

Caracterización estructural y electroquímica de electrodos de Ni:Zn:S obtenidos por electrodepósito y baño químico para su empleo en electrolizadores alcalinos

W. M. Martínez, A.M. Fernández

Departamento de Materiales Solares, CIE-UNAM

Av. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580, Temixco, Morelos. México

U. Cano

Gerencia de Energías No Convencionales, Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE)

Av. Reforma 113, Col. Palmira 62490, Cuernavaca, Mor., México

(Recibido: 9 de enero de 2005; Aceptado: 13 de mayo de 2005)

En este trabajo se describe la síntesis de electrodos de Ni:Zn:S preparados sobre un substrato de acero inoxidable 316 SS, para su empleo como electrodos en un electrolizador alcalino. La síntesis del electrodo consistió en el electrodepósito de níquel sobre acero inoxidable 316 SS utilizando para ello un baño de Watt y posteriormente la técnica de baño químico para el depósito, de lo que resulta ser una película de ZnS. Esta película se horneó a 3 diferentes temperaturas: 200, 250, y 300 °C en una atmósfera inerte y las tres películas resultantes se comparan entre sí y contra un electrodo sin hornear y uno sin recubrimiento químico (sólo níquel electrodepositado).

Los estudios de difracción de rayos X (DRX) muestran que los electrodos obtenidos son policristalinos, obteniéndose en el caso de los electrodos de níquel, tamaños de grano de aproximadamente 1 μm (vistos en microscopía de barrido electrónico). En los electrodos en los cuales se realizó el baño químico, no se encontró evidencia de algún compuesto ternario (por ejemplo $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{S}_z$). Aunque este último pudiera estar presente en la interfase níquel-ZnS, ya que por ejemplo se observó sulfuro de zinc presente como fase wurtzita en la superficie posterior al horneado. Mediante análisis en microsonda se observó la presencia de óxidos de níquel sobre la superficie de los electrodos con baño químico, incluso antes del tratamiento térmico; al hacer pruebas electroquímicas con dichos electrodos, se observa que el contenido de azufre (S) y zinc (Zn) disminuye drásticamente en la superficie del electrodo. No obstante lo anterior, los estudios de voltamperometría cíclica no muestran reacciones secundarias apreciables en la zona catódica, pero sí de evolución de hidrógeno gas en todos los electrodos. Además el comportamiento de los electrodos de Ni:Zn:S horneados a 300 y 250 °C como cátodos son aceptables, ya que su sobrepotencial para la evolución de hidrógeno con respecto al níquel es inferior. La cronoamperometría mostró que los electrodos muestran cierta estabilidad a partir de 22 horas de la prueba.

Palabras Clave: Electrólisis Alcalina; Electrodepósito; Electrodos de níquel

In this work the synthesis of Ni:Zn:S electrodes is described. The electrodes were prepared on a 316 SS substrate, for its use as electrodes in an alkaline electrolyzer. The synthesis of the electrodes consisted on firstly a nickel electrodeposit on 316 SS using a Watt bath and then by a chemical bath technique to deposit a film that turned out to be ZnS. After this, the electrodes were annealed at 3 different temperatures: 200, 250, and 300 °C in an inert atmosphere. These electrodes were compared among themselves and against electrodes with only electrodeposit and electrodes without annealing.

Studies of XRD show that all electrodes obtained are polycrystalline, and in the case of the nickel electrodes the grain size is of approximately 1 μm (from Scanning Electron Microscopy - SEM). Electrodes in which the chemical bath technique was used, did not show evidence of a ternary compound (i.e. $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{S}_z$) on the surface. Nevertheless, this compound could be present at the nickel-ZnS interface, for ZnS was observed as wurtzite phase on the surface, which indicates that chemical changes occurred after annealing those samples. By means of Electron Probe X-Ray analysis the presence of nickel oxides were observed on the electrode surface of electrodes with chemical bath, even before the thermal treatment; and when electrochemical tests were carried out with these electrodes, the content of sulfur (S) and zinc (Zn) diminished drastically on the surface of the electrode. Despite this, cyclic voltammetry studies do not show appreciable secondary reactions in the cathodic area, but there is evolution of hydrogen gas in all the electrodes. Also electrodes of Ni:Zn:S annealed at 300°C and 250°C used as cathodes showed acceptable behavior. This was shown by the smaller overpotential for hydrogen evolution compared with that shown by nickel. Chronoamperometry studies showed that the electrodes have an appropriate stability after 22 hrs.

