

RESEÑA

Materiales catódicos con base de níquel para la reacción de desprendimiento de hidrógeno

Ernesto Peláez Abellán, Dennys Fernández Conde* y Carlos Núñez Valdés.

Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata s/n esquina a Calle G, El Vedado, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: pelaez@fq.uh.cu *Grupo de Biomateriales, Departamento de Investigación-Desarrollo de Biomateriales, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 No. 15202 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana, Código Postal 11600, Cuba.

Recibido: 23 de junio de 2009. Aceptado: 15 de octubre de 2009.

Palabras clave: desprendimiento de hidrógeno, cinética electroquímica, materiales catódicos, compuestos de Ni, electrolisis del agua.
Key words: hydrogen development, electrochemical kinetics, cathodic materials, Ni compounds, water electrolysis.

RESUMEN. Se presenta una revisión de algo más de 100 trabajos relacionados con el proceso de obtención de hidrógeno por electrolisis del agua en medio alcalino, utilizando electrodos formados por algún tipo de material compuesto por níquel y que se emplea como cátodo en el proceso. Se consideran aspectos pocos conocidos del tema porque la fuente primaria es de difícil acceso para el público en general. Asimismo, se abordan asuntos importantes tales como: *tecnología del hidrógeno, cinética del proceso de desprendimiento de hidrógeno y compuestos con base de níquel utilizados para el desprendimiento de hidrogeno*. Después de abordar los resultados de los diferentes trabajos consultados, se intenta enfocar las tendencias actuales que se vislumbran para el desarrollo de nuevos materiales catódicos para la electrolisis del agua, así como ciertas contradicciones presentes en las conclusiones de distintos estudios sobre el tema. Esto último, solo se explica por las posibles diferencias morfológicas y estructurales de un mismo material, debido a las diferentes vías de obtención o tratamientos previos que se le aplican antes de ser utilizado en el proceso de desprendimiento de hidrógeno. Por último, se mencionan las tendencias que se observan en el presente siglo en el desarrollo de otros materiales en los que el Ni no es el metal fundamental, para su empleo en ese proceso.

ABSTRACT. A review of around 100 papers related with the hydrogen evolution process by water electrolysis in alkaline media employing electrodes prepared with some material that contains nickel which are used as cathode in the water electrolysis is presented. Here are summarized aspects of the topic that are few acquaintances because the primary source is of difficult access to the general public. During the course of this work important aspects as *technology of the hydrogen, kinetics of the hydrogen evolution reaction and Ni-based compounds used for the hydrogen evolution*, are approached. After pointing out the results of the different consulted works, the authors try to point out the current tendencies that are discerned for development of new cathodic materials for water electrolysis and certain contradictions in the conclusions of different works. This behaviour is only explained by the possible morphological and structural differences of the same material, due to different ways to obtain or to the different previous treatment carried out to the same material by different authors before it was used in the process of hydrogen evolution. Finally the tendencies of the present century in the development of other materials where the Ni is not the fundamental metal are mentioned.

INTRODUCCIÓN

La reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) ha desempeñado un papel histórico fundamental en el desarrollo de la Electroquímica, ya que fue la primera reacción estudiada después de la pila de Volta, por lo que es uno de los procesos electroquímicos más estudiados hasta el presente y su interés ha sido tanto académico como tecnológico.¹ Desde el punto de vista académico, es considerada como una reacción prototipo para el estudio de la cinética electroquímica y de la

catálisis de reacciones que ocurren en varios pasos. El conocimiento de la cinética y el mecanismo de esta reacción, permite la sistematización del conocimiento sobre las propiedades catalíticas de los metales. Desde el punto de vista tecnológico, la reacción es importante porque está presente en varios procesos industriales, como por ejemplo: la producción de H₂ puro por electrolisis del agua; la generación de H₂ en la producción de cloro y sosa; la oxidación electroquímica del H₂ en celdas de combustible H₂/aire o H₂/O₂ y el despren-

Correspondencia:

Prof. Dr. Ernesto Peláez Abellán

Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata s/n esquina a Calle G, El Vedado, Código Postal 10400, Ciudad de La Habana, Cuba. Teléfono: 537 878 0684; Fax: 537 873 5863. Correo electrónico: pelaez@fq.uh.cu.

dimiento de H_2 en los procesos de corrosión, entre otros.¹

LA TECNOLOGÍA DEL HIDRÓGENO

Hasta el presente, un elevado porcentaje del consumo energético mundial es a partir de los combustibles fósiles.² Por tal motivo, con el creciente desarrollo industrial y avance tecnológico alcanzado en las últimas décadas, ha surgido un problema relacionado con el aumento de la demanda de energía: el consiguiente agotamiento de los combustibles fósiles y los elevados índices de contaminación ambiental, lo que ha incentivado la búsqueda de fuentes energéticas alternativas, no contaminantes, que puedan disminuir el consumo de esos combustibles y los grandes costos de la energía.^{3,4} El nivel actual de consumo de estos materiales se ha convertido en una fuerza destructiva de la humanidad (emanación de contaminantes, calentamiento del globo terráqueo, cambios climáticos, etc.) y se estima que con el crecimiento actual del consumo de combustibles fósiles, las reservas de estos solo alcanzarán para los primeros decenios del siglo XXI, lo cual reclama la búsqueda de fuentes alternativas de energía.

El *hidrógeno solar* (concepto que surge de la idea de obtener hidrógeno por electrolisis utilizando la energía eléctrica producida por celdas solares), es la opción que ha despertado las mayores expectativas, por lo que el hidrógeno es considerado el combustible del futuro⁵ porque *es inagotable y enteramente reciclable; es limpio*, ya que de su combustión se obtiene agua y no CO_2 y *es más seguro que el gas natural*, ya que el gas es más pesado que el aire. Con respecto a su carácter explosivo, agregando al hidrógeno pequeñas cantidades de elementos específicos, se alcanzan niveles análogos a los del gas natural. *Es fácil de transportar*, ya sea en forma gaseosa, líquida o combinado con metales dando lugar a hidruros, o con tolueno dando lugar a compuestos de fácil transporte (por ejemplo, el metilciclohexano).

En la actualidad, existen varios usos del hidrógeno como fuente de energía alternativa. Se emplea en las celdas de combustible, donde se puede alcanzar rendimientos elevados, de 60 a 80 %. Un uso clásico del hidrógeno es en motores de aviones y de automóviles. Para los automóviles, se está desarrollando el empleo de una celda de combustible que alimente un motor eléctrico. En Cuba, se trabaja en la utilización del hidrógeno solar como combustible para transportar la caña de azúcar a su industria de elaboración utilizando la energía eléctrica producida por centrales de cogeneración, alimentadas de bagazo de caña.⁶

La electrolisis del agua es el único método actual que puede ser utilizado en una producción de hidrógeno a escala industrial. La energía eléctrica necesaria para este proceso puede obtenerse mediante sistemas fotovoltaicos o generadores. Sin embargo, solo hace unos decenios que se empieza a investigar en la obtención de hidrógeno por vía electrolítica,⁵ lo que está asociado con los problemas que presenta la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en comparación con otros procesos electrolíticos industriales como el desprendimiento de cloro, oxígeno, etc. Además, hay que considerar el elevado costo de la producción del hidrógeno por electrolisis del agua, lo que llama a desarrollar electrocatalizadores más eficientes. Este es el principal objetivo de las investigaciones actuales: *la búsqueda de mejores electrocatalizadores para el desprendimiento de hidrógeno*. Por lo tanto, ellas están orientadas a lograr materiales de electrodo que posean un gran poder electrocatalítico, siendo la función de la electrocatalisis la búsqueda de

nuevos materiales que contribuyan a la reducción del voltaje aplicado para disminuir los costos de producción de hidrógeno por electrolisis.

Los electrolizadores comerciales pueden clasificarse en dos tipos:^{4,7} unipolares y bipolares. Los unipolares tienen ánodos y cátodos aislados unos de otros por separadores (celdas tipo-tanque), donde cada electrodo tiene la misma polaridad en ambas superficies y ocurre un solo proceso, el desprendimiento de H_2 o O_2 . Los electrolizadores bipolares consisten en un único módulo con un gran número de electrodos, donde cada uno funciona como cátodo por una cara y como ánodo por la otra, de forma que un electrolizador bipolar puede contener desde varias decenas a cientos de celdas individuales en serie. En los últimos tiempos, las celdas tipo-tanque han sido sustituidas por celdas bipolares por el hecho de que estas últimas presentan menores costos de instalación y también mayor facilidad de operación a temperaturas y presiones elevadas, lo que posibilita la reducción del voltaje que se aplica a la celda. La desventaja de estos electrolizadores bipolares es que un electrodo defectuoso paraliza la operación de todo el sistema de celdas.

Para que el proceso electrolítico sea más eficiente, deben reducirse las pérdidas de energía, así como el costo total del equipamiento, lo que puede lograrse por dos vías diferentes:^{2,8-12} reduciendo lo más posible el voltaje total de la celda para minimizar el consumo de energía eléctrica, que es el principal componente en el costo de producción o aumentando la densidad de corriente por encima de los valores normales utilizados en los electrolizadores convencionales, para disminuir el costo de la inversión, que es aproximadamente proporcional al área de los electrodos. De hecho, un aumento de la densidad de corriente, inevitablemente da lugar a un aumento del voltaje total de la celda, si se tiene en cuenta la definición de voltaje total de la celda (E_c) dada por:

$$E_c = E_o + iR + \eta_a + \eta_c \quad (1)$$

donde:

E_o voltaje termodinámico de la celda.

R resistencia específica, o sea, por unidad de área; incluye el electrolito, el diafragma, el circuito eléctrico externo y las burbujas formadas en la electrolisis.

η sobrepotencial anódico (a) o catódico(c).

i densidad de corriente.

Como un aumento de corriente da lugar siempre a un aumento de voltaje, existe una contradicción entre las dos alternativas antes mencionadas, por lo que se requiere optimizar el proceso, o sea, adecuar el sistema a las mejores condiciones operacionales. Esta adecuación de los parámetros operacionales puede realizarse con el desarrollo de un diseño óptimo de la celda, que permita una resistencia interna menor y el desarrollo de electrodos con elevada actividad catalítica, que presenten menores sobrepotenciales para las reacciones de desprendimiento de H_2 y O_2 (comparados con aquellos utilizados en los electrolizadores convencionales).

En la electrolisis, el voltaje aplicado ($E_{aplic.}$) da una medida de la energía eléctrica suministrada al proceso y será mayor que E_o por la condición de irreversibilidad señalada anteriormente (ec. 1), que se manifiesta en la resistencia que ofrece el sistema al paso de la corriente eléctrica; por lo tanto, la eficiencia del proceso depende del comportamiento del sistema. Si la energía eléctrica solo se utiliza en producir hidrógeno, la eficiencia del proceso será del 100 %. Por el contrario, si la energía eléctrica se utiliza en producir hidrógeno y transformarse

en calor (proceso exotérmico) la eficiencia del proceso será menor del 100 %. En el caso de que la cantidad de hidrógeno producido dependa no solo de la energía eléctrica suministrada, sino de la energía térmica que toma del medio, se obtendrá un valor de la eficiencia mayor que el 100 % (si se toma como 100 % la cantidad de hidrógeno equivalente, según las Leyes de Faraday, a la energía eléctrica suministrada). El cálculo de la eficiencia (ε) es muy sencillo y se puede realizar a partir de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E_{\text{aplic.}}} \quad (2)$$

para las temperaturas normales de trabajo (70 a 80 °C) $E_0 = 1,48 \text{ V}$, entonces

$$\varepsilon = \frac{1,48V}{E_{\text{aplic.}}} \quad (3)$$

Como ya se había señalado, la función de la electrocatalisis en la aplicación industrial de este proceso, es contribuir a reducir el voltaje aplicado a través de la celda electrolítica para así, disminuir los costos de producción, lo que se logra disminuyendo los sobrepotenciales anódico y catódico. En sentido general, se obtiene una reducción en el voltaje aplicado por el incremento del área superficial real, porque de esa manera, disminuye la densidad de corriente real utilizada; o también, aumentando el poder electrocatalítico del material de electrodo, lo que en ambos casos se traduce en una reducción del sobrepotencial.

La evaluación experimental de los diferentes materiales de electrodo, se puede realizar comparando la densidad de corriente aparente a un potencial dado, o más comúnmente, por comparación del sobrepotencial a una densidad de corriente dada. Un electrodo será más activo o electrocatalítico, cuando un aumento en su área superficial real implique una mayor reducción del sobrepotencial. De hecho, uno de los procedimientos adoptados en la práctica para disminuir el sobrepotencial en el cátodo es precisamente, el incremento de su área

superficial.¹³⁻¹⁵ La reducción del voltaje aplicado relacionado con un incremento del área superficial tiene una importancia significativa, pero esto no puede ser estrictamente considerado como un efecto electrocatalítico, aunque la variación del área superficial del electrodo puede modificar la naturaleza de los sitios activos en la superficie. Por esto, para evaluar un nuevo material es necesario tener en cuenta tanto los factores geométricos como los debidos a la naturaleza del material.

