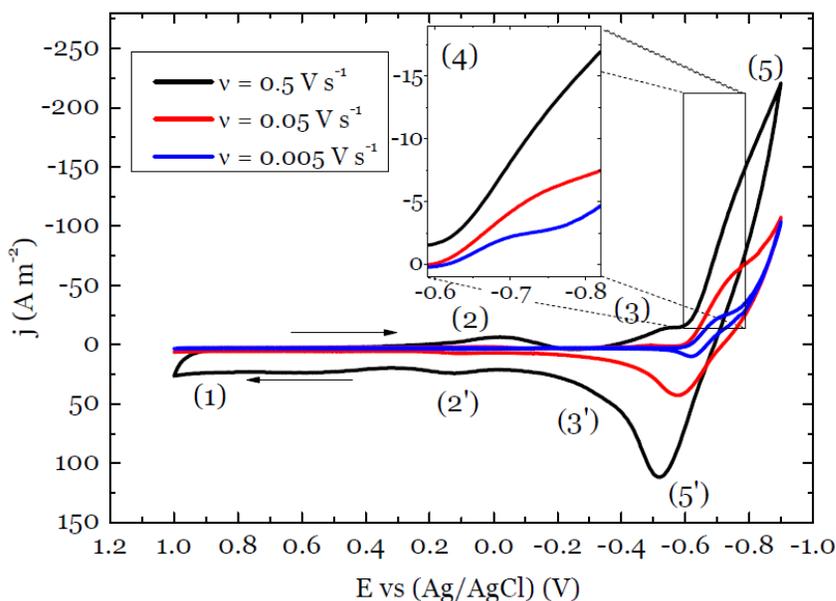


Figura 15: Voltametría cíclica en electrodo de Pt. Solución de $0.125 \text{ [mol/dm}^3\text{] ReO}_4^- + 0.01 \text{ [mol/dm}^3\text{] NaOH}$ para diferentes velocidades de barrido: (a) 0.005 [V/s] , (b) 0.05 [V/s] y (c) 0.5 [V/s] [38].

Donde se identificaron los siguientes procesos asociados a las zonas: Zona 1: Formación de mono capa de oxígeno (antes de la reacción de evolución de oxígeno), Zona 2 y 2': Oxidación y reducción de Pt, Zonas 3 y 3': Adsorción y desorción de H_{ads} en el Pt, Zonas 5 y 5': Reacción de evolución de hidrógeno (REH). Al bajar la velocidad de barrido se logra ver un pico en la zona 4 (entre -0.6 y -0.8 [V]) superpuesto a la región 5 de la REH. Según la termodinámica de ReO_4^- se dedujo que la zona 4 indica la reducción de este ion a especies que también ayudan en la electrocatálisis de hidrógeno.

En base a los resultados se determinó que los compuestos de Re pueden adsorber fuertemente al H, afectando la eficiencia de corriente catódica de la electrodeposición debido a la REH. Además, La adsorción de H también puede influenciar al mecanismo de reducción de ReO_4^- , llevando al ion a un proceso de electrocristalización de varias especies de renio tal como las especies hidratadas o no hidratadas de ReO_3 , ReO_2 y Re.

Mediante el análisis de los valores pico de $j_{p,c}$ y $E_{p,c}$ en la zona 4 se determinó que entre las velocidades de barrido de 0.005 - 0.1 [V/s] el proceso es controlado por transferencia de masa de los iones ReO_4^- . Además, no se observó un pico anódico, indicando que la electrodeposición de especies de Re no es un proceso reversible.

Como el platino se considera como un material noble de alta actividad en medio alcalino, la electroquímica del ion perrenato no se pudo estudiar en detalle, por ende, se realizaron pruebas en un electrodo de Au (ver Figura 16).

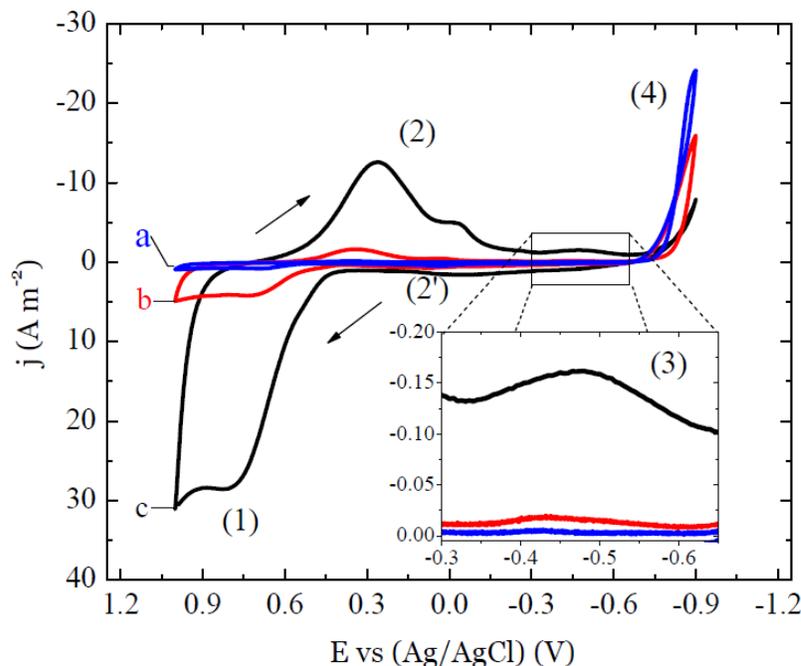


Figura 16: Voltametría cíclica en electrodo de Au. Solución de $0.125 \text{ [mol/dm}^3\text{] ReO}_4^- + 0.01 \text{ [mol/dm}^3\text{] NaOH}$ para diferentes velocidades de barrido: (a) 0.005 [V/s] , (b) 0.05 [V/s] y (c) 0.5 [V/s] [38].

Al igual que en el caso del Pt, se estudiaron valores pico de $j_{p,c}$ y $E_{p,c}$ y su dependencia con la velocidad de barrido, corroborando los resultados obtenidos anteriormente. Se evidencia que la reducción del ion perrenato se asocia a un control por transferencia de masa y sigue un comportamiento irreversible.

En términos de la caracterización de los óxidos de renio, a partir del análisis SEM se determinó que el material depositado en sustrato de cobre es globular, esta morfología indica que luego de un proceso de nucleación de la superficie con iones ReO_4^- en núcleos esféricos, el crecimiento del material depositado está controlado por difusión. A pesar de la presencia importante de REH de forma paralela, la superficie electrodepositada fue homogénea con un tamaño de grano promedio de $480 \pm 100 \text{ [nm]}$. Sumado a lo anterior, a partir de los resultados en TEM se sugirió que coexisten diferentes materiales de Re en el depósito: Re (estructura hexagonal), $\beta\text{-ReO}_2$ (estructura ortorrómbica), $\alpha\text{-ReO}_2$ (estructura monoclinica) y ReO_3 (estructura hexagonal).

Cabe destacar que dentro del contexto de otro estudio de Vargas [5], se demostró que es posible realizar la electrodeposición de Re y óxidos de Re utilizando ITO como sustrato a partir de una solución a $\text{pH}=8.45$ y concentraciones de 0.02 y $0.04 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$ de NH_4ReO_4 . En este caso se obtuvieron depósitos mediante la técnica de electrodeposición pulsante con un tamaño de grano entre $200\text{-}500 \text{ [nm]}$ y rugosidad promedio de $10\text{-}30 \text{ [nm]}$, donde las especies principales presentes en el depósito son el ReO_2 y el $\text{H(ReO}_4\text{)H}_2\text{O}$ (esta última proveniente del envejecimiento por exposición al medio ambiente). Una de las conclusiones obtenidas es que la incorporación de Re

en el depósito se ve más favorecida por el aumento en la concentración del ion perrenato más que por el aumento de la densidad de corriente, un factor importante a considerar al momento de buscar una variable de control para el porcentaje de renio en el depósito final. El estudio electroquímico del material encontrado y su efecto en la REH se encuentran en la siguiente sección de electrocatálisis.

Schrebler et al. [39] estudiaron la electrodeposición de Re por microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM) y XPS. El proceso se llevó a cabo probando 2 sustratos diferentes: Au y n-Si(1 0 0), con el objetivo de investigar el proceso que ocurre antes de la formación de Re metálico y la caracterización del depósito obtenido en la zona en donde ocurre la deposición en paralelo con la REH. Con respecto al electrolito, para el caso del Au como electrodo, se utilizó una solución con 0.1 [M] de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH=2) y 0.75 [mM] de HReO_4 , para el caso del Si como sustrato se utilizó 40 [mM] de NH_4ReO_4 .

A partir de los resultados electroquímicos y mediciones de masa se planteó que antes de la reacción de evolución de hidrógeno y la aparición de Re metálico se encuentran especies de renio en forma de óxidos en el electrodo, indicando que la reducción del ion perrenato es independiente de la presencia de átomos adsorbidos de hidrógeno, al menos hasta la formación de ReO_2 y ReO_3 . Ahora, a potenciales más negativos que -0.4 [V] vs. SCE (potencial al cual ocurre la REH en este caso) pueden ocurrir 2 situaciones: La reducción del ion perrenato a Re metálico (junto a otros óxidos de Re presentes en el electrodo) en paralelo a la REH o los átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie participan en la reducción de los óxidos de Re. El estudio de XPS comprobó que el material electrodepositado es Re metálico con una capa superficial de óxidos de Re. Cabe mencionar que el mismo autor realizó estudios previos de EQCM y electroquímicos para determinar el proceso de nucleación y crecimiento de Re en un sustrato de Au a pH=2 en una solución de 0.75 [mM] de $\text{HReO}_4 + 0.1$ [M] Na_2SO_4 (pH=2), donde se destaca la reacción simultánea de electrodeposición Re y la REH sobre los cristales de Re y la baja eficiencia farádica de la electrodeposición (12-20%) [40].

3.2. Electrodeposición de aleaciones de renio

En el estudio de Schrebler et al. [41] se realizó un proceso de electrodeposición a partir de una solución de Cu(II) y Re(IV) en medio ácido (pH=2), en donde se probaron 3 sustratos diferentes como cátodo: carbono vítreo, titanio y oro. Para el estudio se utilizaron las técnicas de voltametría cíclica, nanobalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCN) y experimentos de paso de potencial. La electrodeposición se llevó a cabo con las siguientes soluciones:

- i. Solución A: 6.25 [mM] $\text{CuSO}_4 + 0.1$ [M] Na_2SO_4
- ii. Solución B: 50 [mM] $\text{HReO}_4 + 0.1$ [M] Na_2SO_4
- iii. Solución C: 6.25 [mM] $\text{CuSO}_4 + 50$ [mM] $\text{HReO}_4 + 0.1$ [M] Na_2SO_4

Además de esto se realizó el estudio de EQCN para interpretar los resultados de voltametría en el electrodo de Au (ver Figura 17), en donde se observó una pérdida de masa (curva b') asociada a la desorción del ion perrenato a medida que el potencial se hace más catódico. Junto con esto, la masa ganada debido a la electrodeposición masiva de Cu se desplaza a valores más negativos indicando que la electrodeposición de Cu involucra el desplazamiento de los iones ReO_4^- de la superficie del electrodo:

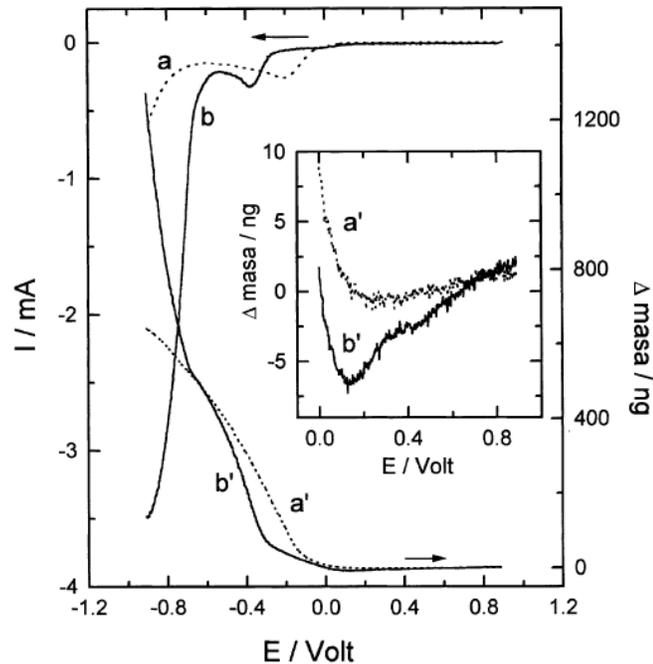


Figura 17: Voltamograma (curvas a y b) y barrido nanogravimétrico (curvas a' y b') a 10 [mV/s] en electrodo de Au en 6.25 [mM] de CuSO_4 (···) y 6.25 [mM] de CuSO_4 + 50 [mM] de HReO_4 (—) a pH=2 [41].

Mediante los experimentos realizados los autores indicaron que la co-deposición de Re-Cu es posible en los 3 sustratos con eficiencias de corriente similares entre estos. Ahora, con respecto a la electrodeposición de los elementos por separado, el Re presentó menores eficiencias (14-18%) en comparación con la de Cu (93-96%), debido a que el renio electrodepositado tuvo un efecto electrocatalítico en la REH, gastando corriente en esta reacción. Sin embargo, la eficiencia del Re mejora levemente en la co-deposición, donde se indica que posiblemente es debido a la adsorción de iones de Cu^{+2} en la superficie del Re depositado, impidiendo la REH.

Se observó también que a potenciales más catódicos en el proceso de co-deposición aumenta la cantidad de Re en el depósito, alcanzando un máximo de un 10% de composición atómica, generando films con una morfología altamente irregular en forma de coliflor con granos entre 0.3-0.5 [μm] (ver Figura 18), formando una estructura micro-cristalina, la cual probablemente se trate de una micro-aleación de Cu-Re. Los parámetros experimentales de este estudio serán tomados

como referencia importante para el presente trabajo para tener una noción de la magnitud de concentraciones y pH a utilizar y así tener una base que ayude en la interpretación de los resultados.

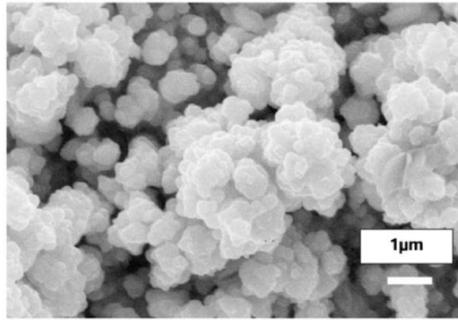
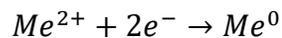


Figura 18: Imagen SEM de un film Cu-Re electrodepositado a un potencial de -0.75 [V] vs. SCE [41].

La electrodeposición de Re con cada uno de los metales del grupo del hierro (Ni, Fe y Co) ha sido estudiada por Naor et al. [42], utilizando soluciones con especies en diferentes concentraciones: 0-93 [mM] de NH_4ReO_4 (perrenato de amonio), 34-343 [mM] de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ácido cítrico) como agente acomplejante y 34-124 [mM] de $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (sulfamato de níquel), $\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ (sulfamato de cobalto) o FeSO_4 (sulfato de hierro).

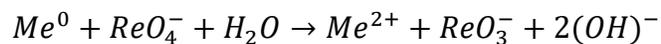
En estos sistemas se propone que un primer paso de reducción del metal divalente del grupo del hierro en la superficie es el paso controlante de la deposición de la aleación, y que luego este núcleo metálico reduce al ion perrenato, el mecanismo propuesto se ve a continuación (Me=Ni, Fe o Co):

1. Electrodeposición del ion divalente:



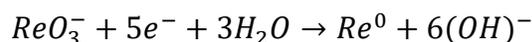
Ecuación 36: Electrodeposición del ion divalente.

2. Reducción química del ion perrenato:



Ecuación 37: Reducción química del ion perrenato.

3. El ion perrenato (Re(VII)) es la forma más estable en solución, por ende, es difícil depositar Re metálico directamente, aunque en su valencia Re(V) como ReO_3^- hace que sea más fácil su reducción electroquímica:



Ecuación 38: Reducción de Re(V).

Se determinó además que el aumento de la concentración del ion perrenato sobre 34 [mM] no tiene mayor efecto en la eficiencia farádica (EF) y en el contenido de Re en el depósito (se obtuvieron depósitos con más de un 90% de Re), lo cual es consistente con la noción de que la reducción del ion perrenato no es un paso controlante en el sistema.

Con respecto a la eficiencia farádica también se observó que para cada uno de los 3 metales (Co, Fe y Ni) aumenta con su concentración, mientras que el %Re en la aleación disminuye, este aumento de eficiencia se atribuyó a que el Re es un muy buen catalizador de la REH, por lo tanto, bajando su proporción en el depósito disminuye la velocidad de la evolución de hidrógeno y por ende aumenta la EF del sistema.

3.3. Efecto electrocatalítico del renio

Vargas et al. [43] llevó a cabo el estudio del comportamiento electroquímico de los electrodepósitos de renio. El análisis fue realizado mediante la técnica de voltametría cíclica a pH=0.38 (0.5 [mol/dm³] de H₂SO₄), 25°C y en una celda con 3 electrodos: platino como contra electrodo, Ag/AgCl/KCl saturado como electrodo de referencia y los óxidos de Re depositados en ITO como electrodo de trabajo. La región analizada fue entre +0.5 [V] a -0.5 [V] (vs. Ag/AgCl/KCl sat.) para cada uno de los materiales con el objetivo de comparar el ITO desnudo y los depósitos de renio en un rango catódico cercano a la evolución de hidrógeno.

Para una velocidad de barrido de 200 [mV/s] se observó una baja velocidad de la reacción en de evolución de hidrógeno en el ITO desnudo en comparación a los materiales electrodepositados, comportándose como un electrodo idealmente polarizable en donde no hay transferencia de carga a través de la interface electrodo/electrolito y demostrando también una pobre adsorción de H⁺.

Por otro lado, los óxidos de renio mostraron densidades de corriente muy superiores, y para un potencial de -0.4 [V] vs. Ag/AgCl/KCl el valor sube de 40 a 100 veces (efecto electrocatalítico) en comparación con el ITO desnudo, la comparación se puede ver en la Figura 19.

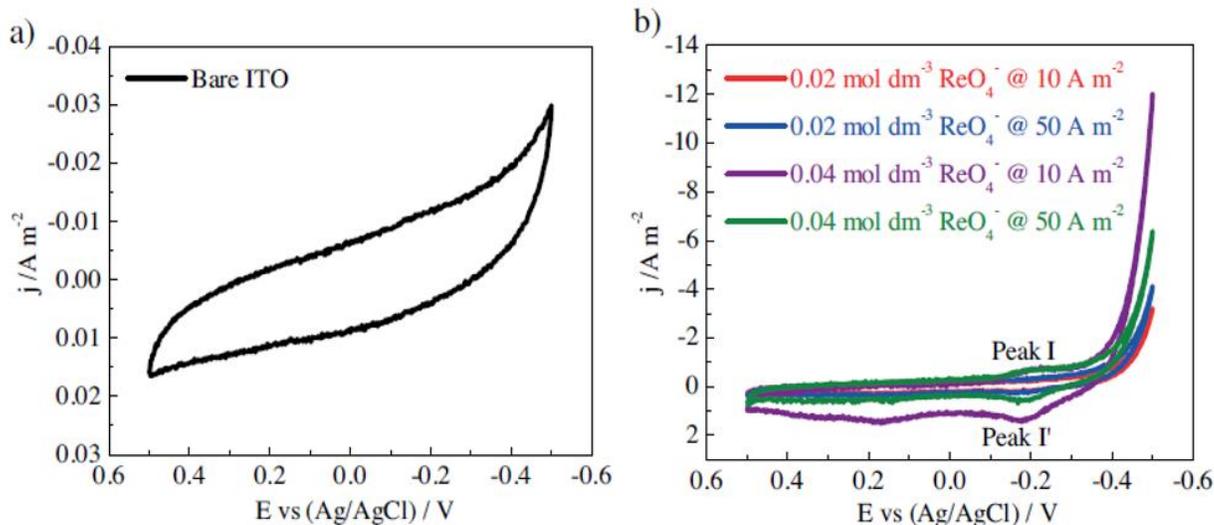
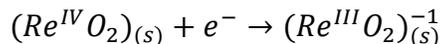


Figura 19: Voltamogramas medidos en solución 0.5 [mol/dm³] de H₂SO₄: (a) ITO desnudo, (b) Óxidos de renio electrodepositados por corriente pulsante en diferentes condiciones (velocidad de barrido: 200 [mV/s]) [43].

El mecanismo por el cual se acelera la REH es diferente para cada uno de los materiales estudiados. En el caso del material electrodepositado a partir de 0.02 [mol/dm³] de ReO₄⁻ a 10 y 50 [A/m²] se observan curvas exponenciales típicas de un proceso controlado por transferencia de carga, esto podría indicar que el paso previo de adsorción de hidrógeno no involucra la intercalación en el sólido.

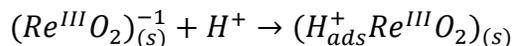
Para estos materiales se determinó que la especie predominante es el ReO₂ (estructura de rutilo desordenado), y por ende el responsable de la electrocatálisis, proponiendo el siguiente mecanismo:

- i. Primero se necesita la reducción del centro metálico que genera la pérdida de un electrón de la estructura sólida:



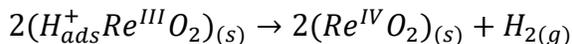
Ecuación 39: Reducción de Re(IV).

- ii. La reacción anterior debería llevar a la adsorción de H⁺:



Ecuación 40: Adsorción de hidrógeno en estructura de Re(III).

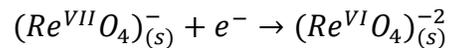
- iii. El H_{ads} debería interactuar con su misma especie para formar H₂ y regenerar al catalizador:



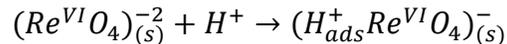
Ecuación 41: Regeneración del catalizador basado en Re(III).

En el caso de los materiales electrodepositados a partir de una concentración de 0.04 [mol/dm³] de ReO₄⁻ es diferente, la REH también está controlada por transferencia de carga, sin embargo, se observó la presencia de un pico catódico (Pico I) y su correspondiente anódico (Pico I') en la voltametría cíclica. Además, se estudiaron los valores pico de la corriente y el potencial, concluyendo que los picos anódico y catódico representan un proceso cuasi-reversible controlado por transferencia de masa. Tomando en cuenta que para estos materiales el Re(VII) en H(ReO₄)H₂O es la molécula principal y que cuenta con una estructura cristalina formada por tetraedros (ReO₄)⁻ con espacio para intercalación de iones, se propuso un mecanismo de reacción diferente:

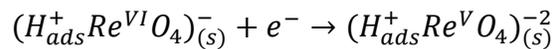
- i. Reducción del centro metálico:



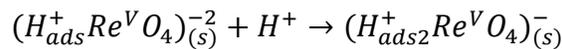
- ii. La carga positiva se reemplaza por la adsorción e intercalación de H⁺:



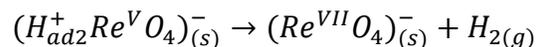
- iii. El centro metálico puede seguir reduciéndose:



- iv. Para compensar la pérdida de carga positiva debido a la reducción del Re se adsorbe un H⁺ y se intercala:



- v. Como consecuencia de lo anterior, los protones adsorbidos tienen contacto y se forma H₂, además de la regeneración del catalizador:



A pesar de que estos 2 mecanismos de reacción presentados sean diferentes, no se descartan efectos de sinergia entre los óxidos de Re(IV) y Re(VII).

En términos de la cinética, se obtuvo la densidad de corriente de intercambio en función de la velocidad de barrido de los 5 materiales obtenidos en el estudio, esto se puede ver la Figura 20 [5].

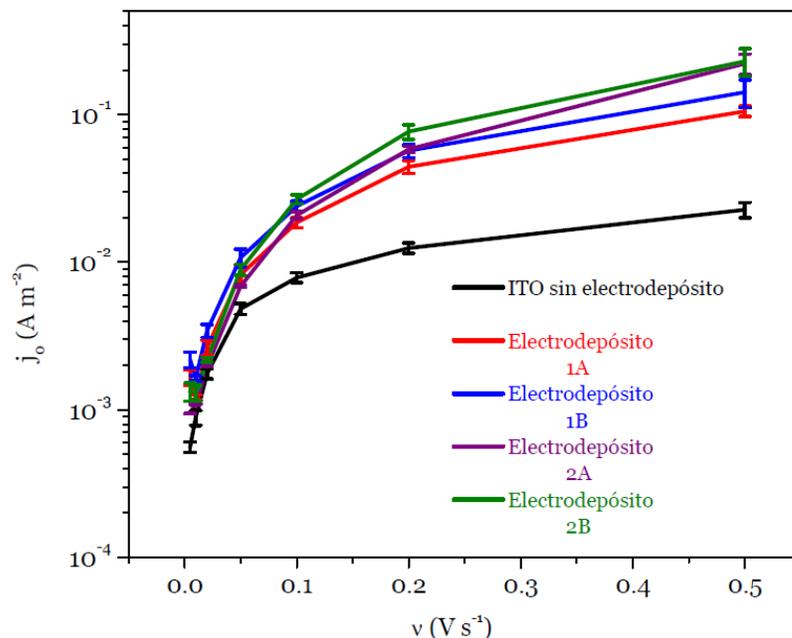


Figura 20: Comparación de densidad de corriente de intercambio de REH en función de la velocidad de barrido de materiales electrodepositados. 1A y 1B basados en 0.02 [mol/dm³] de ReO₄⁻ a 10 y 50 [A/m²], 2A y 2B basados en 0.04 [mol/dm³] de ReO₄⁻ a 10 y 50 [A/m²] [5].

Los materiales electrodepositados a partir de una mayor concentración del ion perrenato mostraron mejores valores cinéticos debido a una mayor cantidad de óxidos de renio en el depósito y una mayor rugosidad, la cual tiene un rol importante en la evolución de hidrógeno (mayor área activa para reaccionar).

El coeficiente de transferencia de carga y el sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de 1000 [A/m²] también fueron comparados entre los materiales, siguiendo la misma tendencia que la densidad de corriente de intercambio, en donde los materiales con una mayor presencia de Re(VII) tienen los mejores resultados en la REH, en particular el material proveniente de la deposición de una solución de 0.04 [mol/dm³] de ReO₄⁻ y 10 [A/m²].

Otros estudios han sido realizados por Muñoz et al. [44], enfocándose en la electrodeposición de renio con técnica de voltametría cíclica en un sustrato de p-Si(100) en una solución a pH=2 (regulado con H₂SO₄) y con 10 [mM] de NH₄ReO₄, bajo condiciones de iluminación, el film generado fue probado en otra celda para evaluar parámetros fotoelectrocatalíticos mediante técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, como resultado se obtuvo que el material p-Si/Re muestra un sobrepotencial menor para la REH y altas densidades de fotocorriente en comparación a los sustratos puros de p-Si(100) y Re (cerca de un orden de magnitud superior), identificando así un posible material para la fotocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno.

En un estudio reciente de Garcia et al. [31] con respecto a la evolución de hidrógeno en renio metálico, se analizaron los parámetros cinéticos del renio reportados en la literatura y se encontraron con discrepancias en valores de la densidad de corriente de intercambio. Para resolver esto se realizaron experimentos para obtener nuevos valores cinéticos y ver el efecto de electrocatálisis en renio metálico (sin óxidos). En base a esto se concluyó que los óxidos son los verdaderos electrocatalizadores de la REH, además se menciona que algunos de estos óxidos con estructura cristalina parecen ser apropiados para la difusión de H^+ , junto con presentar altas conductividades de protones. Sin embargo, se postula que los óxidos podrían actuar como una membrana de intercambio de protones con protones móviles, por lo que los parámetros cinéticos observados corresponderían a los del sustrato metálico, este hecho es debatible al observar los estudios de electrocatálisis antes presentados, además no se plantea un mecanismo de reacción en el estudio, siendo ambiguo en la conclusión. Como parte de los resultados cinéticos se puede recalcar que se obtuvo una pendiente de Tafel de 67 [mV] por década, lo que sugiere que la reacción de descarga del protón sería la etapa controlante de la REH en medio ácido sobre Re metálico.

3.4. El cobre y la electrocatálisis

Es conocido que el cobre es un pobre catalizador de la reacción de evolución de hidrógeno, además hay poca información en la literatura con respecto a su comportamiento en la reacción de evolución de hidrógeno en sistemas con otros metales. Recientemente Lu et al. [45] reportaron un electrocatalizador de la REH en base a Cu y Ti nanoporoso (implica una gran área superficial, aumentando los sitios de reacción) en medio alcalino, ambos metales con pobres propiedades catalíticas por separado, pero juntos forman “huecos” en su estructura, los cuales presentan una energía de enlace con el hidrógeno similar a la del Pt. Sin embargo, en el estudio recalcan que existe la presencia de óxidos en el material, pero no se conoce exactamente la composición de la superficie durante la REH por falta de métodos in-situ capaces de entregar esta información.

Se menciona también que los hidróxidos de metales ayudan a romper el enlace O-H, ayudando al proceso de electrocatálisis, esto último ha sido comprobado en estudios acerca del $Ni(OH)_2$ realizados por Danilovic et al. [46], quienes se dedicaron a analizar nano *clusters* de hidróxidos de Ni en un electrodo de níquel, con el objetivo de mejorar la electrólisis en medio alcalino, proponiendo que los bordes de la molécula de $Ni(OH)_2$ son las que ayudan a romper la molécula de agua. En este mismo estudio los autores critican el uso de los diagramas de volcán para el diseño de electrocatalizadores, por lo que realizan un desarrollo de pruebas experimentales con diferentes metales para obtener el sobrepotencial de la REH en medio ácido y alcalino a una densidad de corriente constante de 50 [A/m²]. Encontraron que en metales del grupo I-B el orden de electrocatálisis sigue el principio de Sabatier, en donde la actividad de la REH crece con la energía de enlace del metal con el hidrógeno (Au>Ag>Cu).

3.5. Nanotubos de carbono en la electrocatálisis

Según se ha mencionado anteriormente, una de las restricciones del proceso de electrólisis de agua es la baja velocidad de la REO, esta reacción no está favorecida termodinámicamente debido a que hay que remover 4 electrones para formar un enlace doble entre 2 moléculas de oxígeno y formar O_2 , esto genera la necesidad de un material con mejores condiciones para la transferencia de carga [25]. Para catalizar la REO se han estudiado diferentes sistemas, tales como: metales oxidados (incluyendo electrodos basados en RuO_2 y IrO_2), óxidos de metales base (Co, Fe, Mn), capas de hidróxido de metales base y perovskitas [25].

En esta área, los nanotubos de carbono han sido de interés investigativo debido a que tienen una gran área superficial, una alta conductividad (10^6 - 10^7 [S/m]) y alta resistencia a la corrosión, estas características los hacen ideales para el proceso de electrocatálisis, en donde se han estudiado como material soporte de metales oxidados para mejorar sus propiedades²². Los óxidos metálicos son en su mayoría semiconductores, por lo que los nanotubos disminuyen el efecto del *band gap*, ayudando en la transferencia de electrones. Estos materiales son cilindros compuestos por una o más capas curvadas de grafeno, con final abierto o cerrado, y existe una gran variedad de tipos, diferenciados por el largo, el porcentaje de impurezas en su estructura y la cantidad de capas concéntricas que poseen [25], [47], [48]. Cabe recalcar que también se ha estudiado la electrodeposición de cobre con nanotubos de carbono y grafeno, produciendo un material con mejores propiedades mecánicas y conductoras [49], [50].

Se ha encontrado recientemente que los nanotubos de carbono compuestos a partir de 2-3 tubos concéntricos tienen una actividad muy grande para la REO en solución alcalina en comparación con los nanotubos compuestos por una sola capa de grafeno o por múltiples capas, incluso han llegado a reportarse densidades de corriente hasta 10 veces mayores, esto abre un campo para el desarrollo de electrocatalizadores basados en nanotubos de carbono altamente efectivos y estables, sin embargo, se requieren mayores esfuerzos para entender el proceso de catálisis y de transferencia de carga entre los tubos interiores y exteriores por medio del mecanismo de túnel de electrones bajo las condiciones utilizadas en la electrólisis del agua [25].

Para el caso del presente trabajo no se busca utilizar el material de nanotubos de carbono como soporte, si no realizar una electrodeposición en conjunto con los nanotubos. Este proceso se ha llevado a cabo experimentalmente en investigaciones recientes con óxidos de manganeso, en donde se agregaron unos cientos de microgramos y se obtuvieron morfologías de depósitos totalmente diferentes en forma de “girasol” en comparación a un sistema sin nanotubos. Este cambio es atribuido a una modificación en el mecanismo de nucleación y crecimiento del depósito, esto se tradujo en una mayor área superficial del material y se especula que mejora la transferencia de carga. Sin embargo, los autores afirman que falta investigación en el área para proponer un mecanismo de reacción, pero que probablemente los nanotubos de carbono se depositan junto con

²² Algunos ejemplos de metales oxidados soportados en nanotubos de carbono son NiO_x , CoO_x , MnO_x y $NiFeO_x$, mostrando buenas propiedades en relación a la reacción de evolución de oxígeno [25], [80].

el óxido de manganeso cambiando así la estructura de la doble capa y permitiendo un efecto de transferencia de carga a través de esta. Cabe destacar que los resultados experimentales mostraron que no hay una cantidad detectable por microscopía SEM de nanotubos en el depósito [51], [52].

Es necesario destacar que los nanotubos de carbono también han captado atención como material para el almacenamiento seguro de hidrógeno gaseoso, sin embargo, se han llevado a cabo pocos estudios experimentales a la fecha y no se conoce del todo los factores que influyen en la adsorción de hidrógeno en este material. En la literatura se han reportado valores inferiores al 1.7% en peso de adsorción de $H_{2(g)}$ bajo condiciones de alta presión (12 [MPa]²³). Incluso en estudios de diferentes materiales basados en carbono tales como los nanotubos multi-pared (MWCNT), nanotubos de una sola pared (SWCNT), fibra de carbono y filamentos de carbono se encontró que a 3.5 [MPa] la adsorción era menor al 0.1% en peso^{24,25} [53], [54]. Este hecho es favorable para el trabajo experimental del presente trabajo, ya que se espera que el nanotubo de carbono mejore el efecto de transferencia de carga del sistema pero que no retenga a la molécula de hidrógeno gaseoso en su superficie, ya que el objetivo es producir la mayor cantidad de H_2 posible y para esto se necesita que cuando se forme la burbuja de gas, esta se libere inmediatamente. Junto a esto se suma el hecho de que los experimentos a realizar no se encuentran bajo altas presiones, por lo que se espera que la misma diferencia de densidades entre el electrolito y las burbujas formadas sobre el nanotubo ayude al desprendimiento de estas²⁶.