Keywords: Alkaline electrolysis; Electrodeposit; Nickel electrodes

1. Introducción

Muchos intentos se han hecho por desarrollar materiales eficientes y estables para utilizarlos como electrodos para la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno (HER y OER por sus siglas en inglés) en soluciones alcalinas. En la búsqueda de dichos materiales

debe tomarse en cuenta que el costo del material tiene que ser consistente con el costo de la tecnología. Esto deja fuera el uso de los metales preciosos en electrólisis alcalina ordinaria (tales como el oro, plata, platino, etc). Los beneficios de la eficiencia deben ser balanceados con el costo adicional incurrido. Por esta razón, la mayoría de los trabajos recientes se han enfocado en materiales

Tabla 1. La tabla muestra los resultados del estudio de composición estructural en porcentaje atómico de los elementos hallados en los electrodos de Ni:Zn:S antes y después de ser usados en pruebas de voltamperometría cíclica, estos últimos denotados en la tabla con un asterisco al final (*).

Tipo de electrodo	S (% Atómico)	Zn (% Atómico)	K (% Atómico)	Ni (% Atómico)	O (% Atómico)
Níquel	----	----	----	100	----
Níquel *	----	----	1.22	82.9	15.87
S/h	10.36	11.72	----	77.91	----
S/h *	0.69	----	0.92	78.21	19.97
200 °C	11.54	12.77	----	75.68	----
200 °C *	1.073	----	0.293	79.84	18.88
250 °C	9.67	10.28	----	80.05	----
250 °C *	----	----	0.613	81.86	17.53
300 °C	9.46	10.03	----	80.5	----
300 °C *	0.5	----	0.57	84.94	13.98

relativamente baratos, por ejemplo el níquel y sus aleaciones [1-9].

El desempeño de los materiales electrocatalíticos, ha sido mejorado mediante el incremento de la razón entre el área superficial real y la aparente del electrodo [2, 3]; es decir, modificándolo de tal manera que se aumente su porosidad, logrando con ello incrementar la densidad de corriente y bajar el sobrepotencial asociado.

Para su preparación se han utilizado diversos métodos de elaboración, entre los cuales se encuentran la formación de aleaciones cuyas actividades exceden la de los componentes puros [2, 5, 6, 7]. Una forma menos común de mejorar la actividad electrocatalítica es modificando la microestructura de las aleaciones; por ejemplo tratando de formar estructuras amorfas [8-9].

Existen antecedentes en la literatura de la elaboración de electrodos de NiS [2, 4] y NiZn [5] mismos que han mostrado buen desempeño en la evolución de hidrógeno, pues han logrado bajar el potencial de celda significativamente.

En este artículo se reporta los avances realizados en la preparación y caracterización de electrodos de Ni:Zn:S. El propósito de este trabajo es de conseguir un buen material electrocatalizador superior a las aleaciones binarias ya mencionadas, de tal forma que se puedan utilizar como cátodos en un electrolizador alcalino. Así mismo, se hace mención de las técnicas electroquímicas utilizadas para caracterizar estos electrodos (voltamperometría cíclica y cronoamperometrías) [10, 11, 12]. Dicha investigación se ha orientado en la búsqueda de los parámetros que permitan determinar los datos más relevantes de las propiedades químicas, electroquímicas y estructurales de los electrodos.

2. Parte experimental

2.1. Síntesis de los electrodos de Ni:Zn:S

El electrodepósito de níquel se llevó a cabo en una celda compuesta de dos electrodos: cátodo y ánodo. El electrodepósito de níquel se realizó sobre el cátodo; para esto se utilizaron substratos de placa de acero inoxidable

316 SS, cuya área es de 12 cm² por lado y 1 mm de espesor. Como contraelectrodo se utilizó una placa de níquel de aproximadamente 16 cm². La solución usada como electrolito fue un baño de Watt [13], preparada con 29 g de NiSO₄, 4.5 g de NiCl₂, 3.5 g de H₃BO₃ y una solución buffer a un pH de 1, en 100 ml de H₂O. La solución se agitó y calentó a 40 °C. Se aplicó una corriente constante de 0.2 A durante 40 minutos, a un potencial de celda de 1.4 V. El espesor del substrato (película de níquel) se determinó por medio de un perfilómetro Alpha Step 100, y fue de 6 - 7 μm.

