



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**DESARROLLO DE UN ÁNODO ELECTROCATALÍTICO PARA ELECTRÓLISIS
DE AGUA DE MAR**

Tesis para optar al grado académico de Doctor en Ciencia e Ingeniería de
Materiales



POR: MARISOL SOLEDAD MARIL MILLÁN

Profesor Guía: Dr. Claudia A. Carrasco C.

Supervisor Senior: Jean-Luc Delplancke

Departamento de Ingeniería de Materiales

Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Diciembre 2022

CONCEPCIÓN, CHILE

© 2022, MARISOL SOLEDAD MARIL MILLÁN. Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



Agradecimientos

Agradecimientos a ANID por el financiamiento otorgado en la realización de esta tesis de doctorado a través del proyecto Fondecyt 1200672 y la Beca Doctorado Nacional 21181762.

Al profesor Jean-Luc Delplancke por su guía, por compartir sus conocimientos e ideas y además por permitirme el uso de equipos del laboratorio 4MAT en la Universidad Libre de Bruselas.

Al profesor Koduri Ramam por su ayuda desinteresada al permitir el uso de los equipos de su laboratorio.

A la profesora Claudia Carrasco por su guía, apoyo y confianza durante mis estudios de doctorado.

A mis seres queridos por su apoyo durante el desarrollo de esta tesis.



TABLA DE CONTENIDO

Resumen	1
Capítulo 1	4
INTRODUCCIÓN	4
1.1. Hipótesis	7
1.2. Objetivo general	7
1.3. Objetivos específicos	7
Capítulo 2	9
ASPECTOS CRÍTICOS EN EL DESARROLLO DE ÁNODOS PARA USO EN ELECTRÓLISIS DE AGUA DE MAR.....	9
2.1 Influencia de la composición del agua de mar en el proceso de electrólisis 10	
2.1.1. Cloruro.....	11
2.1.2 Bromuro.....	13
2.1.3 Magnesio y Calcio	13
2.1.4 Microorganismos	14
2.2 Electrólisis de agua de mar a pH bajo, neutro y alto.....	16
2.2.1 Electrólisis de agua de mar a bajo pH	17
2.2.2 Electrólisis de agua de mar a pH medio.....	22
2.2.3 Electrólisis de agua de mar a alto pH	26
2.3 Método de determinación de la REC y de reacciones parásitas.....	36
2.4 Observaciones generales.....	41
2.5 Conclusiones	43
Capítulo 3	45
ESTUDIOS PRELIMINARES	45
3.1 Obtención de electrodos Mn-Fe-Mo	45
3.2 Obtención de electrodos Fe-Mn-Mo	54
3.3 Tratamiento térmico de los electrodos Fe-Mn-Mo	63
3.4 Conclusiones	67
Capítulo 4	68
ÁNODO ELECTROCATALÍTICO Y SELECTIVO PARA USO EN ELECTRÓLISIS DE AGUA DE MAR	68