²³ La presión estándar a nivel del mar es de 1 [atm] (aproximadamente 0.1 [MPa]).

²⁴ Experimentos realizados a temperatura ambiente.

²⁵ Según el Departamento de Energía de Estados Unidos (*DoE* por sus siglas en inglés), para que un material sea apto para el uso como almacenador de hidrógeno, se requiere un valor de 6.5% en peso de captación como mínimo [54].

²⁶ En la sección *Anexo H* se encuentra información adicional acerca del almacenamiento de hidrógeno para diferentes tipos de nanotubos.

3.6. Conclusiones del Estado del Arte

El hidrógeno es un producto importante para el futuro energético e implementación con energías renovables en términos de la disminución de emisiones contaminantes, aplicaciones fuera de la red eléctrica o almacenamiento de energía, además es crucial para la producción de amonio, el cual se utiliza en la industria alimenticia. Con base a este contexto se enmarca la presente investigación con respecto a electrocatalizadores con el objetivo de aumentar la tasa de producción de hidrógeno y disminuir el consumo energético en la electrólisis del agua, alternativa muy costosa hoy en día debido al alto consumo de electricidad.

Con respecto al material del cátodo, la diferencia entre las morfologías de los depósitos y la especie dominante en el material influyen en el efecto electrocatalítico de la reacción de evolución de hidrógeno, definiendo también los mecanismos de reacción y entregando diferentes parámetros cinéticos. Por ende, es relevante realizar pruebas electroquímicas con diferentes materiales electrodepositados y estudiar su morfología para obtener parámetros de comparación con lo que se usa en el mercado actualmente.

Existe muy poca literatura con respecto a la electrodeposición de la aleación Re-Cu, en donde se ha reportado que es posible electrodepositar ambos metales a pH ácido, obteniendo un material con cerca de un 10% de renio y el resto cobre, sin embargo, no se reporta la presencia de óxidos. Por otro lado, se ha estudiado la co-deposición de renio con otros metales cercanos en la tabla periódica al Cu, tales como el Fe, Ni y Co, los cuales han demostrado tener un efecto catalítico en la deposición de Re, en donde hay un mecanismo propuesto de co-deposición. Mediante el presente trabajo se darán nuevas condiciones experimentales para aportar con la investigación de electrodeposición de Re-Cu como aleación metálica o mezcla de óxidos de diferente valencia.

Con respecto al renio, es claro su efecto electrocatalítico en la reacción de evolución de hidrógeno, el cual se atribuye principalmente a las especies oxidadas de Re en la superficie del material, tanto para medio ácido como alcalino (ReO_2 , $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$, ReO_3 y Re_2O_5 dependiendo del medio). Incluso este efecto se hace notar durante el proceso de electrodeposición de renio, disminuyendo notablemente la eficiencia farádica debido a una competencia en la reacción de reducción del ion perrenato y la generación de hidrógeno, llevando en algunos casos a una mala calidad de depósito y burbujas de hidrógeno ocluidas en el material.

En relación a los nanotubos de carbono, los cuales han sido utilizados para la electrocatalisis de la reacción de evolución de oxígeno, muestran una mejora en los procesos de transferencia de carga y aunque no hay un mecanismo de reacción claro en la literatura, se asocia a su propiedad de alta conducción eléctrica, además de aportar con un mayor sitio activo de reacción dada su alta área superficial disponible. Las características mencionadas también podrían ser aprovechadas para la reacción de evolución de hidrógeno, con respecto a esto, no debería haber problemas en cuanto se

forme la burbuja de H₂ cerca del nanotubo, ya que este material presenta una pobre adsorción de H₂ gaseoso, por ende, se espera que se desprenda la burbuja sin problemas y no afecte en la tasa de producción de hidrógeno en las pruebas experimentales de electrólisis del agua.

El presente estudio busca estudiar un material que combine Cu, Re y Nanotubos de carbono con el objetivo de verificar sus propiedades electrocatalíticas en relación a la reacción de evolución de hidrógeno, considerando al renio como electrocatalizador natural de esta reacción, a los nanotubos de carbono con propiedades interesantes para aportar a la electrólisis del agua y al cobre como material de soporte para los electrocatalizadores. Además, es de interés investigativo verificar si existe algún tipo de efecto sinérgico en la combinación de estos 3 elementos que aporte a la REH.

4. Metodología Experimental

En esta sección se presenta la metodología a utilizar para la realización del trabajo de investigación, el cual se dividió principalmente en 3 etapas:



Figura 21: Etapas experimentales.

4.1. Etapa I: Electrodeposición

El objetivo de esta etapa es la síntesis del material (cátodo) mediante electrodeposición con corriente pulsante, la fuente utilizada fue un equipo de marca Novak, modelo WSe5-10/12. Se ha comprobado que esta técnica favorece la homogeneidad del depósito y formación de cristales finos, disminuye defectos en el material y aporta con la mejora de propiedades químicas y físicas de los electrodepósitos [55]. Los parámetros experimentales generales son los siguientes:

Tabla 6: Parámetros experimentales Etapa I.

Etapa I: Electrodeposición	Sistemas	Re / Cu / Re+Cu / Re+Cu+CNT ²⁷
	Fuente de poder	Corriente pulsante
	Temperatura [°C]	25
	Volumen electrolito [mL]	75
	Cátodo	ITO
	Ánodo	Pt
	Área cátodo [cm ²]	1
	Área ánodo [cm ²]	4
	[CuSO ₄] [M]	0.004
	[NH ₄ ReO ₄] [M]	0.04
	CNT [mgr/mL]	1.33
	Distancia ánodo-cátodo [cm]	2

La celda utilizada para llevar a cabo las pruebas se puede ver en la Figura 22.

²⁷ CNT es la abreviatura de *Carbon Nanotubes* (nanotubos de carbono).

Condiciones específicas de proceso como pH, tiempo de electrodeposición, tipo de agitación (con ultrasonido (CUS) o agitación magnética), densidad de corriente anódica y catódica serán especificadas en la *Sección 5*, ya que estas varían según la clasificación de experimentos.

Los nanotubos de carbono se dejan en baño ultrasonido durante 1 hora antes de comenzar la electrodeposición para lograr su dispersión en el electrolito y así participen en el proceso. Es necesario aplicar cierta energía en forma de agitación para que los CNT se separen ya que se encuentran unidos por fuerzas de Van der Waals entre ellos, formando nudos o *bundles*. Para los experimentos se utilizaron nanotubos de carbono multi-pared (MWCNT) de la marca Aldrich®, con un porcentaje de carbono mayor a 90% y de dimensiones de 110-170 [nm] de diámetro y 5-9 [µm] de largo.

La agitación durante la electrodeposición es necesaria para mejorar el fenómeno de transferencia de masa en la solución. En el presente trabajo experimental se prueba la agitación por ultrasonido (experimentos tipo A) y la agitación magnética (experimentos tipo B) para ver el efecto que tienen en los electrodepósitos.

Los procedimientos experimentales de elaboración de soluciones, procedimiento de corte y lavado de ITO y procedimiento de lavado de Pt se encuentran en la sección *Anexo I*.

4.3. Etapa II: Caracterización

Para la caracterización del material se realizaron pruebas de microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM) que tiene adosada una sonda para análisis EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS). Con esto se logra obtener una idea de la morfología del material y su análisis químico elemental. Para complementar el estudio es necesario llevar a cabo pruebas de XRD (difracción de rayos X) para verificar la estructura cristalina del material y pruebas de UV-Visible para obtener la transmitancia del material, que se relaciona con la transparencia del depósito.

Tabla 7: Experimentos Etapa II.

Etapa II: Caracterización	SEM
	EDS
	UV-Visible
	XRD

Las imágenes SEM reportadas fueron capturadas en dos equipos diferentes: (i) QUANTA 250 de la marca FEI perteneciente al Departamento de Geología de la Universidad de Chile y (ii)

VEGA3 de la marca TESCAN del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile.

4.4. Etapa III: Electrocatalisis de la reacción de evolución de hidrógeno

En esta etapa se obtuvieron los parámetros cinéticos tales como la densidad de corriente de intercambio, pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia de carga catódico de la REH.

Tabla 8: Parámetros experimentales de Etapa III.

Etapa III: Electrocatalisis de la Reacción de Evolución de Hidrógeno	Sistemas estudiados	Re / Cu / Re+Cu / Re+Cu+CNT
	Técnica	Voltametría Cíclica
	Rango de potencial [mV] vs Ag/AgCl	[-50; -600]
	Velocidad de barrido [mV/s]	5
	Solución	0.5 [M] H ₂ SO ₄
	N° ciclos	3
	pH	0.52 ± 0.2
	Temperatura [°C]	25
	Electrodo de trabajo	ITO + electrodeposito
	Contra electrodo	Pt
	Electrodo de referencia	Ag/AgCl/KCl saturado

Los experimentos se realizaron en una celda de 3 electrodos, utilizando ITO + electrodeposito como electrodo de trabajo, Pt como contra electrodo y Ag/AgCl/KCl saturado como electrodo de referencia (RE). Además, se cuenta con una termocupla para el control de temperatura del electrolito mediante una fuente externa de baño termostatzado (equipo de marca Lauda, modelo ECO Re41). Antes de iniciar cada experimento se inyectó nitrógeno por 15 [min] directamente sumergido en el baño y luego se continuó con la inyección dentro de la celda (sobre el electrolito) para mantener una atmósfera libre de oxígeno durante las pruebas.



Figura 22: Imágenes de la celda utilizada y esquema de la disposición de electrodos.

Las voltametrías se llevaron a cabo mediante una interfaz electroquímica Voltalab PGZ 301 de la marca Radiometer Analytical.

Es importante mencionar que para el cálculo de parámetros cinéticos se utilizó el primer ciclo de las voltametrías. El análisis de datos fue realizado mediante los programas computacionales Matlab y OriginPro.

5. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados y discusión de las diferentes pruebas experimentales llevadas a cabo durante el desarrollo de la presente investigación. Con el objetivo de facilitar el análisis de resultados, se presentan en primer lugar los resultados y discusión de la electrodeposición y la caracterización de los electrodepositos (*Sección 5.1.*) y, en segundo lugar, se reportan los resultados de la voltametría cíclica para los materiales especificados junto con su respectiva discusión (*Sección 5.2.*).

5.1. Electrodepositos

En la etapa de investigación del proceso de electrodeposición se probaron diferentes condiciones para lograr el ajuste de parámetros experimentales tales como el pH, densidad de corriente catódica y anódica, tiempo de deposición y tipo de agitación (con ultrasonido o agitación magnética). Cabe destacar que todos los experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones: temperatura 25°C, corriente pulsante, y volumen de electrolito de 75 [mL].

5.1.1. Pruebas exploratorias

Se realizaron 4 tipos de pruebas exploratorias para el ajuste de parámetros experimentales basándose en la modificación de pH, densidad de corriente catódica y densidad de corriente anódica. Estas pruebas se llevaron a cabo con una solución de sulfato de cobre a una concentración de 0.004 M y aplicación de corriente pulsante directa. Los resultados se presentan a continuación.

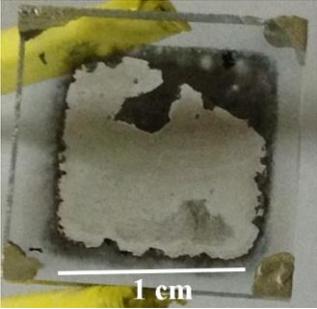
Solución	0.004 [M] CuSO ₄	E1: Imagen del depósito 
Sustrato	ITO	
pH	2	
J_c [mA/cm²]	5	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	1	
t_a [ms]	10	
Agitación	CUS ²⁸	
T_{deposición} [min]	5	

Figura 23: Experimento E1 - ITO-Cu.

²⁸ CUS: Con agitación ultrasonido.

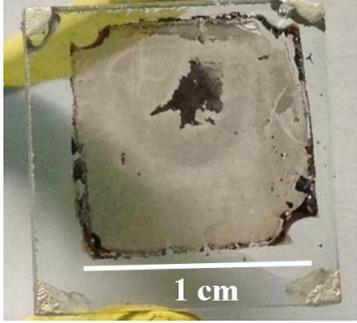
Solución	0.004 [M] CuSO ₄	E2: Imagen del depósito 
Sustrato	ITO	
pH	2	
J_c [mA/cm²]	5	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	0	
t_a [ms]	10	
Agitación	700 rpm	
T_{deposición} [min]	5	

Figura 24: Experimento E2 - ITO-Cu.

En el caso de los Experimentos E1 y E2 se obtuvo un depósito de color oscuro, mayormente traslúcido y quebradizo que se desprendía fácilmente. En el caso del Experimento E1, se midió conductividad eléctrica por medio de un multímetro en la superficie sustrato-depósito y se encontraron zonas donde no se registró actividad. Este hecho puede atribuirse al desprendimiento físico y/o disolución química del ITO, donde se identifican 2 posibles factores:

- i. Condiciones de pH (zona de disolución del óxido de indio), según el diagrama de Pourbaix del indio (Figura 25), a pH=2 y a valores catódicos de potencial, la especie estable es el ion In⁺, es decir, existe la posibilidad de que el óxido de indio presente en el ITO (sustrato) se esté disolviendo, impidiendo así la electrodeposición de cobre y botando además parte del depósito.
- ii. La corriente catódica aplicada en el electrodo de 50 [A/m²] podría estar generando una reacción enérgica de evolución de hidrógeno, la cual puede tener un efecto nocivo en el material, desprendiendo la película de ITO y dejando el vidrio del sustrato descubierto, el cual tiene una conductividad eléctrica despreciable (no detectable por el multímetro). Por otro lado, la densidad corriente aplicada podría ser más alta que la densidad de corriente límite del sistema, favoreciendo un crecimiento dendrítico de cobre en forma de ramificación, típico de un proceso de electrodeposición de cobre a un alto sobrepotencial [56].

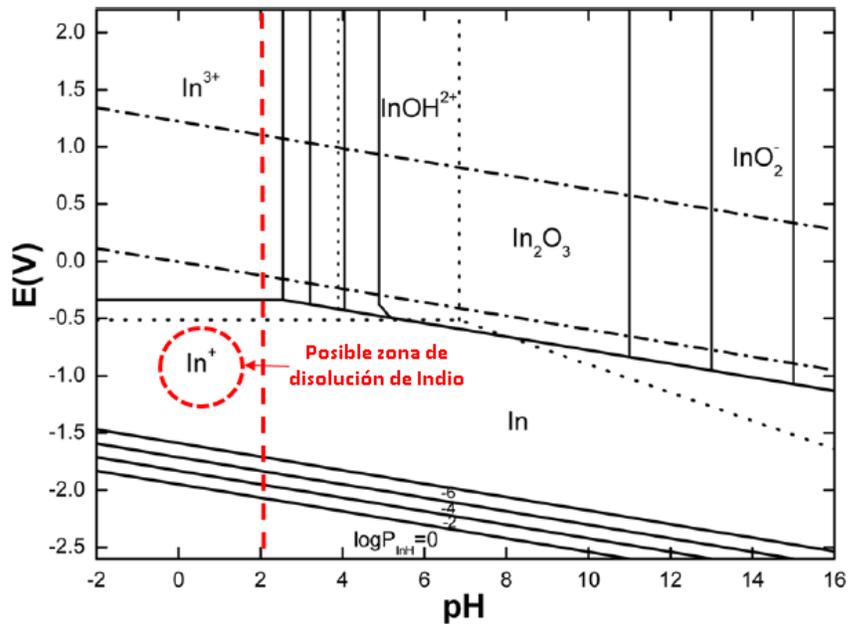


Figura 25: Diagrama de Pourbaix del sistema Indio-Agua a 25°C y 0.001 [M] de indio [13].

Con el objetivo de descartar el efecto de la condición de acidez en la disolución de ITO, se utilizó en el experimento E3 el pH del agua desionizada más el sulfato de cobre a una concentración de 0.004 [M]²⁹. El depósito, como se puede ver en la , tampoco fue de buena calidad, sin embargo, se comprobó que existe conductividad en la superficie sustrato-depósito, por lo que se puede concluir que el ITO es estable químicamente a pH ≈ 5.

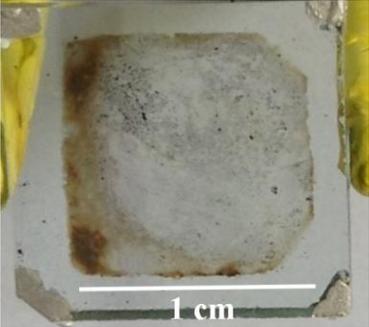
Solución	0.004 [M] CuSO ₄	E3: Imagen del depósito 
Sustrato	ITO	
pH	5.252	
J_c [mA/cm²]	5	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	0	
t_a [ms]	10	
Agitación	CUS	
T_{deposición} [min]	5	

Figura 26: Experimento E3 - ITO-Cu.

²⁹ Una ventaja importante de utilizar el pH del agua desionizada es que no es necesario agregar H₂SO₄ para acidificar el electrolito. En la literatura se reporta que el ion SO₄⁻ tiene un efecto perjudicial en la adsorción del ion ReO₄⁻, afectando así la electrodeposición de Re [5].

Estudiado el efecto del pH, se procedió a disminuir la densidad de corriente catódica a 10 [A/m²], con el objetivo de mejorar la calidad del material. Bajo estas condiciones se generó un depósito homogéneo como se muestra en la , con esto se puede concluir que bajo los parámetros utilizados en la muestra E4 se evita el efecto de disolución del sustrato y el crecimiento dendrítico de cobre, lo que favorece el proceso de electrodeposición y luego permitirá el correcto estudio de parámetros cinéticos.

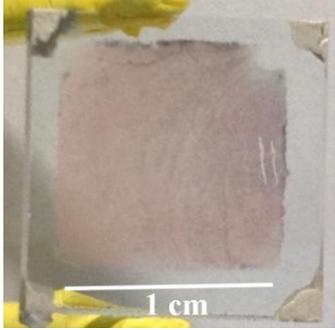
Solución	0.004 [M] CuSO ₄	E4: Imagen del depósito 
Sustrato	ITO	
pH	5.345	
J_c [mA/cm²]	1	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	0	
t_a [ms]	10	
Agitación	CUS	
T_{deposición} [min]	5	

Figura 27: Experimento E4 - ITO-Cu.

En la *Sección 5.1.2.* se exponen los resultados para los diferentes sistemas utilizando estos parámetros experimentales (muestras tipo A) y posteriormente, a partir de estos resultados, se realizó una modificación del tiempo de electrodeposición y el tipo de agitación, lo cual dio paso a la creación y estudio de las muestras tipo B (*Sección 5.1.3.*).

5.1.2. Electrodeposición: Muestras tipo A

A partir de los resultados de las pruebas experimentales exploratorias se decide realizar la electrodeposición con los diferentes electrolitos en base a Cu, Re y Re-Cu-Nanotubos de carbono bajo las siguientes condiciones:

Tabla 9: Condiciones experimentales de electrodeposición para muestras tipo A.

Condiciones Electrodeposición Pruebas Tipo A	
pH	5±0.3
Área del cátodo (ITO) [cm ²]	1
Área del ánodo (Pt) [cm ²]	4
J _c [mA/cm ²]	1
t _c [ms]	100
J _a [mA/cm ²]	0
t _a [ms]	10
Agitación	Ultrasonido (CUS)
T _{deposición} [min]	5

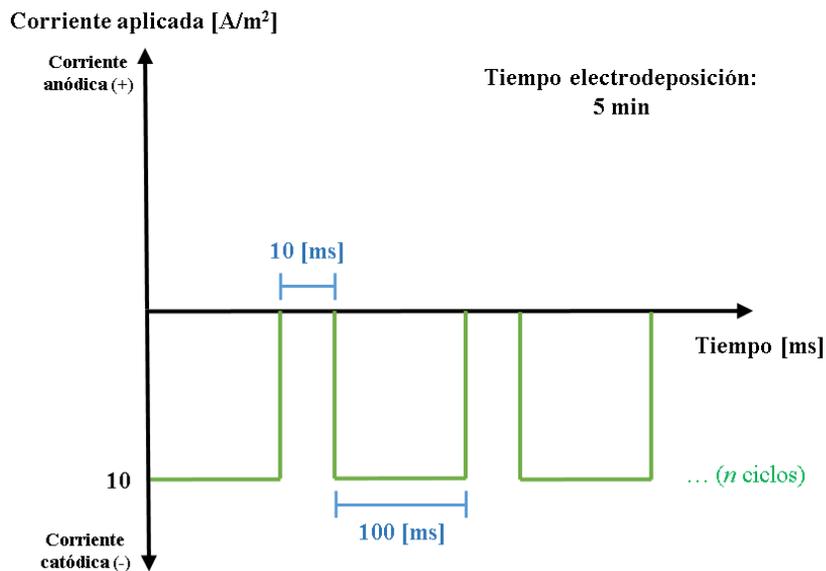


Figura 28: Esquema de corriente pulsante directa utilizada en experimentos tipo A.

5.1.2.1. Microscopía óptica y espectro UV-Visible de muestras tipo A

Luego del proceso de electrodeposición se tomaron imágenes de microscopía óptica al material sustrato-electrodepósito para los 4 sistemas en estudio (Figura 29). Los electrodepósitos obtenidos para el caso de las muestras ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT no son homogéneos en la superficie, además de mostrarse translúcidos a ojo desnudo, indicio de la pequeña cantidad de material depositado. En el caso del ITO-Re, el depósito es translúcido a ojo desnudo, con un leve color café en la superficie, usual en este tipo de depósitos considerando la concentración de 0.04 [M] de NH_4ReO_4 utilizada [38].

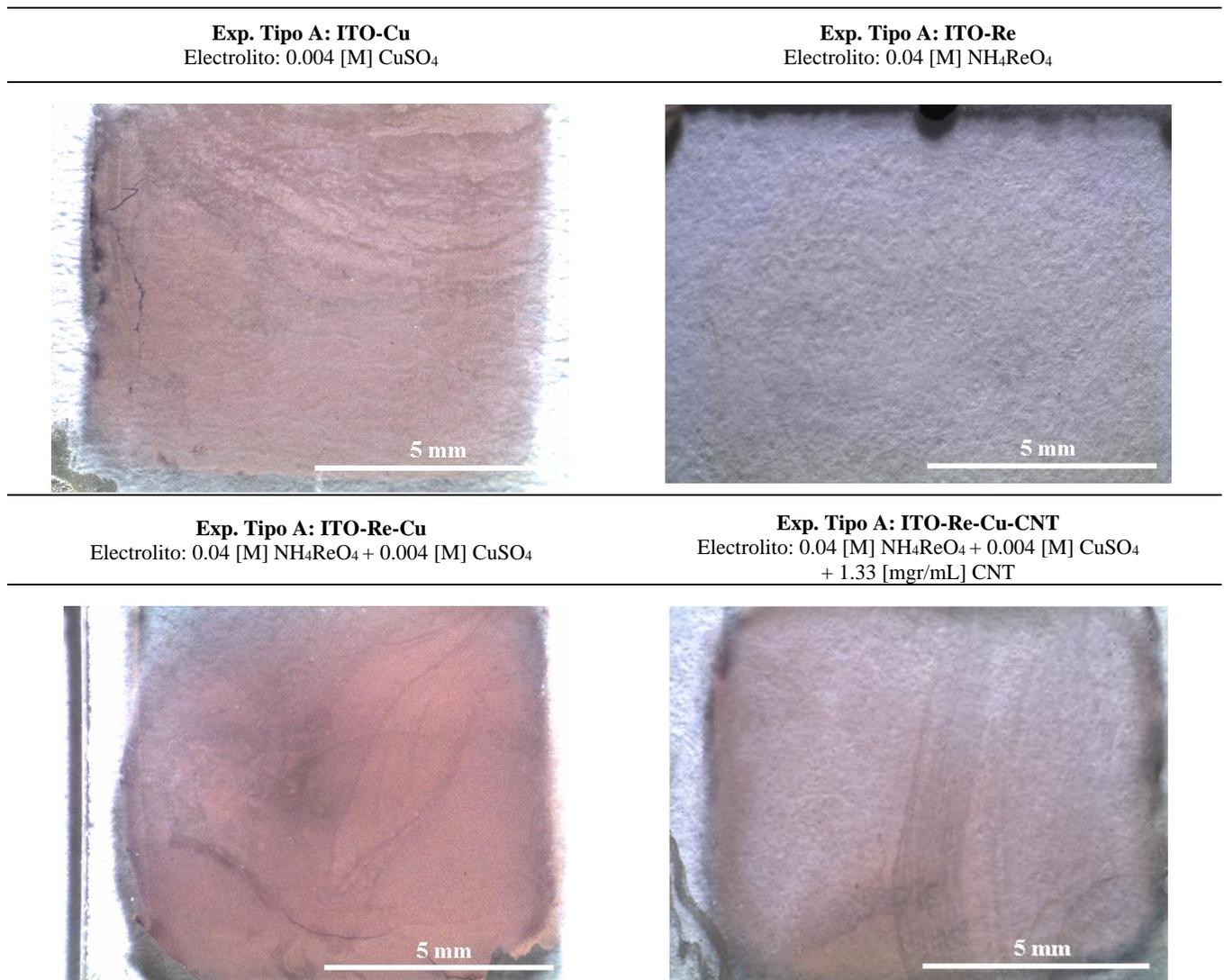


Figura 29: Imágenes de microscopía óptica de electrodepósitos tipo A.

Como parte de la caracterización física de los materiales se realizaron análisis de espectroscopia UV-Visible (Figura 30) en donde se midió el porcentaje de luz que pasa a través de la muestra. Este análisis puede ser utilizado como una medida cualitativa indirecta del grosor del depósito, lo que también es relevante si se requiere realizar estudios posteriores para la aplicación del electrodepósito como fotocátodo en el proceso de fotoelectrocatalisis. La fotoelectrocatalisis se basa en la excitación de electrones de materiales semiconductores para favorecer la reacción de evolución de hidrógeno y es un proceso que regularmente necesita de un material ópticamente transparente en el espectro visible [57], [58].

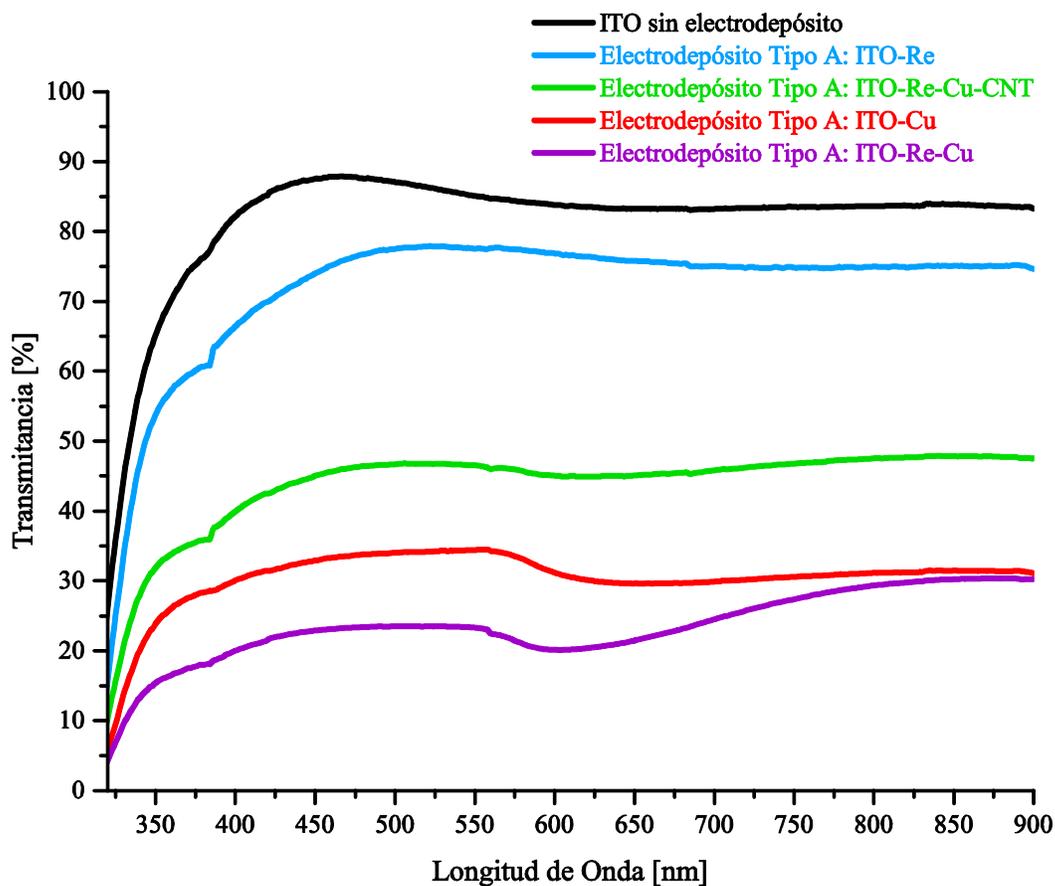


Figura 30: Espectro de trasmisión de los materiales electrodepositados tipo A sobre ITO en el rango UV-Visible.

El área bajo la curva entre 320 [nm] y 900 [nm] del ITO sin electrodepósito fue tomada como referencia para el cálculo de la reducción de la transparencia de las muestras tipo A, reafirmando la tendencia que se observó en el análisis de las muestras mediante microscopía óptica:

Tabla 10: Reducción de la transparencia de las muestras tipo A con respecto a ITO desnudo.

Experimentos Tipo A	Reducción de la transparencia [%]
ITO-Re	12.03
ITO-Re-Cu-CNT	46.27
ITO-Cu	62.83
ITO-Re-Cu	71.38

5.1.2.2. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y análisis elemental (EDS) de muestras tipo A

En esta sección se reporta el análisis realizado en SEM y EDS de las muestras tipo A, además del tamaño de grano con morfología esférica que se evidenció en los electrodepositos ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT³⁰.

i. Muestra tipo A: ITO-Cu

A continuación, se muestran las imágenes SEM obtenidas para la muestra ITO-Cu tipo A:

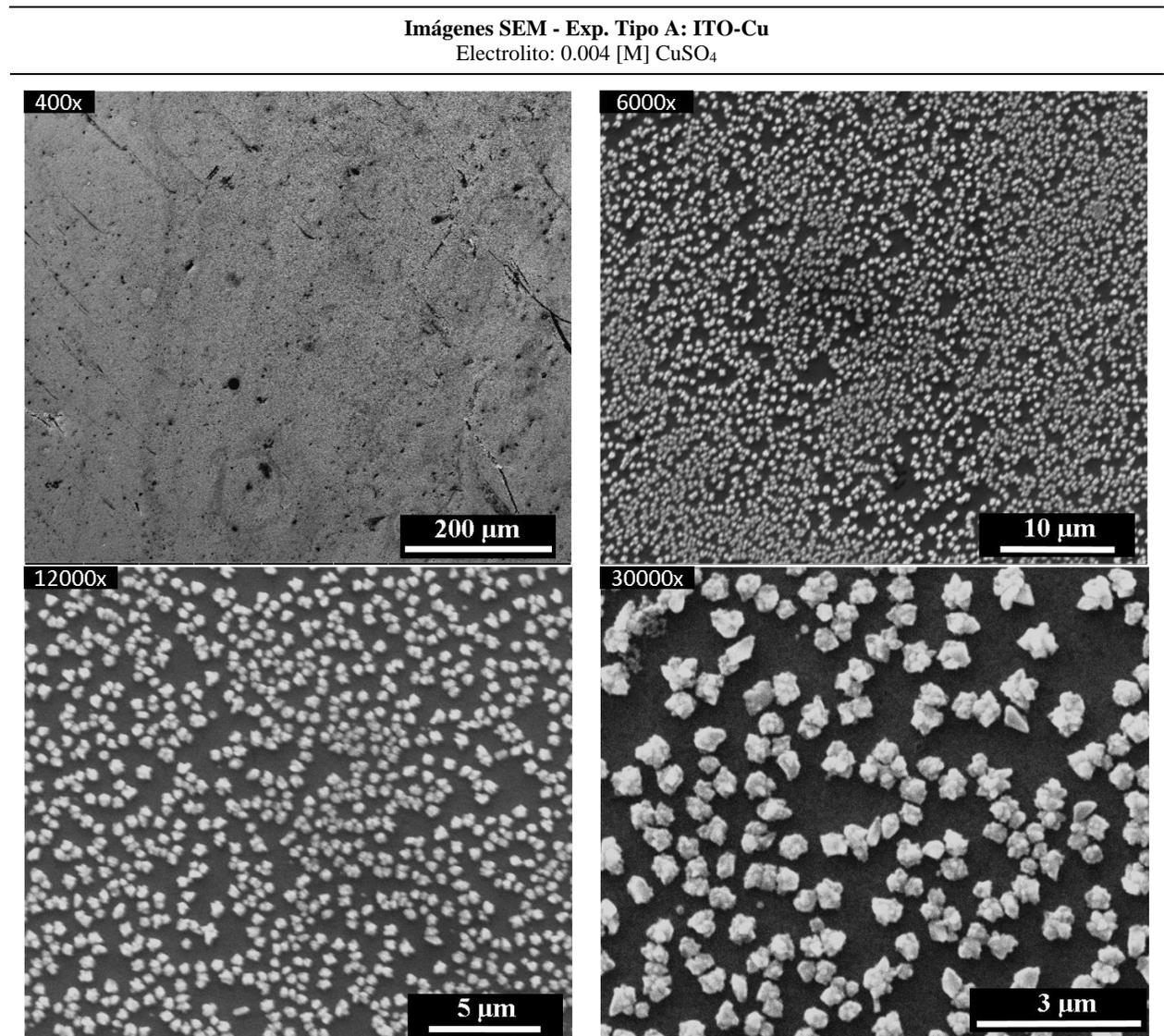


Figura 31: Imágenes SEM: Experimento ITO-Cu tipo A.

³⁰ Los tamaños de grano reportados fueron obtenidos a partir del procesamiento de imágenes SEM de las muestras a través del software *Image J 1.50i*. Esta información debe ser tomada como cualitativa y referencial.

Tabla 11: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Cu tipo A en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.