Una vez logrado el electrodepósito se procedió a cortar los substratos de níquel sobre acero inoxidable en 4 partes (aproximadamente de un área expuesta de 3 cm² por lado cada uno).

Posteriormente se realizó el depósito de una película de ZnS mediante la técnica del depósito químico [14]. Para ello se preparó una solución que consiste en 10 ml de sulfato de zinc a una concentración 1 M, 10.8 ml de trietanolamina al 50% en volumen, 8.8 ml de tioacetamida 1 M, completándose la solución a 100 ml con 66.4 ml de agua destilada. El tiempo de depósito de la película de ZnS fue de 24 horas, para posteriormente sumergir este electrodo por otras 24 horas en un baño nuevo, por lo que el tiempo total de depósito fue de 48 horas. A los electrodos de Ni:Zn:S, así obtenidos se les dio un tratamiento térmico mediante un horneado a 3 diferentes temperaturas (200, 250, y 300 °C) con un flujo de nitrógeno.

2.2. Caracterización de electrodos

La cristalinidad de los diafragmas se determinó en un equipo de difracción de Rayos X (difractómetro Siemens modelo D500), a 35 KV y 30 mA, radiación Cu K α . La caracterización estructural se realizó usando microscopía electrónica por barrido (SEM) se llevó a cabo utilizando un

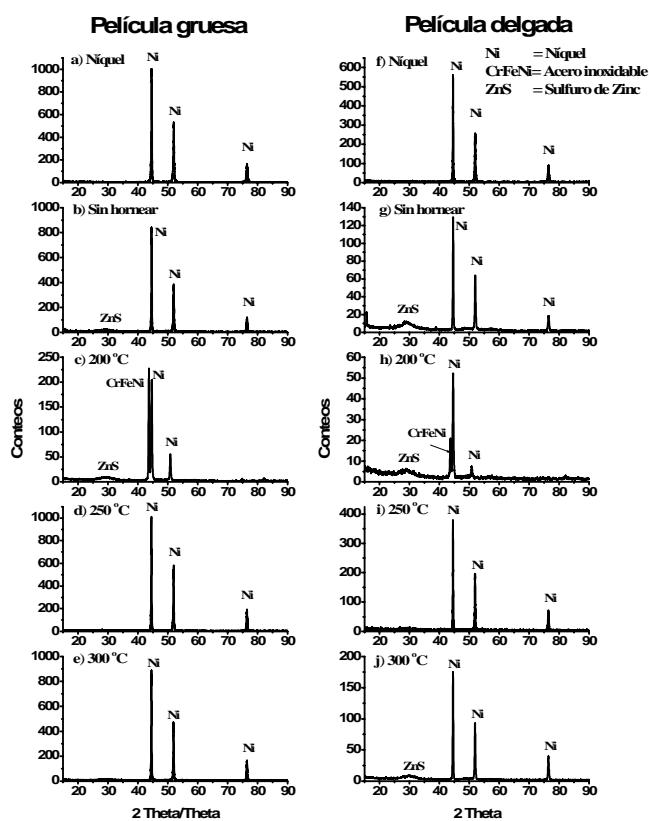


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X para los electrodos elaborados por baño químico, horneados a diferentes temperaturas. Se observa la presencia de diferentes fases: Níquel (Ni, JCPDS: 04-0850); Sulfuro de Zinc (ZnS, fase wurtzita JCPDS: 36-1450, 39-1363); Substrato de acero inoxidable ($\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$), denotado en la figura simplemente como CrFeNi.