4.1	Obtención de electrodos Fe-Mn-Ni.....	68
4.2	Obtención de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn.....	86
4.3	Obtención de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn.....	94
4.4	Conclusiones	100
Capítulo 5	102
	EFFECTO DE PRECIPITADOS DE Mg Y Ca EN ELECTRODOS FE-MN-Ni ...	102
5.1	Testeo de electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar real	103
5.2	Testeo de electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar simulada con adición de Mg y Ca	104
5.3	Conclusiones	111
5.4	Conclusiones generales.....	113
Capítulo 6	115
	RESULTADOS DE PRODUCCIÓN	115
Capítulo 7	118
	ANEXOS.....	118
	Anexo 1 – Titulación yodométrica	118
	Anexo 2 – Detalle de deconvolución de espectros de alta resolución XPS para cada electrodo	120
Capítulo 8	122
	REFERENCIAS	122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química media del agua de mar. Basado en los valores de las referencias [22-24]	10
Tabla 2. Comparación de comportamiento electroquímico de ánodos para uso en electrólisis de agua de mar a pH bajo	20
Tabla 3. Comparación de comportamiento electroquímico de ánodos para uso en electrólisis de agua de mar a pH medio	24
Tabla 4. Parámetros electroquímicos utilizados en el análisis de electrocatalizadores a pH alto	28
Tabla 5. Nomenclatura de muestras Mn-Mo-Fe, en función de composición química de la mezcla de polvos	47
Tabla 6. Valores de potencial, pendiente de Tafel y EEO de electrodos base Mn-Mo-Fe..51	
Tabla 7. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Mo con estructura Fe (γ) en función de la composición química de la mezcla de polvos	55
Tabla 8. Valores de potencial de la REO, pendiente de Tafel y EEO de electrodos base Fe-Mn-Mo	57
Tabla 9. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Ni consolidadas en función de la composición química de la mezcla de polvos	70
Tabla 10. Parámetros de red calculado de los electrodos Fe-Mn-Ni	79
Tabla 11. Resultados XPS de muestra 60Fe40Ni para oxígeno, hierro y níquel.	84
Tabla 12. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Mo dopadas con Co o Sn, en función de la composición química de la mezcla de polvos.	87
Tabla 13. Valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn	89
Tabla 14. Análisis EDS puntual en los precipitados de las muestras dopadas con Sn	93
Tabla 15. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Mo dopadas con Co y Sn, en función de la mezcla de polvos	95
Tabla 16. Valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn	97
Tabla 17. Análisis EDS puntual en los precipitados de las muestras dopadas con Co y Sn.	99
Tabla 18. Composición de soluciones con adición Ca y Mg	104
Tabla 19. Concentración de precipitados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ residuales luego de la precipitación y filtración	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Histograma estadístico del número de reportes científicos publicados sobre electrólisis de agua de mar. Fuente: Web of Science. Query (ABS(seawater PRE/ electrolysis)OR ABS(seawater PRE/ splitting)).....	7
Figura 2. Diagramas de Pourbaix simplificados de a) cloruro, b) bromuro, c) magnesio y d) calcio, obtenidos considerando concentraciones similares de estos iones en el agua de mar real.....	12
Figura 3. Rendimiento de los ánodos a pH bajo. El número debajo de las barras indica la referencia desde donde se obtuvieron los datos. a) Densidad de corriente y tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de evolución de oxígeno y potencial de inicio de la REO.	21
Figura 4. Rendimiento de los ánodos para la electrólisis del agua de mar a pH medio (entre 6.4 y 8.3). El número debajo de las barras designa la referencia relacionada con cada resultado respectivo. a) Densidad de corriente y tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de evolución del oxígeno y potencial de la REO.	25
Figura 5. Rendimiento de los ánodos para la electrólisis del agua de mar a un pH elevado. El número debajo de las barras indica la referencia de la que se obtuvieron los datos. a) Densidad de corriente y tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de evolución de oxígeno y potencial de la REO.	35
Figura 6. Representación del porcentaje de informes en la electrólisis del agua de mar en un medio alcalino que ha considerado en sus investigaciones a) la formación de precipitados de Mg y Ca y b) la formación de biofouling ocasionada por microorganismos	36
Figura 7. Imágenes MEB de polvos a) Fe, b) Mn, c) Mo, d) difractogramas de cada polvo y gráficos de tamaño de distribución de partícula de polvos de e) Fe, f) Mn y g) Mo.....	46
Figura 8. a) Curvas de polarización, b) Pendientes de Tafel y c) Eficiencia en la evolución de oxígeno de muestras Mn-Fe-Mo.....	48
Figura 9. Difractogramas de las muestras sinterizadas a) 96Mn2Mo2Fe, 94Mn2Mo4Fe y 96Mn3Mo1Fe, b) 55Mn25Mo20Fe, 55Mn20Mo25Fe, y c) 55Mn45Fe	52
Figura 10. Imágenes MEB de muestra sinterizadas con la mezcla de polvos a) 96Mn2Mo2Fe, b) 94Mn2Mo4Fe, c) 96Mn3Mo1Fe, d) 55Mn25Mo20Fe, e) 55Mn20Mo25Fe y f) 55Mn45Fe.....	53
Figura 11. Diagrama de fases a) binario Fe-Mn [121] y b) ternario Fe-Mn-Mo a 1000°C [122]	55
Figura 12. a) Curvas de polarización, b) Pendientes de Tafel y c) Eficiencia en la evolución de oxígeno de muestras Fe-Mn-Mo.....	56
Figura 13. Difractograma de las muestras a) 60Fe40Mn, 60Fe39.5Mn0.5Mo, 60Fe38.5Mn1.5Mo y b) 70Fe30Mn, 70Fe29.5Mn0.5Mo, 70Fe28.5Mn1.5Mo.	59
Figura 14. Imágenes MEB (electrones retrodispersados) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe40Mn, b) 60Fe39.5Mn0.5Mo, c) 60Fe38.5Mn1.5Mo, d) 70Fe30Mn, e) 70Fe29.5Mn0.5Mo y f) 70Fe28.5Mn1.5Mo	59