Tamaño de grano [nm]	
Mínimo	174.81
Máximo	660.85
Promedio	417.93
Des. Estándar	84.50
N° datos	185

En este caso se evidencia una electrodeposición de cobre en forma de clúster, es decir, la nucleación ocurre de forma localizada sin formar un film continuo. Este fenómeno puede ser el resultado de una combinación de diferentes factores, como son:

1. Utilización de ITO como sustrato: Debido a su baja conductividad (5×10^5 [S/m]), los iones que interactúan con el material para su reducción no se distribuyen de forma homogénea en la superficie, ocasionando el desarrollo de núcleos separados entre sí en forma de clúster. Esta forma de depósito se ha evidenciado en otros estudios de electrodeposición de Cu en ITO [59], [60].
2. Densidad de corriente catódica: Se ha estudiado el efecto de la densidad de corriente catódica en la electrodeposición de cobre sobre ITO, comprobando que la utilización de una densidad de corriente aplicada genera un depósito en forma de clúster, sin embargo, aún no se entienden las causas de este efecto [61]. Una posible explicación puede ser que a una baja densidad de corriente hay un bajo suministro de electrones en la superficie del ITO disponibles para la reducción del ion Cu^{+2} lo que, considerando además el efecto de la conductividad explicado anteriormente, podría ocasionar el tipo de nucleación aislado, evitando la formación de un film.
3. Concentración de especies en solución: Se ha observado en otra investigación que al utilizar baja concentración de cobre (0.01 [M] de CuSO_4) en la electrodeposición sobre un sustrato de ITO se obtiene un depósito en forma de islas densamente poblado [62].

Con respecto al análisis elemental (EDS), se corroboró que los cristales observados mediante SEM contienen cobre (ver Figura 32).

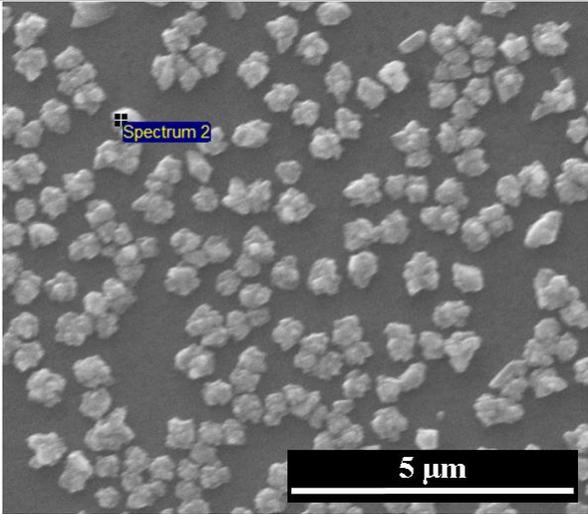
Muestra tipo A: ITO-Cu	Elemento ³¹	% Atómico	% Peso
	O	31.80	56.01
	Si	27.80	27.89
	Ca	4.05	2.85
	Cu	21.86	9.69
	In	14.50	3.56
	Sn	0.00	0.00
	Total	100.00	100

Figura 32: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Cu tipo A (EDS puntual).

³¹ En el caso de los resultados de EDS reportados, tanto para el caso de muestras tipo A y tipo B, los elementos como el Mg, Al, Si, K y Na están asociados al vidrio que soporta la película de ITO y no al material ITO-electrodeposición.

ii. Muestra tipo A: ITO-Re

En el caso de esta muestra se formó un depósito con morfología “ramificada” (ver Figura 33) provocado posiblemente por el fuerte movimiento del electrodo y del fluido, atribuido al efecto de la agitación ultrasónica, la cual podría estar impidiendo una deposición en forma de islas (como se ha reportado anteriormente en la literatura [5], [63]).

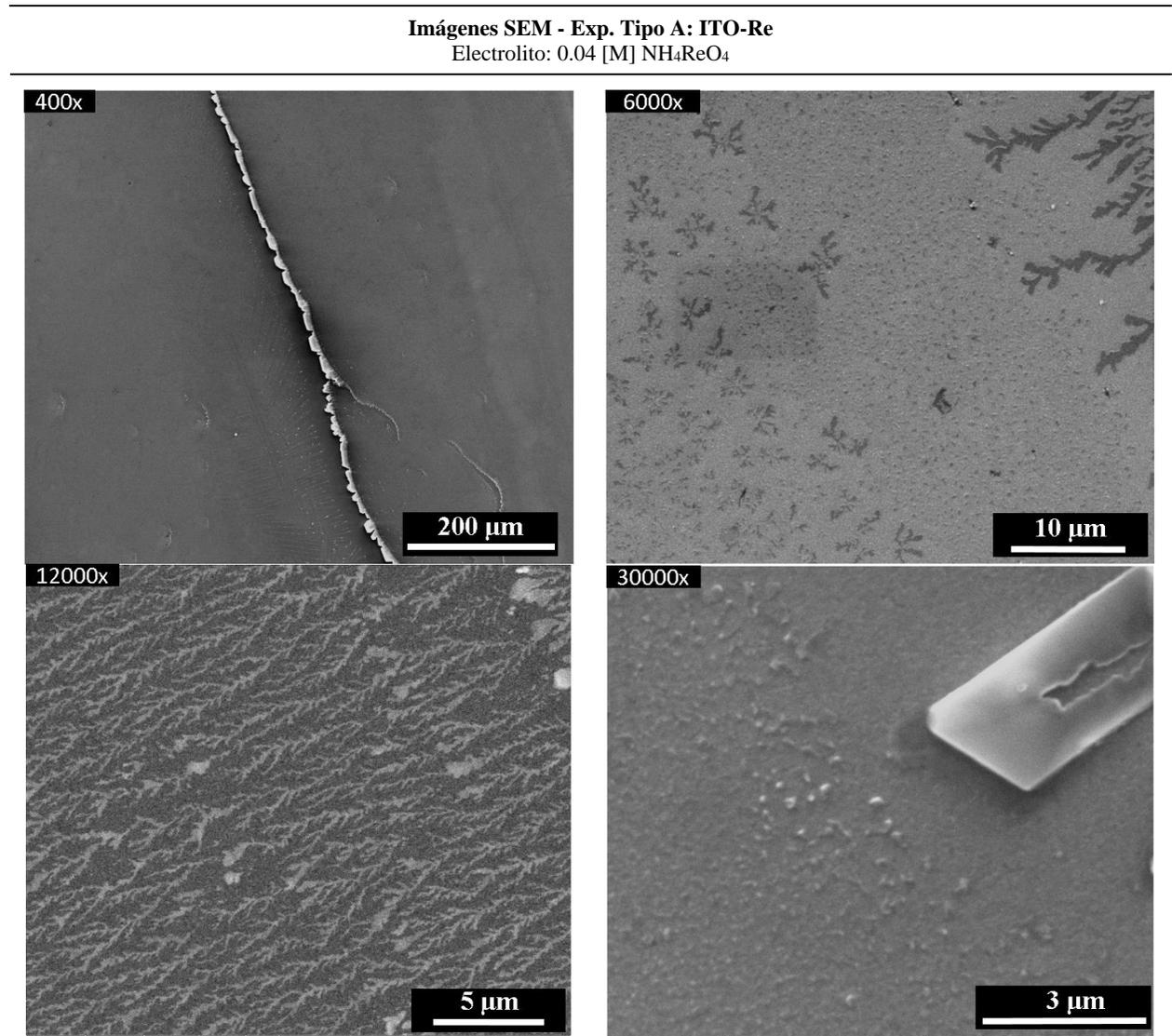


Figura 33: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re tipo A.

Se encontró renio en bajas cantidades en la superficie del depósito, detectable solo mediante EDS puntual en sal de renio que se observa en las imágenes SEM (ver Figura 34), incluso no fue detectable mediante EDS de área (ver Figura 35).

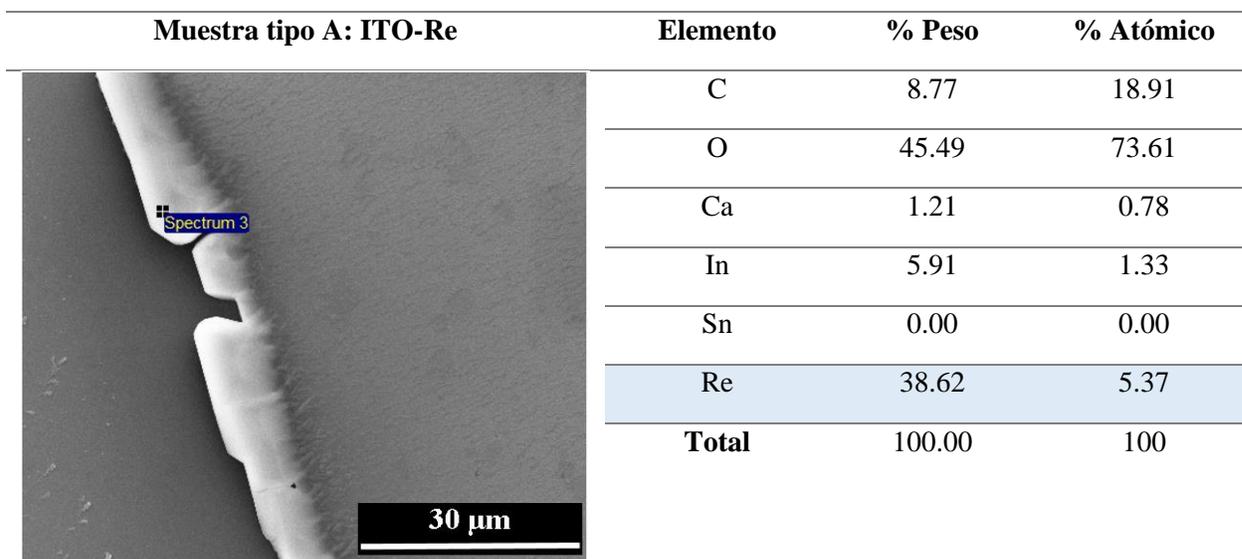


Figura 34: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re tipo A (EDS puntual).

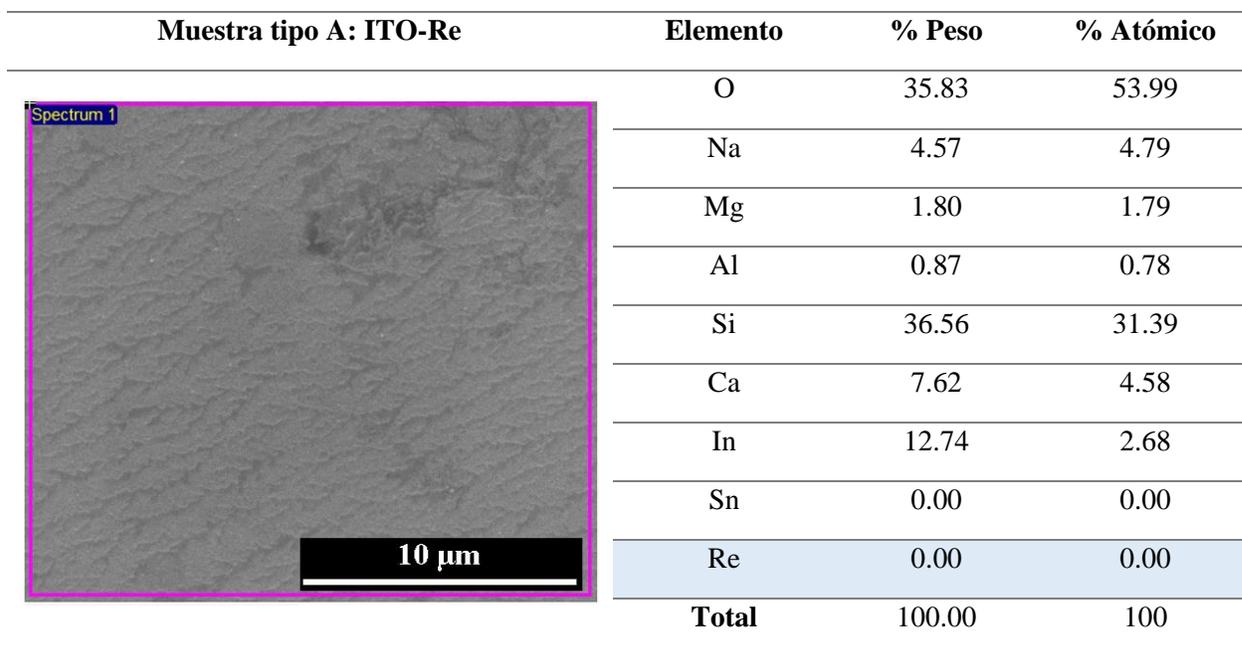


Figura 35: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re tipo A (EDS de área).

En este caso no se considera el tamaño de grano debido al tipo de depósito en forma de “ramificación”.

iii. Muestra tipo A: ITO-Re-Cu

En esta muestra no se encontró renio en la superficie mediante análisis EDS puntual y de área (Figura 37 y Figura 38). Esto puede atribuirse a diferentes factores que pueden estar ocurriendo de forma simultánea en el proceso de electrodeposición:

1. Polaridad negativa del cátodo podría estar generando un efecto de repulsión electrostática del ion perrenato (ReO_4^-), impidiendo la correcta deposición de Re.
2. Puede existir una competencia entre los iones Cu^{+2} y ReO_4^- , en donde el ion Cu se ve favorecido electrostáticamente y se distribuye de forma preferencial en la superficie del ITO, generando un efecto de apantallamiento para el ion perrenato en la superficie del sustrato.
3. La agitación por ultrasonido afecta de forma significativa la deposición de renio, esto se evidencia también en las imágenes de SEM de la muestra ITO-Re (Figura 33), en donde ocurre una deposición en forma “ramificada”, en vez de generar cristales definidos en la superficie.
4. Otra opción es que la deposición de Re esté ocurriendo a niveles de traza en comparación con la deposición de cobre, por lo que el EDS no es capaz de detectar la señal correspondiente, esto como resultados de los puntos 1,2 y 3.

Imágenes SEM - Exp. Tipo A: ITO-Re-Cu
 Electrolito: 0.04 [M] NH_4ReO_4 + 0.004 [M] CuSO_4

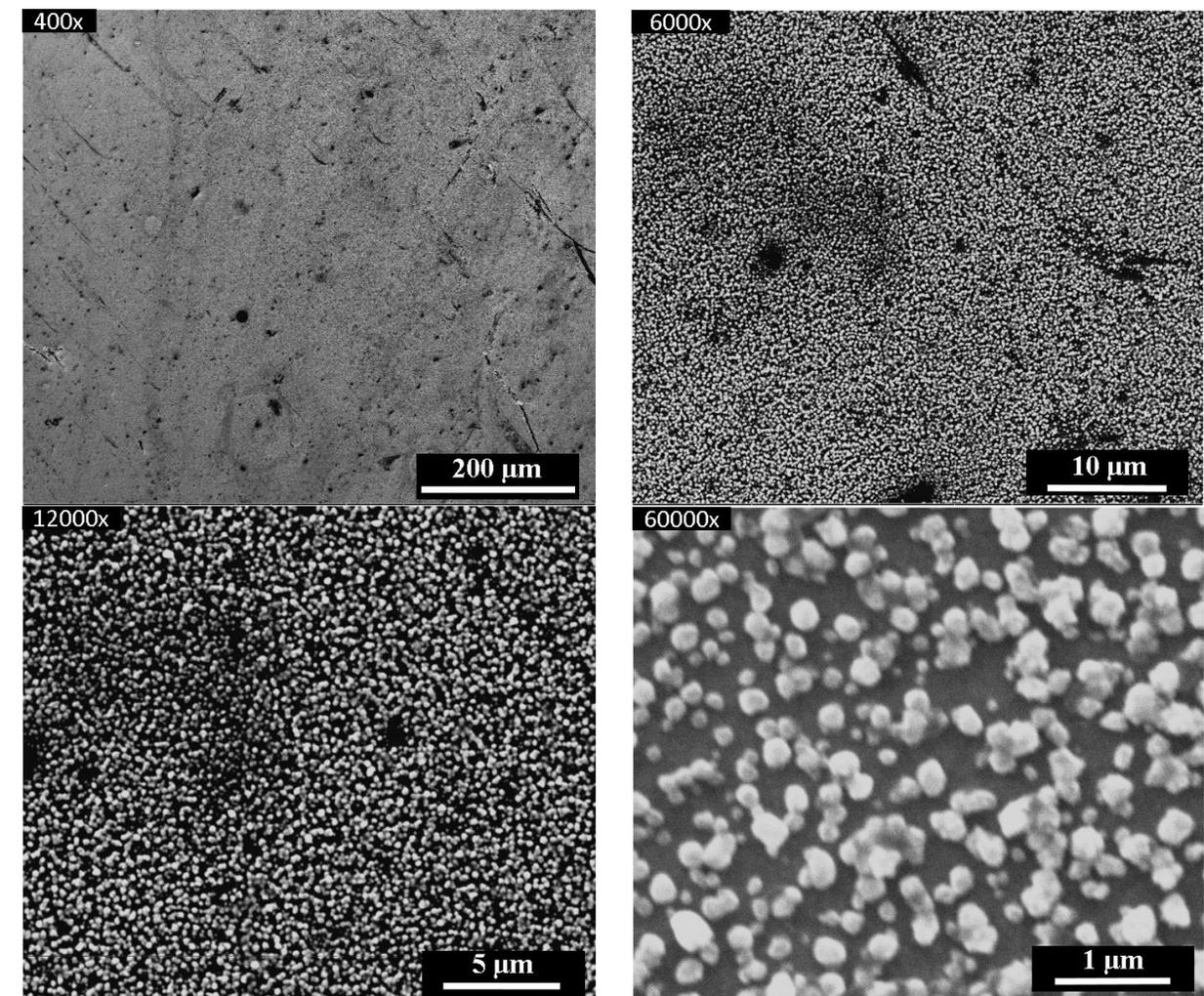


Figura 36: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu tipo A.

Tabla 12: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re-Cu tipo A en base a imágenes SEM de magnificación 60.000x.

Tamaño de grano [nm]	
Mínimo	64
Máximo	410
Promedio	210.06
Des. Estándar	76.25
N° datos	86

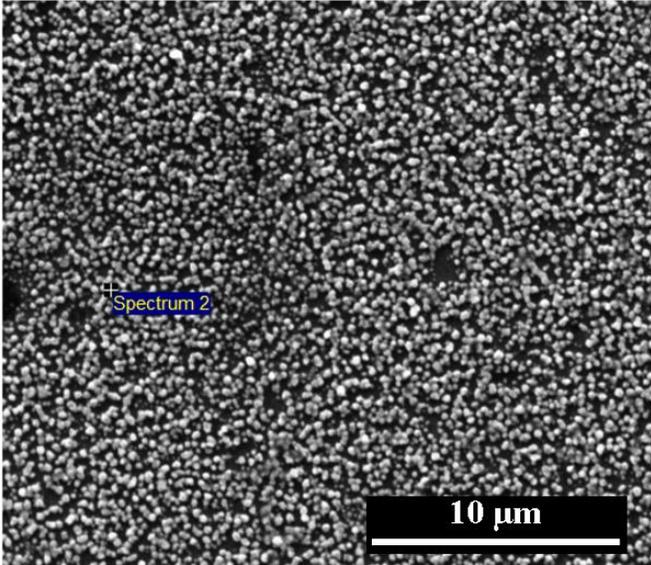
Muestra tipo A: ITO-Re-Cu	Elemento	% Peso	% Atómico
	N	6.27	10.69
	O	31.20	46.56
	Na	3.80	3.95
	Mg	1.16	1.14
	Al	0.93	0.82
	Si	33.81	28.73
	Ca	7.82	4.66
	Cu	1.95	0.73
	In	13.06	2.71
	Re	0.00	0.00
	Total	100.00	100

Figura 37: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu tipo A (EDS puntual).

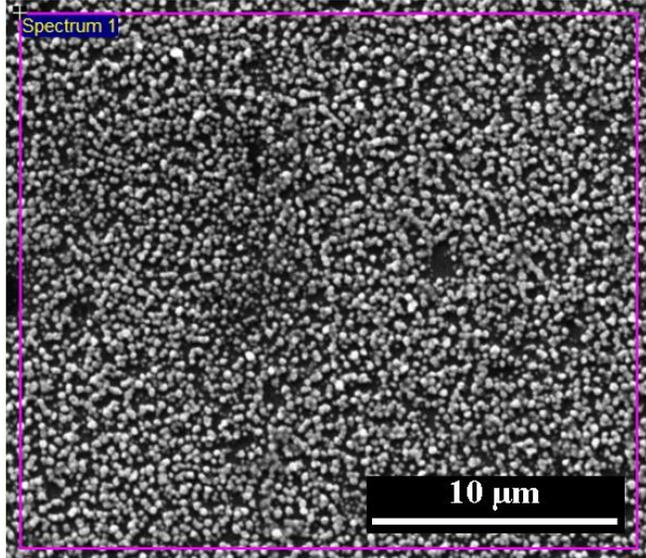
Muestra tipo A: ITO-Re-Cu	Elemento	% Peso	% Atómico
	O	32.56	51.72
	Na	3.58	3.95
	Mg	1.67	1.74
	Al	1.00	0.94
	Si	35.20	31.86
	Ca	7.89	5.01
	Cu	4.33	1.73
	In	13.77	3.05
	Re	0.00	0.00
	Total	100.00	100

Figura 38: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu tipo A (EDS de área).

iv. Muestra tipo A: ITO-Re-Cu-CNT

Para la muestra ITO-Re-Cu-CNT No se identifica mediante SEM la presencia de nanotubos de carbono en la superficie (ver Figura 39). Esto puede asociarse a que la agitación puede ser muy violenta en este caso y no permite que se adhieran los nanotubos a la superficie. En forma similar, el amplio espacio entre los cristales de cobre no permiten el atrapamiento mecánico de los nanotubos de carbono en forma adecuada, como si se ha reportado en la literatura en el caso de electrodeposición en sustrato de cobre [50].

Cabe destacar que la formación de cristales ocurre en forma de clúster de igual manera que en los casos ITO-Cu e ITO-Re-Cu. Además, la mayor separación entre los cristales electrodepositados que se observa en las imágenes de SEM de esta muestra (Figura 39) en comparación a las muestras ITO-Cu (Figura 31) e ITO-Re-Cu (Figura 36) concuerda con la mayor transparencia obtenida en pruebas de UV-Visible (ver Figura 30). Este fenómeno puede ser debido a que los *bundles* de nanotubos de carbono podrían estar impactando de manera violenta en la superficie del cátodo, arrastrando así parte del depósito. Sumado a lo anterior, el mismo ion perrenato puede estar contribuyendo a una mayor evolución de hidrógeno en la superficie, perjudicando el proceso de nucleación de cobre y disminuyendo la probabilidad de lograr un radio crítico para la cristalización.

Por otro lado, al igual que en el caso ITO-Re-Cu, no se encontró presencia de Re en la superficie mediante EDS puntual y de área (ver Figura 40 y Figura 41). La explicación a esto es la misma que en el caso ITO-Re-Cu (ver *Sección 5.1.2.2.3.*).

Imágenes SEM - Exp. Tipo A: ITO-Re-Cu-CNT
 Electrolito: 0.04 [M] NH_4ReO_4 + 0.004 [M] CuSO_4 + 1.33 [mgr/mL] CNT

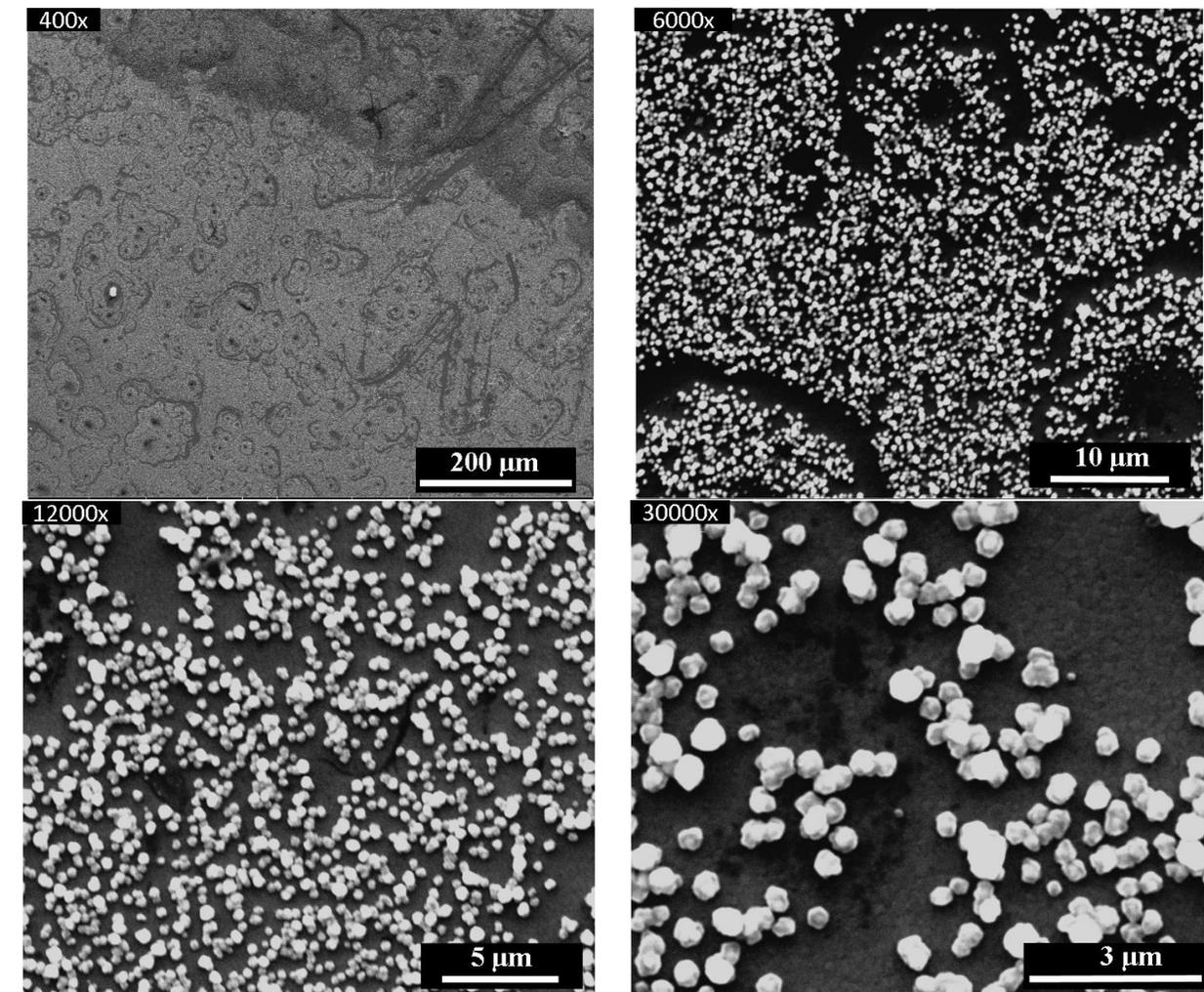


Figura 39: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu-CNT tipo A.

Tabla 13: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo A en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.

Tamaño de grano [nm]	
Mínimo	243
Máximo	706
Promedio	446.40
Des. Estándar	97.66
N° datos	65

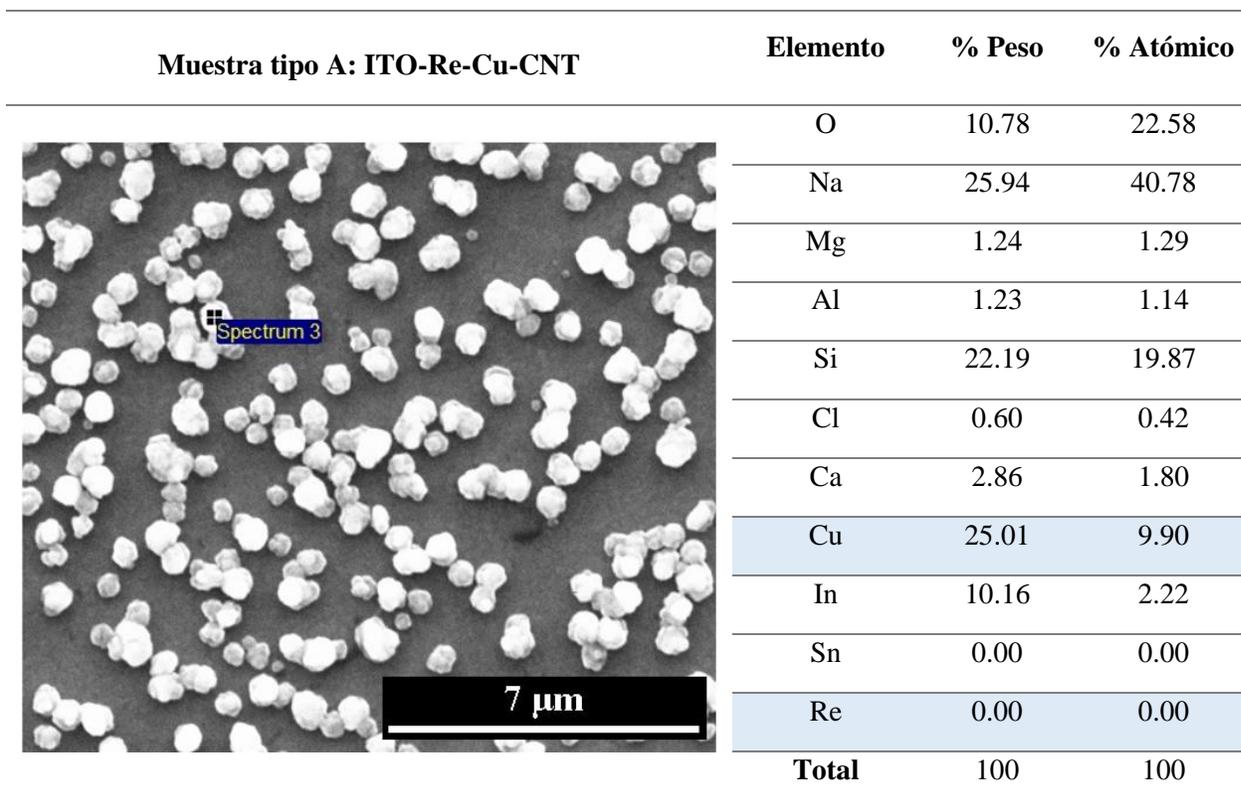


Figura 40: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo A (EDS puntual).

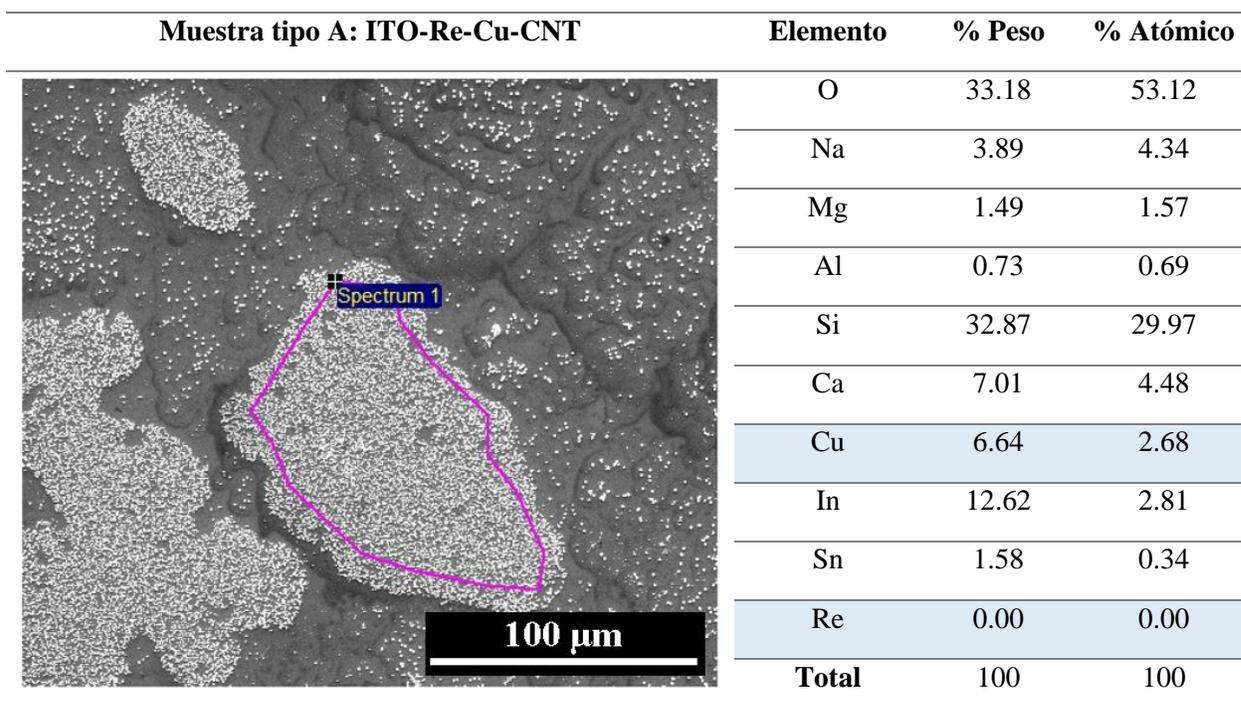


Figura 41: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo A (EDS de área).

5.1.3. Electrodeposición: Muestras tipo B

A partir de los resultados de las muestras tipo A, se optó por aumentar el tiempo de deposición de 5 a 20 [min] y cambiar la agitación mediante ultrasonido por agitación magnética con el objetivo de mejorar la calidad de los depósitos, obtener una deposición conjunta de Re-Cu y lograr el atrapamiento mecánico de nanotubos de carbono en el electrodepósito.

Los parámetros utilizados en esta etapa fueron los siguientes:

Tabla 14: Condiciones experimentales de electrodeposición para muestras tipo B.

Condiciones Electrodeposición Pruebas Tipo B	
pH	5±0.3
Área del cátodo (ITO) [cm ²]	1
Área del ánodo (Pt) [cm ²]	4
J _c [mA/cm ²]	1
t _c [ms]	100
J _a [mA/cm ²]	0
t _a [ms]	10
Agitación	Agitación Magnética (800 rpm)
T _{deposición} [min]	20

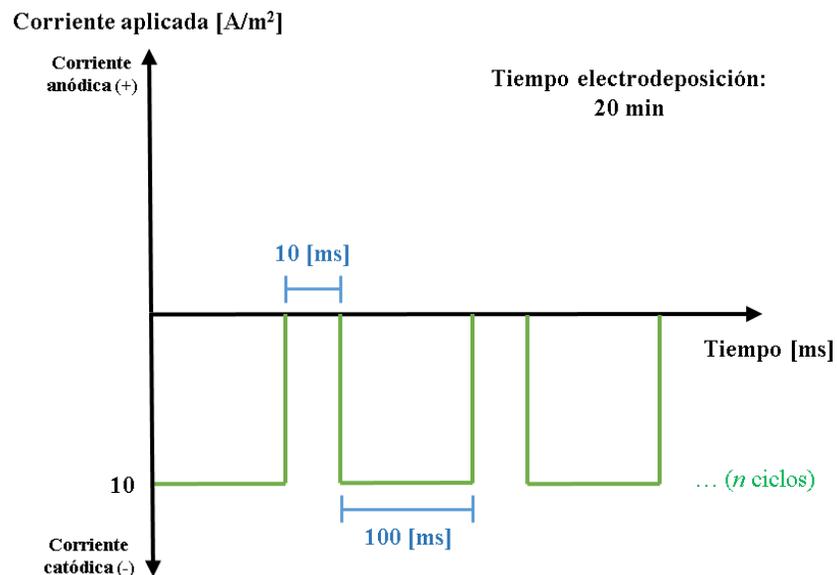


Figura 42: Esquema de corriente pulsante directa utilizada en experimentos tipo B.