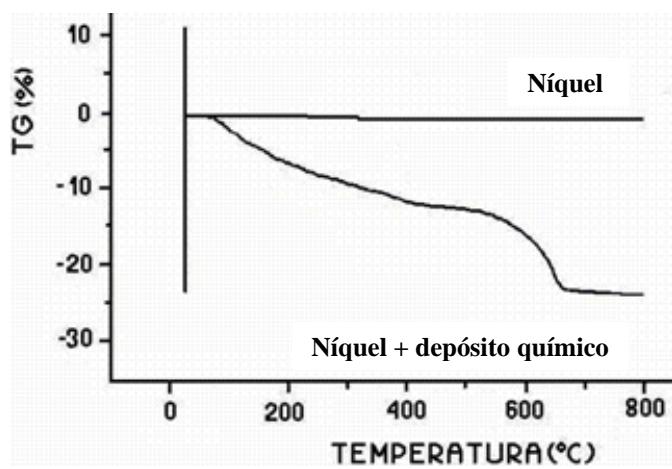


Figura 2. Curva (TG) del Análisis termogravímetrico, que muestra la perdida de peso de los electrodos de níquel y el electrodo con electrodeposito sin hornear en un rango de temperatura que va de la temperatura ambiente hasta los 800 °C.

Microscopio STEREOSCAN 440 a 20 KV acoplado a un equipo de microsonda DSM 960 Zeiss.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica típica de 3 electrodos, en donde el electrodo de trabajo fue el electrodo de Ni:Zn:S cuya área expuesta es de 1cm^2 , como contraelectrodo se utilizó una malla de platino cuya área aparente fue de 16 cm^2 y como electrodo de referencia uno de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés y cuyo potencial es $+0.241\text{V}$ vs NHE). El equipo utilizado para ello fue un potenciómetro-galvanostato EG&G INSTRUMENTS modelo 263A conectado a una PC. En la caracterización electroquímica se utilizó la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría y curvas de Tafel (no mostradas aquí). El electrolito acuoso fue de 5 M de KOH (28 % en peso a un $\text{pH} \approx 14$), el cual todo el tiempo estuvo con agitación.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización a través de Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 1 se muestran los espectros de difracción de rayos X de los electrodos con baño químico y horneados, así mismo, se muestran como comparación los espectros de los electrodos sin hornear y el substrato níquel. Con este equipo de difracción es posible obtener dos patrones diferentes de difracción: uno obtenido en el modo de película delgada, que muestra la difracción de los primeros planos del electrodo, y que son los estratos más superficiales (aproximadamente la difracción alcanza una profundidad de 2 a 3 μm , dependiendo del ángulo de incidencia), y el otro obtenido en el modo de película gruesa, que nos muestra la difracción de los planos más profundos del electrodo. El uso del modo de película gruesa se realizó con el propósito de indagar una posible formación de algún compuesto ternario Ni:Zn:S en la interfase del sustrato de Ni y el depósito del baño químico. En ambos modos se observa que, independientemente de la temperatura de horneado, predominan los patrones de difracción asignados al níquel electrodepositado (JCPDS: 04-0850). En los espectros obtenidos en el modo de película delgada (espectros del lado derecho de la figura 1), se muestra además, la presencia de la fase wurtzita del ZnS (wurtzita, JCPDS: 36-1450, 39-1363) [14]. Se observa una mejor resolución del espectro del ZnS en el modo de película delgada en el electrodo sin hornear, y en menor medida en los electrodos horneados a 200 y 300 °C. Es de notar que en el electrodo horneado a 200 °C aparece un pico asignado al acero inoxidable ($\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ JCPDS: 33-0397), y que en las figuras de los espectros se asignan simplemente como CrFeNi. Además se nota que los picos de los espectros no aumentan con la temperatura de horneado y por ende el tamaño de grano tampoco aumenta. Por ejemplo, la altura de los picos del electrodo horneado a 300 °C es casi la misma que la de sin hornear; por otra