El estado actual de la producción de hidrógeno por electrolisis puede ser ilustrado gráficamente a través del $E_{\text{aplic.}}$ en función de la densidad de corriente (i) que circula por la disolución (Fig. 1). En la gráfica respectiva, la *zona 1* representa aquellos procesos de electrolisis llamados convencionales, es decir, los tradicionales que se han desarrollado a escala industrial. El voltaje para electrolizadores corrientes en esta zona es de 2,08 V por lo que la eficiencia de estos está alrededor del 70 %. La *zona 2* representa los procesos electrolíticos de avanzada que están en desarrollo con vistas a su aplicación industrial. La *línea 4* representa el potencial termoneutral, es decir, el 100 % de eficiencia y la *línea 5* representa el potencial termodinámico. La *línea 3* representa el proceso de electrolisis a partir del vapor de agua y se puede observar que este proceso tendrá siempre una eficiencia mayor al 100 %, porque en este caso, también se aprovecha la energía térmica del vapor de agua. A partir de esta gráfica, se pueden hacer las consideraciones siguientes: Todos los procesos comerciales están en la zona de baja eficiencia (alrededor del 70 %) y los procesos de avanzada que han llegado a escala industrial han alcanzado hasta el 87 % de eficiencia.

Otro punto a considerar es la elección de los parámetros realmente importantes para la evaluación de la actividad electrocatalítica. Es bien conocido que, aparte de la transferencia de masa (sobrepotencial de difusión o concentración) y las pérdidas por caída óhmica (resistencia del diafragma o de los conductores eléctricos del circuito o por el sobrepotencial de resistencia), el sobrepotencial puede estar relacionado con la velocidad de la propia reacción de transferencia a través de la ecuación de Tafel (sobrepotencial de transferencia):

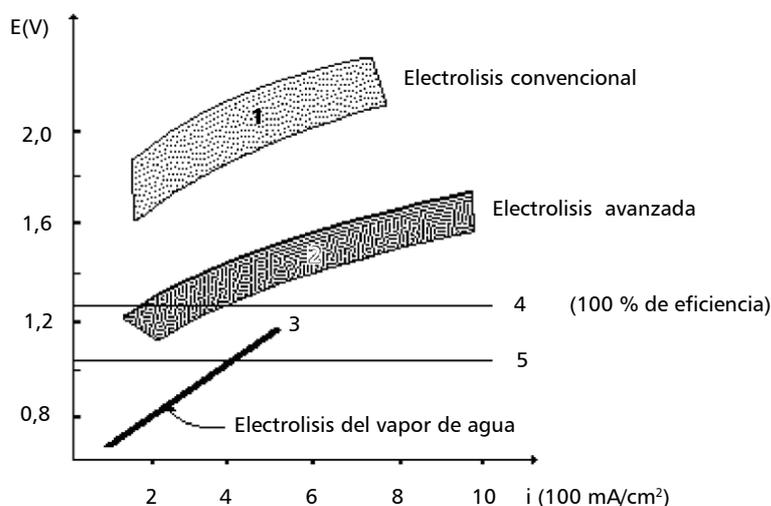


Fig. 1. Valor del voltaje (E) que es necesario aplicar para que ocurra la electrolisis del agua.

1. Celdas económicas comerciales. 2. Celdas de avanzada, no comerciales hasta el momento. 3. Electrolisis del vapor de agua. 4. Define el 100 % de eficiencia en la electrolisis (potencial termoneutral). 5. Representa la frontera del voltaje aplicado (E) donde ocurre (hacia arriba) o no (hacia abajo) la electrolisis del agua (potencial termodinámico). En esta línea la eficiencia es máxima (120 %).

$$\eta = b \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad (4)$$

donde:

b pendiente de Tafel.

i densidad de corriente.

i_0 densidad de corriente de intercambio.

Con fines prácticos, para comparar la actividad de los electrodos se usa frecuentemente el término “densidad de corriente de intercambio aparente” j_0 que se define como:¹⁶

$$j_0 = \frac{I_0}{S} \quad (5)$$

donde:

S área geométrica (aparente) de la superficie del electrodo.

I_0 intensidad de la corriente de intercambio.

Sin embargo, el principal propósito de estos materiales es disminuir el voltaje aplicado a una densidad de corriente adecuada; por tanto, la comparación de las corrientes de intercambio pueden ser frecuentemente contradictoria, pues en esta comparación afectaría no solo el valor de i_0 sino también, el de b en la ec. 4. A bajos sobrepotenciales, electrodos con elevada j_0 y gran pendiente de Tafel pudieran ser más activos que los electrodos con bajas j_0 y baja pendiente de Tafel, pero como regla general, estos son menos activos a elevados sobrepotenciales, debido a la forma matemática con que se presenta la ecuación de Tafel. La forma gráfica (Fig. 2) permite comprender mejor este aspecto. A partir de la intersección de las curvas 1 y 2, se obtiene un menor sobrepotencial para el electrodo 1 (curva 1). Además la pendiente de Tafel puede incrementarse con el aumento de la densidad de corriente cuando estos electrodos se someten a mayores sobrepotenciales. Este cambio en la pendiente de Tafel es consecuencia de una modificación de la velocidad de la reacción (variación del paso determinante en el mecanismo de la reacción de transferencia) o de las condiciones superficiales del electrodo representado por las rectas i e ii o ambos (Fig. 2); una de menor pendiente (i) a pequeños sobrepotenciales y

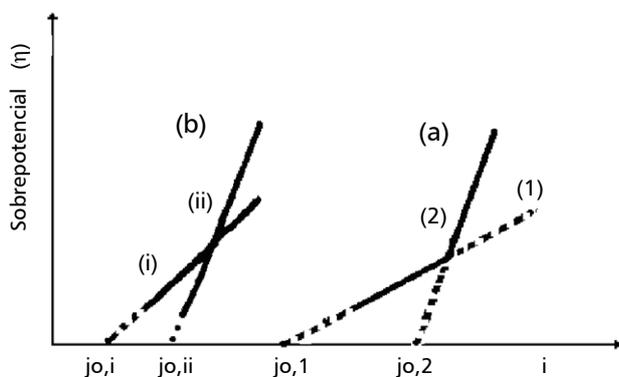


Fig. 2 (a) Rectas de Tafel con diferentes pendientes y corrientes de intercambio para dos electrodos diferentes. (b) Cambio de la pendiente de Tafel para un electrocatalizador.

otra de mayor pendiente (ii), a sobrepotenciales elevados. En este caso particular, la extrapolación de la recta de Tafel utilizando los valores de la densidad de corriente de intercambio y de la pendiente de Tafel, obtenidos a pequeños sobrepotenciales, daría resultados completamente erróneos y las conclusiones de la comparación de estos valores para diferentes electrodos serían falsas. En ambos casos, un electrodo muy activo a bajos sobrepotenciales, es menos activo a altos sobrepotenciales.¹⁷ Además, cuando la extrapolación de la curva de polarización es a partir de un rango de elevados sobrepotenciales, el valor de la corriente de intercambio es mayor que la obtenida a bajos sobrepotenciales, ya que $j_{0,ii} > j_{0,i}$ y $j_{0,2} > j_{0,1}$ (Fig. 2). Por otra parte, mientras que j_0 es una magnitud extensiva, (depende del área superficial aparente, o sea, geométrica), la pendiente de Tafel es una magnitud intensiva (no depende del área superficial). Por eso si un procedimiento de activación del electrodo trae consigo un cambio en la pendiente de Tafel, los factores debido a la naturaleza del material son los responsables de este cambio. Sin embargo, si el resultado es una recta paralela a la recta de Tafel, esto pudiera implicar un cambio en j_0 , pero esto solo puede ser verificado después de la corrección adecuada del área superficial real.

Materiales para celdas especiales

Es necesario mencionar ciertos materiales muy característicos de algunas celdas especiales que se desarrollan para que el costo de producción del hidrógeno llegue a ser competitivo en el mercado mundial. Las celdas fotoelectroquímicas que funcionan a partir de la energía luminosa, utilizan electrodos fotosensibles para los que se desarrollan materiales semiconductores del tipo n-TiO₂, n-SrTiO₃, p-CdTe, p-GaP, etc. Para las celdas que utilizan electrolitos sólidos se ha desarrollado un material polimérico con propiedades iónicas, conocido comercialmente como Nafión^a y para las celdas que trabajan con vapor de agua a temperaturas muy elevadas se estudian materiales de electrodo que resistan las condiciones tan severas que exige este proceso, por lo que se están desarrollando materiales que tienen en su composición elementos como el uranio, itrio, circonio, óxidos de indio, etc.

En esta categoría de celdas especiales también están aquellas que cambian el proceso anódico de desprendimiento de oxígeno por la oxidación de otras sustancias como el SO₂, CO, NO, Cl⁻. Por esta razón, los electrodos deben ser más resistentes a la agresividad del medio, por lo que se desarrollan electrodos con base de Au, Pt, Ru, Ir, Rh, Pd, etc.

Problemas actuales^{2,8-12}

El elevado costo de producción es uno de los problemas a resolver para que el hidrógeno pueda ser utilizado como combustible y desplace a los combustibles fósiles tradicionales, entre ellos al petróleo. Es decir, en la actualidad es más caro utilizar el hidrógeno que utilizar otro combustible fósil tradicional. El costo de producción del hidrógeno depende básicamente de dos aspectos: baja eficiencia en el proceso de electrolisis y alto costo de la energía eléctrica a partir de fuentes convencionales. Para resolver estos problemas es necesario trabajar en las direcciones siguientes:

^a Copolímero con un fluoropolímero basado en tetrafluoretileno sulfonado descubierto en los años sesentas por Walther Grot de DuPont. Fórmula: C₇H₇F₁₃O₅S₂C₂F₄. Para más detalles, consultar: <http://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>

- disminución del voltaje aplicado necesario para la electrolisis, o sea, disminución de la barrera energética del proceso, lo que equivale a disminuir el sobrepotencial que se origina por la irreversibilidad del proceso.
- búsqueda de fuentes de energía más baratas que posibiliten, desde el punto de vista económico, la producción de hidrógeno a escala industrial.

La disminución del voltaje aplicado se logra con el desarrollo de la electrolisis en condiciones especiales donde se requiera una menor cantidad de energía eléctrica. Así, se están desarrollando electrolisis tales como:

- con ultrasonido.
- a presiones muy elevadas.
- con corriente pulsada.
- con alternativa para la reacción anódica, es decir, donde no ocurra el desprendimiento de oxígeno sino otro proceso anódico como la oxidación del SO_2 , CO , NO , Cl^- , etc.
- con electrolitos sólidos.

Existen diferentes vías para lograr la disminución del costo de la energía. En la práctica se observa la tendencia a combinarlas adecuadamente para lograr una mayor efectividad. A continuación, se señala por separado cada una de estas vías.

- La energía eléctrica se puede producir a menor costo si se parte de fuentes no convencionales. En este sentido se trata de desarrollar tecnologías adecuadas para hacer un uso racional de fuentes de energía como la eólica, solar, biomasa, etc.
- El proceso de electrolisis puede realizarse de forma que se combine la energía eléctrica con otro tipo de energía no eléctrica. En este sentido se están desarrollando distintas celdas donde ocurran procesos combinados como:
 - Foto-electrolisis que utiliza de forma adicional la energía solar,
 - Magneto-electrolisis, donde la energía adicional es producida por el campo magnético,
 - Electrolisis a elevadas temperaturas, donde no se trabaja con disoluciones sino con el vapor de agua y la energía adicional es la térmica.

El uso racional del potencial energético disponible está relacionado con la segunda dirección, lo que permitirá la disminución del costo de la energía eléctrica. Es una realidad que si se genera energía eléctrica y no se consume, se pierde; por eso, es necesario consumir la energía generada por lo que en las horas de poca demanda esta energía eléctrica es barata y puede utilizarse en la electrolisis. En definitiva, es preferible almacenar la energía como hidrógeno que perderla.

En la actualidad existe la tendencia a integrar la producción de hidrógeno a un sistema energético donde participen varias fuentes de energía eléctrica que puedan combinarse o alternarse de forma adecuada desde el punto de vista económico. En los últimos años, el *Sistema Energía Solar-Hidrógeno* se vislumbra como el sistema que logrará la supremacía en la producción de hidrógeno en el ámbito mundial.

Una revisión no tan reciente de la tecnología de producción de H_2 por electrolisis del agua fue presentada por LeRoy.⁷ En este trabajo, se consideran tanto los aspectos cinéticos y termodinámicos de las reacciones electrónicas como los de ingeniería del sistema. Wendt e Imarisio¹⁸ también publicaron una revisión bastante detallada de los avances logrados en los componentes de las celdas electrolíticas.