5.1.3.1. Microscopía óptica y espectro UV-Visible de muestras tipo B

Mediante microscopía óptica (Figura 43) se pueden ver depósitos más homogéneos que en el caso de las muestras tipo A. En el material ITO-Cu tipo B se observa una zona con un depósito más denso al lado derecho (zona más oscura), que se atribuye a la fluidodinámica que se genera en la celda al utilizar agitación magnética, en donde el porta-electrodo que sostiene el sustrato de ITO tiene una cavidad que podría estar generando una deposición preferencial en la superficie debido a la acumulación de iones (ver Figura 44 y Figura 45). Este efecto también influye en la muestra de ITO-Re-Cu-CNT, en donde se ve una mayor acumulación de nanotubos de carbono en la zona inferior (de la mitad hacia abajo), generando 2 zonas diferentes en el depósito y una distribución no homogénea de los nanotubos.

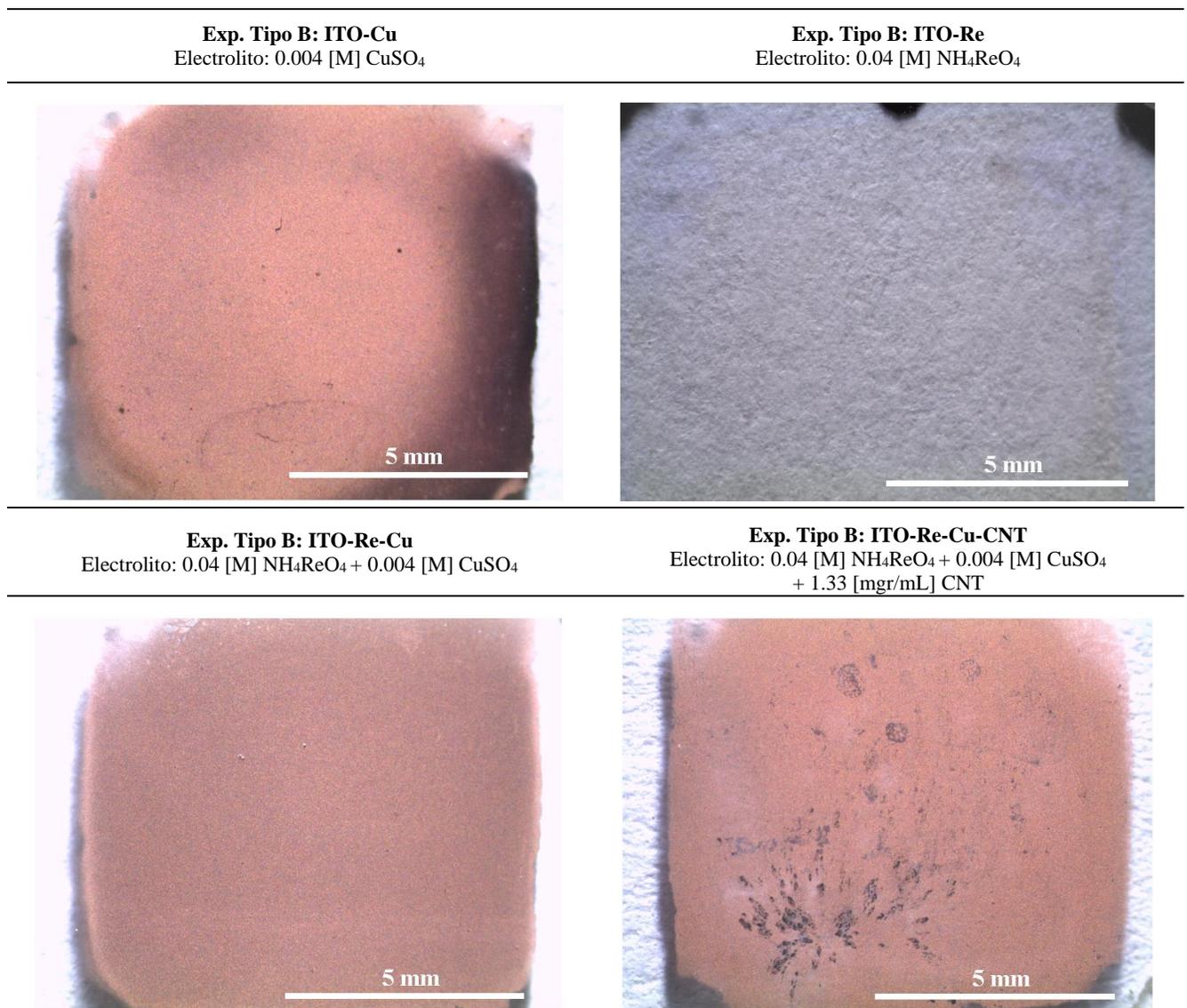


Figura 43: Imágenes de microscopía óptica de electrodepósitos tipo B.

En la Figura 44 se encuentra un esquema del porta-electrodo que permite ilustrar el efecto hidrodinámico en el patrón observado de los electrodepósitos:

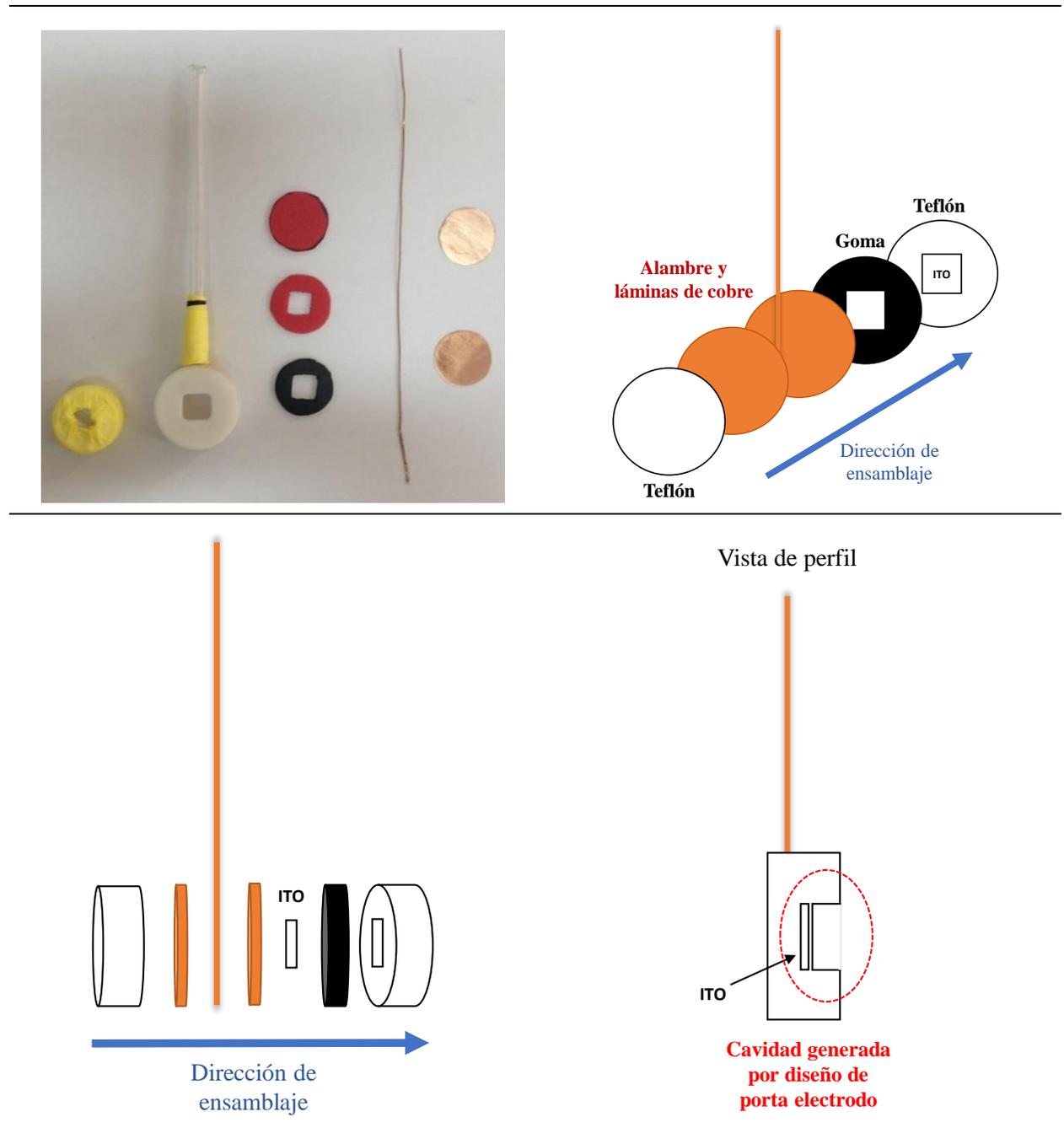


Figura 44: Esquema de ensamblaje del porta-electrodo.

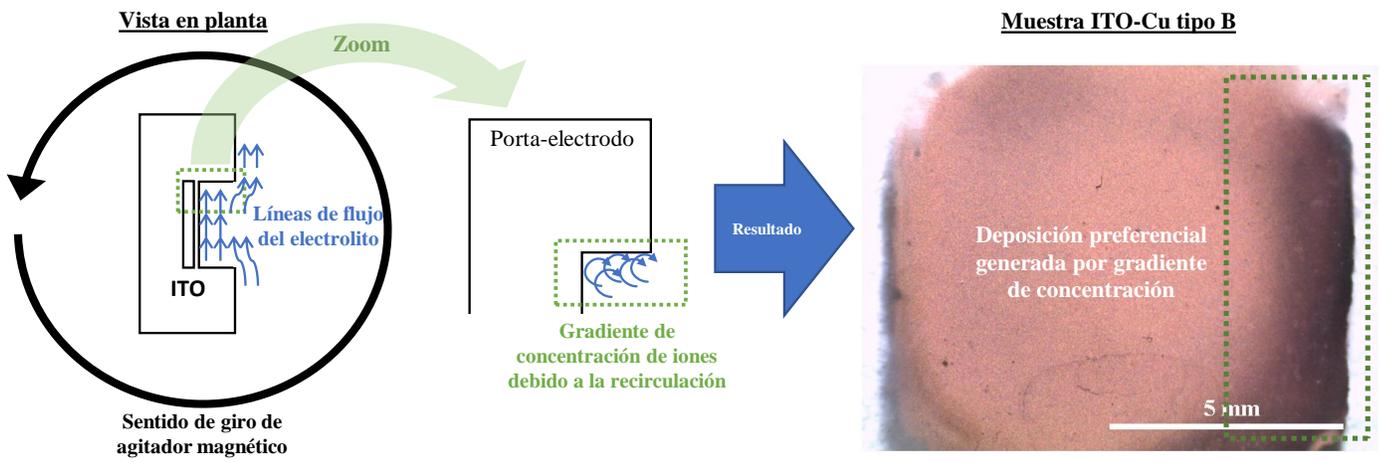


Figura 45: Esquema de fluidodinámica y gradiente de concentración generada en porta-electrodo.

Los resultados de las pruebas de UV-Visible se presentan en la Figura 46:

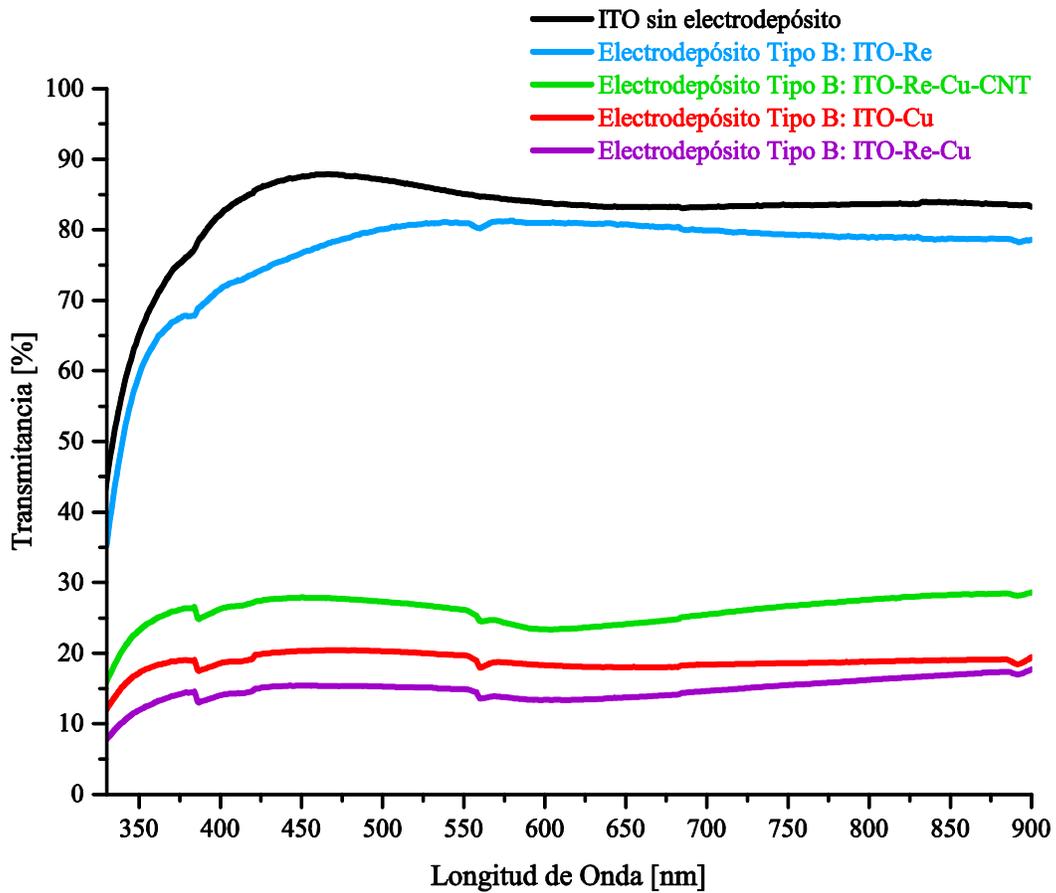


Figura 46: Espectro de trasmisión de los materiales electrodepositados tipo B sobre ITO en el rango UV-Visible.

Tabla 15: Reducción de la transparencia de las muestras tipo B.

Experimentos Tipo B	Reducción de la transparencia [%]
ITO-Re	6.75
ITO-Re-Cu-CNT	68.42
ITO-Cu	77.25
ITO-Re-Cu	82.07

A continuación, se puede ver una comparación entre las muestras de UV-Visible de las muestras tipo A y tipo B (Figura 47).

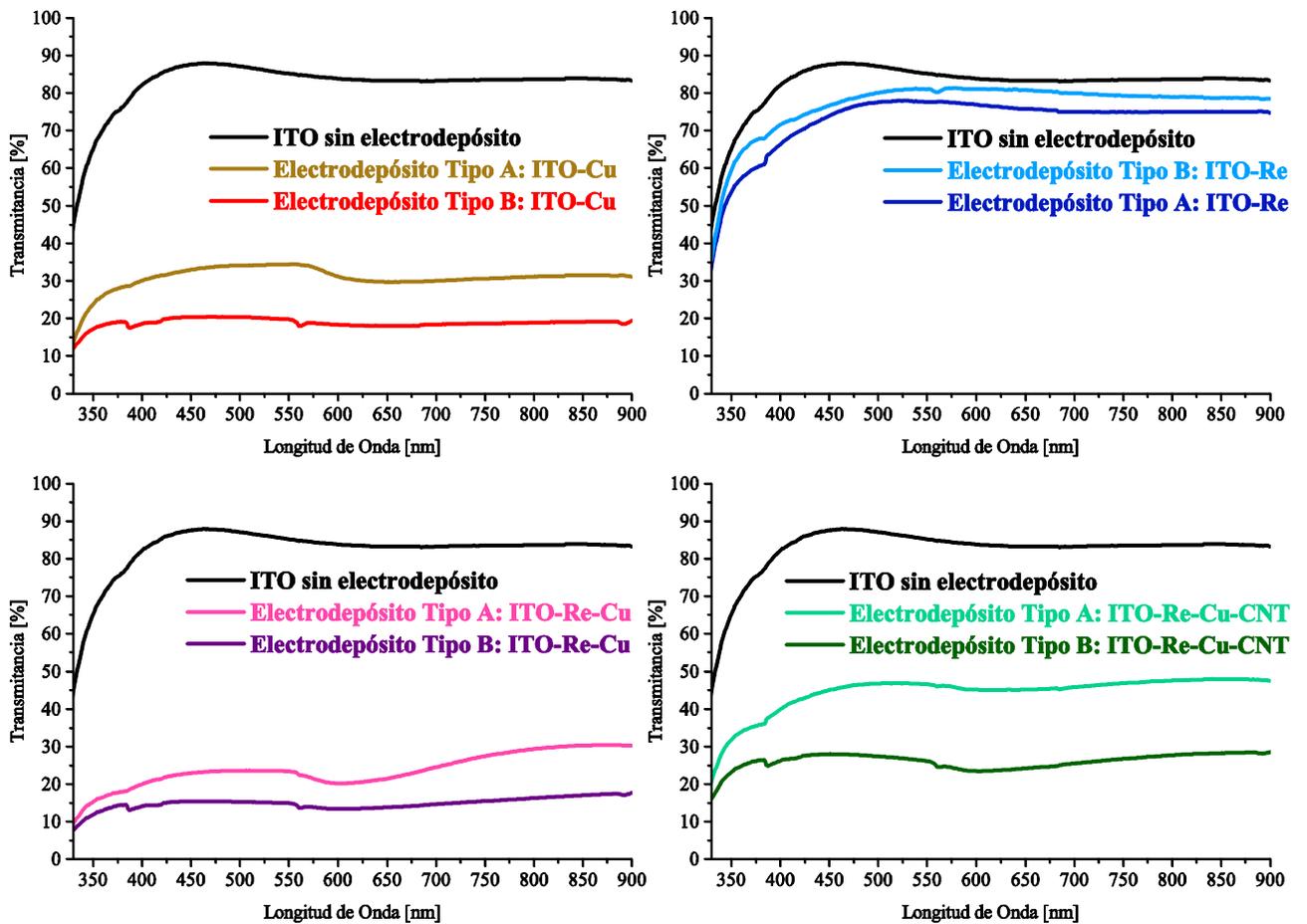


Figura 47: Comparación de espectro de trasmisión entre muestras tipo A y tipo B.

En la comparación del espectro de transmisión entre muestras (Figura 47), se observa que para los casos tipo A de ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT se tiene una mayor transmitancia en comparación a las muestras tipo B. Este hecho sugiere que la superficie de los experimentos tipo

B se encuentra cubierta de forma más densa por el electrodepósito, lo que puede atribuirse a una mejora en el crecimiento y adherencia de cristales en el sustrato producto del aumento en el tiempo de electrodeposición (5 [min] en tipo A y 20 [min] en tipo B) y el cambio de agitación (ultrasonido en tipo A y magnética en tipo B). Este hecho se corrobora mediante imágenes SEM (ver *Sección 5.1.3.2.*).

Por otro lado, la muestra ITO-Re tipo B tiene una menor transmitancia que la muestra tipo A, esto se explica debido al tipo de depósito más homogéneo que se observa en el tipo B (ver imágenes SEM en Figura 50) en comparación a la forma del depósito en el caso A (Figura 33), que deja pasar una mayor cantidad de luz a través del material.

5.1.3.2. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y análisis elemental (EDS) de muestras tipo B

i. Muestra tipo B: ITO-Cu

En la Figura 48 se evidencia un crecimiento dendrítico de Cu en la superficie del ITO. Este tipo de crecimiento se caracteriza por la formación de núcleos de cobre en etapas tempranas del proceso, en donde luego comienza a ocurrir la electrodeposición en forma “ramificada” a partir de estos núcleos. Esta morfología es propia de un proceso en donde existe un alto sobrepotencial catódico en la superficie del sustrato, producto de la aplicación de una alta densidad de corriente en el sistema con respecto a la densidad de corriente límite de la reacción de reducción de cobre.

Imágenes SEM - Exp. Tipo B: ITO-Cu

Electrolito: 0.004 [M] CuSO₄

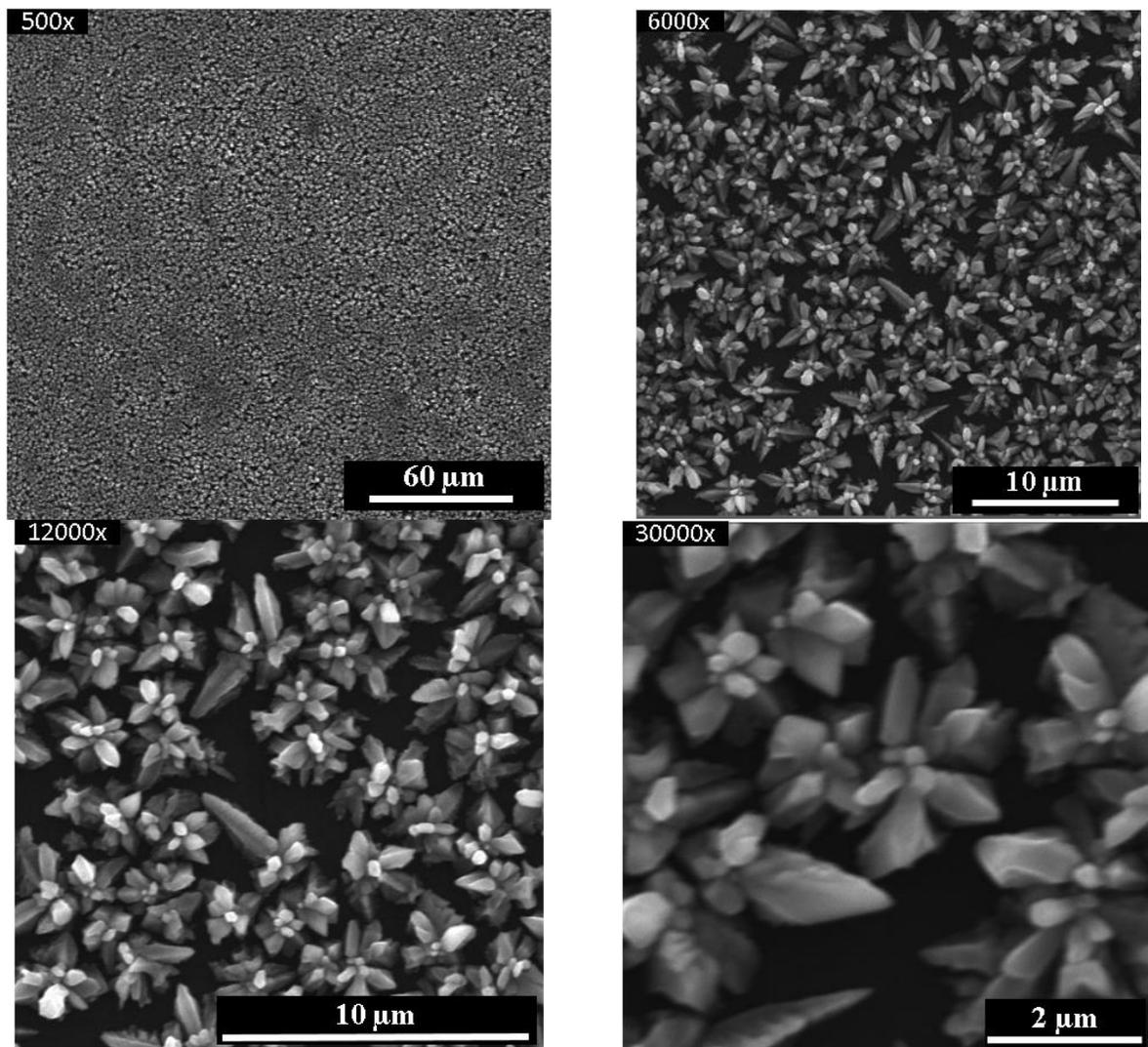


Figura 48: Imágenes SEM: Experimento ITO-Cu tipo B.

La deposición es diferente a la muestra ITO-Cu del tipo A (ver Figura 31) debido principalmente al tipo de agitación, en donde el uso de ultrasonido en este caso se traduce en una mayor agitación del electrolito (mayor número de Reynolds), aumentando así la densidad de corriente límite de la reacción $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$ y evitando la deposición dendrítica, a diferencia de las muestras tipo B, en donde se utiliza agitación magnética, la cual es menos enérgica (menor número de Reynolds).

En este tipo de muestras no se midió un tamaño de grano de este tipo de depósito debido a que no hay una formación esférica de granos bien definida. Es importante mencionar que se corroboró la presencia de cobre mediante EDS (ver Figura 49).

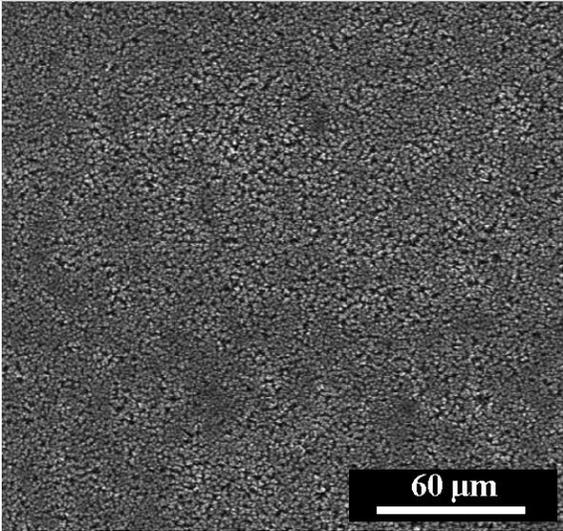
Muestra tipo B: ITO-Cu	Elemento	% Atómico	% Peso
	Si	30.8	15.46
	In	9.12	18.71
	Cu	51.79	58.81
	Sn	0.98	2.08
	Mg	0.56	0.24
	Al	0.57	0.28
	Ca	6.18	4.42
	O	0	0
	Total	100	100

Figura 49: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Cu tipo B (EDS de área).

ii. Muestra tipo B: ITO-Re

La deposición de renio en esta muestra fue homogénea y con morfología de islas (ver Figura 50), a diferencia de la morfología “ramificada” de la muestra ITO-Re tipo A (Figura 33).

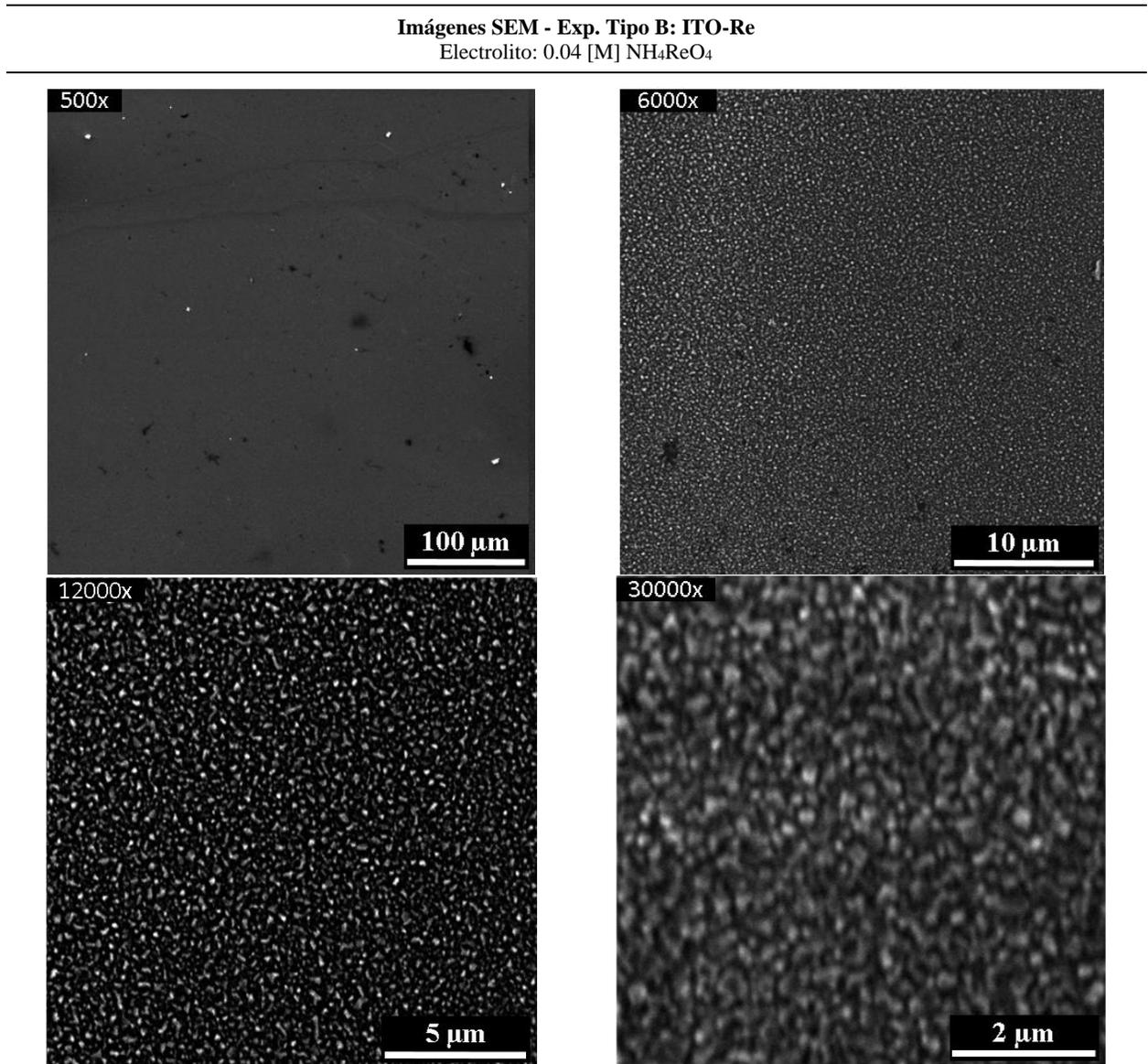


Figura 50: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re tipo B.

Tabla 16: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.

Tamaño de grano [nm]	
Mínimo	101
Máximo	536
Promedio	245.45
Des. Estándar	85.49
N° datos	89

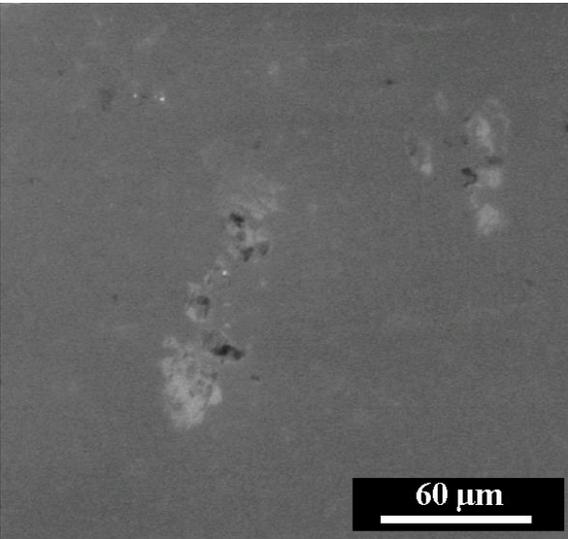
Muestra tipo B: ITO-Re	Elemento	% Atómico	% Peso
	Mg	3.09	2.07
	Al	1.2	0.89
	Si	63.21	48.83
	In	7.22	22.82
	Ca	9.21	10.15
	Cu	0.00	0.00
	Re	0.6	3.08
	Sn	1.06	3.47
	O	5.52	2.43
	Na	7.45	4.71
	K	1.41	1.52
	Total	100	100

Figura 51: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re tipo B (EDS de área).

En general se encontró un bajo porcentaje de Re en la superficie del material ($\approx 3\%$ en análisis de EDS). Este fenómeno podría estar ocurriendo por los siguientes factores:

- i. Desarrollo de la REH en paralelo a la electrodeposición de Re, traducándose en una menor corriente catódica efectiva para la reducción del ion perrenato.
- ii. Repulsión electrostática entre las polaridades negativas del sustrato (cátodo) y el ion ReO_4^- , disminuyendo la probabilidad de transferencia de electrones entre el ITO y el núcleo metálico de Re.

iii. Muestra tipo B: ITO-Re-Cu

En esta muestra se identificaron 2 capas diferentes de granos, diferenciando los cristales directamente depositados en el sustrato y los que se depositaron sobre esta primera capa. Por lo tanto, el tamaño de grano se dividió en estos 2 tipos para efectos de análisis (ver Tabla 17 y Tabla 18).

Imágenes SEM - Exp. Tipo B: ITO-Re-Cu
Electrolito: 0.04 [M] NH_4ReO_4 + 0.004 [M] CuSO_4

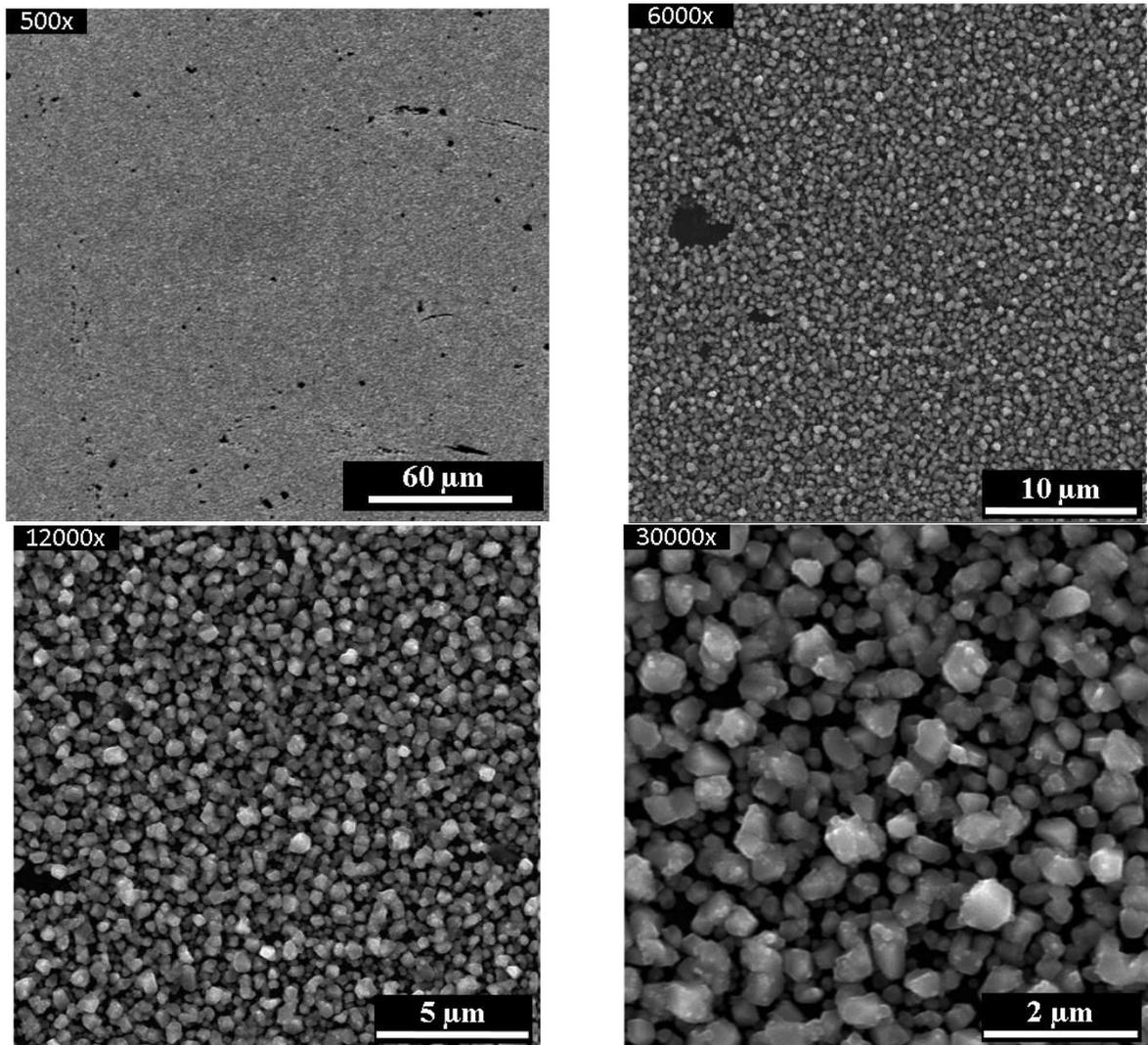


Figura 52: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu tipo B.