Figura 15. Imágenes MEB (electrones secundarios) de muestras sinterizada con la mezcla de polvos 70Fe28.5Mn1.5Mo. a) 1000X, b)3000X.....	60
Figura 16. Imagen MEB (electrones reterdispersados) con detalle de precipitados de la muestra sinterizada con la mezcla de polvos 60Fe38.5Mn1.5Mo.....	62
Figura 17. Distribución de elementos composicional de muestra 60Fe38.5Mn1.5Mo	62
Figura 18. a) Curvas de polarización y b) Pendientes de Tafel de muestras Fe-Mn-Mo con tratamiento térmico.	64
Figura 19. Difractograma de los electrodos Fe-Mn-Mo con tratamiento térmico a) 60Fe40Mn, 60Fe39.5Mn0.5Mo, 60Fe38.5Mn1.5Mo y b) 70Fe30Mn, 70Fe29.5Mn0.5Mo, 70Fe28.5Mn1.5Mo.	64
Figura 20. Imágenes MEB de los electrodos sometidos a tratamiento térmico. a) 60Fe40Mn, b) 60Fe39.5Mn0.5Mo, c) 60Fe38.5Mn1.5Mo, d) 70Fe30Mn, e) 70Fe29.5Mn0.5Mo y f) 70Fe28.5Mn1.5Mo	66
Figura 21. Distribución composicional de elementos de muestra 60Fe38.5Mn1.5Mo con tratamiento térmico.....	66
Figura 22. Imágenes MEB polvos a) Ni, b) Co, c) Sn y d) difractogramas de cada polvo y tamaño de partícula de polvos de e) Ni f) Co y g) Sn.	69
Figura 23. Diagrama de fases a) binario Fe-Ni [121] y b) ternario Fe-Ni-Mn a 450°C, adaptado de la referencia [133].....	71
Figura 24. Evaluación electroquímica de electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar simulada. a) Curvas de polarización b) Pendientes de Tafel con 100% de compensación IR y c) Curvas de cronopotenciometría a 100 mA/cm ²	72
Figura 25. Curvas de polarización de Fe y Ni puro comparados con electrodos Fe-Mn-Ni.	74
Figura 26. Espectros de absorción UV-VIS. a) Solución de calibración con pico de absorción de ClO ⁻ a 290 nm y b) agua de mar simulada tras el proceso de electrólisis realizado en electrodos de 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni, 60Fe 40Ni y 15Fe15Mn70Ni.	77
Figura 27. Difractogramas de las muestras 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni, 60Fe40Ni, and 15Fe15Mn70Ni. a) Identificación de fases y b) vista detallada de picos de difracción de la fase γ	78
Figura 28. Imágenes MEB (electrones retro dispersados) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe40Mn, b) 60Fe30Mn10Ni, c) 60Fe40Ni, d) 15Fe15Mn70Ni y e-h) su respectivo mapa elemental.....	80
Figure 29. Imágenes MEB (electrones secundarios) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe40Mn, b) 60Fe30Mn10Ni, c) 60Fe40Ni, d) 15Fe15Mn70Ni y e-h) su respectivo mapa elemental	81
Figura 30. Distribución de elementos de electrodos a) 60Fe30Mn10Ni, b) 60Fe40Ni y c) 15Fe15Mn70Ni con menor magnificación.	81
Figura 31. Espectros XPS de alta resolución de los ánodos, antes (S.O.) y después (oxidada)de las pruebas cronopotenciometría . a) O1s, b) Fe2p, c) Mn2p y d) Ni2p.	83

Figura 32. Contenido relativo en función del área de los picos detectados a) O1s, b) Fe2p, c) Mn2p and d) Ni2p. Los análisis XPS de las muestras después de la electrólisis se denotan por D.E.....	84
Figura 33. Evaluación electroquímica de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn en electrolito con composición 0.5 M NaCl + 1 M KOH a) Curvas de polarización b) Pendientes de Tafel con 100% de compensación IR y c) Curvas de cronopotenciometría a 100 mA/cm ²	88
Figura 34. Difractograma de muestras Fe-Mn-Ni dopadas con Co o Sn.....	90
Figura 35. Imágenes MEB (electrones retro dispersados) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe29Mn9Ni2Co, b) 60Fe29Mn9Ni2Sn, c) 60Fe9Mn29Ni2Co, d) 60Fe9Mn29Ni2Sn, y su respectiva distribución composicional de elementos en e), f), g) y h).....	91
Figura 36. Imagen MEB de la morfología del electrodo a) 60Fe9Mn29Ni2Sn y distribución de elementos b) Fe c) Ni d) Mn e) Sn y f) superposición de elementos	92
Figura 37. Evaluación electroquímica de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn en electrolito con composición 0.5 M NaCl + 1 M KOH a) Curvas de polarización b) Pendientes de Tafel con 100% de compensación IR y c) Curvas de cronoamperometría a 100 mA/cm ²	96
Figura 38. Difractograma de muestras Fe-Mn-Ni dopadas con Co y Sn.....	97
Figura 39. Imágenes MEB de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe9Mn29Ni1Co1Sn, b) 60Fe9Mn29Ni1.5Co0.5Sn, c) 60Fe9Mn29Ni0.5Co1.5Sn, d) 60Fe9.5Mn29.5Ni0.5Co0.5Sn, y sus respectivos análisis composicional e), f), g) y h).	98
Figura 40. Imagen MEB del electrodo a) 60Fe29Ni9Ni0.5Co0.5Sn y distribución de elementos b) Fe c) Ni d) Mn e) Sn y f) superposición de elementos	99
Figura 41. Curvas de polarización de electrodos 60Fe40Ni and 15Fe15Mn70Ni en a) agua de mar natural + 1 M KOH, b) superficie de electrodos 60Fe40Ni (izquierda) y 15Fe15Mn70Ni (derecha), una vez finalizada la curva de polarización.	103
Figura 42. Espectros de absorción UV-VIS a) solución de calibración de Ca(OH) ₂ y Solución A filtrada; b) solución de calibración Mg(OH) ₂ y solución B filtrada.	106
Figura 43. Solución A con CaCl ₂ (izquierda) y solución B con MgCl ₂ (derecha), ambas soluciones luego de una hora de precipitación.	106
Figura 44. Curvas de polarización en a) Solución A, b) Solución B y c) solución C	108
Figura 45. a) Curvas de cronopotenciometría en electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni a 100 mA/cm ² durante 1 hora y b) superficie de electrodo 15Fe15Mn70Ni (superior) y 60Fe40Ni (inferior).	109
Figura 46. Mapa elemental de zona oxidada en la muestra 15Fe15Mn70Ni a) Imagen MEB y distribución de elementos b) Cl, c) Ca, d) Fe, e) Mn, f) Ni, g) Ni y h) O.	110