Algunas ideas sobre las direcciones futuras para el posible desarrollo de la obtención de hidrógeno en Cuba⁶

El hidrógeno puede utilizarse como combustible para muy variados objetivos, por lo que para definir una política nacional, se hace necesario establecer una prioridad entre las diferentes formas en que puede ser utilizado. A partir de esta prioridad, se deben impulsar aquellos aspectos que están íntimamente relacionados con estos usos. Como el desarrollo en este campo está directamente relacionado con la buena eficiencia, calidad y seguridad del proceso, existen aspectos generales que deben desarrollarse independientemente de la prioridad que se establezca. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los siguientes tecnologías :

- para la producción de materiales que sirven como electrodos en la electrolisis del agua.
- para el uso de otras fuentes renovables como la biomasa, los alcoholes de la industria azucarera y otras posibles fuentes nacionales.
- para la construcción de celdas y de otras partes integrantes del sistema de los hidrogenadores.

En la producción de hidrógeno, se debe abordar el desarrollo de diferentes materiales con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso. También es necesario abordar problemas tecnológicos del proceso relacionados con la geometría y los materiales de la celda, así como aspectos relacionados con el control de múltiples parámetros. Para que la producción de hidrógeno por electrolisis llegue a alcanzar la eficiencia necesaria y así el hidrógeno llegue a ser el combustible del futuro, es necesario dirigir los de las investigaciones en dos direcciones de trabajo fundamentales:

- desarrollo de nuevos materiales para electrodos, separadores, celdas y para su almacenamiento.
- desarrollo de las condiciones tecnológicas que permitan construir estos materiales a escala industrial con una buena eficiencia, calidad y seguridad.

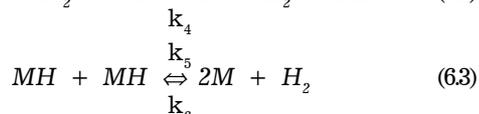
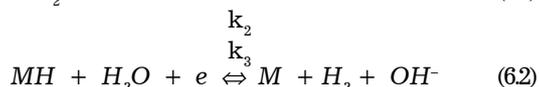
El desarrollo de aspectos relacionados con el almacenamiento del hidrógeno debe estar en dependencia de sus usos . En este aspecto, se debe impulsar las investigaciones de diferentes materiales para almacenar hidrógeno a partir de materiales nacionales.

CINÉTICA DEL PROCESO DE DESPRENDIMIENTO DE HIDRÓGENO

A pesar de que la RDH ha recibido una atención especial desde los inicios del siglo xx, no existe una información completa en cuanto a la cinética y al mecanismo por el cual ella ocurre sobre diversos materiales. Uno de los puntos básicos es la comprensión de la dependencia del cubrimiento superficial (θ) de los intermediarios con el sobrepotencial, así como la dependencia de este con las propiedades del material utilizado. Es relativamente complicado acceder de forma experimental a esta información, pues puede ocurrir la adsorción de más de una especie intermediaria, (especies parcialmente reducidas) como por ejemplo especies adsorbidas a potenciales más positivos que el potencial reversible o termodinámico (*under-potential deposition*), que pueden no participar en la reacción. También, dependiendo del material, pueden ocurrir otros procesos secundarios que enmascaren el resultado experimental. En este último caso, se puede dar como ejemplo, la formación o reducción de óxidos en la superficie del electrodo.

El desprendimiento de H_2 puede ocurrir en medio ácido, neutro o alcalino. En esta revisión, solo se tratará sobre el proceso en medio alcalino, ya que este es el

medio utilizado en los electrolizadores. De todos los mecanismos propuestos hasta el presente, solo apenas dos son aceptados como probables, los cuales presentan dos etapas consecutivas.¹⁹ La primera es una reacción de descarga, conocida como reacción de Volmer, que da lugar a la formación de átomos de H adsorbidos (ec. 6.1). Después, se proponen dos etapas de desorción: una electroquímica, conocida como reacción de Heyrovsky (ec. 6.2) y otra química, conocida como la reacción de Tafel (ec. 6.3):



El tratamiento teórico del proceso y los resultados experimentales confirman que el mecanismo de la reacción depende del grado de cubrimiento de la superficie metálica por átomos de hidrógeno (o sea, del valor de θ). Este efecto del grado de adsorción o cubrimiento de la superficie está íntimamente relacionado con la naturaleza del metal del electrodo. El producto de la etapa 6.1 es el átomo de hidrógeno adsorbido (M-H). En esta etapa el electrón debe pasar del metal a la especie electroactiva. La etapa 6.3 lleva consigo la desorción del hidrógeno atómico y la velocidad de esta etapa es mayor cuanto menor sea la energía de adsorción (adsorción débil), siempre que θ sea constante. Si θ no es constante y aumenta cuando aumenta la energía de adsorción (adsorción fuerte); entonces, la velocidad de la etapa 6.3 será mayor cuanto menor es la energía de adsorción. Cabe esperar que los metales que presentan una energía de adsorción grande faciliten la descarga de los iones H^+ , pero dificulten la etapa de recombinación; mientras que los metales en los que la adsorción es baja, retarden el proceso de descarga.

Mecanismo de Volmer – Tafel

Miles y cols.²⁰ llegaron a la conclusión de que el mecanismo de la RDH ocurre a través de la reacción de Volmer (ec. 6.1) y Tafel (ec. 6.3). Según este mecanismo, si la reacción de Tafel es lenta se obtendrá un apreciable grado de cubrimiento del electrodo por adsorción de H atómico (θ_H) y si es rápida, por el contrario, θ_H tiende a cero. Este hecho depende principalmente de las características del metal.

Mecanismo de Volmer – Heyrovsky.

Este mecanismo involucra las reacciones de Volmer (ec. 6.1) y Heyrovsky (ec. 6.2). Ambas son reacciones de transferencia, estando determinado el valor de θ_H por la mayor o menor velocidad del proceso (ec. 6.2), lo que depende principalmente de las características del metal.

Si los pasos son estrictamente consecutivos y solo uno determina la velocidad de reacción, la teoría predice a 25 °C una pendiente de Tafel de 120 mV para la ec. 6.1 y de 30 mV para la ec. 6.3. Dado que el grado de cubrimiento de la superficie por el intermediario (θ_H) depende del potencial, cuando θ_H es pequeño la pendiente es de 40 mV siendo el paso determinante la ec. 6.2. Si θ_H es cercano a 1 es de esperar una corriente límite si la ec. 6.3 determina la velocidad de reacción y una pen-

diente de 120 mV si el paso que determina la velocidad viene dado por la ec. 6.2.

La veracidad de estos mecanismos ha permitido que se hayan mantenido invariables por varias décadas. La naturaleza del intermediario ha sido raramente discutida. La suposición de que en la ec. 6.2 está involucrado el intermediario $(H_2^+)_{ad.}$ no se ha confirmado experimentalmente, aunque este ha sido adoptado por Levie.²¹ En el caso de disoluciones alcalinas, el intermediario de la descarga electroquímica primaria es posiblemente el $Na_{ad.}$



donde:

$Na^+_{ac.}$ ion en medio acuoso.

seguida de:



que puede sustituir a la reacción 6.1. Esto es realmente posible debido al bajo potencial de deposición, que puede depender de la naturaleza de la superficie del cátodo y que está determinado por la diferencia en la función trabajo del electrón entre el ion metálico que se reduce y el metal base. Es decir, durante la descarga de hidrógeno en disolución alcalina se ha detectado la presencia de metales alcalinos en varios metales, por ejemplo, Ni. Estos sorbatos pueden producir una reacción colateral a elevadas densidades de corriente, aunque también han sido detectados átomos adsorbidos a bajos sobrepotenciales (del orden de 0,1 mV).

A partir de las ecuaciones del mecanismo anterior es posible plantear las expresiones de velocidad para los tres pasos (v_1, v_2, v_3), partiendo del criterio de que la conocida ecuación de Butler-Volmer¹⁹ se obtiene a partir de los conceptos de las Leyes de Faraday, de la Teoría Absoluta de la Velocidad de Reacción²² y que la energía de activación viene dada por la variación de la energía libre electroquímica. De esta forma, las velocidades de los distintos pasos (v_i) estarán determinadas por las diferentes constantes de velocidad (k_i), el grado de cubrimiento superficial por el H adsorbido (θ_H) y el sobrepotencial a que está sometido el electrodo. Es posible encontrar un desarrollo teórico detallado de estos aspectos en las obras académicas y las especializadas.^{23,24} En este desarrollo teórico se hacen algunas consideraciones que se deben señalar:

- se considera que no hay efecto de transferencia de masa; así, las concentraciones son supuestamente constantes y pueden ser incluidas en la constante de velocidad (k_i);
- se considera que la adsorción de las especies ocurre según la isoterma de Langmuir.

A partir de las velocidades de los distintos pasos del mecanismo (v_i) es posible definir la velocidad de producción o consumo de electrones (V_e) y la velocidad de la producción de especies adsorbidas (V_θ), dadas a continuación:²³

$$V_e = v_1 + v_2 = i/F \quad (8.1)$$

$$V_\theta = v_1 - v_2 - 2v_3 = q/F (d\theta/dt) \quad (8.2)$$

donde:

q carga requerida para la formación de una monocapa de H adsorbido.

θ grado de cubrimiento superficial por el H adsorbido.

Esta definición no considera los pasos inversos de las etapas de desorción debido a la pequeña probabilidad que existe para que ocurra la readsorción de H en la superficie electródica a partir del H₂ gaseoso a sobrepotenciales catódicos.

En cualquier proceso que ocurra por varias etapas, se supone que exista siempre un paso o etapa determinante de la velocidad (edv), que caracteriza el comportamiento cinético de la reacción global. Se considera que este paso es el que muestre el menor valor de k_i , lo que se corresponde con que este paso presente la mayor barrera de energía. Muchas veces, se hace referencia erróneamente a la edv como la etapa o paso lento del proceso, pero en el estado estacionario, todos los pasos ocurren con la misma velocidad. El mecanismo por el cual ocurrirá la RDH, va a depender principalmente, del material electródico utilizado y de las condiciones experimentales a las que se someta el electrodo, es decir, de las condiciones imperantes en la interfase electrodo/disolución. Al mismo tiempo, toda vez que cada mecanismo involucra dos etapas, cualquiera de ellas podrá ser la edv. Con la determinación de los parámetros cinéticos relacionados con las ecuaciones de velocidad es posible conocer el mecanismo por el cual ocurre la RDH, así como la edv para el proceso. Los métodos más usados para determinar los parámetros cinéticos de la RDH son la caída de potencial a circuito abierto,²⁵ la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica²⁶⁻³⁴ y el Método de Descarga Rápida Galvanostática.³⁵

La diversidad de mecanismos posibles esta directamente relacionada con la mayor o menor actividad catalítica de los electrodos y esta depende fundamentalmente del método de preparación empleado (diferentes pretratamientos o activaciones), aspecto que se discute poco y por lo tanto, hace muy difícil la reproducción de electrodos con características semejantes. La actividad electrocatalítica está fundamentalmente relacionada con el grado de cubrimiento y con la energía de adsorción durante el proceso de desprendimiento de hidrógeno. Por lo tanto, a la hora de la construcción de los electrodos hay que conocer en detalle cómo varían estos parámetros con distintos factores experimentales. El método clásico para estudiar la cinética de la RDH es a través de las curvas de polarización en el estado estacionario. Para los distintos mecanismos y diferentes valores de θ (que depende de las condiciones experimentales), se han calculado los valores que toma la pendiente de Tafel (b). Esto da la posibilidad de comparar los valores teóricos calculados con los experimentales de la dependencia de la pendiente con la temperatura y de la variación de la concentración de OH⁻ y así proponer un mecanismo de reacción para un determinado material de electrodo. Sin embargo, es muy común obtener valores experimentales que presentan una desviación significativa de los teóricos y entonces, la teoría clásica no puede explicar este comportamiento. Estas desviaciones de los valores de b son más frecuentes en electrodos con superficies rugosas (valores bajos de b). En el caso de electrodos de Ni, las comparaciones son más difíciles y mediante esta teoría no es posible diferenciar los mecanismos Volmer-Heyrovsky y Volmer-Tafel, ya que se plantea que esta dificultad está relacionada con la existencia de óxidos en la superficie del Ni. Estos inconvenientes se pueden superar en buena medida, con el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica,³⁶⁻³⁸ método que se tratará más adelante con cierto detalle.