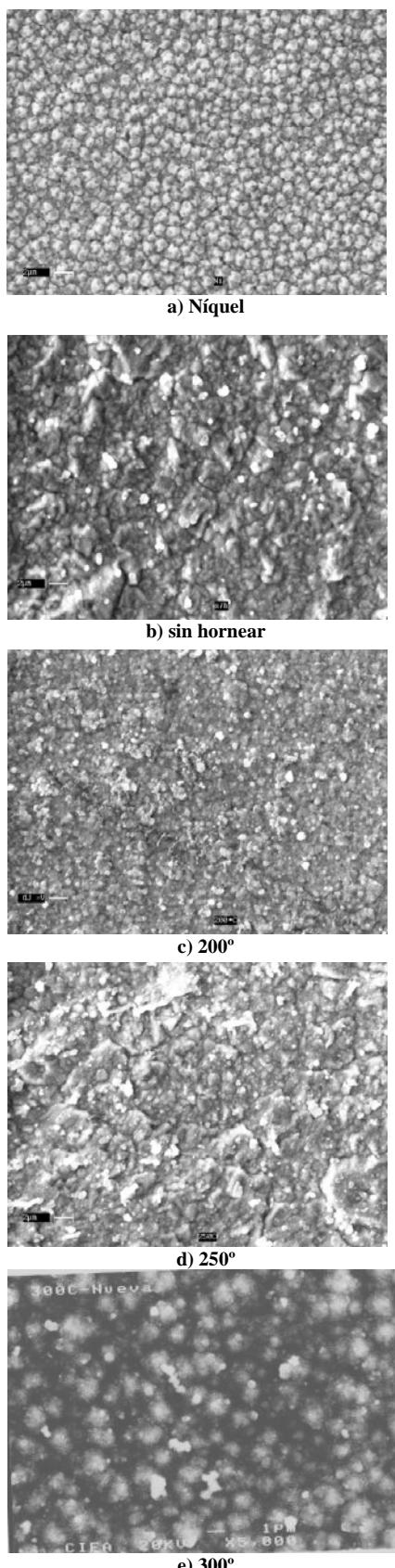


Figura 3. Microfotografías obtenidas a través del microscopio de barrido electrónico a 10,000 aumentos de los electrodos de Ni:Zn:S horneados a diferentes temperaturas. Se muestra el electrodo de níquel y un electrodo sin hornear como comparación.

parte en los electrodos horneados a 200 °C, los picos son menores a los del níquel.

Es importante mencionar que no se obtuvieron pruebas contundentes de que se formara el compuesto ternario $\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{S}_z$ en alguno de nuestros electrodos elaborados, al menos en fase cristalina. Probablemente se esté formando dicho compuesto en la interfase Ni, capa de ZnS, pero no se tiene evidencia de la presencia de dicha fase. Más sin embargo vale la pena comentar que existe poca literatura sobre el sistema Ni:Zn:S debido quizás, a que el Ni (II)(3d⁸) prefiere sitios octaédricos y es difícil que se introduzca en la estructura tetraédrica del ZnS [15].

Por otra parte, se realizaron mediciones de difracción de rayos X, tanto en modo de película delgada como gruesa, en electrodos después de haber sido usados en pruebas de voltamperometría cíclica (a diferencia de las muestras de la figura 1). Estos resultados no se presentan pues solamente apreciamos los picos correspondientes al espectro del níquel. No apreciamos trazas de ZnS ni del substrato de acero inoxidable. Si los elementos y otros compuestos vistos anteriormente, tales como el Zn, S y algunos óxidos y/o hidróxidos siguen presentes en las muestras, éstos estarían en forma amorfa ya que no se detectan en las mediciones de rayos X. Otra posibilidad es que durante las pruebas electroquímicas el compuesto ZnS haya sido alterado.

3.2. Caracterización Termogravimétrica (TGA)

La gráfica mostrada en la figura 2 muestra el análisis TGA hecho a los electrodos de níquel y al electrodo sin tratar térmicamente (este electrodo consiste en un electrodeposito de níquel con depósito químico). De acuerdo a ésta figura observamos que el níquel es muy estable, sin pérdida de peso, en un amplio rango de temperatura (siendo su punto de fusión de 1453 °C [15]). En cambio, el electrodo con depósito químico y sin tratamiento térmico, presenta una variación de pérdida de peso considerable, del 5 % aproximadamente al llegar a los 200 °C; a los 250 °C la pérdida de peso es de aproximadamente 6.5 % y a los 300 °C es del 8 %. Esta tendencia continúa hasta casi llegar a los 650 °C. Como se verá más adelante, resultados de SEM muestran menor contenido de azufre atómico debido al tratamiento térmico.