Tabla 17: Tamaño de granos depositados en el sustrato de muestra ITO-Re-Cu tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.

Tamaño de granos depositados en el sustrato [nm]	
Mínimo	123
Máximo	300
Promedio	194.31
Des. Estándar	43.90
N° datos	39

Tabla 18: Tamaño de granos depositados sobre la primera capa de muestra ITO-Re-Cu tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.

Tamaño de granos depositados sobre la primera capa [nm]	
Mínimo	398
Máximo	836
Promedio	595.33
Des. Estándar	103.85
N° datos	30

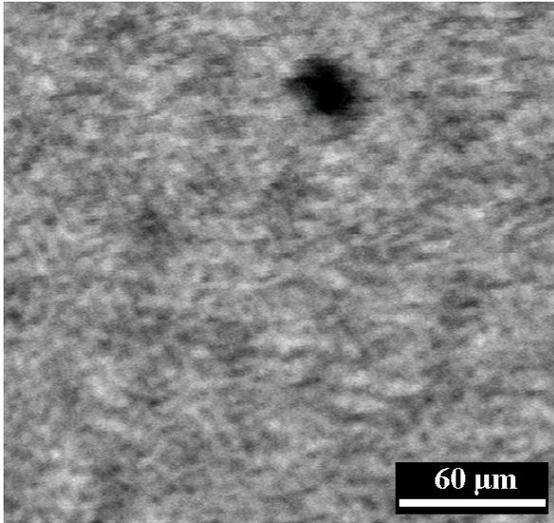
Muestra tipo B: ITO-Re-Cu	Elemento	% Atómico	% Peso
	Mg	1.6	0.76
	Al	1.07	0.56
	Si	46.05	25.33
	In	9.85	22.15
	Ca	7.77	6.1
	Cu	31.54	39.26
	Re	0.69	2.53
	Sn	1.42	3.31
	O	0	0
	Total	100	100

Figura 53: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu tipo B (EDS de área).

Con respecto a la muestra ITO-Re-Cu tipo B, es relevante recalcar que existe presencia de renio a nivel de traza de forma localizada en ciertos sectores, es decir, no se deposita renio de forma homogénea en el sustrato. Por lo tanto, lo que mayoritariamente se observa en las imágenes de

SEM (Figura 52) es cobre electrodepositado, que en este caso presenta un crecimiento globular a diferencia de la muestra ITO-Cu tipo A que mostró una morfología dendrítica. Este fenómeno puede asociarse a que la densidad de corriente aplicada se distribuye entre las especies Cu^{+2} , ReO_4^- y la REH generada en paralelo, por ende, la densidad de corriente efectiva que actúa sobre el ion cúprico es menor, permitiendo que esta sea inferior a la densidad de corriente límite de la reacción $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0$, obteniendo como resultado una deposición en forma de granos.

También se observa que existe una granulometría mayor de granos en la zona más superficial del depósito (595 [nm] en promedio) en comparación a los granos que están depositados directamente en el sustrato (194 [nm] en promedio). Esto es propio de un fenómeno de electrodeposición controlado por difusión en donde la concentración de especies al principio del proceso se distribuye de forma regular en la superficie del ITO (Figura 54A), sin embargo, a medida que se genera la nucleación y el crecimiento de cristales, comienza a cambiar el perfil de concentración en la superficie haciéndolo más irregular (Figura 54B). Debido a lo mencionado anteriormente, comienza a producirse una deposición preferencial en ciertas zonas, dado que energéticamente los iones tienden a depositarse sobre los cristales de cobre ya formados en vez de en la superficie de ITO libre, favoreciendo el crecimiento de cristales de mayor tamaño sobre la primera capa de depósito (Figura 54C).

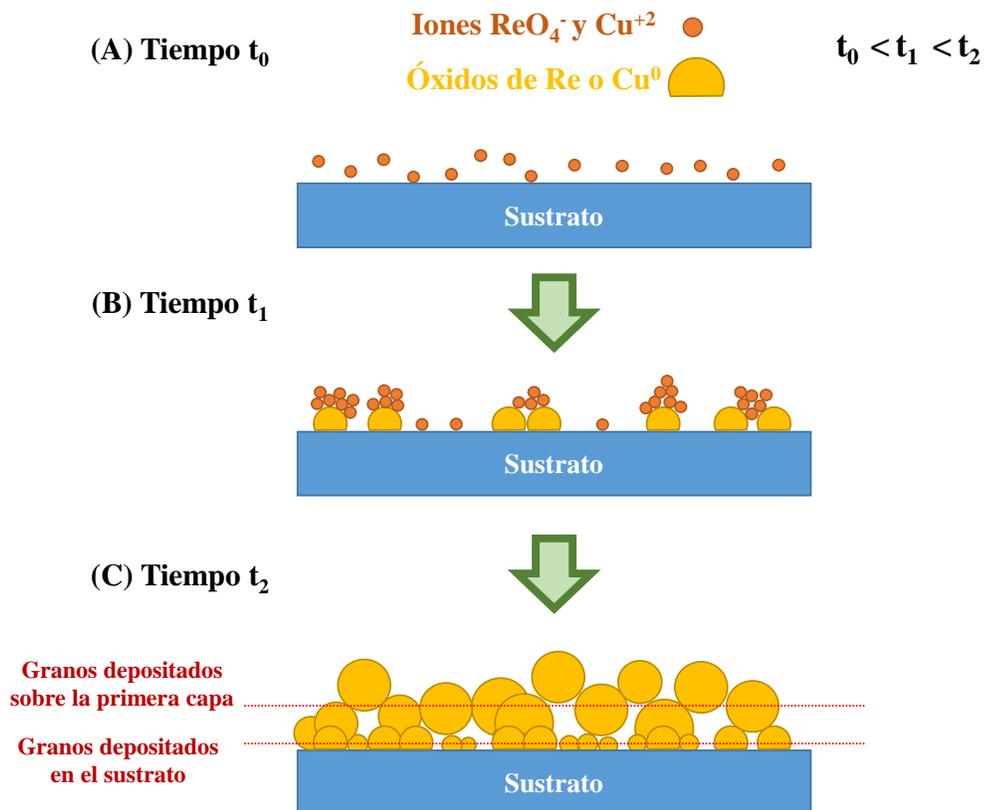


Figura 54: Esquema de electrodeposición en muestra ITO-Re-Cu tipo B.

iv. Muestra tipo B: ITO-Re-Cu-CNT

En este depósito se observa el mismo tipo de granulometría de cristales que en el caso ITO-Re-Cu (ver magnificación 60.000x en Figura 56), pero con una menor población de cristales (depósito menos denso). Esta información se complementa con la prueba de UV-Visible, donde la muestra ITO-Re-Cu presenta una mayor reducción de transparencia del sustrato ($\approx 82\%$) que el caso ITO-Re-Cu-CNT ($\approx 68\%$).

Imágenes SEM - Exp. Tipo B: ITO-Re-Cu-CNT
Electrolito: 0.04 [M] NH_4ReO_4 + 0.004 [M] CuSO_4 + 0.1 [gr] CNT

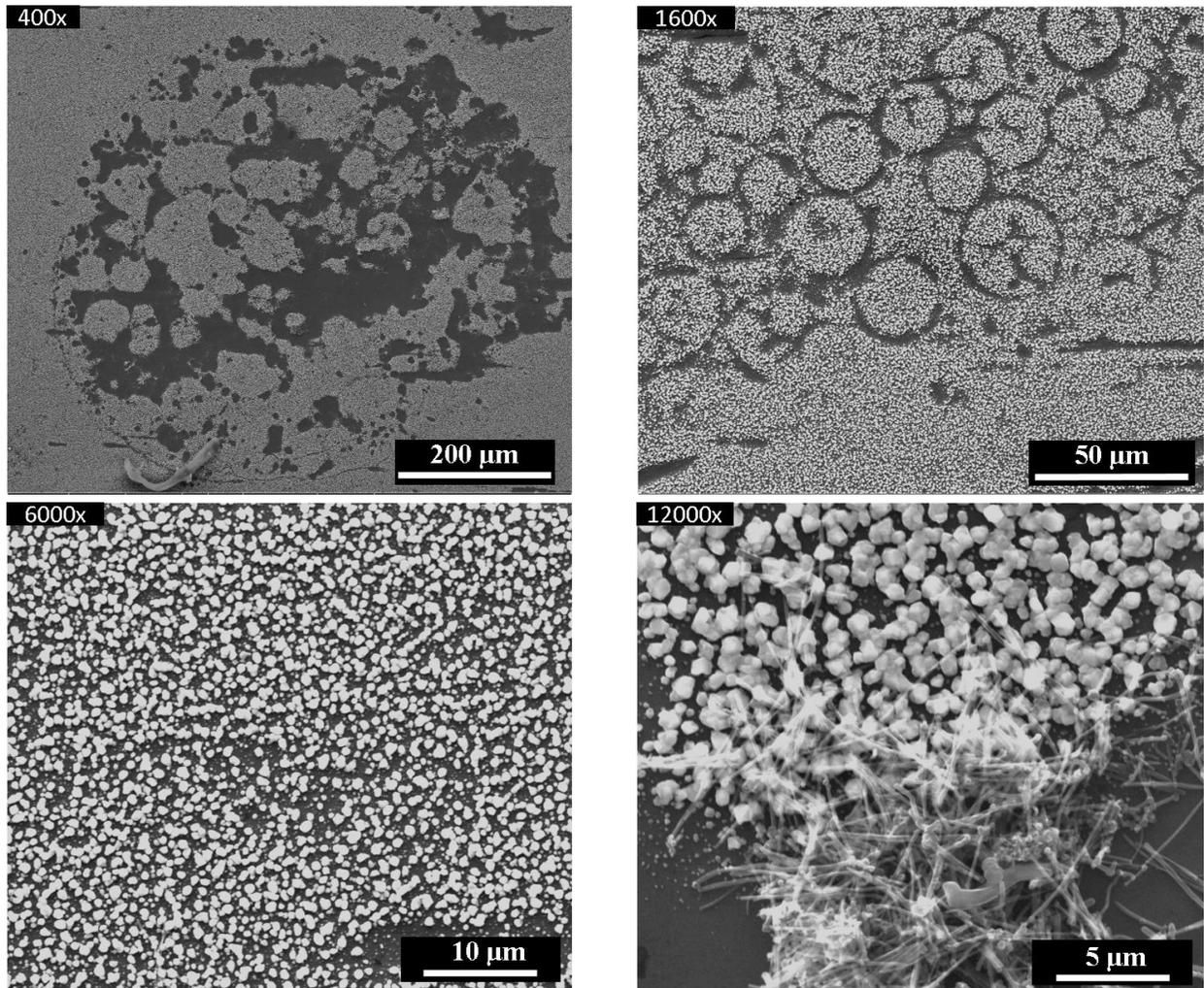


Figura 55: Imágenes SEM: Experimento ITO-Re-Cu-CNT tipo B.

Imágenes SEM - Exp. Tipo B: ITO-Re-Cu-CNT
 Electrolito: 0.04 [M] NH_4ReO_4 + 0.004 [M] CuSO_4 + 0.1 [gr] CNT

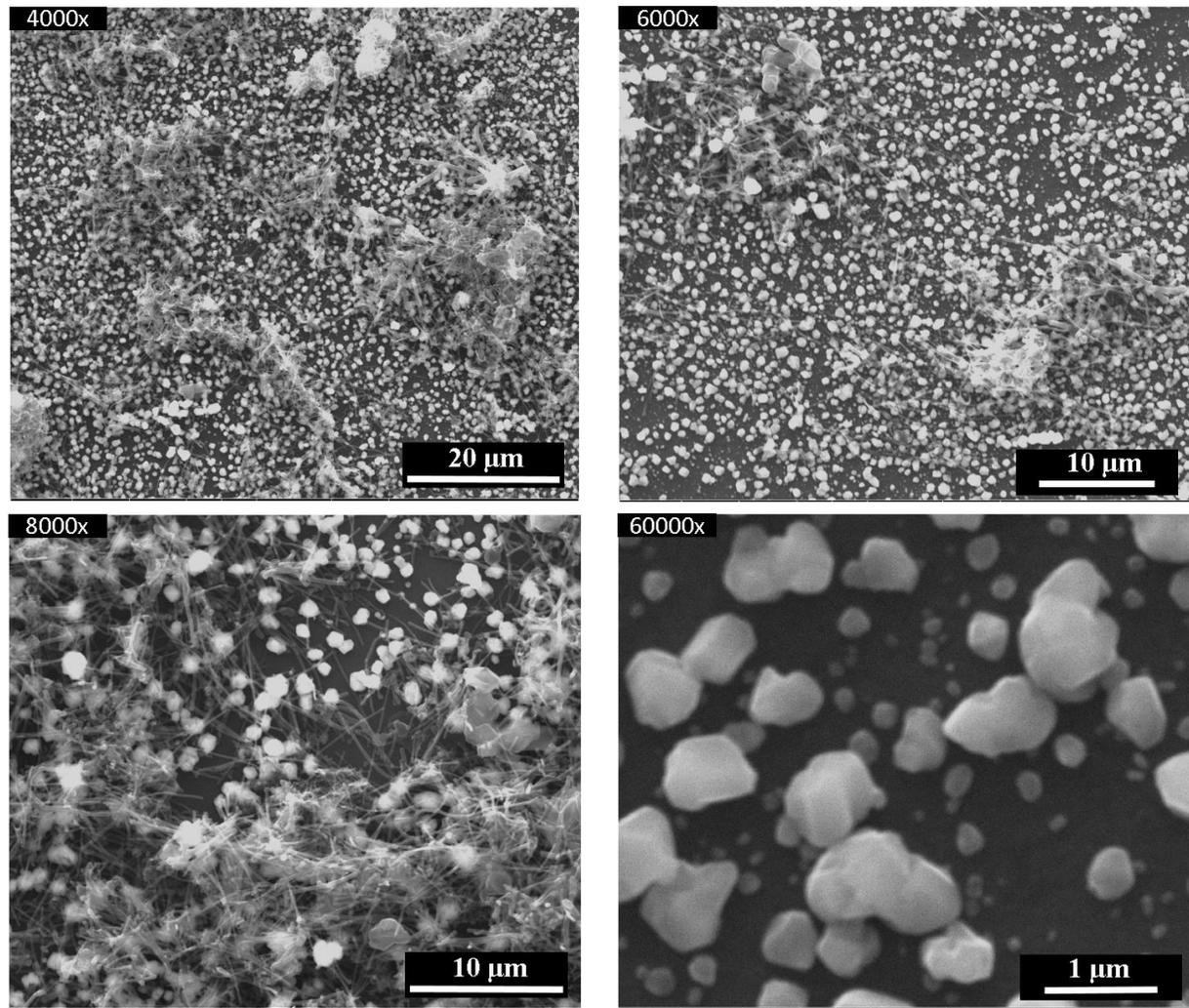


Figura 56: Imágenes SEM: Experimento ITO-Cu tipo B (continuación).

Tabla 19: Tamaño de granos en el depósito de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B en base a imágenes SEM de magnificación 30.000x.

Tamaño de grano [nm]	
Mínimo	73
Máximo	1597
Promedio	493.22
Des. Estándar	333.21
N° datos	101

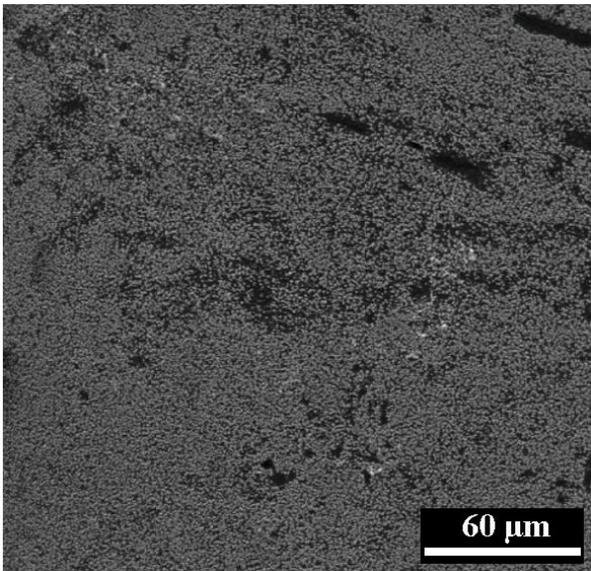
Muestra tipo B: ITO-Re-Cu-CNT	Elemento	% Atómico	% Peso
	Mg	2.67	1.53
	Al	1.19	0.76
	Si	46.26	30.55
	In	6.85	18.49
	Ca	7.06	6.65
	Cu	19.61	29.29
	Re	0.21	0.91
	Sn	1.43	4
	O	3.32	1.25
	Na	10.3	5.57
	K	1.09	1
	Total	100	100

Figura 57: Análisis elemental mediante EDS de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B (EDS de área).

En general, se logró identificar que en zonas en donde es más denso el depósito existe un mayor atrapamiento mecánico de nanotubos de carbono. Un ejemplo de esto se puede ver en la comparación de la Figura 58A (depósito menos denso) y Figura 58B (depósito más denso), siendo mayor la cantidad de nanotubos de carbono atrapados en la superficie mostrada en la Figura 58B. En la Figura 58C también se puede ver un ejemplo de este fenómeno, donde se identifica zonas sin depósito (ITO desnudo) y una zona concentrada en nanotubos atrapados debido a una zona densa en cristales de cobre (ver magnificación en Figura 58D). Cabe mencionar que los nanotubos de carbono se mantienen unidos entre sí debido a fuerzas de Van der Waals. Además, debido a su forma y flexibilidad, se enredan en *bundles* o cúmulos de nanotubos, por lo tanto, si se logra el atrapamiento de unos cuantos nanotubos, puede ser posible atrapar una cantidad importante de este material nanométrico en la superficie. Por otro lado, esta presencia de *bundles* en el electrodeposición es una señal de la pobre dispersión de los CNT en el baño, perjudicando su distribución de forma homogénea en toda la superficie del material (ver Figura 59).

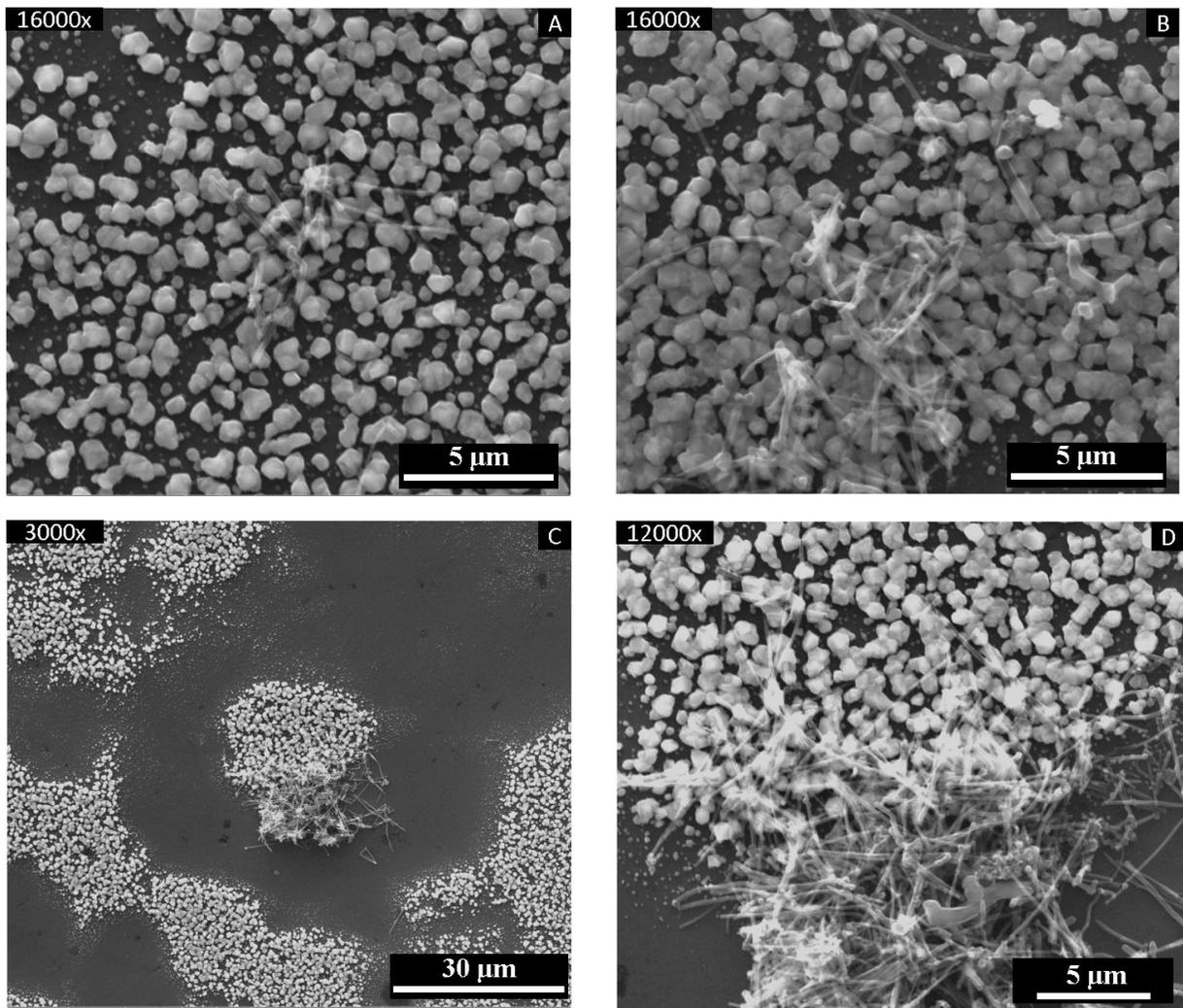


Figura 58: Imágenes SEM de atrapamiento mecánico de nanotubos de carbono. En la imagen (A) se observa una zona del depósito con mayor separación entre cristales y menor cantidad de nanotubos de carbono en comparación a la imagen (B), donde se muestra una zona con mayor densidad de cristales. En la imagen (C) se muestra el atrapamiento de un *bundle* de nanotubos, la imagen (D) es una magnificación de la misma zona.

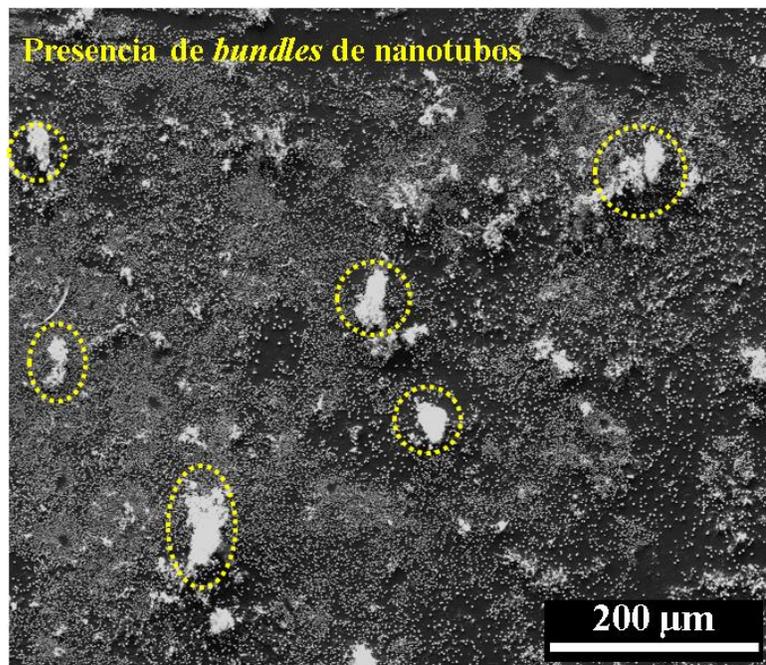


Figura 59: Presencia de *bundles* de nanotubos de carbono en superficie de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B.

Otro factor importante a destacar, es el crecimiento de cristales sobre los nanotubos, que se pudo evidenciar en las imágenes de SEM de la Figura 60 como cristales con una mayor luminosidad, lo que implica que están en un plano más elevado que el resto de los cristales. Arai et. al reportaron este fenómeno [50], en donde se argumenta que la electrodeposición ocurre en la “punta” (*tip*)³² de los nanotubos de carbono cuando se aplica una alta densidad de corriente catódica. En este escenario, el sobrepotencial catódico en la superficie del nanotubo de carbono es menor al sobrepotencial catódico de la superficie del ITO, esto se traduce en que la energía de activación de la reacción de electrodeposición de cobre es menor en el nanotubo, por ende, ocurre deposición en ambos lugares (ITO y CNT)³³, y no solamente en el sustrato.

Sumado a lo anterior, se ha estudiado que el potencial zeta³⁴ de los nanotubos de carbono en electrolitos ácidos (medido mediante la técnica de electroforesis) es levemente negativo [64], esto también puede contribuir a la adsorción de iones Cu^{+2} y favorecer la electrodeposición de Cu en la superficie de los nanotubos. Este argumento se sustenta sobre el supuesto de que se crea un ambiente local con una alta concentración de protones (H^+) en la interfaz sustrato-electrolito, condición propiciada por la presencia de Re en el sistema (electrocatalizador de la REH, el cual induce la adsorción de protones en la superficie).

³² Los nanotubos de carbono tienen una mayor conductividad en el eje axial en comparación a la superficie externa [50].

³³ La electrodeposición también ocurre en el ITO debido a que es el sustrato, por lo que existe una mayor área disponible en donde puede ocurrir la reacción de reducción $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^0$.

³⁴ El potencial zeta o potencial electrocinético es el potencial eléctrico que se forma por el movimiento relativo entre el sólido (partícula o material) y el fluido (solución que contiene a las partículas o material), el cual se relaciona con la carga superficial del sólido [81].

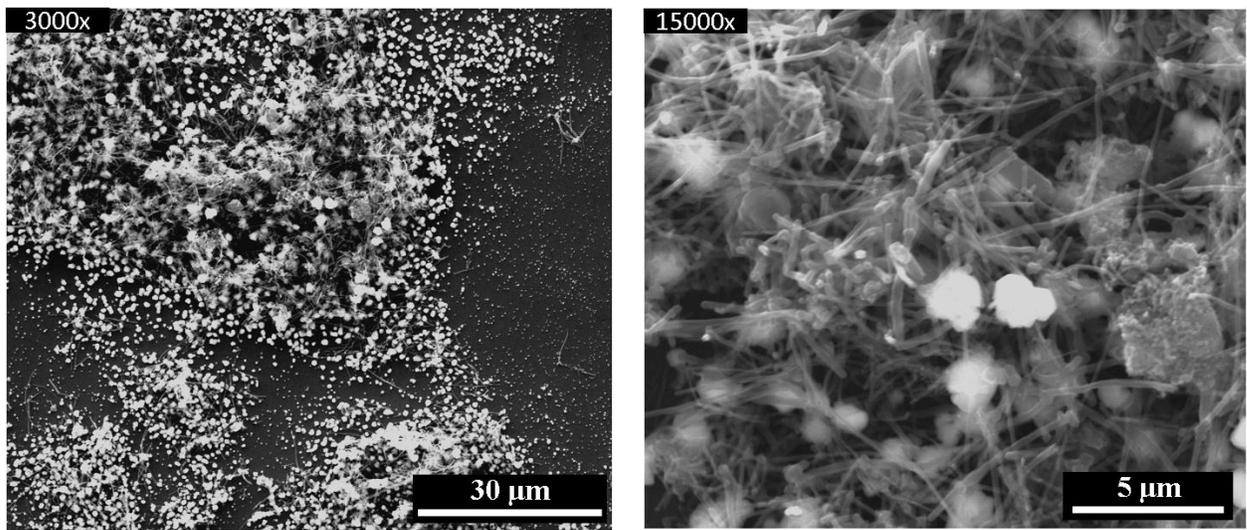


Figura 60: Imágenes SEM que indican la electrodeposición de cobre sobre nanotubos de carbono.

Otra característica relevante de este depósito son las marcas circulares que se presentan en zonas aisladas en la parte superior (ver Figura 61). Para este fenómeno se proponen 2 posibles explicaciones:

1. En la franja superior pudo existir una distribución heterogénea de nanotubos concentrándose en ciertas zonas (causado por una deficiente dispersión de estos en el baño y la fluidodinámica en la superficie antes mencionada) ocasionando que en estos lugares ocurriera la REH de forma preferencial, dejando así huellas circulares de las burbujas de gas generadas en la superficie. Este mismo efecto podría estar ocurriendo en la franja inferior del depósito, pero con una reacción de evolución de hidrógeno más violenta dada la mayor concentración de nanotubos, desprendiendo parte importante del depósito y sin dejar huellas definidas de la generación de burbujas, dando cuenta de la actividad electrocatalizadora del nano material en relación a la REH.
2. Otra opción posible es que las marcas de burbujas en la franja superior hayan sido provocadas a causa de la actividad electrocatalítica de la REH asociada a óxidos de renio depositados, lo cual avalaría lo encontrado mediante técnica EDS, es decir, que el renio se deposita en ciertas zonas y no de forma homogénea en toda la superficie. Con respecto a la franja inferior, la baja densidad de depósito podría atribuirse a una gran cantidad de nanotubos que circularon por esa zona durante el proceso agitado de electrodeposición y que fueron golpeando la superficie arrancando depósito de forma mecánica (lo que explicaría una menor densidad de cristales en la superficie en ciertas zonas) y en algunos casos quedando atrapados por la formación de electrodepósito.

Se requiere de un mayor estudio y comprensión del proceso de electrodeposición de este sistema para dilucidar de forma más precisa lo que ocurre en este tipo de depósito, sin embargo, no se descarta que ambos factores explicados puedan estar ocurriendo de forma simultánea.

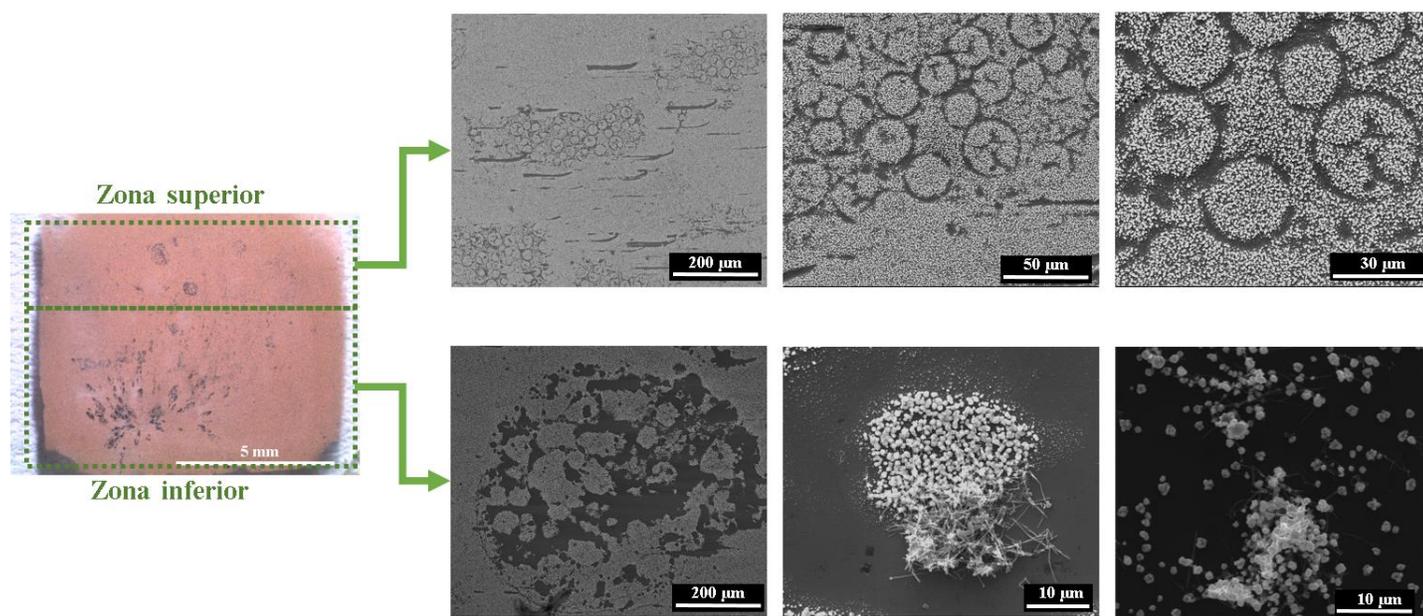


Figura 61: Imágenes SEM de zona superior e inferior de muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B.

En la Figura 62 se muestran imágenes de microscopía óptica de diferentes electrodepósitos obtenidos y se evidencia un atrapamiento heterogéneo de nanotubos, concentrándose principalmente en la franja inferior del material en todos los casos³⁵.