Actualmente, se pueden encontrar trabajos que estudian el efecto de distintos factores en las característi-

cas cinéticas y termodinámicas de la RDH sobre diferentes materiales con base de Ni. Así, se ha investigado el efecto de la temperatura,^{39,40} de la formación de óxidos,⁴¹ de la concentración de álcalis,⁴² de la composición del material,⁴³⁻⁵⁰ del valor de la corriente catódica,⁵¹ del hidrógeno adsorbido,^{39,41,42} etc. Según Kreysa y cols.⁵² el aumento del sobrepotencial de la RDH (η_H) en el tiempo está relacionado con el proceso de absorción de hidrogeno y considera que la formación de β -hidruro de Ni es la causa del decremento en la velocidad de la RDH. Otro aspecto tratado en los últimos años y que influye en el gasto energético en el proceso de electrolisis, es la caída óhmica adicional que se origina con la formación de burbujas en el electrodo. Se ha estudiado la influencia del valor de la densidad de corriente catódica, la altura del electrodo, la forma del electrodo, el tiempo de electrolisis, la temperatura, la concentración de álcalis, etc. Como la electrolisis del agua se realiza en disolución concentrada de álcalis, los electrodos con base de Ni presentan cierta cantidad de óxidos superficiales debido al proceso de activación o de corrosión en la misma disolución de trabajo. Por esta razón, la RDH ocurre sobre una superficie oxidada y la actividad del electrodo variará en dependencia de la morfología de esos óxidos. Se reporta la influencia de los óxidos de Ni en la RDH; Choquette y cols.²⁷ consideran que la presencia de β -Ni(OH)₂ crea condiciones favorables para aumentar la cantidad de hidrógeno adsorbido en los electrodos composite de Ni-Raney activados por vía electroquímica. También consideran que la oxidación parcial del electrodo durante el pretratamiento es la causa de la variación del coeficiente de transferencia obtenido a pequeños sobrevoltajes. En otro trabajo⁴² plantean que el Ni(OH)₂ está siempre presente como producto final del proceso de lixiviación. Bartelt y cols.⁵³ plantean que el Ni(OH)₂ se reduce a potenciales donde ocurre la RDH, incluso la forma β , que ha sido considerada por otros autores como difícilmente reducible. Estos autores consideran además que el grado de reducción depende del potencial y del tiempo en que ocurre la RDH. Por último, plantean que se pierde todo el efecto catalítico del Ni(OH)₂ al ser reducido durante la RDH. Distintos autores coinciden en que primero se oxida el hidrógeno y después se forma el Ni(OH)₂, o sea, siempre después de la oxidación del hidrógeno. El Ni(OH)₂ solo se reduce a potenciales donde ocurre la RDH. Otros plantean que no encuentran que este óxido se reduce y su presencia influye en la RDH porque acelera o aumenta el Ni-H adsorbido por el aumento del contenido superficial de hidrógeno. También otros consideran que la forma α -Ni(OH)₂ puede pasar a β -Ni(OH)₂ y que esta forma es mucho más difícil de reducir. En resumen, no existe un criterio general en cuanto a la posible reducción del Ni(OH)₂.

Entre los métodos directos para el estudio de la RDH se encuentra la Espectroscopia de Impedancia Faradaica o simplemente, Impedancia Electroquímica,²⁶⁻³⁴ que adquirió una importancia significativa después del desarrollo tecnológico de la Computación. Entre las décadas de los setentas y los ochentas del siglo pasado,^{26,54,55} se realizaron considerables avances en el desarrollo teórico de esta técnica, de forma que se convirtió en una herramienta eficaz en el análisis mecanístico de las reacciones electroquímicas. Según Mac Donald,⁵⁶ su gran ventaja sobre otras técnicas radica en la precisión con que se pueden obtener los resultados experimentales. Otra ventaja es que los datos experimentales pueden ser directamente analizados en términos de las constantes

de velocidad y de los parámetros de la isoterma de adsorción para cada etapa elemental de la reacción global, lo que permite una propuesta del mecanismo basada en las constantes de velocidad. Es posible encontrar un desarrollo detallado de los aspectos teóricos de esta técnica en obras académicas y especializadas.^{23,57}

La complejidad de la medición requiere frecuentemente que los datos experimentales sean analizados sobre la base de un *circuito equivalente*, o sea, un circuito eléctrico que es considerado un modelo adecuado del comportamiento eléctrico de la interfase electrocatalítica. Para facilitar el análisis de los resultados experimentales, Mac Donald y cols.⁵⁸ desarrollaron un programa de ajuste muy general y flexible, que puede ser aplicado para simular el comportamiento eléctrico de una variedad de circuitos equivalentes. En el análisis de la aproximación *cinética* del comportamiento de la impedancia, se evita totalmente la representación arbitraria de un circuito equivalente; sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta este método *intuitivo*, no siempre es la mejor aproximación. La dificultad radica en que los elementos del circuito equivalente determinados experimentalmente, solo pueden ser identificados de forma trivial con los parámetros del comportamiento eléctrico de las etapas individuales del mecanismo de reacción; o sea, con la resistencia de transferencia de carga y con las pseudocapacitancias asociadas con la adsorción y las impedancias por difusión. No obstante, los trabajos de Armstrong y cols.⁵⁵ y de Conway y cols.^{26,54} constituyen una aproximación menos arbitraria y más rigurosa, que considera la comparación de los diagramas experimentales de impedancia con aquellos cinéticamente derivados a partir de un modelo teórico para un mecanismo particular de reacción. Las ecuaciones obtenidas en el tratamiento teórico desarrollado por Conway y cols.,^{26,54} permiten simular el comportamiento de la dispersión de la frecuencia para la RDH. El análisis de los resultados experimentales se realiza mediante la optimización de las curvas teóricas a través del ajuste de los parámetros cinéticos de la reacción. Cuando las curvas obtenidas por la simulación cinética son idénticas o son lo más próximo posible a las experimentales, se considera que el ajuste es adecuado.

Actividad electrocatalítica¹⁶

El propósito de encontrar nuevos electrodos surge debido a la necesidad de sustituir a los electrodos de gran actividad, pero muy costosos, por otros más baratos de similar actividad e incluso de mayor actividad electrocatalítica. En el caso de los metales puros existen pocas esperanzas de encontrar un material con las características antes mencionadas. Por esto, la activación de metales puros solo se puede obtener por modificación de su estructura superficial o por aumento del área superficial con el objetivo de influir en el mecanismo y el estado energético del intermediario en la dirección que se desee. En esta dirección, se incluye la preparación de superficies rugosas, pero también la de los catalizadores sobre portadores.

Las predicciones acerca de la actividad catalítica de materiales composite para la obtención de hidrógeno se basan en la observación experimental relacionada con la gran actividad catalítica de metales de la tercera serie de transición,⁵⁹ fundamentado en la transferencia de cargas entre el átomo base y la aleación metálica en términos de la diferencia de electronegatividades entre ambos metales. De acuerdo con esto, los sitios activos para el desprendimiento de hidrógeno están cerca de los áto-

mos metálicos de elevada electronegatividad. Los catalizadores más estudiados son los que en su composición presentan óxidos y mezclas de óxidos de metales de transición. Malkin y Brannan⁶⁰ han utilizado mezclas de óxidos de Co y Zr sobre un sustrato de diferente composición como catalizadores de la RDH. Durante el estudio del composite Zn-Cr-SiO₂ se ha observado que el SiO₂ cataliza la codeposición del cromo.⁶¹ Estos electrodos mostraron una excelente resistencia a la corrosión.

Para obtener materiales de elevada actividad electrocatalítica es necesario considerar el llamado *efecto sinérgico*, que no es más que la influencia recíproca entre dos o más componentes para obtener un material cuya actividad excede a la de los componentes puros. Esto usualmente involucra una íntima interacción electrónica entre varios componentes, por lo que las estructuras electrónicas quedan profundamente modificadas. Las predicciones no confirman un aumento de la actividad electrocatalítica para una catálisis bimetálica de dos sitios que no interactúan entre sí, cuando se combinan dos metales con diferentes energías de adsorción. Sin embargo, esta teoría de los sitios interactuantes no está totalmente desarrollada debido a que se desconoce la naturaleza de estos sitios. Parece ser que la única posibilidad para obtener un aumento apreciable en la actividad electrocatalítica es la combinación de dos o más elementos debido al efecto sinérgico. Sin embargo, no se puede establecer *a priori* qué metales se pueden combinar. Lasia⁶² plantea que mediante la combinación de metales con una actividad similar, pero con diferente valor de la función *trabajo* de los electrones, se puede obtener un compuesto de gran actividad catalítica (superior a la de los componentes puros) y un valor intermedio de esa función. Sin embargo, no es fácil conocer cómo varía esta función con la composición y saber si la actividad catalítica aumenta o disminuye. Esto es debido a que esa función no es un parámetro fundamental en la ecuación de la velocidad de la reacción.

Otro aspecto muy estudiado en la actualidad, es la búsqueda de materiales de gran área superficial para lograr el aumento de la actividad catalítica. Con el aumento del área superficial es posible que se logre un aumento de la actividad catalítica, pero esto no significa que exista efecto sinérgico, lo que puede conducir a conclusiones ambiguas. Se ha generalizado la tendencia a desarrollar el área real con la obtención de electrodos porosos, lo que permite un aumento de la actividad catalítica. Sin embargo, no toda la superficie del poro es igualmente activa y, para poros largos y estrechos los procesos electroquímicos no pueden ocurrir de modo alguno en la profundidad de los poros, por lo que se debe realizar una optimización en el largo y radio del poro.⁶³ Además, cuando está presente el desprendimiento de un gas, la concentración del gas disuelto y consecuentemente su presión, aumentan con el tamaño del orificio del poro. Por tal razón, en varios electrodos porosos de Ni-Zn o aleaciones de Ni-S en los que el Zn o el S se eliminaron por lixiviación en disoluciones alcalinas, se obtuvieron pendientes de Tafel de 50 a 90 mV · dec⁻¹. Este hecho (valores bajos de la pendiente de Tafel) se atribuyó al aumento de la presión de hidrógeno (cerca de 80 MPa) en poros muy estrechos.⁶¹

Según Lasia,⁶² los modelos desarrollados sobre la base de los métodos numéricos son muy aproximados. Por esto, este autor desarrolló un método numérico que describe la distribución del hidrógeno en los poros y el efecto de los aglomerados de hidrógeno en las corrientes observadas. Con este nuevo método, llegó a la conclusión

de que si se asumen poros muy estrechos y electrodos extremadamente activos se obtiene una baja pendiente de Tafel ($47 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$). Sin embargo, un valor similar al anterior se obtiene en materiales de electrodos activos sometidos a muy bajos sobrepotenciales, es decir, antes de que se formen las burbujas de hidrógeno, lo que ha sido un aspecto muy desatendido en la práctica y por tanto, no explicado.

MATERIALES CATÓDICOS CON BASE DE NI

El material de los electrodos es de gran importancia debido a que estos pueden presentar una gran resistencia eléctrica al paso de la corriente (elevado sobrepotencial). Como metal base, el Ni presenta las ventajas de ser estable, razonablemente activo desde el punto de vista eléctrico y relativamente barato. Una de las formas de obtener cátodos de Ni con elevada actividad es a través de la adición de metales de transición, lo que puede perfectamente realizarse por un proceso de electrodeposición. La principal característica que está asociada a ese poder electrocatalítico en los metales de transición es que su subnivel electrónico d está parcialmente lleno, lo que facilita la interacción del electrón con la molécula de agua. Con el aumento del carácter d de la banda, habrá más electrones apareados y por consiguiente, va a ser necesaria una mayor energía para arrancar el electrón del metal.

A continuación, se describen algunos materiales donde el Ni es un componente básico y también se señalan algunos métodos para la construcción de electrodos con el objetivo de aumentar la eficiencia en la producción de hidrógeno.