3.3. Caracterización por Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

En la figura 3 se muestran las microfotografías obtenidas a través del Microscopio de Barrido Electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) a 10,000 aumentos, de los electrodos sintetizados. La microfotografía del inciso a) muestra al electrodo de níquel obtenido por electrodeposito; se comprueba una vez mas, al igual que en los estudios presentados previamente, su naturaleza policristalina, y ratificamos su tamaño de grano que es de aproximadamente de 1 μm . El electrodo sin hornear que consiste en níquel más el baño químico y está sin hornear

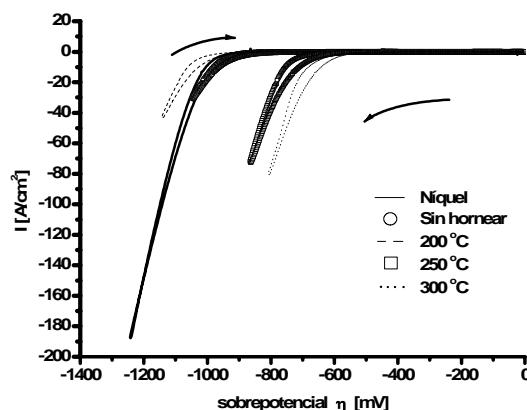


Figura 4. Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas a temperatura ambiente para los electrodos de Ni:Zn:S horneados a diferentes temperaturas en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso). La velocidad de barrido fue de 60 mV/s; las flechas grandes en negro indican la dirección del barrido.

se muestra en el inciso b); en éste se nota el cambio en la morfología como consecuencia de la pequeña capa de ZnS, resultado del baño químico. Así mismo aparecen zonas blancas, que son ricas en oxígeno, (esta aseveración se hace en base a los resultados del análisis de composición atómica porcentual que a continuación se muestra), en donde la proporción de níquel y oxígeno es de aproximadamente 50% y 50 %. El electrodo horneado a 200 °C es ligeramente diferente a la de sin hornear, se define mejor los tamaños de grano, pero sigue teniendo las mismas zonas blancas. Se nota que el electrodo horneado a 250 °C muestra zonas blancas más amplias que el electrodo horneado a 200 °C. Para el electrodo horneado a 300 °C, la resolución del tamaño de grano es superior a los demás electrodos con baño químico, pues el tamaño de grano aparece con mayor detalle, muy similar al electrodo de níquel sin tratamiento con depósito químico, pero con las mismas zonas blancas ya comentadas previamente.

3.4. Análisis de Composición Atómica Porcentual Mediante Microsonda.

La tabla no 1 muestra los resultados del estudio de composición estructural en porcentaje atómico de los elementos hallados en los electrodos preparados, sin realizar prueba alguna con ellos, y electrodos en los cuales se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica (estos últimos denotados en la tabla con un asterisco al final). Cabe decir que los resultados numéricos dados en dicha tabla, son el promedio de 3 zonas puntuales analizadas para cada electrodo, y por lo tanto la suma no da exactamente el 100 %, además de que las cifras significativas presentadas no corresponden a la resolución del equipo, donde cada electrodo estudiado tiene un área aproximada de 1 cm² (estos electrodos proceden a su vez, de uno más grande que fue cortado en 4 partes y cuya área fue de 9 cm²).

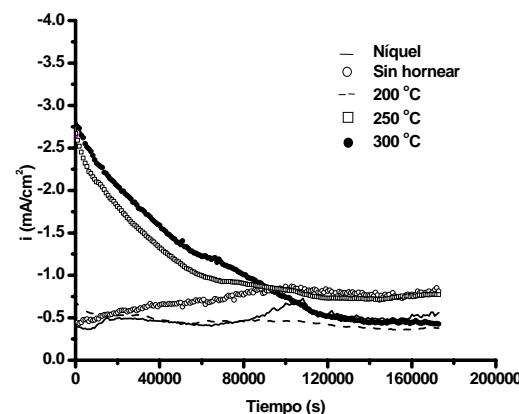


Figura 5. Curvas cronoamperométricas obtenidas a temperatura ambiente, durante 2 días seguidos (172,800 segundos) a un potencial de -1.5 V vs SCE, para los electrodos de Ni:Zn:S horneados a diferentes temperaturas en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH) a una concentración de 5 M (28 % en peso).