Resumen

Los desafíos de la electrólisis de agua de mar están asociados principalmente a la gran cantidad de elementos presentes que pueden dar lugar a distintas reacciones perjudiciales para los electrodos. Entre ellas, la reacción de oxidación del cloro (REC) es una de las más estudiadas debido a la alta concentración de NaCl que posee el agua de mar. La REC es una reacción parásita altamente corrosiva, por lo tanto, hasta la fecha el desarrollo de ánodos ha estado centrado en obtener materiales que eviten que esta reacción ocurra durante la electrólisis. Sin embargo, existen otras especies y microorganismos que se encuentran en el agua de mar, que podrían dañar el funcionamiento de los electrodos y que no han sido completamente abordados en la literatura. Como regla general, el ánodo requiere estabilidad, bajo costo, catalizar la reacción de evolución de oxígeno (REO) y adicionalmente ser selectivo de la REO para evitar otras reacciones parásitas. Todos estos parámetros son altamente dependientes del pH, por lo tanto, se realizó un análisis exhaustivo de las óptimas condiciones para realizar la electrólisis de agua de mar, y la influencia de otras especies iónicas en función del pH. Además, el análisis de la literatura desarrollado durante la tesis, evidenció diversas falencias asociadas a los parámetros empleados en la caracterización de los materiales. Para disminuir estas inexactitudes se proponen ciertas estandarizaciones según las condiciones de trabajo de los electrodos.

Materiales anódicos en base a metales de transición 3d como los (hidro)óxidos de Fe, Ni, Mn, Co han sido ampliamente investigados para uso en electrólisis de agua, ya que han demostrado poseer alta estabilidad y bajo sobrepotencial de la REO. Similarmente, en la electrólisis de agua de mar alcalina han alcanzado un gran desempeño en términos de sobrepotencial, estabilidad y selectividad. En particular, los hidróxidos de doble capa (LDH) de Ni-Fe han logrado bajos potenciales de la REO, entre 1.45 – 1.6 V (RHE) a 10 mA/cm², y una selectividad de la REO entre el 88 - 100 %. Por otro lado, los ánodos en base a Mn han

alcanzado potenciales de la REO entre 1.4-1.7 V(NHE) a 10 mA/cm² y una selectividad entre el 94-100% a pH alcalino. Durante el desarrollo de estos materiales también se han incluido elementos dopantes, como el Mo, Sn y Ni, entre otros, para potenciar sus propiedades electrocatalíticas. Sin embargo, la obtención de estos ánodos se ha realizado mediante el proceso solvotermal, electrodeposición anódica, depósito en fase vapor y variaciones de ellos, que requieren numerosos reactivos, equipos y varios pasos de producción.

Tomando en consideración la información encontrada en la literatura, en la etapa de estudios preliminares se obtuvieron electrodos de base Mn-Fe-Mo y Fe-Mn-Mo mediante pulvimetalurgia. Se demostró que los electrodos obtenidos con fase Fe gamma, presentaron prometedores resultados en relación a selectividad, sobrepotencial de la REO y cinética de los electrodos. El mejor resultado fue alcanzado por el electrodo 60Fe39.5Mn0.5Mo, que presentó un potencial de la REO de 1.68 V vs RHE, una pendiente de Tafel de 48 mV/dec y una selectividad del 99.91%.