Electrodos de sulfuro de Ni (NiS_x)

El sulfuro de Ni (NiS_x) ha sido considerado un material potencial para sustituir a los metales nobles en la RDH, lo que no está relacionado solo con sus propiedades catalíticas, sino también, con la facilidad con que puede ser preparado. Ejemplo de ello es la electrodeposición en disolución acuosa. Yamakawa y cols.⁶⁴ estudiaron películas de Ni-S en dependencia del contenido de S en el baño y concluyeron que películas con al menos un 32 % de S muestran un sobrepotencial menor con relación al Pt o el acero dulce en medio alcalino. También observaron que el método de corriente de pulso produce depósitos con mayor contenido de S, que el método de corriente directa. Por otro lado, se han estudiado los sulfuros de Ni modificados con otros compuestos como por ejemplo, la tiourea o el Ni-Raney. Nidola y cols.⁶⁵ estudiaron un composite de NiS_x (componente principal) y de MoS_2 (como secundario). Su desempeño frente a la RDH fue superior a los del sulfuro de Ni, Co y Fe. Albertini y cols.⁶⁶ estudiaron este material utilizando molibdenita natural en lugar de MoS_2 comercial y obtuvieron resultados bastante satisfactorios. El material obtenido por ellos presentó un sobrepotencial bajo (138 mV) comparado con el Ni liso y el acero dulce con una buena estabilidad durante 170 h de operación continua. He y cols.⁶⁷ investigaron el comportamiento de electrodos de Ni-S amorfo, electrodepositado sobre un sustrato de Ni esponjoso y encontraron que para electrodos con un 18,62 % en masa de S, el contenido de H adsorbido aumenta el poder electrocatalítico de estos, presentando una energía de activación aparente de $46,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Han y cols.⁶⁸ investigaron el efecto de la tiourea adicionada al baño de Watts en la preparación de aleaciones Ni-S. Los resultados indicaron que estas aleaciones presentan una mayor actividad electrocatalítica

frente a la RDH que el acero dulce u otras aleaciones con base de Ni. Estos autores^{68,69} también investigaron el comportamiento de aleaciones del tipo Ni-S-Co frente a la RDH en dependencia del tratamiento térmico posterior a la electrodeposición y encontraron que el mejor electrodo estaba formado por la aleación amorfa y que el tratamiento térmico no favorece la actividad electrocatalítica. También observaron que la actividad superó a la de otros electrodos Ni-S y Ni-S-La, debido a que el contenido de S es mayor en los electrodos investigados. Valand y cols.⁷⁰ depositaron aleaciones NiS_x y reportaron que la mayor electroactividad frente a la RDH la presentan los electrodos con un contenido de S entre el 25 y 30 % atómico y que la actividad disminuye con el tiempo debido a que el S se disuelve en el electrolito. Shan y cols.⁷¹ investigaron el comportamiento frente a la RDH de aleaciones amorfas de Ni-S-Mn obtenidas por electrodeposición y encontraron que la electroactividad era superior a las aleaciones Ni-S debido a que presentaron una densidad de corriente de intercambio y una rugosidad superficial grande, además de una pequeña energía de activación. Yuan y cols.⁷² estudiaron las aleaciones amorfas del tipo Ni-S-Co preparadas por el método electrolítico y encontraron que son más electroactivas que el Ni metálico o la aleación Ni-S, ya que presentan una densidad de corriente de intercambio grande y una energía de activación pequeña frente a la RDH.

Los resultados de diferentes autores para los electrodos del tipo Ni-S (que también pueden tener presente un tercer componente como el Co, Mn, La o Mo) indican que la forma amorfa es la que permite una mayor adsorción de H, lo que aumenta el poder electrocatalítico de estos electrodos y que el contenido de S debe estar alrededor del 30 % atómico. También resalta el hecho de que el método electrolítico es el más utilizado para obtener este tipo de material.

Electrodos de aleaciones de Ni

Entre los materiales catódicos con base de Ni, también se encuentran las aleaciones con metales de transición formadas por compuestos binarios o ternarios en las que está presente el Ni junto con el Co, Mo, Fe, Cu, Cr, V, etc. Carvalho y cols.^{73,74} prepararon electrodos Ni-Fe por electrolisis a partir de un baño de acetato y estudiaron sus características electrocatalíticas, encontrando dos pendientes de Tafel y una dependencia inversamente proporcional con la temperatura para la pendiente a bajas i . Para electrodos Ni-Fe obtenidos en condiciones parecidas a las de Carvalho y cols, pero en un baño con mayor acidez, González y cols.⁷⁵ reportaron una sola pendiente de Tafel que es prácticamente independiente de la temperatura. En condiciones de electrolisis similares, Peláez y cols.⁴⁰ obtuvieron electrodos de Ni-Fe que presentaron dos rectas de Tafel con diferentes pendientes, cuyos valores absolutos no se correspondieron con los obtenidos según la Teoría Clásica, sin embargo, su comportamiento con la temperatura sí se correspondió con esta teoría. Estas diferencias en el comportamiento de la RDH en electrodos Ni-Fe similares fueron atribuidas a los diferentes valores de pH del baño galvánico, lo que originó modificaciones en las propiedades electrocatalíticas del material. Para estos electrodos, González y cols. reportaron una energía de activación de $50,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que es algo elevada si se compara con el valor reportado por Carvalho y cols. ($35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), pero similar a las de Peláez y cols. (58 y $62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) y a las obtenidas con electrodos de Ni brillante³⁹ ($41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) o poroso⁷⁶ ($42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). En régimen de operación conti-

nua, los electrodos reportados por González y cols. presentaron un sobrepotencial de aproximadamente 250 mV, menor que el del acero dulce y aproximadamente 20 mV menor que los estudiados por Carvalho y cols. A partir de un baño de acetato Suffredini y cols.⁴⁹ obtuvieron electrodos Ni-Fe con una relación Ni/Fe de 2/3. Los electrodos resultaron rugosos (factor de rugosidad de 50), granulados, con grietas y al estudiar su comportamiento electroquímico, encontraron pendientes de Tafel entre 63 y 80 mV · dec⁻¹, una energía de activación de 55 kJ · mol⁻¹ y un sobrepotencial de 150 mV a una *i* de 135 mA/cm²; valor muy inferior al reportado para la aleación Ni/Fe [(Ni/Fe) = 1] obtenida por metalurgia (490 mV) y para el Ni liso (400 mV) en las mismas condiciones de electrolisis.

Raj y cols.⁷⁷ obtuvieron diferentes aleaciones por electrodeposición (Ni-Zn, Ni-Co, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Fe y Ni-Cr) y estudiaron su comportamiento como catalizadores para la RDH. Ellos reportan que el electrodo de Ni-Mo es el mejor y más estable, con un sobrepotencial de aproximadamente 180 mV por un periodo de 1 500 h de electrolisis continua. Las demás aleaciones siguen el orden de actividad siguiente: Ni-Mo > Ni-Zn (después de activado en KOH) > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni electrodepositado. Por los resultados con la aleación Ni-Mo, estos autores estudiaron aleaciones ternarias^{78,79} mediante la sustitución parcial de Mo por otros metales de transición (Fe, Cu, Zn, W, Co y Cr). Todas estas aleaciones presentaron buenas características para la RDH, en especial, la de Ni-Mo-Fe, cuya estabilidad por largos periodos de electrolisis (aproximadamente, 1 500 h) fue mejor que la de Ni-Mo-Zn y Ni-Mo-Cu, que se desactivaron rápidamente. Ellos concluyeron que al sustituir parcialmente el Mo por Fe, se obtiene un comportamiento similar en los dos materiales, lo que es importante por la disminución del costo de producción, ya que en la aleación ternaria se emplea menos Mo. Hout y cols.⁸⁰ utilizaron otro método para la obtención de la aleación Ni-Mo, que consistió en prensar los polvos húmedos de Mo y Ni para formar un material con estructura nanocristalina. Estos electrodos presentaron sobrepotenciales menores de 90 mV a 500 mA/cm² a 70 °C y pendientes de Tafel del orden de 50 mV · dec⁻¹. También se investigaron aleaciones del tipo Ni-Mo-V⁸¹ que resultaron muy promisorias para la RDH, con sobrepotenciales razonablemente bajos del orden de 60 a 100 mV entre 0,1 y 1,0 A/cm². Krstajic y cols.⁸² estudiaron la aleación Ni-Mo obtenida por electrodeposición en un baño de pirofosfato-bicarbonato y observaron buena electroactividad frente a la RDH; pero a 85 °C observaron una baja estabilidad a consecuencia del deterioro de la aleación. Navarro-Flores y cols.⁸³ estudiaron aleaciones de Ni con Fe, Mo o W obtenidas por electrodeposición y demostraron que al alear el Ni con estos elementos al lado izquierdo del periodo de transición, se obtiene un aumento en la electroactividad del material frente a la RDH debido al aumento de la rugosidad superficial y a la actividad intrínseca del material (efecto sinérgico), lo que se justifica por la variación en la densidad electrónica de los orbitales *d*. La mayor actividad por aumento de área correspondió a la aleación Ni₇Mo₃ y por el sinérgico, a Ni₃W₄.

Hu y cols.⁸⁴ mediante un diseño factorial optimizaron la electroactividad de las aleaciones de Ni-Zn y encontraron que la aleación óptima contenía una relación Zn/Ni de 0,89, en la que fundamentalmente estaba presente la fase γ que con el tiempo se deterioraba por la disolución selectiva del Zn en KOH. González y cols.⁸⁵ estudiaron la

RDH por la técnica de impedancia electroquímica en electrodos Ni-Zn y observaron la presencia de una constante de tiempo (CT) a temperaturas bajas que se desdobra en dos CT a elevadas temperaturas. A partir de estos resultados, concluyeron que a bajas temperaturas el proceso de adsorción es el que predomina en la impedancia total del sistema; pero al aumentar la temperatura, disminuye la influencia de la adsorción en el proceso y se empieza a observar una segunda CT debido a la transferencia de carga. La incorporación de Zn en la aleación inicial y posterior lixiviado en medio alcalino permite obtener electrodos de Ni y Ni-Co muy porosos.⁸⁶ También González y cols. obtuvieron un comportamiento semejante para el electrodo de Ni-FeS⁸⁷ y llegaron a las mismas consideraciones, por lo que concluyeron que el paso determinante de la velocidad del proceso es la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky). Estos autores⁸⁸ reportaron un comportamiento similar para el acero dulce, de forma que a valores bajos de *i* la edv es la reacción de Volmer y a elevadas *i*, la reacción de Heyrovsky es la edv.

Con el objetivo de combinar un metal de transición con actividad catalítica (Ni) y un metal no catalítico (como el Sn) y verificar el efecto de la composición en la actividad final de la aleación se han investigado otros materiales que contienen Sn,⁸⁹ como las aleaciones Ni-Sn. En un diagrama de fases Ni-Sn, se presentan por lo menos tres compuestos intermetálicos: Ni₃Sn, Ni₃Sn₂ y Ni₃Sn₄. Por los resultados obtenidos, se concluye que el comportamiento electroquímico se aproxima al del Ni en los intermetálicos ricos en Ni (Ni₃Sn, Ni₃Sn₂); sin embargo, los de mayor contenido de Sn son menos activos, tendiendo su comportamiento al del Sn puro. Pereira⁹⁰ estudió este material en medio alcalino, preparado a partir de la electrolisis en un baño de cloruro y fluoruro y obtuvo resultados que fueron comparados con los del Ni liso, Ni rugoso (con gran área superficial) y Sn liso. Con el electrodo Ni-Sn obtenido a partir del cloruro obtuvo un buen comportamiento para la RDH, lo que fue asociado a la rugosidad superficial (40 veces mayor que la del Ni liso), ya que previamente el electrodo fue sometido a la disolución anódica del Sn.

Jaksic y cols.⁹¹ investigaron el compuesto intermetálico de Ni-Mo, y observaron un sobrepotencial mucho menor que en los electrodos metálicos de Ni y Mo. También determinaron que la RDH ocurre según el mecanismo Volmer-Heyrovsky donde la reacción de Heyrovsky es la edv. Domínguez-Crespo y cols.⁹² estudiaron aleaciones nanoestructuradas de Ni-Mo, Co-Mo, Co-Ni, Co-Ni-Mo y observaron que la aleación Ni-Co fue la mejor y que presentó una actividad electrocatalítica para la RDH superior al Ni metálico. Jafarian y cols.⁹³ prepararon una aleación nanocristalina de Co-Ni-Fe que presentó una electroactividad ligeramente superior al Ni metálico, siendo muy significativo el aumento del área específica de estos electrodos.

Burchardt⁴⁶⁻⁴⁸ estudió el comportamiento de la RDH en aleaciones Ni-Px con un contenido de P entre 10 y 27 % y obtuvo una pendiente de Tafel cercana a 60 mV · dec, así como una actividad electrocatalítica similar a los electrodos tradicionales. Paseka⁴³⁻⁴⁵ preparó por electrolisis aleaciones Ni-P y estudió su comportamiento frente a la RDH, concluyendo que la presencia de tiourea origina un aumento en el sobrepotencial, por lo que envenena el electrodo. Este autor encontró que el espesor influye en la electroactividad, siendo más activos los electrodos más gruesos, considerando que el aumento de la actividad está relacionado con la tensión interna de la

capa por la absorción de H. También señaló que la temperatura (T) a la que se realiza la electrodeposición para preparar la aleación influye en la actividad, observando que con el aumento de T, disminuye la actividad. Asoció este comportamiento a la variación de H absorbido en el electrodo, que en parte es codepositado durante la preparación de la aleación. Wei y cols.⁹⁴ estudiaron el comportamiento de las aleaciones amorfas Ni-P preparadas por electrodeposición. Los mejores electrocatalizadores frente a la RDH contenían un 10,8 % atómico de P. Del análisis teórico de esta aleación a partir de la Teoría de la Densidad Funcional y de la Teoría de Orbitales Moleculares, encontraron que para favorecer la RDH el contenido de P debe estar entre 9,1 y 14,3 % atómico, lo que justifica los resultados experimentales.