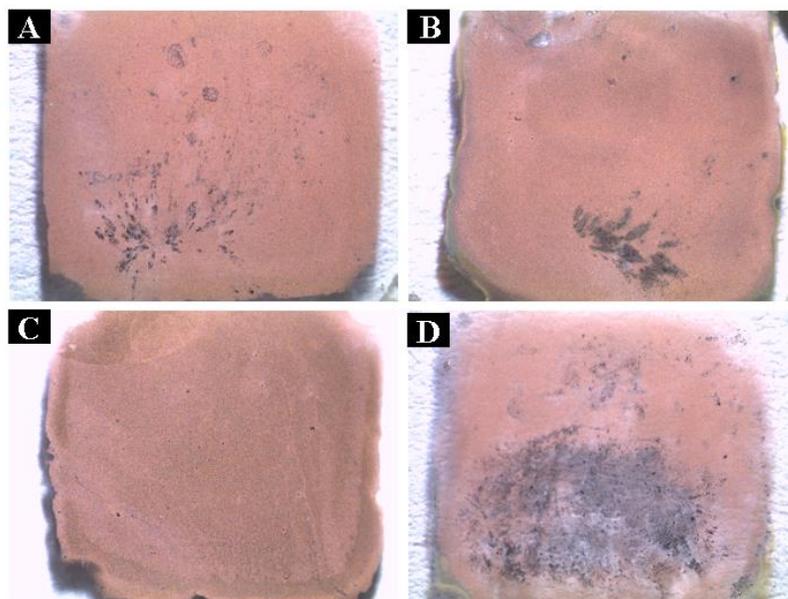


Figura 62: Imágenes de microscopía óptica de 4 muestras diferentes de ITO-Re-Cu-CNT tipo B (A, B C y D) obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales.

³⁵ La diferencia entre muestras bajo las mismas condiciones se asocia a la fluidodinámica del porta-electrodo (ver Sección 5.1.3.1.)

5.1.3.3. Difracción de Rayos-X (GI-XRD) de muestras tipo B

Para tener una mejor idea de la estructura cristalina de los materiales electrodepositados, se realizaron análisis de XRD en condición de ángulo rasante (GI-XRD). El modo en ángulo rasante ayuda a evitar la contribución del sustrato en los resultados, además de reducir el aporte del vidrio amorfo ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$) que juega el rol de soporte de la película de ITO.

En la Figura 63 y Tabla 20 se observan los resultados para electrodepósitos tipo B: ITO-Cu, ITO-Re e ITO-Re-Cu, además de los resultados para el sustrato de ITO desnudo. En todos los patrones se evidenciaron los picos asociados a ITO ($(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$) con estructura cúbica centrada en el cuerpo. La detección de señal proveniente del sustrato es a causa de la morfología del electrodepósito, el cual no forma un film homogéneo continuo, dejando sitios libres de sustrato. En el caso de la muestra ITO-Re se marcaron los picos que corresponden a la especie $\text{H}(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ de estructura tetragonal centrada en el cuerpo, formado por la hidratación de Re(VII). Se ha estudiado anteriormente que la causa de la formación de esta especie es debido a la inestabilidad de los óxidos de renio (ReO_3 y ReO_2) asociado a su alta reactividad, por lo que están sujetos a un proceso de envejecimiento ambiental, lo que causa la hidratación del compuesto [65].

En el caso de la muestra ITO-Cu, los picos corresponden a Cu^0 de estructura cúbica centrada en las caras. No se encontró la presencia de CuO , Cu_2O o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, esto puede atribuirse al alto ambiente reductor generado por la corriente pulsante catódica de $10 [\text{A}/\text{m}^2]$ y la baja concentración de sulfato de cobre en solución ($0.004 [\text{M}]$), lo que genera el crecimiento dendrítico de cobre y evita la formación de especies oxidadas.

La muestra ITO-Re-Cu presenta los mismos picos encontrados en las muestras ITO-Re e ITO-Cu, por lo que se concluye que presenta las mismas especies Cu^0 y $\text{H}(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ que las muestras descritas anteriormente. Cabe mencionar que la difracción de rayos en el caso de la muestra tipo B ITO-Re-Cu-CNT coincide con la muestra ITO-Re-Cu, por lo tanto, no fue incluida en la Figura 63, sin embargo, los resultados y comparación se encuentran en el *Anexo J*. Lo anterior da cuenta de la baja concentración de nanotubos de carbono en la superficie, la cual no es suficiente para generar picos asociados al carbono.

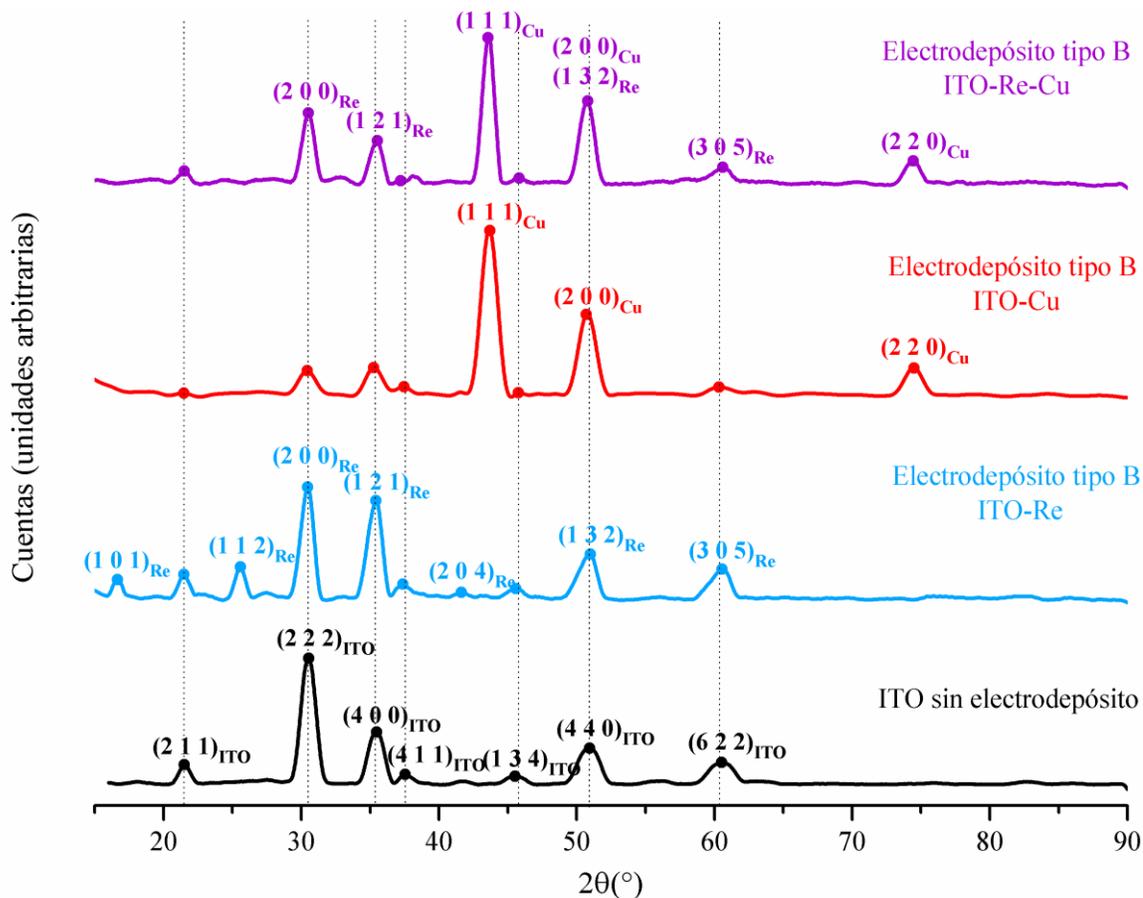


Figura 63: Patrones de GI-XRD de electrodepósitos tipo B. Líneas punteadas indican los picos asociados al sustrato ITO, los cuales están presentes en todas las muestras analizadas.

Tabla 20: Picos detectados en el patrón de difracción.

Material	2θ [°]	Índice
ITO (In _{1.88} Sn _{0.12})O ₃	21.46	(2 1 1)
	30.54	(2 2 2)
	35.41	(4 0 0)
	37.63	(4 1 1)
Cu ⁰	43.47	(1 1 1)
	50.67	(2 0 0)
	74.67	(2 2 0)
H(ReO ₄)(H ₂ O)	16.66	(1 0 1)
	25.59	(1 1 2)
	30.63	(2 0 0)
	35.07	(1 2 1)
	41.66	(2 0 4)
	51.48	(1 3 2)
59.41	(3 0 5)	

5.1.3.4. Conclusiones de la electrodeposición de muestras tipo B

- Existen zonas preferenciales de deposición que se hacen notorios principalmente en las muestras ITO-Cu e ITO-Re-Cu-CNT tipo B. Esto ocurre a causa de la geometría del porta-electrodo, el cual induce una distribución heterogénea de iones (en el caso ITO-Cu) o nanotubos de carbono (caso ITO-Re-Cu-CNT) durante el proceso de electrodeposición. Esto debe mejorarse cambiando el diseño del porta-electrodo para favorecer un perfil de concentración homogéneo en la superficie del ITO.
- Mediante la comparación del espectro de UV-Visible entre muestras tipo A y tipo B (Figura 47) se observa que en general estas últimas tienen una menor transmitancia, es decir, son más opacas que las de tipo A. Este hecho podría considerarse un indicio de un crecimiento de cristales que cubren en mayor medida la superficie del sustrato, lo cual también es corroborado por las imágenes de SEM.
- La forma de los cristales de cobre cambia cuando hay renio presente en solución. En el caso ITO-Cu se tiene un crecimiento dendrítico, mientras que en la muestra ITO-Re-Cu se observa una forma regular de cristales (principalmente de cobre). Este comportamiento se atribuye a que en el sistema Re-Cu la corriente catódica aplicada se distribuye entre las especies Cu^{+2} , ReO_4^- y el desarrollo de la reacción de evolución de hidrógeno (favorecida por el efecto electrocatalizador del Re). Por tal motivo, la densidad de corriente efectiva sobre el ion cúprico es menor a la densidad de corriente límite, formando así un depósito con granos bien definidos y de morfología “esférica”, evitando la electrodeposición dendrítica de cobre.
- La presencia de *bundles* o agregados de nanotubos de carbono que se observan en la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B puede ser un indicio de que se requiere mejorar la dispersión de los CNT en el electrolito mediante el aumento del tiempo de sonicación antes de llevar a cabo la electrodeposición (pasar de 1 hora a un tiempo mayor) o mediante el uso de dispersantes. Esto con el objetivo de favorecer una distribución homogénea en toda la superficie del depósito y no localizada, como se ve ha observado en esta investigación.
- Se logró el atrapamiento mecánico de los nanotubos de carbono en el depósito ITO-Re-Cu-CNT tipo B. Se concluye que el aumento del tiempo de electrodeposición y el uso de agitación magnética propician un mejor crecimiento de cristales en comparación a las muestras tipo A, aumentando la probabilidad de atrapamiento de nanotubos.
- Mediante las imágenes de SEM y análisis EDS se comprueba que ocurre la electrodeposición de cobre sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Por otro lado, no se pudo comprobar la presencia de óxidos de renio depositados sobre los CNT.
- Los nanotubos de carbono de la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B no son detectados mediante XRD, posiblemente debido a su baja concentración en la superficie del electrodepósito. Esto se corrobora con las imágenes de SEM.

- Los análisis de XRD muestran que las especies de cobre y renio depositadas son Cu^0 y $\text{H}(\text{ReO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, respectivamente. En el caso del Re, la especie hidratada proviene del envejecimiento de los óxidos de renio a causa de su interacción con el medio ambiente.
- En la muestra ITO-Re-Cu-CNT tipo B se evidencian marcas asociadas a la formación de burbujas de hidrógeno en la zona superior de la superficie del material, lo cual podría ser atribuible a la deposición de óxidos de renio (electrocatalizadores). Mediante análisis EDS se comprobó que las especies de Re se depositan de forma heterogénea en el sustrato, lo que podría sustentar esta hipótesis. Otra explicación posible para este fenómeno es la presencia de nanotubos de carbono atrapados en ciertas zonas de la superficie, los cuales pueden ser responsables de la reacción de evolución de hidrógeno. Sin embargo, la información experimental recolectada no es concluyente para explicar este fenómeno de forma precisa y se requiere de un estudio a mayor profundidad.

5.1.4. Electrodeposición: Análisis de sensibilidad de parámetros con respecto a muestras tipo B

Las muestras tipo B presentaron un crecimiento de cristales más denso en la superficie y se evidenció la presencia de nanotubos de carbono y renio en las muestras ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT. Estas características hacen que las muestras obtenidas sean más apropiadas para continuar con estudios futuros en relación a los diferentes materiales. Dado lo anterior, se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros de electrodeposición tipo B con el objetivo de proponer mejoras en el proceso y lograr un depósito de un mayor espesor y que cubra en mayor medida al sustrato. Los parámetros principales que fueron modificados son la densidad de corriente catódica, densidad de corriente anódica y la concentración de las especies en el electrolito. En la Tabla 21 se puede ver un resumen de los parámetros relevantes para cada experimento, cabe destacar que no hubo cambio en la temperatura (25°C) y el volumen del electrolito (75 [mL]).

Tabla 21: Resumen de parámetros modificados en análisis de sensibilidad de la electrodeposición.

Exp.	Tipo de muestra	[CuSO ₄] [M]	[NH ₄ ReO ₄] [M]	J _c [mA/cm ²]	t _c [ms]	J _a [mA/cm ²]	t _a [ms]
S1	ITO-Re-Cu-CNT	0.004	0.2	1	100	0	10
S2	ITO-Re-Cu-CNT	0.02	0.2	5	100	1	10
S3	ITO-Cu-Re	0.004	0.04	1	100	1	10
S4	ITO-Re-Cu-CNT	0.004	0.04	1	100	1	10

A continuación, se encuentra el detalle para cada resultado obtenido. En azul se ha marcado el o los parámetros relevantes que se modificaron en relación a las condiciones experimentales de las muestras tipo B.

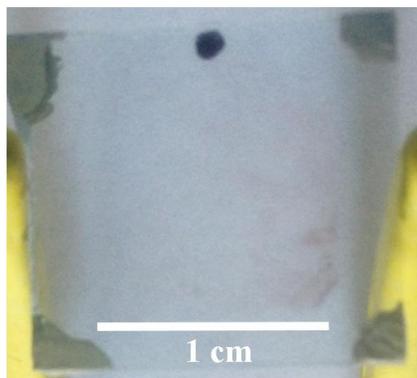
Solución	0.004 [M] CuSO ₄ + 0.2 [M] NH ₄ ReO ₄ + CNT	S1: Imagen del depósito 
CNT [gr]	0.01	
Sustrato	ITO	
pH	4.002	
J_c [mA/cm²]	1	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	0	
t_a [ms]	10	
Agitación [rpm]	800	
T_{deposición} [min]	20	

Figura 64: Experimento S1 - ITO-Re-Cu-CNT.

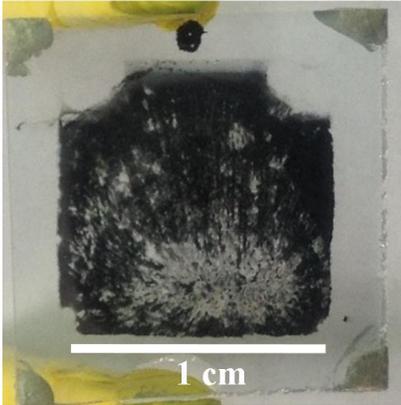
Solución	0.02 [M] CuSO ₄ + 0.2 [M] NH ₄ ReO ₄ + CNT	S2: Imagen del depósito 
CNT [gr]	0.01	
Sustrato	ITO	
pH	4.07	
J_c [mA/cm²]	5	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	1	
t_a [ms]	10	
Agitación	800 rpm	
T_{deposición} [min]	20	

Figura 65: Experimento S2 - ITO-Re-Cu-CNT.

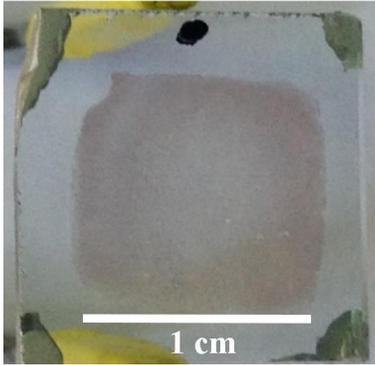
Solución	0.004 [M] CuSO ₄ + 0.04 [M] NH ₄ ReO ₄	S3: Imagen del depósito 
Sustrato	ITO	
pH	4.715	
J_c [mA/cm²]	1	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	1	
t_a [ms]	10	
Agitación [rpm]	800	
T_{deposición} [min]	20	

Figura 66: Experimento S3 - ITO-Re-Cu.

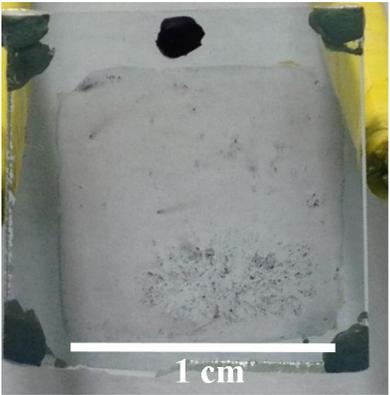
Solución	0.004 [M] CuSO ₄ + 0.04 [M] NH ₄ ReO ₄ + CNT	<p>S4: Imagen del depósito</p> 
CNT [gr]	0.01	
Sustrato	ITO	
pH	4.715	
J_c [mA/cm²]	1	
t_c [ms]	100	
J_a [mA/cm²]	1	
t_a [ms]	10	
Agitación [rpm]	800	
T_{deposición} [min]	20	

Figura 67: Experimento S4 - ITO-Re-Cu-CNT.

5.1.4.1. Conclusiones de análisis de sensibilidad de parámetros de electrodeposición para muestras tipo B

Los experimentos se llevaron a cabo una sola vez y es necesario realizar más ensayos con los parámetros experimentales propuestos en estudios futuros para evaluar de forma precisa, y mediante técnicas de caracterización, el comportamiento de cada sistema. Sin embargo, en esta sección se proveen posibles explicaciones a lo observado en cada caso.

Muestra S1 - ITO-Re-Cu-CNT: Se aumenta en 5 veces la concentración de ReO_4^-

La muestra S1 sugiere que una mayor cantidad de Re causa una disminución de la deposición de Cu, en donde el ion perrenato podría estar dificultando que los iones Cu^{+2} se desplacen libremente hacia la superficie del ITO y ocurra la reducción, generando así un depósito transparente a ojo desnudo, propio de electrodepósitos de Re en ITO.

Muestra S2 - ITO-Re-Cu-CNT: Se aumenta en 5 veces la concentración de ReO_4^- y Cu^{+2} , se aplica corriente pulsante catódica y anódica

Se obtuvo un depósito color negro a ojo desnudo, es posible que sea causa de una deposición dendrítica de cobre dada la alta densidad de corriente catódica ($50 \text{ [A/m}^2\text{]})$ que se utilizó en el experimento para la concentración de 0.02 [M] de CuSO_4 .

Muestra S3 - ITO-Re-Cu: Se mantiene la concentración de especies y se aplica corriente pulsante reversa (catódica y anódica)

Depósito homogéneo a ojo desnudo, pero más traslucido que en caso de las muestras tipo B. Este fenómeno puede atribuirse a la utilización de corriente anódica ($10 \text{ [A/m}^2\text{]})$, la cual disuelve el depósito en un rango de tiempo de 10 [ms] , mientras que la deposición ocurre a la misma densidad de corriente por 100 [ms] . Este efecto de disolución podría estar generando una menor cantidad de depósito en el sustrato y se requeriría de análisis de SEM para evaluar algún posible cambio de morfología.

Muestra S4 - ITO-Re-Cu-CNT: Se mantiene la concentración de especies y se aplica corriente pulsante reversa (catódica y anódica)

En esta muestra se utilizaron nanotubos de carbono. En comparación con el experimento S3 es más traslúcido a ojo desnudo, lo que podría sustentar la explicación de que los nanotubos impactan en la superficie sustrato-electrodepósito arrancando parte de los cristales formados.

5.2. Reacción de evolución de hidrógeno

Se realizó el estudio de desempeño electrocatalítico sobre las muestras tipo B debido a que, en comparación con las muestras tipo A, se evidenció la presencia de renio y nanotubos de carbono en los casos ITO-Re e ITO-Re-Cu-CNT, lo que favorece la comparación entre materiales.

La Figura 68 muestra el primer ciclo de las voltametrías cíclicas representativas realizadas sobre los electrodepósitos a una velocidad de barrido de 5 [mV/s]. Se observa que el resultado obtenido por la superficie ITO-Re corrobora el efecto electrocatalítico del renio, presentando mejores características electroquímicas para la reacción de evolución de hidrógeno que los electrodepósitos ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT. Es necesario notar que en todos los casos mejora el desempeño del material en comparación al sustrato desnudo y además se nota un crecimiento exponencial de la curva, característica propia de un proceso controlado por transferencia de carga (intercambio de electrones en la superficie del material).

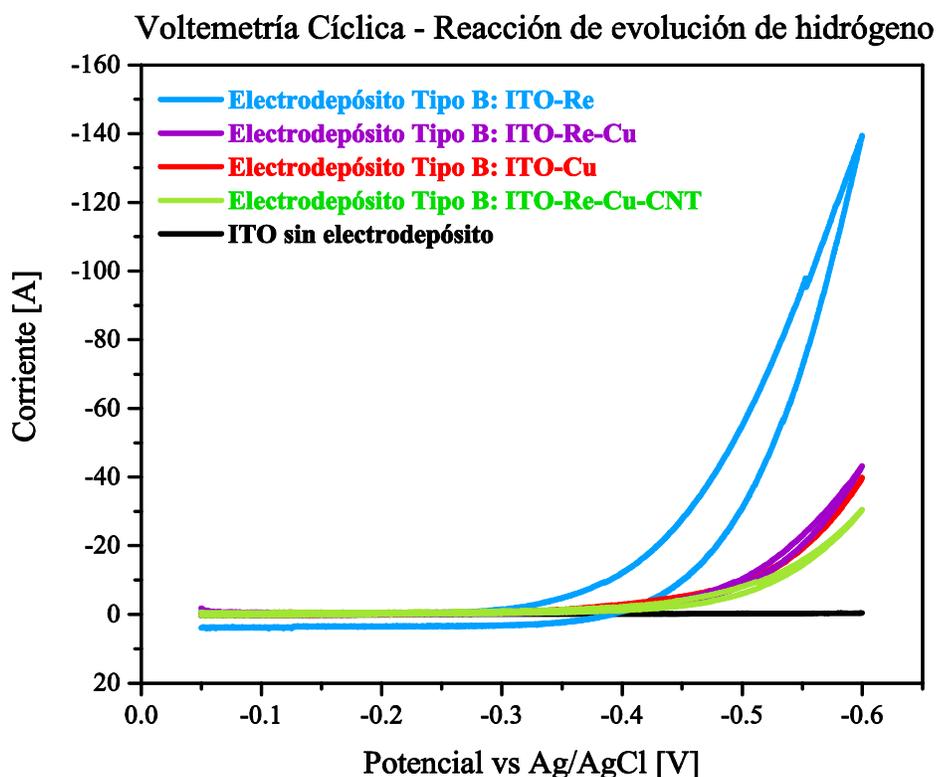


Figura 68: Voltamogramas medidos en una solución 0.5 [M] de H_2SO_4 de los electrodepósitos (ITO-Cu, ITO-Re, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT) y el sustrato ITO desnudo a una velocidad de barrido de 5 [mV/s].

A modo de referencia, en la Figura 69 se encuentra la comparación entre los electrodepósitos tipo B y 2 materiales adicionales: Platino y cobre³⁷. Se evidencia que el platino sigue siendo un electrocatalizador con un desempeño muy superior en comparación al resto de los materiales. Por otro lado, el cobre puro muestra respuestas en corriente similares a los depósitos obtenidos.

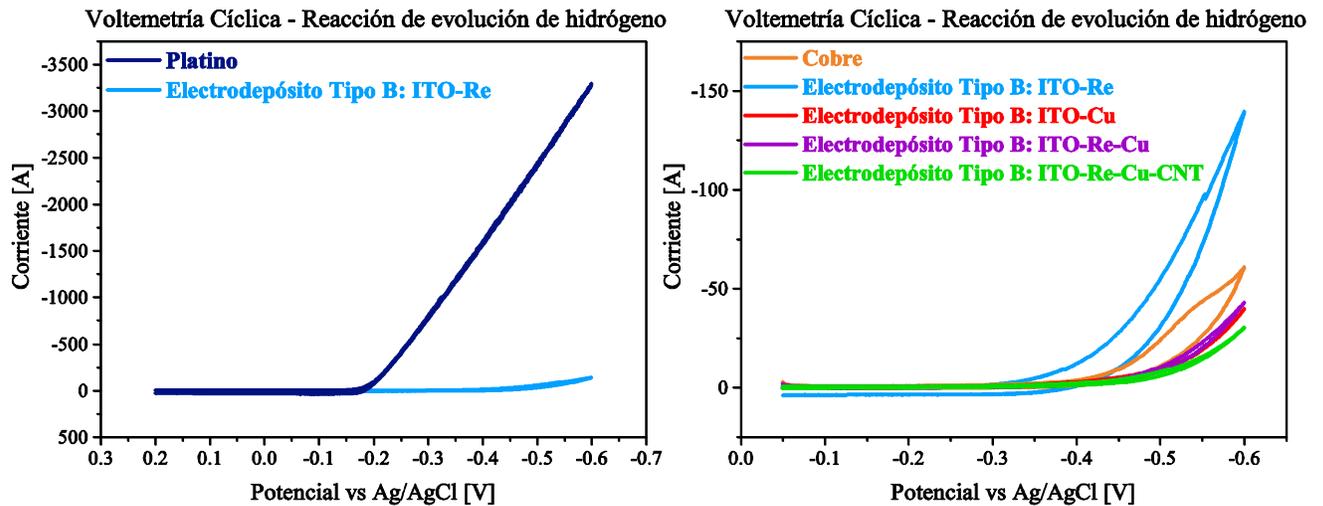


Figura 69: Comparación de voltamogramas entre platino y electrodepósito ITO-Re tipo B (izquierda) y electrodepósitos ITO-Re, ITO-Cu, ITO-Re-Cu, ITO-Re-Cu-CNT tipo B y cobre puro (derecha).

En general, la estabilidad física de los electrodepósitos se ve afectada por la reacción de evolución de hidrógeno, traduciéndose en un desprendimiento del material. Lo anterior se puede notar en la Figura 70, en donde se muestran imágenes de microscopio óptico antes y después de la prueba de voltametría cíclica³⁸.

³⁷ Voltametrías cíclicas de Pt y Cu se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales que las muestras tipo B.

³⁸ Se excluye el depósito ITO-Re tipo B de la Figura 70 debido a que es transparente a ojo desnudo, lo que dificulta corroborar el desprendimiento de material mediante imágenes de microscopía óptica.

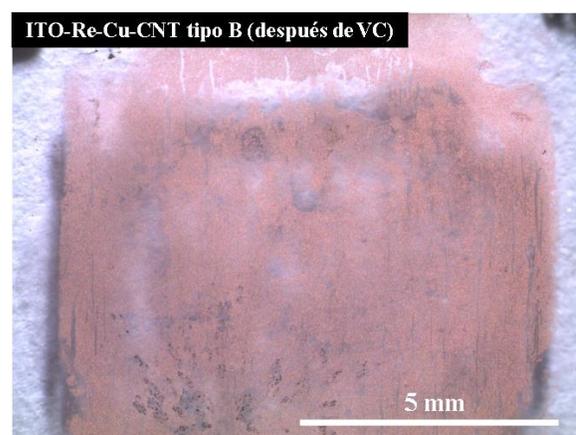
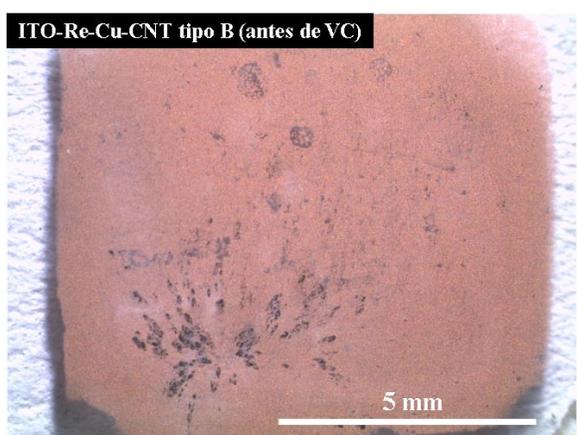
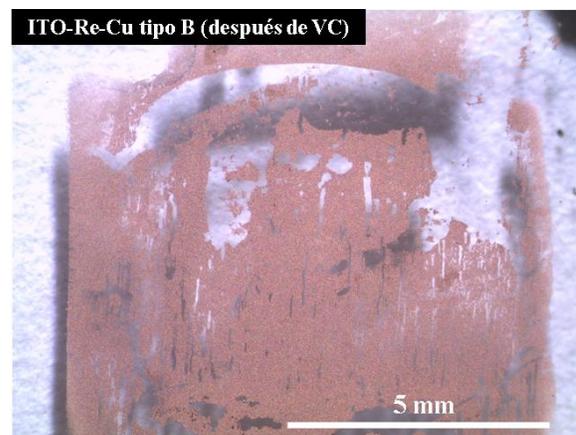
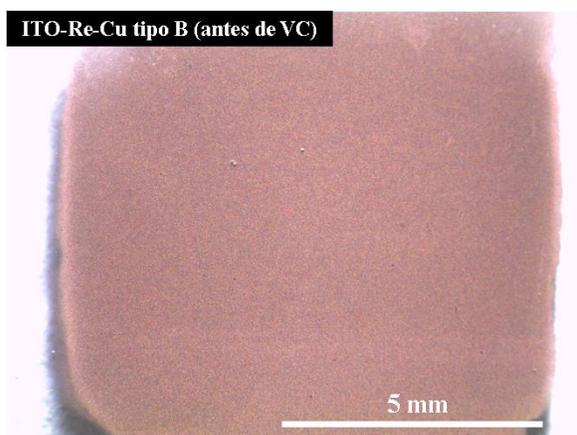
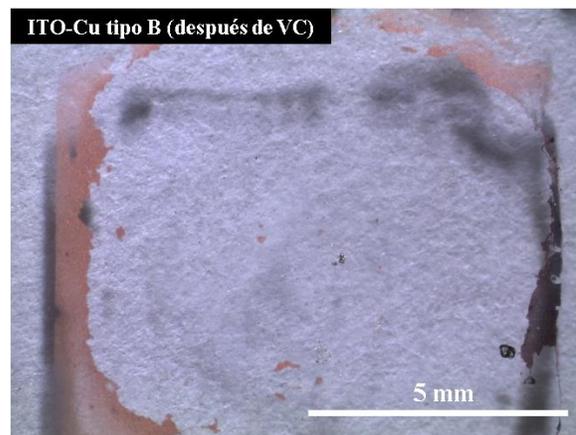
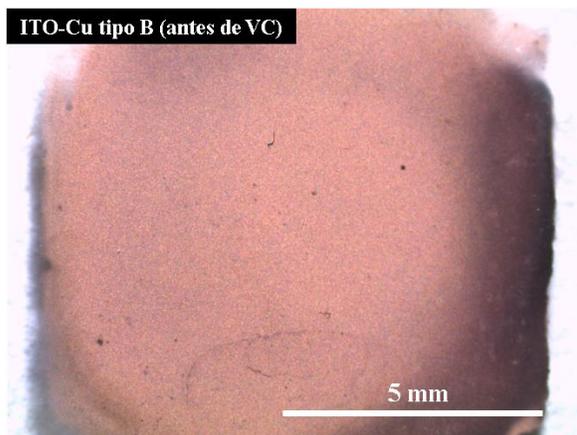


Figura 70: Imágenes de microscopía óptica de electrodepósitos tipo B antes y después de la prueba de voltametría cíclica (VC).

Para el cálculo de los parámetros cinéticos, es necesario utilizar la ecuación de Tafel (Ecuación 10) considerando la aproximación de campo alto de Butler-Volmer. En la Figura 71 se muestran los gráficos de Tafel representativos para cada tipo de electrodeposición.

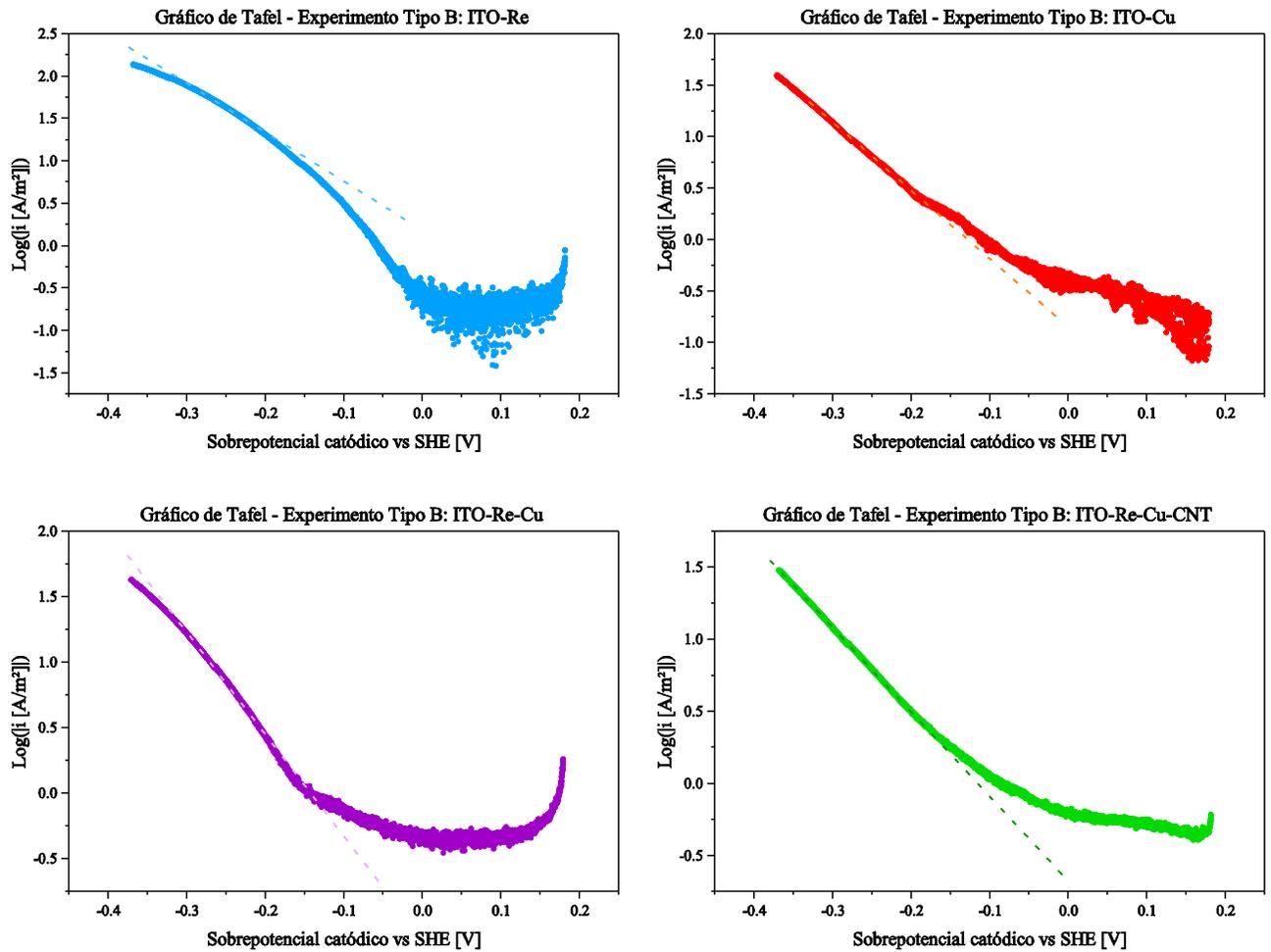


Figura 71: Gráfico de Tafel para los electrodepuestos tipo B.