Posteriormente, con la información adquirida en los estudios preliminares que dieron cuenta de altas propiedades electrocatalíticas con la formación de la fase gamma, se obtuvieron electrodos en base a Fe-Mn-Ni. La adición de Ni potencia la formación de la fase gamma y además es un elemento conocido por poseer una gran capacidad electrocatalítica de la REO. Así, los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni lograron disminuir el potencial de la REO a 1.6 V vs. RHE con alta selectividad y pendientes de Tafel de 45 mV/dec y 53 mV/dec, respectivamente. Luego, con la finalidad de obtener una mejora de las propiedades electrocatalíticas de los electrodos Fe-Mn-Ni, fueron dopados con Co y/o Sn; sin embargo, no se obtuvo una mejora significativa en las propiedades. Por lo tanto, en la etapa final de testeo de los electrodos en agua de mar natural y en agua de mar simulada con adición de Mg y Ca, se utilizaron los electrodos sin dopar, es decir 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni. En este análisis se determinó que

el Ca tiene un efecto negativo preponderante en los electrodos, a diferencia de la adición de Mg que no varió ampliamente el sobrepotencial de la REO.

Se logró obtener un ánodo base Fe-Mn-Ni con características promisorias para ser utilizado en agua de mar utilizando la técnica de pulvimetalurgia y se comprobó la importancia de estudiar la influencia de distintos iones en el desempeño de los ánodos. Para lograr avances en el desarrollo de materiales con propiedades óptimas para ser utilizados en electrólisis de agua de mar, se requiere una estandarización del tratamiento del agua de mar alcalina. Además, se requiere una caracterización en profundidad de la composición del agua de mar alcalina utilizada durante el proceso, con el fin de determinar los límites máximos de iones presentes que no degraden el funcionamiento de los ánodos.



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La producción de energía a nivel mundial se basa principalmente en el empleo de combustibles fósiles, cuya demanda ha ido en aumento año tras año pese a la introducción de energías renovables. Este incremento en el consumo se debe al gran aumento de la población mundial, la cual a su vez seguirá en alza y con ello también aumentará la emisión de gases contaminantes a la atmósfera debido al uso de combustibles fósiles. Con el fin de disminuir la emisión de gases contaminantes, diversos países han desarrollado planes reguladores respecto a este tema, entre los cuales también se encuentra Chile. Para lograr las metas propuestas y suplir la demanda energética futura, a lo largo del mundo se ha incrementado la instalación de plantas de energía renovable como fotovoltaica, eólica, mareomotriz, entre otras. Sin embargo, estas fuentes de energía renovable son altamente dependientes de las condiciones climáticas del lugar en que se encuentran instaladas, ocasionando lapsos en los que la energía producida es mayor a la necesaria para alimentar el sistema y el excedente no es utilizado o, en el caso contrario, la energía producida es menor a la necesaria y el sistema se debe complementar con el empleo de baterías.

Con el fin de resolver o mitigar estos lapsos de intermitencia, la introducción del hidrógeno al sistema se postula como una alternativa prometedora. Durante los períodos de tiempo de excedentes de energía, esta puede ser empleada para alimentar un electrolizador que genere hidrógeno combustible. Posteriormente, este H₂ puede ser empleado para producir energía la cual será suministrada al sistema durante los periodos de déficit energéticos.

A diferencia de los combustibles fósiles que generan una gran cantidad de subproductos tóxicos durante su utilización, el empleo de hidrógeno en celdas

combustibles produce electricidad, calor y agua como únicos subproductos. Además, su utilización en otras aplicaciones como producción de metano y amoníaco verde, producción de fertilizantes y refinería, entre otros, producen un impacto significativo en la descarbonización. Es aquí donde radica la importancia de potenciar la economía del hidrógeno a nivel mundial. Sin embargo, la producción de H_2 sigue siendo dependiente de los combustibles fósiles. Solo un 4% del H_2 producido a nivel mundial es verde, el cual es obtenido únicamente a través de la electrólisis del agua cuya alimentación proviene de fuentes de energía renovable.

A pesar de las ventajas de la electrólisis de agua para generar H_2 , existe un factor que no puede ser ignorado: la crisis global de agua. Los actuales electrolizadores utilizan agua de alta pureza, lo que restringe enormemente el uso de esta tecnología, especialmente en lugares donde este recurso es escaso, como por ejemplo el Desierto de Atacama en el norte de Chile. Aquí, se encuentra el mayor potencial de generación de energía fotovoltaica a nivel mundial. Por lo tanto, se deben considerar otros electrolitos como por ejemplo el agua de mar que es el electrolito líquido más abundante en la tierra.