Metikos-Hukovic y cols.⁹⁵ estudiaron el comportamiento de aleaciones Ni_y-Zr_{100-y} frente a la RDH y encontraron que con el contenido de Ni se aumenta la electroactividad, lo que está asociado con el aumento de la densidad electrónica de la energía de Fermi en la banda 3d del Ni. La mayor actividad se obtuvo para $y = 65$. Rosalbino y cols.⁹⁶⁻⁹⁸ prepararon aleaciones cristalinas de Ni-R, Co-Ni-R y Fe-Zn-R donde R es un elemento de las tierras raras (Y, Ce, Pr, La, Er y Sm). Estudiaron su aplicación en la RDH y reportaron que las aleaciones Ni94Pr6, Ni95Ce5, Co57.5Ni36Y6.5, Co57Ni35Ce8 y Fe80Zn10Gd10 presentaron una buena electroactividad.

Los resultados anteriores indican que no existe una combinación de elementos única que permita obtener el mejor electrocatalizador. Los elementos que más frecuentemente se combinan con el Ni para formar la aleación son: Mo, Fe, Co, Zn, Sn, Cu, P, W, Zr, Cr y en menor medida, los de las tierras raras. En algunos casos, se han obtenido resultados satisfactorios en aleaciones donde se sustituye el Ni por el Co o en aleaciones ternarias que contienen Ni y Co. Al comparar diferentes tipos de aleaciones, no se observa un material de excelencia. En algunos materiales, existe cierta contradicción en los resultados reportados por los diferentes autores y esto se debe a las distintas formas y condiciones experimentales en que se prepararon. Por lo tanto, no prevalece un criterio único de cuál tipo de aleación es el más indicado para utilizarlo como electrocatalizador. Es necesario señalar que la electrolisis es el método más generalizado para obtener estos materiales; además, se debe indicar que en los trabajos más recientes, se investigan aleaciones nanoestructuradas o nanocristalinas, lo que en cierta medida transforma la electroactividad de estos materiales frente a la RDH.

Electrodos composite con base de Ni

Un electrodo composite está formado por una capa superficial con varias fases, que presenta actividad electrocatalítica para alguna reacción electroquímica. Su actividad catalítica se debe, entre otras cosas, a la gran área superficial debido a la rugosidad de su superficie.⁹⁹ Para el desprendimiento de H_2 , estos electrodos generalmente utilizan como metal base el Ni, ya que este es el más usado como cátodo activo en la RDH.

Para la obtención de composites¹⁰⁰ generalmente se adiciona en el electrolito la sustancia de la segunda fase, con lo que se obtiene una suspensión. La formación de depósitos con una composición dada depende de muchas condiciones, pero fundamentalmente de la interacción entre las partículas, composición del electrolito, superficie creciente del depósito y desprendimiento de hidrógeno en el cátodo. Una hipótesis sobre la codeposición de partículas en presencia de

iones-estimuladores propone su adsorción en las partículas. Esta es la base teórica de la obtención de los electrodos, o sea, se absorben los iones con lo que se logra que la partícula tenga carga y se adhiera mejor al electrodo. Los electrodos composite de Ni/Al_2O_3 , se obtienen fundamentalmente por electrocodeposición.¹⁰⁰ El cátodo es una lámina de Ni sobre la cual se codeposita la alumina, Al_2O_3 , que se adiciona al electrolito. Se sabe que las partículas de alumina se incluyen en los depósitos solamente cuando se emplean determinados electrolitos, sobre todo a elevados pH, aunque en algunos casos la formación del composite no depende del pH del electrolito. No se detectan partículas de Al_2O_3 en depósitos de níquel obtenidos a pH entre 1,1 y 1,6. Entre 1,6 y 2,4, se ha detectado solo un 0,3 % de Al_2O_3 . Durante el niquelado, se puede adicionar al electrolito cantidades grandes de urea (140 g/dm³), lo que permite disminuir el número de partículas de Al_2O_3 en el depósito. Este efecto se debe a la competencia de estas moléculas con los iones Ni^{2+} , que son precisamente estimuladores en los baños de niquelado; por eso las partículas de Al_2O_3 adquieren carga positiva. El tamaño de las partículas es un parámetro muy importante. Para partículas de tamaños entre 0,01 y 0,1 μm , la codeposición es prácticamente no significativa, ya que su contenido solo alcanza un 0,5 a 1 % en masa. Partículas con tamaño mayor a 30 μm codepositan con dificultad. En el caso del niquelado, la composición de Al_2O_3 no depende en un amplio intervalo de la variación de temperatura. Peláez y cols.^{6,101-105} obtuvieron por electrodeposición a partir de un baño de níquel Watts en una celda oscilante, electrodos composite Ni/Al_2O_3 con una gran superficie que presentaron un sobrepotencial 30 mV menor que el de los electrodos tradicionales (Fe y Ni liso).

Otro material utilizado como cátodo en la RDH es el Ni-Raney^{42,53,106-114} que ha sido hasta el momento uno de los más activos para la RDH, pudiéndose usar como ánodo en las celdas de combustible¹¹³ y como cátodo para la RDH.^{42,53,106,109-111} Con polvo de Ni-Raney se han preparado electrodos composites con base de Ni o también con base del polímero del $AlPO_4$. Kubisztal y cols.¹¹⁵ electrodepositaron un composite Ni/Mo y los resultados demostraron que la electroactividad frente a la RDH es superior a la del Ni metálico, ya que el aumento de Mo en la matriz incrementa la electroactividad como resultado del aumento del área superficial donde ocurren los procesos electroquímicos; pero sin embargo, hay un pequeño decremento de la actividad intrínseca. Rodríguez-Valdez y cols.⁵⁰ prepararon un composite Ni/Mo por métodos mecánicos a partir de los elementos en polvo y estudiaron su comportamiento frente a la RDH. Obtuvieron pendientes de Tafel entre 274 y 481 $mV \cdot dec^{-1}$ con densidades de corriente de intercambio entre 27,3 y 1,4 mA/cm^2 , valores que no superan los obtenidos en los electrodos tradicionales (Fe y Ni liso). Losiewicz y cols.¹¹⁶ electrodepositaron el composite Ni-P/ TiO_2 para estudiar su electroactividad frente a la RDH y reportaron que los resultados de impedancia se ajustaron bien al modelo de electrodo poroso y que el aumento de electroactividad era debido tanto al aumento de área como al factor de sinergismo por la presencia de los óxidos de Ti (TiO_2 y Ti_2O_3). Damián y cols.¹¹⁷ estudiaron el comportamiento de la RDH en composites formados por polianilina/Ni o polianilina/NiMo y reportaron que existe un incremento en las propiedades catalíticas intrínsecas en el material polianilina/NiMo por la disminución de la energía de activación de la RDH. Panek y cols.¹¹⁸ electrodepositaron el composite Ni/Ti sobre Ni y encontraron que aumentaba

la electroactividad frente a la RDH, lo que se atribuyó al desarrollo del área superficial por la incorporación de Ti en polvo y por la presencia de óxidos de Ti no estequiométricos y de compuestos intermetálicos Ni-Ti. Tavares y cols.¹¹⁹ prepararon a partir de diferentes baños electrolíticos varios composites Ni/RuO₂ y observaron que la electroactividad frente a la RDH aumentaba con el contenido de RuO₂ hasta un valor límite y disminuía con la presencia de S en el composite. Estos electrodos presentaron una gran estabilidad, incluso cuando el proceso electrolítico era intermitente.

Dentro de los electrodos composite es común encontrar que el aumento de electroactividad frente a la RDH sea debido al aumento del área real sin que se presente un efecto de sinergismo derivado de las características intrínsecas del material. También, la mayoría de los autores ha utilizado la electrolisis como método de obtención del composite, la que parece dar mejores resultados que los métodos mecánicos,

Electrodos con otros materiales catódicos

Dentro de los materiales catódicos también se encuentran las aleaciones amorfas, conocidas como vidrios metálicos, como por ejemplo, Ni_{1-(x+y)}Si_xB_y, Co_{1-(x+y+z)}Ni_xSi_yB_z, Ni_{1-(x+y+z)}Co_xSi_yB_z y otras. A finales de los años ochentas del pasado siglo, se obtuvo por electrodeposición con partículas de C dispersas en un baño de Ni un material denominado TWAC,¹²⁰ el cual presenta una gran área superficial activa, elevada resistencia a la corrosión en eventuales cortocircuitos de la celda, no utiliza metales preciosos, tiene un tiempo de vida grande, es fácil de construir y es muy resistente a la corrosión. Otro grupo de materiales catódicos lo forman los compuestos intermetálicos superficiales en los que el soporte activo puede ser Ni, Co, Pt, etc. y el material activo que se deposita en la capa superficial, Al, Zn, Mg, etc.

Como en las últimas décadas ha crecido el interés por el desarrollo de nuevas fuentes de energía, se ha incentivado la búsqueda de nuevos materiales para celdas fotosensibles. Por esta razón, se conoce un gran número de trabajos en los que se estudia el efecto fotocatalítico de algunos materiales frente a la RDH. Por lo general, entre los componentes de los materiales investigados siempre está presente el TiO₂,¹²¹⁻¹²⁹ que puede encontrarse modificado,^{123,129} soportado por Ni,¹²² en forma nanoestructurada,^{124,128} dopado con otro elemento,^{125,128} o sensibilizado con un colorante.¹²¹

La obtención de estos materiales catódicos puede realizarse por técnicas que difieren ampliamente en su complejidad. Así, se reportan técnicas tradicionales de uso más generalizado y con más perspectivas a aplicarse a escala industrial, como la electrodeposición, la interdifusión por tratamiento térmico, la inmersión del sustrato en el material activo fundido, la solidificación rápida, el prensado y tratamiento térmico a bajas temperaturas, la sinterización a elevadas temperaturas, etc. En cambio, también se han utilizado técnicas algo más sofisticadas que involucran una tecnología más compleja como la amorfización superficial por rayo láser, la evaporación al vacío, el *spray* de plasma, etc.

Algunas tendencias actuales en el desarrollo de nuevos materiales

La toma de conciencia en la década de los noventa de la necesidad de buscar una fuente de energía renovable, unido al hecho de que el Ni era la base de los electrodos tradicionales para el desprendimiento de H₂, dio

como resultado el desarrollo vertiginoso de materiales relativamente simples con base de Ni, los que en cierta medida han sido tratados en este trabajo. Sin embargo, en el presente siglo, se empezaron a desarrollar otros materiales menos tradicionales o más complejos que se comentan a continuación.

Se han investigado electrodos porosos de Ni activados por deposición de núcleos de Ru o Ir¹³⁰ y electrodos del tipo Pt/Al y Pt/Al₂O₃/Al¹³¹ y se ha observado que estos materiales son más reactivos que los tradicionales. También se han obtenido resultados satisfactorios con materiales tales como el Ni/Bronce, NiZn/Bronce y NiZn/Ni/Bronce,¹³² los cuales presentan un bajo sobrepotencial y por lo tanto, una buena actividad frente a la RDH. Otro material que ha sido objeto de estudio es el carburo de Ti, TiC.¹³³ Los resultados indican que para el desprendimiento de H₂ es más eficiente que el Pd. Las espinelas del tipo CuM₂O₄ (M = Al, Cr, Mn, Fe o Co)¹³⁴ han demostrado una buena fotoactividad, ya que son termodinámicamente favorables para el desprendimiento de H₂ bajo la acción de la luz visible. Otro material que ha presentado una buena respuesta fotocatalítica para la RDH ha sido el semiconductor CuAlO₂.¹³⁵ Aleaciones de Ti, como la Ti-24Al-11Nb,¹³⁶ han demostrado que la adición de Nb a las aleaciones con base de Ti3Al pueden reducir la susceptibilidad del hidrógeno durante el proceso de carga del electrodo.