En esta tabla podemos ver que el níquel, obtenido por electrodepósito, es 100 % níquel policristalino, y que una vez realizado una voltamperometría cíclica con él, "aparecen" en el electrodo pequeñas trazas de oxígeno y potasio. En el electrodo tratado por baño químico y sin hornear (sin haber pasado por pruebas electroquímicas), etiquetado en la tabla como "s/h" hallamos al níquel y la presencia de azufre y zinc en pequeños porcentajes. En los demás electrodos en los cuales no se les hizo prueba alguna sobre ellos, elaborados a partir de la técnica de depósito químico sobre un substrato de níquel, y horneados a diferentes temperaturas, encontramos además del níquel, tal como esperábamos, trazas de azufre (S), zinc (Zn), y oxígeno (O), en orden ascendente respectivamente.

Una vez realizada una prueba de voltamperometría cíclica sobre los electrodos, no importando la temperatura de horneado, denotados en la tabla con un asterisco al final, la tendencia es de que el zinc tiende a desaparecer del electrodo; Además en estos últimos se hallaron trazas de potasio (K), en especial el electrodo de níquel, donde suponemos que el oxígeno (O) y el potasio (K) se deposita a partir del hidróxido de potasio (KOH) utilizado como electrolito en las pruebas electroquímicas.

3.5. Caracterización Electroquímica de los Electrodos de Ni:Zn:S

La figura 4 muestra las voltamperometrías cíclicas de los electrodos horneados a 3 diferentes temperaturas: 200, 250 y 300 °C, junto con el electrodo de níquel y un electrodo con baño químico pero sin hornear, obtenidos a una velocidad de barrido de 60 mV/s. Las flechas grandes en negro indican el sentido del barrido. En dichas figuras el eje X es el sobrepotencial de cada electrodo, por lo que en ellas podemos ver que los electrodos horneados a 300 °C son los que muestran el menor sobrepotencial para la evolución de hidrógeno, pues lo hace a un sobrepotencial de -808 mV a una densidad de corriente de -79.7 mA/cm², le sigue el electrodo horneado a 250 °C con un

sobrepotencial de -866 mV a una densidad de corriente de -71.9 mA/cm 2 (el valor teórico del potencial para la evolución de hidrógeno, tomando en cuenta que se está en un medio fuertemente alcalino con pH = 14 es igual a -0.587 V vs SCE ó -0.828 V vs NHE). El electrodo sin hornear presentó un sobrepotencial catódico de -1048 mV a una densidad de corriente de -30.5 mA/cm 2 , después el electrodo de níquel mostró un sobrepotencial de -1244 mV a una densidad de corriente de -187.3 mV/cm 2 mV, y por último el electrodo horneado a 200 °C con un sobrepotencial de -1144 mV a una densidad de corriente de -42.8 mA/cm 2 . Así, de manera general el horneado favorece un menor sobrepotencial para generación de hidrógeno, siendo menor dicho sobrepotencial para la muestra horneada a 300 °C, después para 250 °C. La muestra sin baño químico (i.e. níquel) y la muestra sin hornear fueron muy similares pero su sobrepotencial fue mayor que para las dos anteriores. La muestra horneada a 200 °C fue la de mayor sobrepotencial.

Desafortunadamente las curvas de Tafel obtenidas a temperatura ambiente (y no mostradas en este documento), obtenidas desde la zona catódica hasta la zona anódica, muestran curvas con zonas donde hay poca linealidad, por lo que es difícil calcular la densidad de corriente de intercambio (i_o).