Lamentablemente el uso de agua de mar conlleva nuevos desafíos relacionados a las propiedades requeridas por los materiales empleados en el electrolizador. La mayor dificultad es la presencia de cloruros, que da lugar simultáneamente a la reacción de evolución del cloro (REC) junto con la reacción de evolución de oxígeno (REO) en el ánodo. La REC es una reacción parásita que ocurre fácilmente en el ánodo, y cuyos productos son altamente corrosivos, por lo cual se debe evitar para no dañar los materiales en contacto con estas especies. La formación simultánea de ambas reacciones en el ánodo conlleva un doble desafío en la síntesis de materiales a emplear como electrodo, ya que es necesario suprimir la REC y a la vez catalizar la REO. En resumen, los principales problemas en la electrólisis de agua de mar son los siguientes:

- Presencia de iones que permiten la formación de numerosas reacciones anódicas [1, 2]. Las reacciones adicionales a la REO en el ánodo ocasionan un gasto de energía innecesario y pueden producir la degradación anticipada del ánodo.
- Formación de precipitados insolubles en la solución y en la superficie de los electrodos [3-5]. Los precipitados formados pueden bloquear los sitios activos de los electrodos y propiciar la degradación de los materiales del electrolizador.
- Gran cantidad de impurezas que pueden dar lugar a reacciones de reducción u oxidación no deseadas en los electrodos [6]. Además de la oxidación en el ánodo, cationes presentes en el agua de mar se pueden depositar sobre el cátodo, bloqueando y degradando sitios activos.

A pesar de lo anterior, el interés por el empleo de agua de mar para generar energía se evidencia en el aumento exponencial de los artículos enfocados en la electrólisis de agua de mar durante los últimos años (Figura 1). En ellos se han estudiado diferentes materiales como ánodos en un intento de resolver los problemas anteriormente mencionados. Entre los materiales investigados en la literatura se ha demostrado que los materiales en base a Fe, Mn, Ni y Co alcanzaron propiedades electrocatalíticas promisorias [7-11]. A pesar de ello, el método de preparación empleado requiere de varias etapas complejas y un alto costo asociado. Por lo tanto, tomando en consideración lo anterior, en esta tesis se obtuvieron diversos ánodos en base a Fe-Mn-Ni-Mo para utilizar en electrólisis de agua de mar, mediante una técnica escalable y de bajo costo.

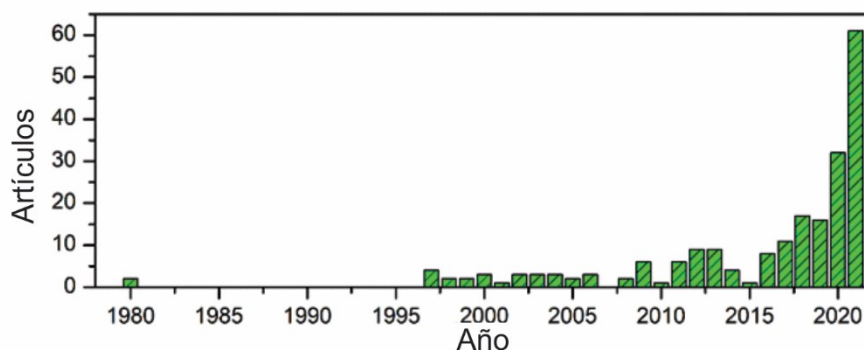


Figura 1 Histograma estadístico del número de reportes científicos publicados sobre electrólisis de agua de mar. Fuente: Web of Science. Query (ABS(seawater PRE/ electrolysis)OR ABS(seawater PRE/ splitting))

1.1. Hipótesis

Considerando el alto potencial de generación de H_2 en agua de mar, en esta tesis se propone seleccionar materiales adecuados para producir ánodos que, además de ser selectivos de la reacción de evolución de oxígeno (REO) sobre la reacción de evolución del cloro (REC), optimicen el proceso de electrólisis del agua de mar. En base a esta propuesta central, la hipótesis es que es posible producir un electrodo selectivo, estable, catalizador y de bajo costo para utilizar como ánodo en la electrólisis del agua de mar.

1.2. Objetivo general

Desarrollar, mediante pulvimetalurgia, un ánodo de bajo costo, electrocatalítico y selectivo de la REO para ser utilizado en electrólisis de agua de mar.

1.3. Objetivos específicos

1.- Analizar críticamente el estado del arte respecto a la producción y testeado de materiales utilizados como ánodos para electrólisis de agua de mar.

2.- Seleccionar los elementos químicos adecuados para producir ánodos de bajo costo, electrocatalíticos y selectivos de la REO para electrólisis de agua de mar.

3.- Estudiar las composiciones químicas adecuadas para la obtención de ánodos mediante pulvimetalurgia con el fin de incrementar sus propiedades electrocatalíticas.