Investigaciones con materiales composite como el NiCu/Cu poroso¹³⁷ han demostrado que estos materiales presentan buena actividad electrocatalítica. Otro material composite investigado es el TiO₂/RuO₂/Ni/ace-ro¹³⁸ del que se reportó que su actividad electrocatalítica depende del tamaño de las partículas de RuO₂. También ha sido investigado el efecto del TiO₂ soportado en nanopartículas de RuO₂ electrodepositadas junto con la capa de Ni sobre placas de Ni-P¹³⁹ en los electrodos TiO₂/RuO₂/Ni/Ni-P y se ha encontrado que el TiO₂ induce una actividad electrocatalítica superior al electrodo de Ni-P. Igualmente, se ha evaluado la electroactividad de otros materiales que contienen Ti y Ru. Así, el compuesto Ti-Ru-Fe-O (2-1-1-2)¹⁴⁰ presentó un sobrepotencial próximo a los 550 mV y el Ti recubierto con una capa de Ru_xTi_{1-x}O₂ (x = 0,04 a 0,5)¹⁴¹ mostró una actividad comparable a la del Pt. El material composite Ni81P16C3¹⁴² demostró una actividad electrocatalítica superior al electrodo Ni-P, para el cual un 18 % del aumento de la actividad se debió al aumento de la superficie real y el 82 % restante, al efecto sinérgico. Asimismo, el composite Ni-Co-LaNi₃ preparado por co-electrodeposición presentó mejores propiedades electrocatalíticas que los electrodos de Ni y Ni-Co, hecho que se atribuye tanto al aumento del área real como al efecto sinérgico.¹⁴³

CONCLUSIONES

En realidad, el espectro de materiales catódicos para la RDH es mucho más amplio de lo que se ha tratado en este trabajo. Lo mismo ocurre con las técnicas utilizadas, ya que para preparar los materiales catódicos se han utilizado técnicas muy variadas que van desde las más sencillas hasta las más complejas. En general, se puede considerar que muchas de las investigaciones realizadas en la búsqueda de nuevos materiales catódicos, han seguido dos direcciones bien definidas:

- la obtención de cátodos de materiales de Ni o Ni-Co de gran área superficial, utilizando baños electrolíticos en los que están presentes iones de transición para obtener un material con un gran contenido de estos me-

tales. Se han logrado obtener materiales con factor de rugosidad tan elevado como $4 \cdot 10^3$ después de ser sometidos a una lixiviación en disolución alcalina para producir una superficie muy porosa.

- la obtención de superficies rugosas por codeposición de Ni con S, Fe, etc., cuyo factor de rugosidad no es grande, pero por sus propiedades intrínsecas, se logra un efecto sinérgico y se aumenta el poder electrocatalítico del material.

Además, el análisis de los diferentes materiales catódicos permite hacer algunas observaciones.

- Existen muy diversos materiales que se están desarrollando como cátodos, pero se observa que en la gran mayoría, el Ni y el Co son elementos presentes en su constitución y en muchos casos, son componentes principales de estos electrodos.
- Para la obtención de estos materiales se utilizan técnicas muy variadas, más o menos complejas, de difícil o fácil alcance. Se observa que la electrolisis es una técnica muy utilizada en la producción de estos materiales, por lo que se vislumbra con grandes perspectivas para lograr la producción de estos materiales a escala industrial.
- Todos los materiales que se están desarrollando se pueden agrupar en:

a) Metales puros.	c) Aleaciones.
b) Sulfuros de níquel.	d) Composites.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conway BE, Bockris JOM, Yeager E, Klan SUM, White R. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. vol. 7. New York: Plenum Press: 1983:p.472.
2. Veziroglu TN, Barbir F. Initiation of hydrogen energy system in developing countries. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17(7):527-538.
3. Conway BE, Bockris JOM, Yeager E, Klan SUM, White R. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. vol. 3. New York: Plenum Press: 1981:p.563.
4. Tilak BV, Srinivasan S. *Handbook of Energy Systems Engineering*. Cap. 15. New York: John Wiley: 1985: p.1461.
5. Turrini E. *O caminho do sol*. Petrópolis: Vozes; 1993.
6. Peláez E. Nuevos Materiales para el Desprendimiento de Hidrógeno, No. 613053. en: Programa "Desarrollo Energético Sostenible", editor: CITMA; 1996.
7. LeRoy RL. Industrial water electrolysis: Present and future. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1983;8(6):401-417.
8. Gutmann F, Murphy OJ. The Electrochemical Splitting of Water. en: Conway BE, Bockris JO'M, Yeager E, Klan SUM, White R, editores. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: Plenum Press: 1983.
9. Veziroglu TN, Takahashi PK. Hydrogen energy progress VIII. en: 8th WHEC; vol 1. Oxford: Pergamon Press 1990.
10. Barbir F, Veziroglu TN. Effective costs of the future energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17(4):299-308.
11. Veziroglu TN, Barbir F. Hydrogen: the wonder fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17(6):391-404.
12. Sandstede G, Wurster R. Water Electrolysis and Solar Hydrogen. *Demonstration Projects*. en: Conway B. E., Bockris J.O'M., Yeager E., Klan S.U.M., White R., editores. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: Plenum Press: 1995.
13. Wendt H, Rausch S, Borucinsky T. en: *Advances in Catalysis*, Vol 40 New York: Academic Press: 1994:p.87.
14. Lasia A. en: 188th Meeting of the Electrochemical Society, 1996; Los Angeles, U.S.A.: 1996:p.230-235.
15. Chen L, Guay D, Lasia A. Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on RuO₂ and IrO₂ Oxide Electrodes in H₂SO₄ Solution: An AC Impedance Study. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996;143(11):3576-3584.
16. Trassati S. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. vol. 2. VCH; 1992:p.4-6.
17. Trassati S, Grady WEO. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. vol. 2: Wiley-Interscience: 1981: p.177.
18. Wendt H, Imarisio G. Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1988;18(1):1-14.
19. Bockris JOM, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry*. Vol. 2. New York: Plenum Press: 1970.
20. Miles MH, Kissel G, Lu PWT, Srinivasan S. Effect of Temperature on Electrode Kinetic Parameters for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions on Nickel Electrodes in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*. 1976;123(3):332-336.
21. De Levie R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. vol 6: VCH; 1967:p.329.
22. Glasstone S, Eyring H. *Theory of Rate Processes*. New York: McGraw-Hill: 1940.
23. De Giz MJ. *Desenvolvimento, Caracterização Electroquímica e Estudo Cinético-Mecânico da Reação de Desprendimento de Hidrogênio sobre Electrodo de Ni-Zn y Ni-Co-Zn* [Tese apresentada para obtenção do título de doutora em ciencias]. São Carlos, Brasil: IFQSC/USP; 1993.
24. Butarello J. *Desenvolvimento e Caracterização de eletrodos de Ni-Fe, Ni-Fe-Mo, Ni-Mo para estudo da reação de desprendimento de Hidrogênio* [Tese apresentada para obtenção do título de doutor em ciencias]. São Carlos, Brasil: IQSC/USP; 1996.
25. Fournier J, Wrona PK, Lasia A, Lacasse R, Lalancette J-M, Menard H, et al. Catalytic Influence of Commercial Ru, Rh, Pt, and Pd (~0.1 atomic percent) Intercalated in Graphite on the Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139(9):2372-2378.
26. Harrington DA, Conway BE. AC Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates-I. Kinetic theory. *Electrochimica Acta*. 1987;32(12):1703-1712.
27. Choquette Y, Brossard L, Lasia A, Menard H. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel Composite-Coated Electrode by AC Impedance Technique. *Journal of The Electrochemical Society*. 1990; 137(6):1723-1730.
28. Chen L, Lasia A. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991;138(11):3321-3328.
29. Ekdunge P, Juttner K, Kreysa G, Kessler T, Ebert M, Lorenz WJ. Electrochemical Impedance Study on the Kinetics of Hydrogen Evolution at Amorphous Metals in Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991;138(9):2660-2668.
30. Chen L, Lasia A. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139(11):3214-3219.
31. Chen L, Lasia A. Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Molybdenum Powder Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139(12):3458-3464.
32. Chen L, Lasia A. Influence of the Adsorption of Organic Compounds on the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni and Ni-Zn Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139(4):1058-1064.
33. Rami A, Lasia A. Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al alloy electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22(4):376-382.
34. Los P, Rami A, Lasia A. Hydrogen evolution reaction on Ni-Al electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1993;23(2):135-140.
35. Lasia A, Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1990;294(1):123-141.
36. De Giz MJ, Tremiliosi-Filho G, Gonzalez ER. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes. *Electrochimica Acta*. 1994;39(11-12):1775-1779.
37. Gonzalez ER, Avaca LA, Tremiliosi-Filho G, Machado SAS, Ferreira M. Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes

- in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1994;19(1):17-21.
38. Castro EB, de Giz MJ, Gonzalez ER, Vilche JR. An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes. *Electrochimica Acta*. 1997;42(6): 951-959.
 39. Conway BE, Bai L. H₂ evolution kinetics at high activity Ni-Mo-Cd electrocoated cathodes and its relation to potential dependence of... *International Journal of Hydrogen Energy*. 1986;11(8):533-540.
 40. Peláez E, Valdés M, González ER. Características cinéticas de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de aleación Ni-Fe. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2005;36(2):89-92.
 41. Wrona PK, Lasia A, Lessard M, Menard H. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on a rhodium electrode. *Electrochimica Acta*. 1992;37(7):1283-1294.
 42. Choquette Y, Brossard L, Lasia A, Menard H. Investigation of hydrogen evolution on Raney-Nickel composite-coated electrodes. *Electrochimica Acta*. 1990;35(8):1251-1256.
 43. Paseka I. Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 1999;44(25):4551-4558.
 44. Paseka I. Hydrogen evolution reaction on Ni-P alloys: The internal stress and the activities of electrodes. *Electrochimica Acta*. 2008;53(13):4537-4543.
 45. Paseka I. Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-P and Ni-S electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes. *Electrochimica Acta*. 2001;47(6):921-931.
 46. Burchardt T. The hydrogen evolution reaction on NiPx alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2000; 25(7):627-634.
 47. Burchardt T. The effect of deposition temperature on the catalytic activity of Ni-P alloys toward the hydrogen reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27 (3):323-328.
 48. Burchardt T. Hydrogen evolution on NiPx alloys: the influence of sorbed hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001;26(11):1193-1198.
 49. Suffredini HB, Cerne JL, Crnkovic FC, Machado SAS, Avaca LA. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2000;25(5):415-423.
 50. Rodríguez-Valdez LM, Estrada-Guel I, Almeraya-Calderón F, Neri-Flores MA, Martínez-Villafañe A, Martínez-Sánchez R. Electrochemical performance of hydrogen evolution reaction of Ni-Mo electrodes obtained by mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004;29 (11):1141-1145.
 51. Visscher W, Barendrecht E. The anodic oxidation of nickel in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 1980;25(5):651-655.
 52. Kreysa G, Hakansson B, Ekdunge P. Kinetic and thermodynamic analysis of hydrogen evolution at nickel electrodes. *Electrochimica Acta*. 1988;33(10):1351-1357.
 53. Schultze K, Bartelt H. Formation and reduction of nickel (II) hydroxide on Raney-nickel electrodes and its influence on the hydrogen overvoltage. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17(9):711-718.
 54. Bai L, Harrington DA, Conway BE. Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions-II. AC Impedance measurements on H₂ evolution. *Electrochimica Acta*. 1987;32(12):1713-1731.
 55. Armstrong RD, Henderson M. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1972;39(1):81-90.
 56. Mac Donald DD. Review of mechanistic analysis by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 1990;35(10):1509-1525.
 57. Mac Donald JR. *Impedance Spectroscopy Emphasizing in Solid State Materials and Systems*. New York: Wiley; 1987.
 58. Mac Donald J, Potter LD. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics*. 1987;24(1):61-79.
 59. Divisek J, Schmitz H, Steffen B. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 1994;39 (11):1723-1731.
 60. Malkin I, Brannan JR, inventors; British Pat, assignee. UK patent 1,533,759. 1978.
 61. Takahashi A, Miyoshi Y, Hada T. Effect of SiO₂ Colloid on the Electrodeposition of Zinc-Iron Group Metal Alloy Composites. *Journal of The Electrochemical Society*. 1994;141(4):954-957.
 62. Lasia A. Hydrogen evolution/oxidation reactions on porous electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1998; 454(1-2):115-121.
 63. Rausch S, Wendt H. Morphology and Utilization of Smooth Hydrogen-Evolving Raney Nickel Cathode Coatings and Porous Sintered-Nickel Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996;143(9):2852-2862.
 64. Yamakawa K, Tubakino H, Kiyoshi KA, Inoni H, Yoshimoto K. 172th Meeting of the Electrochemical Soc.; Hawaii. 1986.
 65. Nidola A, Schira R. New sulphide coatings for hydrogen evolution in KOH electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1986;11(7):449-454.
 66. Albertini LB, Angelo ACD, Gonzalez ER. A nickel molybdenite cathode for the hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22(9):888-892.
 67. He H, Liu H, Liu F, Zhou K. Structures and electrochemical properties of amorphous nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam substrate as hydrogen evolution reaction cathodes. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201(3-4):958-964.
 68. Han Q, Liu K, Chen J, Wei X. A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;28(11): 1207-1212.
 69. Han Q, Liu K, Chen J, Wei X. Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-S-Co alloy in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;28(12):1345-1352.
 70. Våland T, Burchardt T, Grøntoft T. Structure and catalytic behaviour of NiSx films with respect to the hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002;27 (1):39-44.
 71. Shan Z, Liu Y, Chen Z, Warrender G, Tian J. Amorphous Ni-S-Mn alloy as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* IWHE, 2006. 2008;33(1):28-33.
 72. Yuan T-C, Li R-D, Zhou K-C. Electrocatalytic properties of Ni-S-Co coating electrode for hydrogen evolution in alkaline medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007;17(4):762-765.
 73. De Carvalho J, Tremiliosi-Filho G, Avaca LA, Gonzalez ER. *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*. en: S. Srivasan, S. Wagner, H. Wroblowa, editors. New Jersey: The Electrochemical Society, Pennington; 1987.
 74. De Carvalho J. *Desenvolvimento e Caracterização Electroquímica de Novos Materiais para Geração de Hidrogênio* [Tese apresentada para obtenção do título de doutor em ciencias]. São Carlos: IFQSC/USP; 1986.
 75. Gonzalez ER, De Giz MJ, Marengo MC. en: 13th World Hydrogen Energy Conference; 2000; Beijing, China, 2000.
 76. Wendt H, Plzak V. Electrocatalytic and thermal activation of anodic oxygen- and cathodic hydrogen-evolution in alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*. 1983;28(1): 27-34.
 77. Raj IA, Vasu KI. Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution-electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1990;20(1):32-38.
 78. Raj IA, Vasu KI. Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: Electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22(5):471-477.
 79. Raj AI. Nickel based composite electrolytic surface coatings as electrocatalysts for the cathodes in the energy efficient industrial production of hydrogen from alkaline water electrolytic cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1992;17(6):413-421.
 80. Huot JY, Trudeau ML, Schulz R. Low Hydrogen Overpotential Nanocrystalline Ni-Mo Cathodes for Alkaline Water Electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991;138(5):1316-1321.