La figura 5 muestra los cronoamperogramas realizados a temperatura ambiente, a un potencial fijo de -1.5 V vs SCE, durante 2 días seguidos (172 800 segundos). Este potencial cae en condiciones de corrientes intermedias para generación de hidrógeno en cada electrodo. En dicha figura se muestra al electrodo horneado a 200 °C con una estabilidad aceptable, lo mismo podríamos decir de los electrodos horneados a 300 y 250 °C, salvo que estos inician con una corriente muy alta y empiezan a mostrar una corriente constante mucho después de los 80,000 segundos (22 horas aproximadamente). En cuanto al electrodo de níquel muestra una corriente casi constante, con una pequeña variación en los 110,000 segundos (30 horas). La estabilidad de los electrodos podría verse afectada por varias razones: un potencial catódico (i.e. reacciones secundarias que modifiquen al material y/o la química del ambiente) ó el burbujeo de hidrógeno cuya cavitación pueda deteriorar físicamente la superficie del material. Las muestras a las cuales se les observó un bajo sobrepotencial de evolución de hidrógeno en la figura 4, son las que presentan una corriente inicial alta (aunque del mismo orden de magnitud) en la figura 5. Sin embargo, esta corriente después de unos 80000 segundos (22 horas) baja a valores idénticos a las otras muestras. Estas corrientes iniciales podrían deberse a cambios electroquímicos en la superficie de esos materiales, aunque esta actividad baja al cabo de algunas horas.

5. Conclusiones

Los diversos análisis realizados a los electrodos de Ni:Zn:S nos muestran materiales consistentes en un recubrimiento ZnS sobre una fase de níquel policristalino. El recubrimiento de ZnS es muy delgado y heterogéneo en cuanto al espesor, del orden de 2 - 4 micras. No hay evidencias de algún compuesto ternario Ni_xZn_yS_z, en los materiales, al menos en su fase policristalina. Los estudios de SEM nos muestran de que existen óxidos de níquel sobre la superficie de los electrodos con baño químico, incluso antes del tratamiento térmico; y que al hacer pruebas electroquímicas con dichos electrodos, se observa que el contenido de azufre (S) y zinc (Zn) disminuyen drásticamente en la superficie del electrodo. No obstante lo anterior, el comportamiento de los electrodos de Ni:Zn:S horneados a 300 y 250 °C como cátodos es aceptable, ya que su sobrepotencial para la evolución de hidrógeno con respecto al níquel es inferior, aunque mucho debe de hacerse para mejorar su estabilidad. Estudios realizados a los materiales, y no mostrados aquí muestran que los electrodos usados como ánodos tienen buenas expectativas.

Agradecimientos

Nuestro más sincero agradecimiento al apoyo económico dado por CONACYT, DGEP (UNAM) y al IIE (proyecto 12491).

Rererencias

- [1] B. Losiewicz , A. Budniok, E Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia. Int. J. Hydrogen Energy, **29** 145 (2004).
- [2] Han Qing, Liu Kuiren, Chen Jianshe, Wei Xujun. Int. J. Hydrogen Energy, **28**, 1207 (2003).
- [3] Lasia Andrzej. J. Electroanal. Chem. **454** 115 (1998).
- [4] Valand T., Burchardt T., Grontoft T. Int. J. Hydrogen Energy, **27**, 39(2002).
- [5] Sheela G. Pushpavanam Malathy, Pushpavanam S. Int. J. Hydrogen Energy, **27** 627 (2002).
- [6] Burchrdt Tr. Int. J. Hydrogen Energy, **26** 1193 (2001).
- [7] Giz M.J., Bento S.C., González E.R. Int. J. Hydrogen Energy, **25**, 621 (2000).
- [8] Kleinke M.U., Knobel, M., Bonugli L.O., and Teschke O. Int. J. Hydrogen Energy, **22**, 759 (1997).
- [9] De Giz M.J., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez E.R., Srinivasan S., and Appleby A.J. Int. J. Hydrogen Energy, **20**, 423 (1995).
- [10] Rieger H. Philip, Second edition, edit. (Chaman & Hall, 1994) p. 325.
- [11] CorrWare for Windows, Electrochemestry/Corrosion Software", operating manual, Scriber Associates Editorial.
- [12] Bockris J.O'M. and Reddy K.N. Amulya. (A plenum /Rosetta Edition, 1973) p. 318.
- [13] Lowenheim, Frederich A. Modern Electroplating, Third edition. (A Wiley-Interscience , Planfield N.J., 1980) p. 287.
- [14] M. E. Rincón, M. W. Martínez, M. Miranda Hernández Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **77**, 25 (2003).
- [15] Wu Ping, Kershaw Robert, Dwight Kirby, Wold Aaron. Mater. Res. Bull., **4** 49 (1989).