4.- Determinar el efecto de los elementos químicos del agua de mar en el potencial, selectividad y estabilidad de ánodos para uso en electrólisis de agua.



Capítulo 2

ASPECTOS CRÍTICOS EN EL DESARROLLO DE ÁNODOS PARA USO EN ELECTRÓLISIS DE AGUA DE MAR

La electrólisis de agua de mar conlleva nuevos desafíos para los materiales empleados como electrodos, los cuales han sido considerado por diferentes investigadores.

Es bien sabido que la reacción de evolución de oxígeno (REO) es la semireacción que limita el proceso de electrólisis del agua. Esto ocurre ya que la REO es una reacción energéticamente demandante que requiere la formación de intermediarios de alta energía (O^* , OH^* , OOH^*) y estructuras complejas [12]. El mecanismo de reacción involucra la transferencia de 4 electrones por mol de oxígeno producido, ocasionando una cinética lenta y un alto sobrepotencial para que ocurra la reacción [12, 13]. Varios materiales han sido investigados para utilizar como ánodos, siendo los más adecuados para este fin los electrodos de base Ir, Ru, Au, Pt [14], así como los electrodos de base Fe, Ni y Co [15-19].

Enfocándose en el desarrollo de ánodos, algunos aspectos fundamentales que pueden variar el desempeño de los electrodos y que por lo tanto se deben considerar, son las especies presentes y el pH del electrolito. De igual forma, existen distintos métodos para la determinación de la reacción parásita principal de oxidación del cloro, lo cual puede conducir a diferentes resultados en la selectividad del ánodo. En la literatura se encuentran varios artículos enfocados al desarrollo de ánodos para uso en agua de mar y cada uno entrega información valiosa sobre el tipo de material empleado y los desafíos a superar; sin embargo, no entrega información detallada sobre las variables mencionada con anterioridad. Considerando que durante los últimos años, se ha observado un crecimiento exponencial en el número de artículos relacionados al desarrollo de

ánodos para utilizar en electrólisis de agua mar, en este capítulo se realiza un análisis detallado de los aspectos críticos a considerar durante el testeado de ánodos.

2.1 Influencia de la composición del agua de mar en el proceso de electrólisis

La composición del agua de mar, mostrada en la Tabla 1, demuestra que contiene numerosos elementos que pueden reaccionar al momento de realizar una electrólisis. Claramente, el elemento que se encuentra en mayor concentración es el cloro, razón por la cual numerosos investigadores se han enfocado en determinar las reacciones parásitas provenientes de la oxidación del Cl^- a diferentes valores de pH [1, 2, 20, 21]. La mayoría de los estudios han utilizado agua de mar simulada que contiene únicamente NaCl para el análisis de sus

Tabla 1. Composición química media del agua de mar. Basado en los valores de las referencias [22-24]

Elemento	Rango de concentración (ppm)	Especies químicas disueltas
Cl	19500-22000	Cl^-
Na	10770-14039	Na^+
Mg	1290-1490	Mg^{2+} , $MgSO_4$, $MgCO_3$
S	905-3200	SO_4^{2-} , $NaSO_4^+$
Ca	378-421	Ca^{2+}
K	380-469	K^+
Br	67	Br^-
C	28	HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 gas
N	11.5	N_2 gas, NO_3^- , NH_4^+

electrodos. Si bien, hasta la fecha, las investigaciones publicadas no han considerado las reacciones de los otros elementos presentes en el agua de mar, algunos estudios han demostrado el efecto perjudicial de otras reacciones parásitas en el proceso de electrólisis del agua de mar [25, 26].

Es necesario tener en consideración que las reacciones que pueden producirse dependen en gran medida del pH de la solución, es decir, cada elemento podría dar lugar a la formación de diferentes especies en función del pH. La formación de una u otra especie según su concentración en el agua de mar se presenta en la Figura 2 mediante los diagramas de Pourbaix. Los elementos presentados son cloro, bromo, magnesio y calcio.

Las investigaciones que consideran un proceso de electrólisis con agua de mar simulada, incluyen tanto la oxidación del Cl^- como la REO. Sin embargo, un enfoque más realista debería incluir otros elementos que dan lugar a varias reacciones importantes que pueden ser perjudiciales para el proceso. En los siguientes apartados se analiza la influencia del cloruro, el bromuro, el magnesio y el calcio en el proceso de electrólisis del agua de mar.

2.1.1. Cloruro

La presencia de cloruro en el agua de mar es sin duda uno de los aspectos que más obstaculiza el proceso de electrólisis del agua de mar. Este ion da lugar a la reacción de evolución del cloro (REC), que toma lugar en el ánodo simultáneamente con la REO. Termodinámicamente, la REC requiere un potencial mayor que la REO para ocurrir a cualquier pH (Figura 2a)). Sin embargo, la REC sólo necesita dos electrones por mol de Cl_2 , HClO o ClO^- producido, las cuales son las especies comúnmente formadas. La REC exhibe una cinética más rápida y puede ocurrir simultáneamente con la REO a

densidades de corriente bajas [13, 26]. La abreviación REC se utilizará para denominar la reacción de oxidación, ya sea que genere Cl_2 , HClO o ClO^- .