81. Divisek J, Schmitz H, Balej J. Ni and Mo coatings as hydrogen cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1989;19(4):519-530.
82. Krstajic NV, Jovic VD, Gajic-Krstajic L, Jovic BM, Antozzi AL, Martelli GN. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *International Journal of Hydrogen Energy TMS07: Symposium on Materials in Clean Power Systems*. 2008;33(14):3676-3687.
83. Navarro-Flores E, Chong Z, Omanovic S. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;226(2):179-197.
84. Hu C-C, Tsay C-H, Bai A. Optimization of the hydrogen evolution activity on zinc-nickel deposits using experimental strategies. *Electrochimica Acta*. 2003;48(7):907-918.
85. De Giz MJ, Ferreira M, Tremiliosi-Filho G, Gonzalez ER. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Zn and Ni-S cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1993;23(6):641-645.
86. Machado SAS, Tiengo J, Lima Neto P, Avaca LA. A novel procedure in the galvanic deposition of Zn alloys for the preparation of large area Ni and Ni-Co surfaces. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996;26(4):431-437.
87. Assuncao NA, De Giz MJ, Tremiliosi-Filho G, Gonzalez ER. A Study of the Hydrogen Evolution Reaction on a Ni/NiFeS Electrodeposited Coating. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(8):2794-2800.
88. González ER, Avaca LA, Carubelli A, Tanaka AA, Tremiliosi-Filho G. The hydrogen evolution reaction on mild steel and nickel-iron codeposits in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1984;9(8):689-693.
89. Bélanger A, Vijn AK. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction with nickel-tin alloys and intermetallics. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1987;12(4):227-233.
90. Pereira Silva JC. Estudo das Reações de Desprendimento de Hidrogênio e Oxigênio Sobre Electrodepositos de Ni-Zn. Tesis de Maestrado. São Carlos, Brazil: IFQSC/USP; 1990.
91. Jaksic JM, Vojnovic MV, Krstajic NV. Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000;45(25-26):4151-4158.
92. Domínguez-Crespo MA, Plata-Torres M, Torres-Huerta AM, Arce-Estrada EM, Hallen-López JM. Kinetic study of hydrogen evolution reaction on Ni30 Mo70, Co30Ni70, Co10Ni20Mo70 alloy electrodes. *Materials Characterization*. 2005;55(1):83-91.
93. Jafarian M, Azizi O, Gobal F, Mahjani MG. Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(12):1686-1693.
94. Wei ZD, Yan AZ, Feng YC, Li L, Sun CX, Shao ZG, *et al.* Study of hydrogen evolution reaction on Ni-P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry. *Electrochemistry Communications*. 2007;9(11):2709-2715.
95. Metikos-Hukovic M, Jukic A. Correlation of electronic structure and catalytic activity of Zr-Ni amorphous alloys for the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2000;45(25-26):4159-4170.
96. Rosalbino F, Borzone G, Angelini E, Raggio R. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys. *Electrochimica Acta Electrocatalysis: From Theory to Industrial Applications*. 2003;48(25-26):3939-3944.
97. Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, Angelini E. Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R = Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(22):6696-6703.
98. Rosalbino F, Macciò D, Angelini E, Saccone A, Delfino S. Characterization of Fe-Zn-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrocatalysts for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(11): 2660-2667.
99. Brown DE, Mahmood MN, Turner AK, Hall SM, Fogarty PO. Low overvoltage electrocatalysts for hydrogen evolving electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982;7(5):405-410.
100. Saifulin RS. *Materiales Composite* (en ruso). Moscú: Khimiya; 1977.
101. Jiménez Pérez A. Estudio de la influencia de varios factores en la obtención de Electroodos Composite Ni/Al₂O₃ para el desprendimiento de hidrógeno. [Tesis de Diploma]. Ciudad de La Habana, Universidad de la Habana; 2000.
102. Jiménez Pérez A, Piloto Rodríguez R, González Medina H, Valdés Pedroso M, Peláez Abellán E, Núñez Valdés C. Electrochemical Obtaining of Nickel- Based Composite Electrodes for Hydrogen Evolution. *EcoSolar-2*. 2002 feb. 2009, 2. Disponible en:<http://cubasolar.cu/biblioteca/ecosolar/Ecosolar02/HTML/Articulo07.htm>
103. Jiménez Pérez A, Piloto Rodríguez R, González Medina H, Valdés Pedroso M, Peláez Abellán E, Núñez Valdés C. Electrocatalytic and Morphologic Characteristics of Nickel Based Composite Electrodes for Hydrogen Evolution. *EcoSolar-1*. 2002 feb. 2009, 1 (julio-septiembre): Disponible en:<http://cubasolar.cu/biblioteca/ecosolar/Ecosolar01/HTML/Articulo02.htm>
104. Peláez E, Trueba M, González H, Núñez C, Valdés M, Fernández M. Uses of simple electrochemical methods for production and characterization of composites material for HER. 12th World Hydrogen Energy Confence; vol I; 1998; Buenos Aires, Argentina.
105. Piloto Rodríguez R. Estudio de las condiciones experimentales de obtención de materiales composite con actividad electrocatalítica para la producción de hidrógeno por electrólisis [Tesis de Diploma]. Ciudad de La Habana: Universidad de la Habana; 1998.
106. Choquette Y, Brossard L, Ménard H. *In situ* activation of the Raney-Ni composite-coated electrode for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1990;15(8):551-555.
107. Choquette Y, Ménard H, Brossard L. Electrocatalytic performance of composite-coated electrodes for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1990;15(1):21-26.
108. Balej J, Divisek J, Schmitz H, Mergel J. Preparation and properties of Raney nickel electrodes on Ni-Zn base for H₂ and O₂ evolution from alkaline solutions Part II: Leaching (activation) of the Ni-Zn electrodeposits in concentrated KOH solutions and H₂ and O₂ overvoltage on activated Ni-Zn Raney electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22(8):711-716.
109. Lohrberg K, Kohl P. Preparation and use of Raney-Ni activated cathodes for large scale hydrogen production. *Electrochimica Acta*. 1984;29(11):1557-1561.
110. Endoh E, Otouma H, Morimoto T. Advanced low hydrogen overvoltage cathode for chlor-alkali electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1988;13(4):207-213.
111. Endoh E, Otouma H, Morimoto T, Oda Y. New Raney nickel composite-coated electrode for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1987; 12(7):473-479.
112. Rojas M, Fan CL, Miao HJ, Piron DL. Characterization of hydrogen evolution on cobalt electrodeposits in water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992;22(12):1135-1141.
113. Tomida T, Okamura K, Ashida T, Nakabayashi I. Relation Between the Conditions of Preparation and the Polarization Characteristics of Spongy Raney Nickel Electrodes Used as Anodes for Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1992;139(4):981-984.
114. Highfield JG, Oguro K, Grushko B. Raney multi-metallic electrodes from regular crystalline and quasi-crystalline precursors: I. Cu-stabilized Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid. *Electrochimica Acta*. 2001;47(3): 465-481.
115. Kubisztal J, Budniok A, Lasia A. Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(9):1211-1218.
116. Losiewicz B, Budniok A, Rówinski E, Lagiewka E, Lasia A. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2004;29(2):145-157.
117. Damian A, Omanovic S. Ni and NiMo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix. *Journal of Power Sources*. 2006;158(1):464-476.

118. Panek J, Serek A, Budniok A, Rówinski E, Lagiewka E. Ni+Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;28(2):169-175.
119. Tavares AC, Trasatti S. Ni + RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 2000;45(25-26):4195-4202.
120. Senda A, Sakata A, Yamaguchi K. en: *Extended Abstract, 175th Meeting of the Electrochemical Soc.*; 1989; Los Angeles, California. 1989.
121. Dhanalakshmi KB, Latha S, Anandan S, Maruthamuthu P. Dye sensitized hydrogen evolution from water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2001;26(7):669-674.
122. Jing D, Zhang Y, Guo L. Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution. *Chemical Physics Letters*. 2005;415(1-3):74-78.
123. Sreethawong T, Yoshikawa S. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31(6):786-796.
124. Sreethawong T, Suzuki Y, Yoshikawa S. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity for hydrogen evolution of nanocrystalline mesoporous titania prepared by surfactant-assisted templating sol-gel process. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178(1):329-338.
125. Yuan J, Chen M, Shi J, Shangguan W. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006;31(10):1326-1331.
126. Jitputti J, Suzuki Y, Yoshikawa S. Synthesis of TiO₂ nanowires and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Catalysis Communications*. 2008;9(6):1265-1271.
127. Korzhak AV, Ermokhina NI, Stroyuk AL, Bukhtiyarov VK, Raevskaya AE, Litvin VI, *et al.* Photocatalytic hydrogen evolution over mesoporous TiO₂/metal nanocomposites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;198(2-3):126-134.
128. Sasikala R, Sudarsan V, Sudakar C, Naik R, Sakuntala T, Bharadwaj SR. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over nanometer sized Sn and Eu doped titanium oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2nd Asian Bio Hydrogen Symposium. 2008;33(19):4966-4973.
129. Sun W, Zhang S, Liu Z, Wang C, Mao Z. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(4):1112-1117.
130. Vázquez-Gómez L, Cattarin S, Guerriero P, Musiani M. Hydrogen evolution on porous Ni cathodes modified by spontaneous deposition of Ru or Ir. *Electrochimica Acta*. 2008;53(28):8310-8318.
131. Habibi B, Pournaghi-Azar MH, Razmi H, Abdolmohammad-Zadeh H. Electrochemical preparation of a novel, effective and low cost catalytic surface for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(11):2668-2678.
132. Solmaz R, Kardas G. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. *Energy Conversion and Management*. 2007;48(2):583-591.
133. Ferri T, Gozzi D, Latini A. Hydrogen evolution reaction (HER) at thin film and bulk TiC electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(18):4692-4701.
134. Saadi S, Bouguelia A, Trari M. Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM₂O₄ (M=Al, Cr, Mn, Fe and Co). *Renewable Energy*. 2006;31(14):2245-2256.
135. Koriche N, Bouguelia A, Aider A, Trari M. Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite CuAlO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005;30(7):693-699.
136. Takasaki A, Homma T. Hydrogen evolution from cathodically charged titanium aluminide alloy Ti-24Al-11Nb. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;340(1-2):127-131.
137. Solmaz R, Döner A, Kardas G. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*. 2008;10(12):1909-1911.
138. Shibli SMA, Dilimon VS. Development of TiO₂-supported nano-RuO₂-incorporated catalytic nickel coating for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(4):1104-1111.
139. Shibli SMA, Dilimon VS. Effect of phosphorous content and TiO₂-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(12):1694-1700.
140. Irissou E, Blouin M, Roué L, Huot J, Schulz R, Guay D. Plasma-sprayed nanocrystalline Ti-Ru-Fe-O coatings for the electrocatalysis of hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;345(1-2):228-237.
141. Børresen B, Hagen G, Tunold R. Hydrogen evolution on Ru_xTi_{1-x}O₂ in 0.5 M H₂SO₄. *Electrochimica Acta*. 2002;47(11):1819-1827.
142. Karimi Shervedani R, Reza Madram A. Electrocatalytic activities of nanocomposite Ni81P16C3 electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(10):2468-2476.
143. Wu G, Li N, Dai CS, Zhou DR. Electrochemical preparation and characteristics of Ni-Co-LaNi₅ composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;83(2-3):307-314.