En la mayoría de los casos, para los 4 tipos de material, se produce un desgaste del electrodeósito a medida que avanza la reacción de evolución de hidrógeno hacia sobrepotenciales más catódicos, cuyo efecto se evidencia en los gráficos de Tafel. Un ejemplo de esto se puede observar en la Figura 72, en donde la pendiente de la curva va cambiando en dirección a sobrepotenciales más negativos, esto ocurre debido a la disminución de la respuesta en corriente del sistema, asociado a una transferencia de electrones más lenta en la superficie del material. La explicación de este fenómeno es que a medida que avanza la REH, hay más ITO expuesto en la superficie, lo que se traduce en una disminución del efecto electrocatalizador, esto se atribuye al desprendimiento de partículas de electrodeósito causado por una enérgica formación de burbujas de H_2 (corroborado en Figura 70).

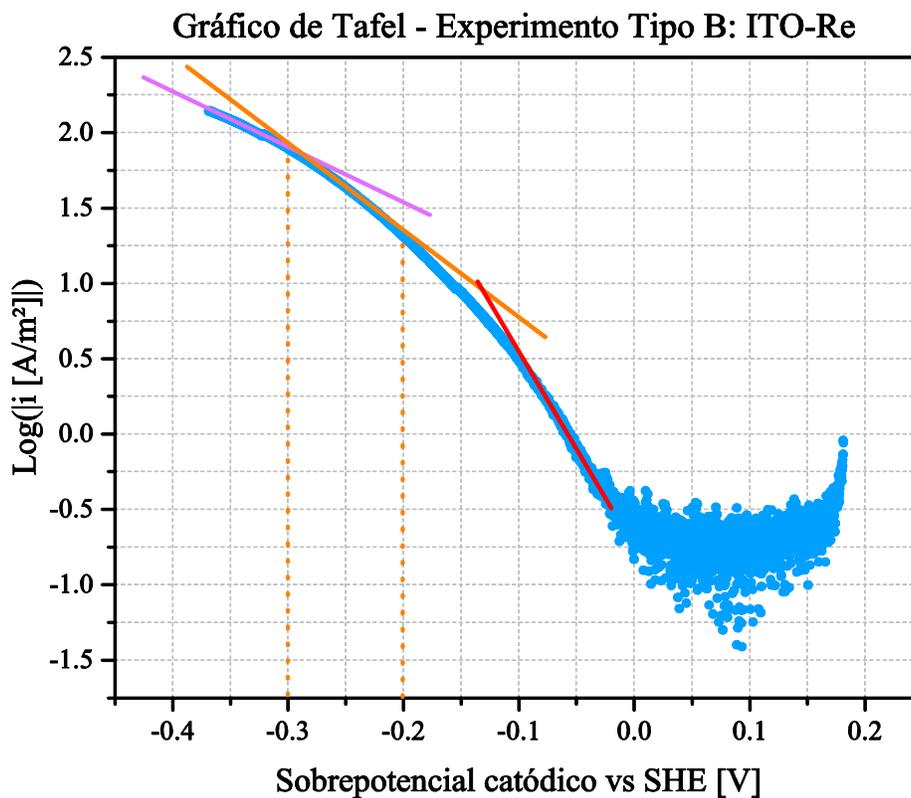


Figura 72: Desviación en gráfico de Tafel de electrodepósito ITO-Re tipo B.

Los parámetros cinéticos obtenidos son los siguientes:

Tabla 22: Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos para Pt, Cu y los electrodepósitos tipo B.

Material	Pendiente de Tafel [mV]	$\alpha_{\text{catódico}}$	i_0 [A/m ²]
Pt	220	0.130	28.86 ³⁹
Cu	120	0.240	0.136
ITO	238 ± 26	0.122 ± 0.013	0.023 ± 0.012
ITO-Cu tipo B	153	0.188	0.151
ITO-Re tipo B	124	0.233	1.473
ITO-Re-Cu tipo B	162 ± 33	0.187 ± 0.039	0.194 ± 0.115
ITO-Re-Cu-CNT tipo B	189 ± 23	0.162 ± 0.038	0.164 ± 0.057

³⁹ Los valores de la densidad de corriente de intercambio del platino reportados en la literatura tienen un gran rango de variación (ver Anexo F, Tabla 35), por ende, se optó por correr la voltametría bajo las mismas condiciones experimentales de las muestras tipo B para tener un mejor punto de comparación.

Es importante tomar en cuenta los siguientes factores:

1. Se consideró el área geométrica para el cálculo de la densidad de corriente de intercambio a partir de los voltamogramas obtenidos. Para ser riguroso en los análisis, se debería utilizar el área expuesta real del material, la cual puede ser obtenida a partir de análisis de microscopia de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) o mediciones de área superficial BET (Brunauer - Emmett -Teller).
2. Para los cálculos de parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Tafel, se consideró un sobrepotencial catódico en valor absoluto mayor a 150 [mV] en todos los casos estudiados.
3. El parámetro más importante para la comparación de materiales electrocatalíticos es la densidad de corriente de intercambio.

Los electrodepósitos ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT presentan un desempeño electroquímico similar en términos de la densidad de corriente de intercambio con valores inferiores a 0.2 [A/m²], atribuible principalmente al Cu⁰ electrodepositado, especie mayoritaria en relación a especies de Re y nanotubos de carbono. Por otro lado, el material ITO-Re destaca con un valor superior de 1.47 [A/m²]. Este fenómeno puede asociarse a la mayor cantidad de óxido de Re presente en este depósito, a diferencia de la cantidad a nivel de traza que se puede encontrar en los electrodepósitos que contienen cobre (información respaldada por SEM-EDS presentada en la sección anterior). El electrodepósito ITO-Re-Cu mostró valores levemente superiores al caso ITO-Re-Cu-CNT, sin embargo, la diferencia no es suficiente para concluir que el depósito ITO-Re-Cu es electrocatalíticamente superior. Cabe mencionar que el coeficiente de transferencia de carga catódico sigue la misma tendencia que la densidad de corriente de intercambio, donde el valor más alto se obtiene para el depósito ITO-Re ($\alpha_{\text{cat}}=0.233$), esto significa que la reacción de reducción de H⁺ a H₂ se ve más favorecida en este caso en comparación con los otros electrodepósitos.

Es importante considerar que para los electrodepósitos tipo B, dada las características de la superficie de estos materiales observadas en SEM, los parámetros cinéticos reportados relacionados a la reacción de evolución de hidrógeno podrían asociarse a 3 superficies distintas: (a) ITO desnudo, (b) electrodepósito y (c) interacción sustrato-electrodepósito⁴⁰ (ver esquema de Figura 73). Por lo tanto, pueden estar ocurriendo diferentes mecanismos de reacción, los cuales no pueden ser identificados de forma aislada mediante los experimentos de voltametría cíclica realizados. En base a lo anterior, la pendiente de Tafel obtenida no es representativa de una etapa controlante única.

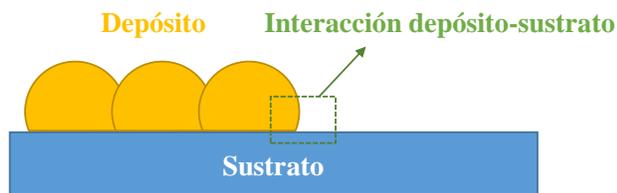


Figura 73: Esquema de tipos de superficie en un electrodepósito tipo B.

⁴⁰ Podría existir un efecto sinérgico en la superficie sustrato-electrodepósito, generando un mecanismo de reacción de evolución de H₂ diferente al de las superficies de ambos materiales por separado.

5.2.1. Conclusiones del comportamiento electroquímico de los materiales

- Los electrodepósitos ITO-Cu, ITO-Re-Cu y ITO-Re-Cu-CNT presentan un desempeño electroquímico similar en términos de la densidad de corriente de intercambio (valores inferiores a $0.2 \text{ [A/m}^2\text{]}$). Mientras que el material ITO-Re destaca con un valor superior de $1.47 \text{ [A/m}^2\text{]}$ asociado a una mayor cantidad de óxidos de renio en la superficie, los cuales son conocidos electrocatalizadores.
- No es concluyente el efecto electrocatalizador de los nanotubos de carbono comparando la densidad de corriente de intercambio de los depósitos ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT. Esto puede atribuirse a la baja concentración de nanotubos en la superficie del depósito y a su distribución heterogénea, no aprovechando así toda el área expuesta disponible que podrían tener los nanotubos atrapados de forma individual en el depósito en vez de como *bundles*.
- La pendiente de Tafel no es representativa de un mecanismo de reacción en particular para el caso de los electrodepósitos tipo B. Esto se debe a las superficies activas de diferente tipo que coexisten en los materiales estudiados (sustrato, electrodepósito y sustrato-electrodepósito). Este hecho también genera un cambio en el área expuesta para cada sistema sustrato-electrodepósito, por lo tanto, es necesario corregir por este factor en estudios futuros usando otras técnicas instrumentales de medición.
- Los materiales presentan una pobre estabilidad física ante la reacción de evolución de hidrógeno. El depósito se desprende del sustrato en el rango de potencial experimentado, lo cual puede corroborarse mediante los resultados expuestos en los gráficos de Tafel y por el deterioro de la superficie del material mostrado en imágenes de microscopía óptica.

6. Conclusiones

El presente trabajo de investigación aporta conocimiento relevante para la producción de diferentes materiales basados en Cu, Re y nanotubos de carbono. Se lograron obtener los materiales ITO-Cu, ITO-Re, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT mediante la técnica electrometalúrgica de electrodeposición pulsante directa, junto con esto, se realizó el estudio de caracterización de UV-Visible y SEM-EDS para las muestras tipo A y tipo B. Además, se realizaron análisis de GI-XRD para las muestras tipo B, considerando que estas muestras presentaron condiciones más apropiadas para el correcto estudio del desempeño electrocatalítico de los materiales (se encontró presencia de renio y de nanotubos de carbono en la superficie de los depósitos ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT, a diferencia de las muestras tipo A). Finalmente, se llevó a cabo el estudio electrocatalítico de las muestras tipo B reportando los parámetros cinéticos para cada tipo de material, completando así los objetivos específicos propuestos en la presente investigación.

Los resultados obtenidos pueden ser tomados como base para futuros estudios de materiales electrocatalizadores y fotoelectrocatalizadores de la reacción de evolución de hidrógeno. A partir del estudio realizado se desprenden las siguientes conclusiones:

- i. Se comprobó mediante análisis de SEM, EDS y XRD que es posible la electrodeposición de Cu y Re en sustrato de ITO. Sin embargo, las especies de Re se depositan a nivel de traza (muy bajas cantidades), pero suficiente para influenciar sobre la densidad de corriente efectiva que actúa sobre los iones Cu^{+2} en el proceso de reducción, modificando la morfología del depósito. Esto se evidenció mediante la comparación de imágenes SEM entre las muestras ITO-Cu e ITO-Re-Cu tipo B.
- ii. La baja presencia de renio en las muestras ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT se atribuye principalmente al efecto de repulsión electrostática que ocurre entre las polaridades negativas del ITO (cátodo) y el ion perrenato (ReO_4^-), ambiente donde se ve favorecida la electrodeposición de cobre.
- iii. Fue posible observar el fenómeno de atrapamiento mecánico de nanotubos de carbono en la muestra ITO-Re-Cu-CNT. Junto con esto, se evidenció que la electrodeposición de cobre también ocurre sobre la superficie del nanomaterial. No se pudo comprobar la electrodeposición de óxidos de renio sobre los nanotubos.
- iv. En general se presenció una distribución heterogénea de nanotubos de carbono en la superficie de la muestra ITO-Re-Cu-CNT. Esto puede asociarse a la fluidodinámica influenciada por el porta-electrodo y la pobre dispersión de nanotubos en el baño, lo cual se tradujo en una importante presencia de *bundles* en la superficie del material.

- v. En términos del desempeño electrocatalítico de los electrodepositos estudiados, destaca la muestra ITO-Re tipo B con un valor de densidad de corriente de intercambio de 1.47 [A/m²]. Para los casos ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT tipo B los valores de i_0 son inferiores a 0.2 [A/m²].
- vi. Los electrodepositos ITO-Cu, ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT tipo B presentaron un deterioro importante en su superficie luego de someterse a pruebas de voltametría cíclica para evaluar el desempeño de la REH, esto se evidenció mediante microscopía óptica. Además, para los 4 materiales estudiados se observó este fenómeno en los gráficos de Tafel, los cuales muestran una disminución de la respuesta en corriente del electrodo hacia sobrepotenciales más catódicos.

6.1. Recomendaciones para trabajo futuro

- i. Aumentar la cantidad de nanotubos de carbono y mejorar su dispersión en el baño para obtener una mayor concentración de estos en el depósito con el objetivo de aumentar la probabilidad de atrapamiento mecánico de nanotubos de forma individual debido a la formación de cristales durante la electrodeposición, obteniendo así una mayor superficie disponible para la reacción de evolución de hidrógeno. La formación de *bundles* disminuye la superficie efectiva de los nanotubos, ya que se produce contacto entre ellos, apantallando sitios activos.

Obteniendo un depósito con una mayor cantidad de CNT y aprovechando de mejor forma la superficie disponible del nanomaterial se podrían notar diferencias más significativas en términos del desempeño electrocatalítico de la reacción de evolución de hidrógeno al comparar las muestras ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT.

Se ha reportado en la literatura el uso de PA5000 para mejorar la dispersión de nanotubos de carbono en baño, entregando resultados satisfactorios para un electrolito basado en $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CNT}$ [50].

- ii. Medir en peso la cantidad de nanotubos de carbono que quedaron en el depósito luego de la electrodeposición. Esto podría realizarse filtrando el electrolito, secando luego los CNT y pesándolos, sin embargo, esto representa un desafío en términos de precisión⁴¹.
- iii. Utilizar la técnica de nanobalanza de cuarzo para obtener la tasa de producción de hidrógeno real del sistema. La formación de burbujas en la superficie depósito-sustrato debiera generar variaciones en el peso del material, lo cual puede medirse a través de la nanobalanza y así realizar estimaciones cuantitativas del H_2 producido.
- iv. Explorar técnicas de gravimetría o de digestión química para la muestra ITO-Re tipo B antes y después de la voltametría para la reacción de evolución de hidrógeno con el fin de verificar la

⁴¹ Este proceso ha sido reportado anteriormente en la electrodeposición de cobre y nanotubos de carbono [50].

pérdida de depósito causado por la generación de burbujas y tener una medida cuantitativa de la estabilidad de este material.

- v. Analizar el mecanismo de electrodeposición de los sistemas Cu, Re y Re-Cu sobre ITO mediante la técnica de voltametría cíclica. Los picos entregados mediante este proceso pueden entregar información relevante de las especies depositadas y dar cuenta de la reversibilidad del sistema. Otra opción es utilizar transientes de corriente con el mismo objetivo.
- vi. Realizar ensayos de AFM (microscopía de fuerza atómica) para tener una noción cuantitativa de la topografía de los depósitos y utilizar así el área expuesta para el cálculo de densidades de corriente, en vez del área geométrica como se realizó en el presente estudio. Con esto se obtendrían cálculos más precisos de la respuesta en corriente de cada material.
- vii. Realizar la electrodeposición de los 4 sistemas (Cu, Re, Re-Cu y Re-Cu-CNT) en diferentes sustratos, como por ejemplo Cu puro o acero inoxidable. Con esto puede cambiar la morfología del depósito y el mecanismo de nucleación, logrando así un depósito de mayor espesor, pudiendo favorecer el atrapamiento de nanotubos de carbono.
- viii. Estudiar el sistema ITO-Cu-CNT. El cobre fue la especie principal que conformó los electrodepósitos ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT, por ende, valdría la pena hacer la comparación entre los materiales ITO-Cu e ITO-Cu-CNT para ver si los nanotubos hacen una diferencia significativa como elemento electrocatalizador de la reacción de evolución de hidrógeno.
- ix. La morfología observada en los depósitos de ITO-Cu e ITO-Re-Cu tipo B puede ser relevante para el campo de investigación basado en la producción de polvos de cobre mediante técnicas de electrodeposición. Los polvos de cobre de tamaño nanométrico de alta pureza pueden ser utilizados para la fabricación de capacitores cerámicos multicapa (BME-MLCC⁴² por sus siglas en inglés), pastas conductoras, celdas de combustible, catalizadores y aplicaciones microelectrónicas, entre muchas otras [66]–[68].

⁴² BME-MLCC: *Base Metal Multilayer Ceramic Capacitor*.

7. Bibliografía

- [1] F. Habashi, “Rhenium,” in *Handbook of Extractive Metallurgy Volume III*, Wiley-VCH, 1997, pp. 1491–1501.
- [2] H. Georg Nadler, H. C. Starck, and Goslar, “Rhenium and Rhenium Compounds,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 1–11.
- [3] D. John, “Rhenium — A Rare Metal Critical to Modern Transportation,” 2015.
- [4] U.S. Geological Survey, “Mineral Commodity Summaries 2016,” 2016.
- [5] A. Vargas Uscategui, “Tesis Doctoral: Producción Electrometalúrgica de Óxidos de Renio,” Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, 2014.
- [6] R. A. Alcaino Olivares, “Tesis de Pregrado: Electrodeposición de óxidos de molibdeno obtenidos con corriente pulsante bajo ultrasonido,” Universidad de Chile, 2014.
- [7] M. Paunovic and M. Schlesinger, “Equilibrium Electrode Potential,” in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 55–76.
- [8] M. Paunovic and M. Schlesinger, “Kinetics and Mechanism of Electrodeposition,” in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 77–112.
- [9] M. Paunovic and M. Schlesinger, “Nucleation and Growth Models,” in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 113–138.
- [10] C. F. Vergara Vaccani, “Tesis de Pregrado: Electro Deposición de Renio a partir de Soluciones Acuosas,” Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, 2010.
- [11] K. W. Harrison, Remick R., G. D. Martin, and A. Hoskin, “Hydrogen Production: Fundamentals and Case Study Summaries,” *Hydrog. fuel cells*, no. January, pp. 207–226, 2010.
- [12] E. Guerrini and S. Trasatti, “Electrocatalysis in Water Electrolysis,” in *Catalysis for Sustainable Energy Production*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 235–269.
- [13] Y. Chung and C. Lee, “Electrochemical behaviors of Indium,” vol. 3, no. 1, pp. 1–13, 2012.
- [14] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. C. Crouch, “Introducción a la química electroanalítica,” in *Principios de análisis instrumental*, CENGAGE Learning, 2008, pp. 628–658.
- [15] IEA: Directorate of Global Energy Economics, *World Energy Outlook*. 2015.
- [16] M. Ball and M. Weeda, “The hydrogen economy—Vision or reality?,” in *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd., 2016, pp. 237–266.

- [17] S. E. Hosseini and M. A. Wahid, "Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 850–866, 2016.
- [18] A. Godula-Jopek, "Introduction," in *Hydrogen Production*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015, pp. 1–32.
- [19] S. C. Ameta and R. Ameta, "Hydrogen: An Alternative Fuel," in *Solar Energy Conversion and Storage Photochemical Modes*, CRC Press, 2016, pp. 139–172.
- [20] M. Pudukudy, Z. Yaakob, M. Mohammad, B. Narayanan, and K. Sopian, "Renewable hydrogen economy in Asia - Opportunities and challenges: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 743–757, 2014.
- [21] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, and N. P. Brandon, "Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future," *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4356–4362, 2008.
- [22] K. Mazloomi and C. Gomes, "Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3024–3033, 2012.
- [23] "Tesla Motors." [Online]. Available: <https://www.teslamotors.com/models>. [Accessed: 10-Apr-2016].
- [24] "Tesla Motors: Supercharger." [Online]. Available: <https://www.teslamotors.com/supercharger>. [Accessed: 10-Apr-2016].
- [25] Y. Cheng and S. P. Jiang, "Advances in electrocatalysts for oxygen evolution reaction of water electrolysis-from metal oxides to carbon nanotubes," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, no. 6, pp. 545–553, 2015.
- [26] F. Yilmaz, M. T. Balta, and R. Selbaş, "A review of solar based hydrogen production methods," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 171–178, 2016.
- [27] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012.
- [28] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010.
- [29] D. M. See and R. E. White, "Temperature and Concentration Dependence of the Specific Conductivity of Concentrated Solutions of Potassium Hydroxide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 42, no. 6, pp. 1266–1268, 1997.
- [30] D. Fletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, "Electrocatalysis," in *Industrial Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing, 2001, pp. 229–250.
- [31] R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M. E. Rincón, and G. Orozco, "The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence," *Electrocatalysis*, vol. 6, no. 3, pp. 263–273, May 2015.
- [32] E. Méndez, M. F. Cerdá, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, C. Kremer, and M. E. Martins, "Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: Critical review and new experimental evidence," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 263, no. 1,

pp. 119–132, 2003.

- [33] J. O. Zerbino, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, E. Méndez, and M. E. Martins, “A comparative study of electrochemical and optical properties of rhenium deposited on gold and platinum,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 13, no. 4, pp. 510–515, 2002.
- [34] J. O. Zerbino, A. M. Castro Luna, C. F. Zinola, E. Méndez, and M. E. Martins, “Electrochemical and optical study of rhenium layers formed on gold electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 521, no. 1–2, pp. 168–174, 2002.
- [35] B. P. Hahn, R. A. May, and K. J. Stevenson, “Electrochemical deposition and characterization of mixed-valent rhenium oxide films prepared from a perrhenate solution,” *Langmuir*, vol. 23, no. 21, pp. 10837–10845, 2007.
- [36] S. Szabó and I. Bakos, “Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 492, no. 2, pp. 103–111, Oct. 2000.
- [37] S. Szabó and I. Bakos, “Study of rhenium deposition onto Pt surface with electrochemical methods,” *Prep. Catal. VII, Proc. 7th Int. Symp. Sci. Bases Prep. Heterog. Catal.*, pp. 269–276, 1998.
- [38] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, and L. Cifuentes, “Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rheniumoxides in alkaline aqueous electrolyte,” *Electrochim. Acta*, vol. 109, pp. 283–290, 2013.
- [39] R. Schrebler, P. Cury, C. Suárez, E. Muñoz, F. Vera, R. Córdova, H. Gómez, J. R. Ramos-Barrado, D. Leinen, and E. A. Dalchiele, “Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy,” *Thin Solid Films*, vol. 483, no. 1–2, pp. 50–59, 2005.
- [40] R. Schrebler, P. Cury, M. Orellana, H. Gómez, R. Córdova, and E. A. Dalchiele, “Electrochemical and nanoelectrogravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 28, pp. 4309–4318, 2001.
- [41] R. Schrebler, M. Merino, P. Cury, M. Romo, R. Córdova, H. Gómez, and E. A. Dalchiele, “Electrodeposition of Cu–Re alloy thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 201–207, Jun. 2001.
- [42] A. Naor, N. Eliaz, and E. Gileadi, “Electrodeposition of Alloys of Rhenium with Iron-Group Metals from Aqueous Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 7, pp. D422–D427, 2010.
- [43] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, B. Chornik, and L. Cifuentes, “Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current,” *Electrochim. Acta*, vol. 178, pp. 739–747, 2015.
- [44] E. C. Muñoz, R. S. Schrebler, M. a. Orellana, and R. Córdova, “Rhenium electrodeposition process onto p-Si(100) and electrochemical behaviour of the hydrogen evolution reaction onto p-Si/Re/0.1M H₂SO₄ interface,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 611, no. 1–2, pp. 35–42, 2007.

- [45] Q. Lu, G. S. Hutchings, W. Yu, Y. Zhou, R. V Forest, R. Tao, J. Rosen, B. T. Yonemoto, Z. Cao, H. Zheng, J. Q. Xiao, F. Jiao, and J. G. Chen, “Highly porous non-precious bimetallic electrocatalysts for efficient hydrogen evolution.,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 6567, 2015.
- [46] N. Danilovic, R. Subbaraman, D. Strmcnik, K. C. Chang, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, “Enhancing the alkaline hydrogen evolution reaction activity through the bifunctionality of Ni(OH)₂/metal catalysts,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 50, pp. 12495–12498, 2012.
- [47] SIGMA-ALDRICH, “Properties and Applications of Single-, Double- and Multi-Walled Carbon Nanotubes.” [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/single-double-multi-walled-carbon-nanotubes.html>. [Accessed: 13-Jun-2016].
- [48] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, and G. De With, “Electrical conductivity of compacts of graphene , multi-wall carbon nanotubes , carbon black , and graphite powder,” *Powder Technol.*, vol. 221, pp. 351–358, 2012.
- [49] C. L. P. Pavithra, B. V Sarada, K. V Rajulapati, T. N. Rao, and G. Sundararajan, “A new electrochemical approach for the synthesis of copper-graphene nanocomposite foils with high hardness.,” *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4049, 2014.
- [50] S. Arai, T. Saito, and M. Endo, “Cu–MWCNT Composite Films Fabricated by Electrodeposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 3, pp. D147–D153, 2010.
- [51] A. Eftekhari and F. Molaei, “Carbon nanotube-assisted electrodeposition. Part I: Battery performance of manganese oxide films electrodeposited at low current densities,” *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 1306–1314, 2015.
- [52] A. Eftekhari and F. Molaei, “Carbon nanotube-assisted electrodeposition. Part II: Superior pseudo-capacitive behavior of manganese oxide film electrodeposited at high current densities,” *J. Power Sources*, vol. 274, pp. 1315–1321, 2015.
- [53] M. Morel, E. Mosquera, D. E. Diaz-Droguett, N. Carvajal, M. Roble, V. Rojas, and R. Espinoza-González, “Mineral magnetite as precursor in the synthesis of multi-walled carbon nanotubes and their capabilities of hydrogen adsorption,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 45, pp. 15540–15548, 2015.
- [54] C. Liu, Y. Chen, C.-Z. Wu, S.-T. Xu, and H.-M. Cheng, “Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 2, pp. 452–455, Feb. 2010.
- [55] K. Nomura, N. Shibata, and M. Maeda, “Preparation of Zinc Oxide Thin Films by Pulsed Current Electrolysis,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 7, pp. 76–80, 2002.
- [56] N. D. Nikoli, K. I. Popov, L. J. Pavlovi, and M. G. Pavlovi, “Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high overpotentials,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 560–566, 2006.
- [57] A. Paracchino, V. Laporte, K. Sivula, M. Grätzel, and E. Thimsen, “Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction.,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 456–461, 2011.

- [58] C. G. Morales-Guio, S. D. Tilley, H. Vrubel, M. Grätzel, and X. Hu, “Hydrogen evolution from a copper(I) oxide photocathode coated with an amorphous molybdenum sulphide catalyst,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3059, 2014.
- [59] J. Jeong Kim, S.-K. Kim, and Y. Shik Kim, “A Novel Method for Cu Electrodeposition on Indium Tin Oxide Aided by Two-Step Sn-Pd Activation,” *Japan Soc. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 1080–1082, 2003.
- [60] Q. Xi, L. Liu, G. Gao, W. Yang, H. Zhou, C. Wu, Y. Zhao, L. Wang, and J. Xu, “Shape Evolution of Cu₂O Crystals Prepared by Surfactant-Free Electrodeposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 7, pp. D332–D335, 2016.
- [61] J. Mathur and M. Gupta, “Effect of Electrodeposition Parameters on Morphology of Copper Thin Films,” *IOSR J. Eng.*, vol. 3, no. 8, pp. 55–61, 2013.
- [62] D. Grujicic and B. Pesic, “Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 2901–2912, 2002.
- [63] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, B. Chornik, and L. Cifuentes, “Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current,” *Electrochim. Acta*, vol. 178, pp. 739–747, 2015.
- [64] S. Arai, M. Ozawa, and M. Shimizu, “Fabrication of Three-Dimensional (3D) Copper/Carbon Nanotube Composite Film by One-Step Electrodeposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. D774–D779, 2016.
- [65] A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, J. M. López-Encarnación, B. Chornik, R. S. Katiyar, and L. Cifuentes, “Characterization of rhenium compounds obtained by electrochemical synthesis after aging process,” *J. Solid State Chem.*, vol. 220, no. 1, pp. 17–21, 2014.
- [66] S. Wu, H. Qin, and P. Li, “Preparation of fine copper powders and their application in BME-MLCC,” *J. Univ. Sci. Technol. Beijing Miner. Metall. Mater. (Eng Ed)*, vol. 13, no. 3, pp. 250–255, 2006.
- [67] W. Songping, J. Li, N. Jing, Z. Zhenou, and L. Song, “Preparation of ultra fine copper-nickel bimetallic powders for conductive thick film,” *Intermetallics*, vol. 15, no. 10, pp. 1316–1321, 2007.
- [68] S. Wu, “Preparation of ultra-fine copper powder and its lead-free conductive thick film,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 16, pp. 3526–3530, 2007.
- [69] H. W. Richardson, “Copper Compounds,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 1–30.
- [70] A. Lossin, “Copper,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 1–67.
- [71] C. Fan, “Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 2, p. 382, 1994.
- [72] H. P. Hack, “Galvanic Corrosion,” in *Galvanic Corrosion STP978*, H. Hack, Ed. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International,

- 1988, p. 203.
- [73] P. R. Roberge, “Corrosion Kinetics and Applications of Electrochemistry to Corrosion,” in *Corrosion Engineering Principles and Practice*, McGraw Hill, 2008, pp. 85–145.
- [74] R. Parsons, “Hydrogen evolution on platinum electrodes,” *Heats Act. Compon. React.*, pp. 1340–1350, 1960.
- [75] J. K. Nørskov, T. Bligaard, a. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandalov, and U. Stimming, “Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 3, p. J23, 2005.
- [76] D. V. Esposito, S. T. Hunt, A. L. Stottlemeyer, K. D. Dobson, B. E. McCandless, R. W. Birkmire, and J. G. Chen, “Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 51, pp. 9859–9862, 2010.
- [77] H. Wang, “Hydrogen Evolution Reaction,” 2012. [Online]. Available: <http://large.stanford.edu/courses/2012/ph240/wang-ha1/>. [Accessed: 25-Nov-2016].
- [78] E. R. Kötz and S. Stucki, “Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 17, no. 6, pp. 1190–1197, 1987.
- [79] J. N. Renner, L. F. Greenlee, K. E. Ayres, and A. M. Herring, “Electrochemical Synthesis of Ammonia: A Low Pressure, Low Temperature Approach,” *Interface Mag.*, vol. 24, no. 2, pp. 51–57, Jan. 2015.
- [80] M. Gong, W. Zhou, M.-C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M.-C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D.-Y. Wang, J. Yang, S. J. Pennycook, B.-J. Hwang, and H. Dai, “Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis.,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4695, 2014.
- [81] R. J. Hunter, “Chapter 1 – Introduction,” in *Zeta Potential in Colloid Science*, R. H. Hunter, Robert J. Ottewill and L. R. Rowell, Eds. Elsevier Ltd., 1981, pp. 1–10.

8. Anexos

Anexo A: Propiedades adicionales de renio y cobre

A continuación se muestran algunas características y propiedades relevantes de Re y Cu [2], [32], [69], [70]:

Tabla 23: Propiedades del renio.

N° Atómico	75
Densidad (20°C)	21 g/cm ³
Radio metálico	137 pm
Radio iónico (VII)	53 pm
Punto de fusión	3453 K
Punto de ebullición	6143 K
Calor de fusión	33 kJ/mol
Calor de sublimación	+779 kJ/mol
Entalpía de formación de Re₂O₇	-1241 kJ/mol
Conductividad eléctrica	0.051 μΩ ⁻¹ cm ⁻¹
Resistividad específica (20°C)	19.3 μΩ·cm
Superconductividad	1.699 K
Resistencia a la tracción (20°C, templado)	12 MPa
Módulo de elasticidad (20°C)	459.9 GPa
Temperatura de recristalización	1573-2073 K

Tabla 24: Propiedades de algunos óxidos y sulfuros de renio.

Componente	Estructura	Estado de oxidación del Re
Re ₂ O ₇	Alternando tetraédrica y octaédrica	VII
ReO ₃	Cúbica	VII
ReO ₂	Rutilo	IV
Re ₂ S ₇	-	VII
ReS ₂	Prismático trigonal	IV

Tabla 25: Potenciales estándar de especies de renio e hidrógeno.

Redox couple	Half reaction	E^0 (V)
ReO_4^-/Re	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.363
$\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2$	$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.510
ReO_2/Re	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.252
$\text{ReO}_4^-/\text{Re}^{3+}$	$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4e = \text{Re}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.422
$\text{ReO}_2/\text{Re}^{3+}$	$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + e = \text{Re}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.2
Re^{3+}/Re	$\text{Re}^{3+} + 3e = \text{Re}$	0.300
H^+/H_2	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.0–0.05 ^a
$\text{H}^+/\text{H}_{\text{ad}}$	$\text{H}^+ + e = \text{H}_{\text{ad}}$	0.05–0.38 ^b
		0.05–0.30 ^c
$\text{B(OH)}_3/\text{BH}_4^-$	$\text{B(OH)}_3 + 7\text{H}^+ + 8e = \text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	–0.481

^a Potential domain in which the reaction takes place on Pt, Rh, and Au.

^b Potential domain in which the reaction takes place on *cs*-Pt [45].

^c Potential domain in which the reaction takes place on *pc*-Rh [42].

Tabla 26: Minerales de cobre más relevantes y sus propiedades.

Mineral	Formula	Copper, wt %	Crystal system	Density, g/cm ³
Native copper	Cu	≤99.92	cubic	8.9
Chalcocite	Cu ₂ S	79.9	orthorhombic	5.5–5.8
Digenite	Cu ₉ S ₅	78.0	cubic	5.6
Covellite	CuS	66.5	hexagonal	4.7
Chalcopyrite	CuFeS ₂	34.6	tetragonal	4.1–4.3
Bornite	Cu ₅ FeS ₄ /Cu ₃ FeS ₃	55.5–69.7	tetragonal	4.9–5.3
Tennantite	Cu ₁₂ As ₄ S ₁₃	42–52	cubic	4.4–4.8
Tetraedrite	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	30–45	cubic	4.6–5.1
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	48.4	orthorhombic	4.4–4.5
Bourmonite	CuPbSbS ₃	13.0	orthorhombic	5.7–5.9
Cuprite	Cu ₂ O	88.8	cubic	6.15
Tenorite	CuO	79.9	monoclinic	6.4
Malachite	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	57.5	monoclinic	4.0
Azurite	2 CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	55.3	monoclinic	3.8
Chrysocolla	CuSiO ₃ · <i>n</i> H ₂ O	30–36	(amorphous)	1.9–2.3
Dioptase	Cu ₆ [Si ₆ O ₁₈] · 6 H ₂ O	40.3	rhombohedral	3.3
Brochantite	CuSO ₄ · 3 Cu(OH) ₂	56.2	monoclinic	4.0
Antlerite	CuSO ₄ · 2 Cu(OH) ₂	53.8	orthorhombic	3.9
Chalcanthite	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	25.5	triclinic	2.2–2.3
Atacamite	CuCl ₂ · 3 Cu(OH) ₂	59.5	orthorhombic	3.75

Tabla 27: Potenciales estándar de reacciones del cobre.

	E_0
$\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.52 V
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$	+0.34 V
$\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.15 V
$\text{Cu}^{3+} + e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+1.80 V

Tabla 28: Conductividad eléctrica y térmica del cobre y su dependencia con la temperatura.

Temperature		Thermal conductivity, $\text{W m}^{-1} \text{K}$	Electrical conductivity, MS/m
K	$^{\circ}\text{C}$		
17	-256	5 000	
73	-200	574	460
113	-160	450	
173	-100	435	110
273	0	398	60
293	20	394	58
373	100	385	44
473	200	381	34
573	300	377	27
973	700	338	15

Anexo B: Precio de metales del grupo del platino

A continuación se pueden observar los precios de los metales del grupo del platino desde el año 2011 hasta el año 2015 [4]:

Tabla 29: Precio de metales del grupo del platino.

	Precio	2011	2012	2013	2014	2015
Platino	[USD/onza troy]	1724.51	1555.39	1489.57	1387.89	1080
	[USD/lb]	25149.11	22682.78	21722.90	20240.07	15750
Paladio	[USD/onza troy]	738.51	649.27	729.58	809.98	690
	[USD/lb]	10769.94	9468.52	10639.71	11812.21	10062.50
Rodio	[USD/onza troy]	2204.35	1247.98	1069.1	1174.23	970
	[USD/lb]	32146.78	18199.71	15591.04	17124.19	14145.83
Rutenio	[USD/onza troy]	165.85	112.26	75.63	65.13	48
	[USD/lb]	2418.64	1637.125	1102.93	949.81	700
Iridio	[USD/onza troy]	1035.87	1066.23	826.45	556.19	530
	[USD/lb]	15106.44	15549.19	12052.4	8111.1	7729.16

Tabla 30: Comparación entre precios de metales año 2015.

Metal	Precio 2015 [USD/lb]
Platino	15750
Paladio	10063
Rodio	14146
Rutenio	700
Iridio	7729
Renio	1315
Cobre	2.7

Anexo C: Definición de escenarios de demanda energética y emisiones de CO₂

Con respecto al gráfico de la sección 0, se definen diferentes escenarios en relación a la emisión de dióxido de carbono considerados por la Agencia Internacional de Energía (IEA), los cuales se diferencian en asumir diferentes evoluciones en términos de políticas energéticas de gobiernos de diferentes países: Escenario de nuevas políticas, escenario de políticas actuales y escenario 450.

En el escenario de nuevas políticas se incorporan medidas que afectan el mercado de energías y que han sido adoptadas a partir de mediados del 2015, también considera intenciones importantes que se han anunciado, aun cuando se requiere precisar la forma de implementación de estos planes. Esto incluye componentes relacionados con el acuerdo de *Intended Nationally Determined Contributions (INDCs)* adquirido por diferentes gobiernos en el marco de la convención de las Naciones Unidas (*United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*). También se incluyen políticas que están anunciadas, pero aún no se implementan. Estas políticas incluyen programas de desarrollo de energías renovables y mejoramiento de eficiencia energética para promover combustibles y vehículos alternativos, precios del carbono, reformas energéticas y la puesta en marcha o término de plantas nucleares.

El escenario de políticas actuales se enfoca sólo en las políticas en donde las medidas han sido adoptadas formalmente a partir de mediados del año 2015, y se asume que estas políticas no cambian en el tiempo. Este escenario intenta explicar cómo se comportarán los mercados energéticos sin una intervención de nuevas políticas.

El escenario 450 tiene un enfoque diferente, se centra en la meta internacional de limitar el aumento de la temperatura promedio global a 2°C en el largo plazo. Se asume una serie de políticas para disminuir las emisiones de gases invernaderos. En este escenario la concentración de estos gases alcanza su máximo a mediados de siglo (sobre 450 [ppm]), pero no es lo suficientemente alto como para superar los 2°C de aumento en promedio. Los resultados de este escenario se incluyen en el estudio como referencia.

Para conocer exactamente las políticas consideradas en los diferentes escenarios, ver referencia [15].

Anexo D: Comparación de H₂ y combustibles fósiles

A continuación se presentan tablas comparativas entre el hidrógeno e hidrocarburos [17]:

Tabla 31: Densidad de energía de diferentes combustibles.

Material	Energy per kilogram (MJ kg ⁻¹)	Energy per liter (MJ l ⁻¹)
Hydrogen (liquid)	143	10.1
Hydrogen (compressed, 700 bar)	143	5.6
Hydrogen (ambient pressure)	143	0.0107
Methane (ambient pressure)	55.6	0.0378
Natural gas (liquid)	53.6	22.2
Natural gas (compressed, 250 bar)	53.6	9
Natural gas	53.6	0.0364
LPG propane	49.6	25.3
LPG butane	49.1	27.7
Gasoline (petrol)	46.4	34.2
Biodiesel oil	42.2	33
Diesel	45.4	34.6

Tabla 32: Punto de inflamabilidad de combustibles.

Fuel	Flashpoint (°C)
Hydrogen	-231
Methane	-188
Propane	-104
Gasoline	-45
Methanol	11
Ethanol (70%)	17
Kerosene	36
Jet fuel	60
Diesel	62
Biodiesel	130

Tabla 33: Temperatura de ignición de combustibles.

Fuel	Auto ignition temperature (°C)
Hydrogen	585
Methane	540
Propane	490
Butane	405
Methanol	358
Gasoline	246-280
Diesel	210

Anexo E: Diseño de celdas en electrólisis de agua

En la electrólisis convencional se utiliza un separador de cerámica o cermet para no mezclar los productos gaseosos en la celda, y que aporta una resistencia eléctrica adicional en el sistema. En el caso de la electrólisis avanzada, los electrodos están presionados contra el separador para disminuir la distancia ánodo-cátodo, en cuyo caso se utilizan electrodos perforados.

La electrólisis avanzada evoluciona a la tecnología de electrolito de polímero sólido, en donde el separador se reemplaza por una membrana de intercambio iónico que permite el paso de los iones H^+ .

En la Figura 74 se muestra un esquema de los diseños de celda [12]:

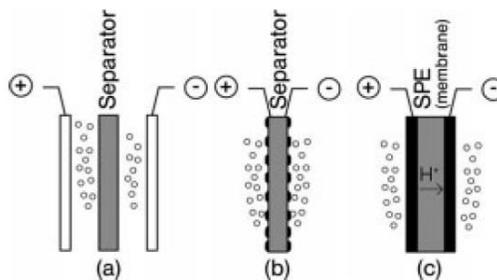


Figura 74: Diseños de celda (a) Electrólisis alcalina convencional, (b) Electrólisis avanzada (sin gap), (c) Electrolito de polímero sólido (medio ácido).

Anexo F: Densidad de corriente de intercambio (i_0) de la REH para diferentes materiales.

La reacción de evolución de hidrógeno ocurre en un amplio rango de velocidades en diferentes metales. A continuación, se presentan valores reportados en la literatura, sin embargo, es relevante recalcar que para entender estos valores se debe considerar la preparación de la superficie, la temperatura en las mediciones, la velocidad de barrido y la relación entre el área del electrodo y el volumen del electrolito. Infortunadamente, estos factores normalmente no se reportan en forma detalladas en los artículos científicos [5].

Tabla 34: Parámetros cinéticos en diferentes electrodos para la reacción de evolución de hidrógeno.

Material	i_0 [A/m ²]	Electrolito	Temperatura [°C]	Pendiente de Tafel [mV/dec]	Referencia
Pt(111)	3.98	0.1 M HClO ₄	25	-	[5]
Pt/C/Re	6.3	0.1 M HClO ₄	25	-	[5]
Pd	10	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Pt	8	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Rh	2.5	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Ir	2	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Ni	7x10 ⁻²	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Au	4x10 ⁻²	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
W	1.3x10 ⁻²	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Nb	1.5x10 ⁻³	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Ti	7x10 ⁻⁴	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Cd	1.5x10 ⁻⁷	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Mn	1.3x10 ⁻⁷	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Tl	1x10 ⁻⁷	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Pb	1x10 ⁻⁸	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Hg	0.5x10 ⁻⁹	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Pt	2.57-4.07x10	Ácido	-	-	[5]
Pd	1.29-1.58x10	Ácido	-	-	[5]
Ir	0.4-1.62	Ácido	-	-	[5]
Rh	0.3-1.58	Ácido	-	-	[5]
Re	7.24x10 ⁻²	Ácido	-	-	[5]
Au	0.31-31.6x10 ⁻²	Ácido	-	-	[5]
Ni	6.31x10 ⁻²	Ácido	-	-	[5]
Pt	3.98	Alcalino	-	-	[5]
Pd	2.51	Alcalino	-	-	[5]
Rh	1.01	Alcalino	-	-	[5]
Au	2-3.98x10 ⁻²	Alcalino	-	-	[5]
Ni	1x10 ⁻²	Alcalino	-	-	[5]
Pt	1.03x10 ⁻²	8 M KOH	25	-	[5]
Pt-Sm	1.5x10	8 M KOH	25	-	[5]
Pt-Ho	0.25x10	8 M KOH	25	-	[5]

Pt-Ce	0.36x10	8 M KOH	25	-	[5]
Ni	1.67x10 ⁻¹	6 M KOH	25	-	[5]
Ni/Re ₈₇ -Co ₇	7.36	6 M KOH	25	-	[5]
Ni/Re ₅₇ -Co ₃₇	2.63x10	6 M KOH	25	-	[5]
Ni	1.1x10 ⁻²	1 M NaOH	20	121	[28]
Fe	9.1x10 ⁻²	2 M NaOH	20	133	[28]
Pb	4x10 ⁻²	6 N NaOH	25	121	[28]
Zn	8.5x10 ⁻⁶	6 N NaOH	25	124	[28]
Co	4x10 ⁻³	0.5 M NaOH	25	118	[28]
Pt	4	0.1 N NaOH	22	105	[28]
Au	4x10 ⁻²	0.1 N NaOH	25	120	[28]
Ni	2.1x10 ⁻²	30% wt KOH	25	124	[71]
Co	9.4x10 ⁻³	30% wt KOH	25	113	[71]
Ni-Mo	2.6x10 ⁻¹	30% wt KOH	25	144	[71]
Co-Mo	2.3x10 ⁻¹	30% wt KOH	25	116	[71]
Ni-W	6.5x10 ⁻²	30% wt KOH	25	124	[71]
Co-W	1.2x10 ⁻²	30% wt KOH	25	112	[71]
Ag	3.98x10 ⁻²	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Au	3.16x10 ⁻²	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Cd	1.00x10 ⁻⁷	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Co	6.31x10 ⁻²	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Cr	3.98x10 ⁻⁴	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Cu	2.00x10 ⁻³	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Fe	1.00x10 ⁻²	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Hg	3.16x10 ⁻⁹	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Ni	6.31x10 ⁻²	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Pb	6.31x10 ⁻⁹	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Pd	5.01x10	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Pt	2.51	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Rh	1.58x10	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Ru	7.94x10	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
W	1.00x10 ⁻³	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Zn	3.16x10 ⁻⁷	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]

Con respecto al Pt, existen diferentes valores reportados. A continuación, un resumen de valores de densidad de corriente de intercambio para el platino, el cual es importante ya que se utiliza como referencia en términos de electrocatalizadores de la REH:

Tabla 35: Densidad de corriente de intercambio de la reacción de evolución de hidrógeno para el platino.

Material	i_0 [A/m ²]	Electrolito	Temperatura [°C]	Pendiente de Tafel [mV/dec]	Referencia
Pt	1584.89	1 N HCl	-	130	[72]
Pt	100	-	25	-	[73]
Pt	25.70	0.5 M HCl	25	-	[74]
Pt	2.57-4.07x10	Ácido	-	-	[5]
Pt	23.44	-	-	-	[75]
Pt foil	10	0.5 M H ₂ SO ₄	Ambiente	-	[76]
Pt	8	0.5 M H ₂ SO ₄	-	-	[5]
Pt	7.94	-	-	-	[75]
Pt(111)	4.57	-	-	-	[75]
Pt	4.5	Ácido	-	30	[77]
Pt	4	0.1 N NaOH	22	105	[28]
Pt	4	1 N H ₂ SO ₄	-	30	[78]
Pt(111)	3.98	0.1 M HClO ₄	25	-	[5]
Pt	3.98	Alcalino	-	-	[5]
Pt	2.51	1 M H ₂ SO ₄	-	-	[30]
Pt	1.03x10 ⁻²	8 M KOH	25	-	[5]

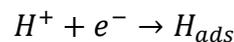
Anexo G: Cálculo teórico de la pendiente de Tafel en el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno

La ecuación de Tafel es relevante para entender los mecanismos de reacción. Para esto se emplea esta ecuación escrita de la siguiente forma [30]:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha_A nF} [\log(i) - \log(i_0)]$$

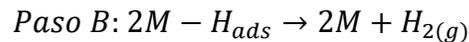
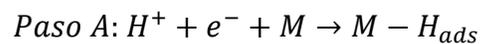
Ecuación 42: Ecuación de Tafel.

Considerando medio ácido, y las reacciones y mecanismos expuestos en la *Sección 2.4.*, se tiene lo siguiente:



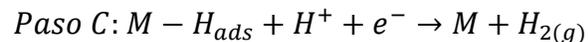
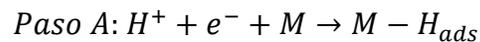
Ecuación 43: Adsorción de hidrógeno en superficie del electrodo.

- Mecanismo I:



Ecuación 44: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción química.

- Mecanismo II:



Ecuación 45: Mecanismo de evolución de hidrógeno con desorción electroquímica.

Paso A como etapa controlante (etapa de Volmer)

La formación del H adsorbido es el primer paso en común para ambos mecanismos. La velocidad del paso A (y por ende de la reacción total) está dada por:

$$\bar{v}_A = \bar{k}_A c_{H^+} (1 - \theta)$$

Ecuación 46: Velocidad de formación de hidrógeno adsorbido.

Donde \bar{k}_A es la constante de velocidad del paso A en la dirección de avance, y depende del potencial, ya que la reducción del H^+ involucra una transferencia de electrones. La velocidad depende también de la concentración de especies activas (H^+) y la fracción de superficie libre de átomos adsorbidos ($1 - \theta$).

Si los pasos B o C son siempre rápidos en comparación al paso A, se puede suponer que el cubrimiento (θ) será pequeño, entonces ($1 - \theta$) tenderá a 1:

$$I = F \bar{k}_A c_{H^+} = F k_A c_{H^+} \exp\left(-\frac{F \bar{\alpha}_A}{RT} E\right)$$

Donde $\bar{\alpha}_A$ es el coeficiente de transferencia de carga para el paso A, por lo tanto, la intensidad de corriente se puede escribir como:

$$\log(I) = \log(F k_A) + \log(c_{H^+}) - \frac{F \bar{\alpha}_A}{2.303 RT} E$$

Se puede ver que la corriente es de primer orden con respecto a la concentración de protones y suponiendo un coeficiente de transferencia de 0.5 se obtiene la pendiente de Tafel:

$$\frac{\partial \log(I)}{\partial E} = (120 [mV])^{-1}$$

Ecuación 47: Pendiente de Tafel de paso A como etapa controlante.

Mecanismo I, reacción B como paso controlante (etapa de Tafel)

En esta etapa el hidrógeno molecular se forma por la combinación química de hidrógenos adsorbidos en la superficie. La corriente en este caso se encuentra dada por:

$$I = 2Fk_B\theta^2$$

Donde k_B es la constante de velocidad. Para este caso se puede suponer comportamiento de cuasi-equilibrio para el cubrimiento por hidrógeno:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0$$

O en su defecto:

$$\overline{v}_A = \overline{v}_A + \overline{v}_B$$

De hecho, bajo todas las condiciones se tiene que la velocidad de B es mucho menor a la de A, por lo que se puede tratar al paso A como un equilibrio y escribir $\overline{v}_A = \overline{v}_A$ o en su defecto:

$$\overline{k}_A c_{H^+} (1 - \theta) = \overline{k}_A \theta$$

Por lo tanto:

$$k_A c_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\overline{\alpha}_A}{RT} E\right) = k'_A \theta \exp\left(\frac{(1 - \overline{\alpha}_A)}{RT} E\right)$$

Esta expresión se puede reducir a lo siguiente:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K c_{H^+} \exp\left(-\frac{F}{RT} E\right)$$

Donde $K = k'_A/k_A$, reordenando la expresión se obtiene el cubrimiento en el electrodo:

$$\theta = \frac{Kc_{H^+} \exp\left(-\frac{F}{RT}E\right)}{1 + Kc_{H^+} \exp\left(-\frac{F}{RT}E\right)}$$

Ahora, cerca del potencial se equilibrio se cumple la siguiente relación:

$$Kc_{H^+} \exp\left(-\frac{F}{RT}E\right) < 1$$

Por lo tanto, el cubrimiento se puede aproximar:

$$\theta \simeq Kc_{H^+} \exp\left(-\frac{F}{RT}E\right)$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación de intensidad de corriente:

$$I = I = 2Fk_B K^2 c_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{2F}{2.3RT}E\right)$$

Aplicando logaritmo y derivando con respecto al potencial se obtiene una pendiente de Tafel de $(30 \text{ [mV]})^{-1}$ para este mecanismo.

Mecanismo II, reacción C como paso controlante (etapa de Heyrovski)

La evolución de hidrógeno es provocada por la recombinación electroquímica del hidrógeno. En este caso la velocidad está dada por:

$$\overline{v}_C = \overline{k}_C c_{H^+} \theta$$

La constante de velocidad k_C también depende del potencial, ya que la reacción involucra la transferencia de electrones. Se pueden obtener 2 expresiones, para sobrepotencial alto y bajo.

Para un sobrepotencial bajo se tiene que:

$$\overline{v}_A \gg \overline{v}_C \text{ y } \overline{v}_A \gg \overline{v}_C$$

Además, el factor de cubrimiento se puede calcular de forma análoga a la mencionada anteriormente, por lo tanto, se puede escribir la intensidad de corriente de la siguiente forma:

$$I = 2Fk_c K^2 c_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{F}{RT}E\right) \exp\left(-\frac{\overline{\alpha}_c F}{RT}E\right) = 2Fk_c K^2 c_{H^+}^2 \exp\left(-\frac{(1 + \overline{\alpha}_c)F}{RT}E\right)$$

Por lo tanto:

$$\log(I) = \log(2Fk_c K) + 2 \log(c_{H^+}) - \frac{(1 + \overline{\alpha}_c)F}{2.3RT}E$$

Igual que en los casos anteriores esta expresión se deriva con respecto al potencial, obteniendo así una pendiente de Tafel de $(40 \text{ [mV]})^{-1}$, asumiendo un coeficiente de transferencia de carga de 0.5. Cabe mencionar que la reacción es de orden 2 con respecto a la concentración de H^+ .

Para el caso de sobrepotenciales altos:

$$\overline{v}_A \ll \overline{v}_C$$

Entonces:

$$\overline{v}_A \simeq \overline{v}_C$$

$$k_A c_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\overline{\alpha}_A F}{RT}E\right) = k_C c_{H^+} \theta \exp\left(-\frac{\overline{\alpha}_C F}{RT}E\right)$$

$$\log(I) = \log(2Fk_c K) + \log(c_{H^+}) - \frac{\overline{\alpha}_c F}{2.3RT}E$$

Y la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de H^+ , obteniendo una pendiente de Tafel de $(120 \text{ [mV]})^{-1}$.

El platino es un ejemplo de material catódico en donde se pueden observar 2 regiones con diferentes pendientes de Tafel:

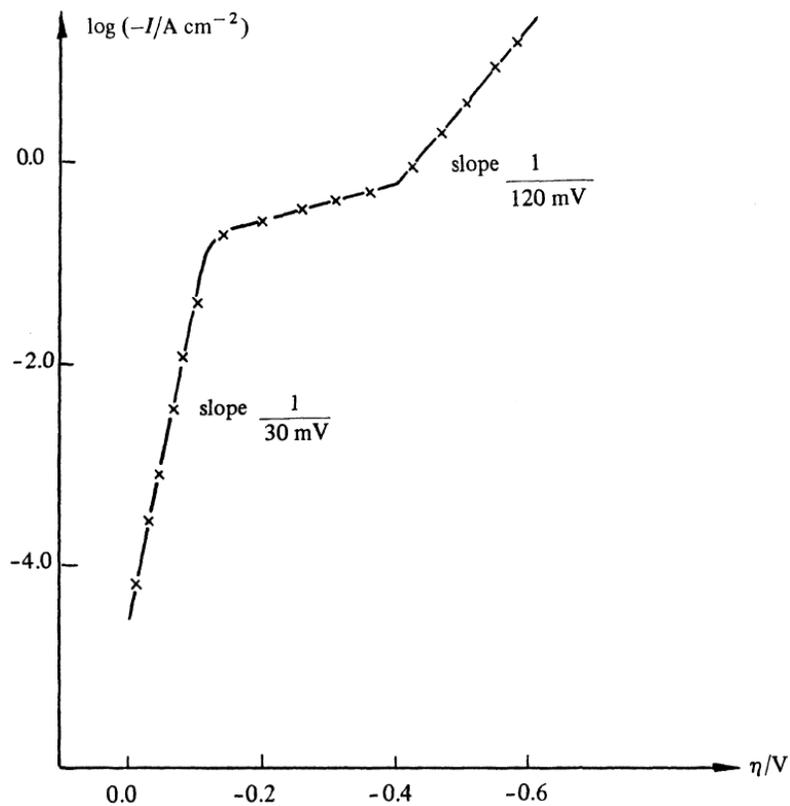


Figura 75: Curva I- η para un cátodo de Pt en 5 [M] de H₂SO₄.

Anexo H: Almacenamiento de hidrógeno gaseoso en nanotubos de carbono

Liu et al. [54] realizaron una revisión de los valores reportados de capacidad de almacenamiento de hidrógeno en diferentes tipos de nanotubos de carbono, junto con esto realizaron experimentos para dilucidar resultados, ambos aspectos se pueden ver a continuación:

Tabla 36: Capacidad de almacenamiento de diferentes nanotubos de carbono reportados.

Samples	Temperature (°C)	Equilibrium pressure (MPa)	Specific surface area (m ² /g)	Hydrogen storage capacity (wt.%)
As-prepared SWCNTs	23.0	12.10	65	0.5
Purified SWCNTs	19.0	12.20	229	1.7
As-prepared MWCNTs	20.5	12.04	66	0.2
Air-oxidized MWCNTs	20.1	12.05	270	0.9
CO ₂ -oxidized MWCNTs	20.1	12.02	429	1.0
KOH-activated MWCNTs	19.9	11.96	785	1.2

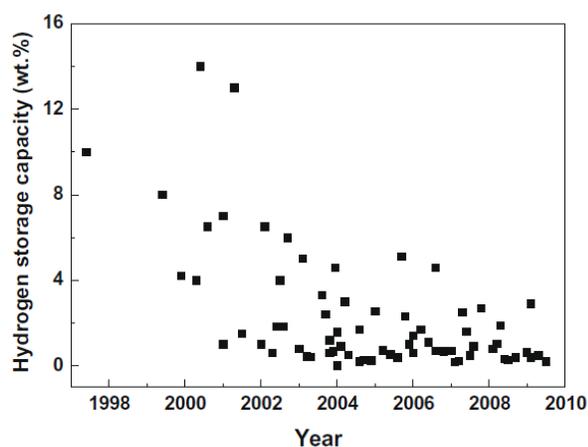


Figura 76: Capacidad de almacenamiento de diferentes nanotubos de carbono reportados hasta el año 2010.

Anexo I: Procedimiento experimental de lavado de electrodos y elaboración de soluciones.

a) Elaboración de solución de sulfato de cobre y perrenato de amonio

1. Pesar sulfato de cobre penta hidratado y/o perrenato de amonio para obtener una concentración de 0.004 [M] o 0.04 [M] respectivamente en un volumen de 200 [mL].
2. Llenar matraz de 200 [mL] con agua desionizada hasta la mitad, agregar el material correspondiente y mezclar la solución con agitador magnético entre 5 a 10 minutos (hasta que no se vean sedimentos).
3. Traspasar solución a una probeta para facilitar la adición de ácido sulfúrico y controlar la acidez con el electrodo de pH.
4. Preparar solución 5 [M] de H_2SO_4 y mezcla de ácido y agua desionizada (ácido diluido) a pH 2, ambas son necesarias para controlar mejorar la precisión del ajuste de pH.

Agregar con una micro pipeta ácido sulfúrico a la solución en probeta hasta llegar a pH 2, mientras se está agitando constantemente. Luego, traspasar solución nuevamente a matraz de aforo

b) Procedimiento de corte de ITO

El ITO viene depositado sobre láminas de vidrio de 2.5x2.5 [cm], para su utilización se procedió a cortar la lámina en 4, obteniendo así una superficie de 1.25x1.25 [cm], que luego de ensamblar en el electrodo, resulta un área expuesta de 1 [cm²].

El vidrio de ITO se manipula en todo momento con pinzas recubiertas en teflón.

El vidrio se marca para dividirlo en 4 secciones con lápiz por la parte en que no tiene ITO, lo que se comprueba usando un multímetro ya que el ITO conduce electricidad. Luego se manipula sobre láminas de un material blando de etilvinilacetato (goma eva).

Para el corte se utilizó una cortadora metalográfica marca Mecatome T201A con un disco de Al_2O_3 con dureza mayor a 500 [HV], en donde el corte se realiza en ambiente húmedo (presencia de agua para enfriar el disco mientras rota). Los parámetros utilizados en la máquina fueron de 600 [rpm] para la rotación del disco y 30 [mm/min] para la velocidad de avance.

La muestra se cubrió con goma eva para protegerla al momento de presionar con la prensa para sujetar el vidrio, además, se colocó goma eva también para amortiguar la caída de las secciones al momento del corte.

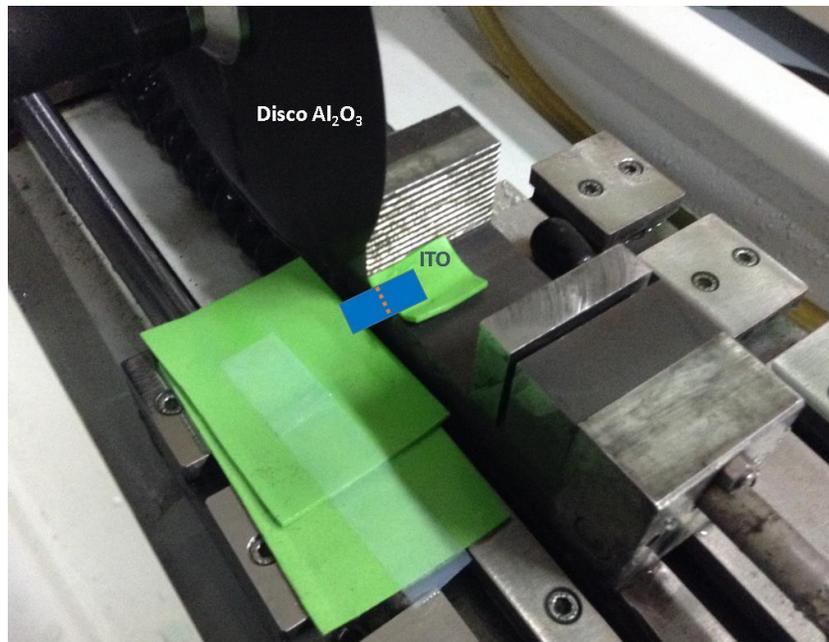


Figura 77: Corte de ITO.

c) Procedimiento de lavado de ITO

1. El cuadrado de ITO se coloca en papel dentro de una cápsula de Petri.
2. Se coloca la cápsula de Petri dentro del baño ultrasonido, al cual se le agrega agua destilada dejando $\frac{1}{4}$ de la cápsula sin sumergir.
3. Agregar acetona a la cápsula de Petri y dejar en baño ultrasonido por 2 [min].
4. Lavar ITO con agua desionizada vigorosamente para evitar la formación de manchas en la superficie del material.
5. Colocar en una nueva cápsula de Petri con etanol y dejar en ultrasonido por 5 [min] de la misma forma que en el caso anterior.
6. Lavar nuevamente con agua desionizada.
7. Dejar en cápsula de Petri con H_2O_2 y ultrasonido por 5 [min].
8. Finalmente repetir el paso anterior con agua desionizada y dejar en ultrasonido por 5 [min].

Después del proceso de lavado es necesario secar la muestra con N_2 a presión y guardar muestras en recipiente desecador por 24 [hr].

d) Procedimiento de lavado de electrodo de Pt

El electrodo de Pt se limpia en cada ocasión antes de usarlo mediante inmersión en una solución sulfonítrica 1:1 (5 [M] de H_2SO_4 + 5 [M] de HNO_3) durante 1 [min], luego se lava de forma vigorosa con agua desionizada. Después de esto se sumerge en H_2O_2 por 2 [min], y se enjuaga el electrodo con abundante agua desionizada.

Finalmente, se seca con aire tibio por 2 minutos y se coloca en desecador para luego ser utilizado, esto se hace para proteger del polvo y agentes externos.

Cabe destacar que el electrodo de platino tiene la cara posterior tapada con resina epóxica para dejar solo una cara libre expuesta.

e) Procedimiento de lavado de electrodo de Cu

A modo de complementar los resultados del presente estudio, se realizaron pruebas de voltametría cíclica con electrodo de Cu puro en forma de placa cuadrada. Para esto se siguió el siguiente protocolo de lavado:

1. Sumergir en solución de 5 [M] de H_2SO_4 + 5 [M] de HNO_3 por 5 [s].
2. Lavar abundantemente con agua desionizada.
3. Secar con aire tibio.

Anexo J: Comparación de GI-XRD entre muestras tipo B de ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT

Como se mencionó en la *Sección 5.1.3.3.*, la muestra de ITO-Re-Cu-CNT tipo B muestra los mismos picos en el ensayo de GI-XRD que la muestra sin nanotubos de carbono.

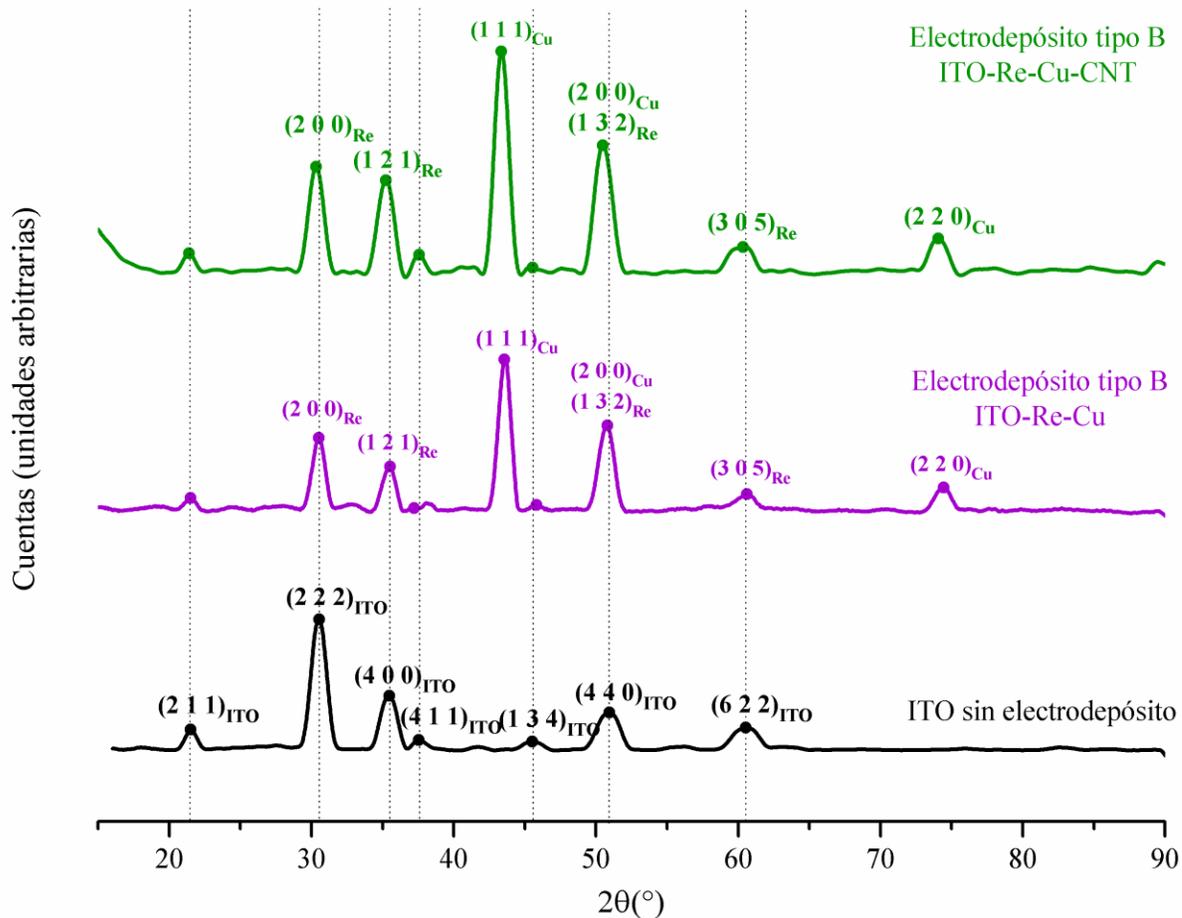


Figura 78: Patrones de GI-XRD de electrodepositos ITO-Re-Cu e ITO-Re-Cu-CNT tipo B. Líneas punteadas indican los picos asociados al sustrato ITO, los cuales están presentes en ambas muestras analizadas.