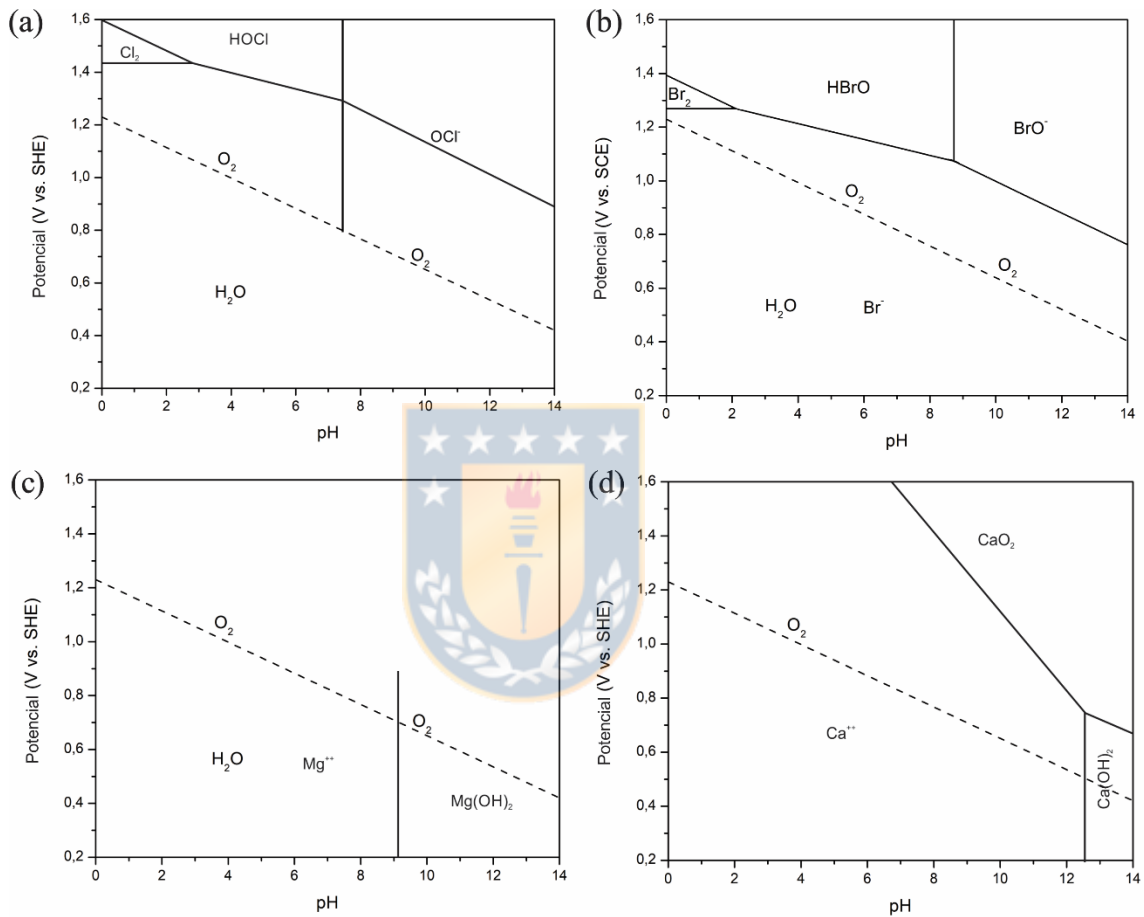


Figura 2. Diagramas de Pourbaix simplificados de a) cloruro, b) bromuro, c) magnesio y d) calcio, obtenidos considerando concentraciones similares de estos iones en el agua de mar real.

Ambas reacciones (REO y REC) tienen gran importancia en el sector industrial, por lo que, es crucial conseguir la selectividad completa de cada una de ellas. En el proceso cloroalcalino para la producción de cloro gaseoso se desea la selectividad de la REC, mientras que en la electrólisis del agua de mar se busca la selectividad de la REO. Por lo tanto, más adelante se realizará un análisis

detallado de las reacciones de Cl^- involucradas durante la electrólisis en función del pH.

2.1.2 Bromuro

El bromuro posee un comportamiento similar al del cloruro. Al igual que la REC, la reacción de evolución del bromo (REB) requiere dos electrones para ocurrir, por lo que su cinética es más rápida que la de la REO. Similarmente, se pueden encontrar varias especies de bromuro en la solución dependiendo del pH y del potencial aplicado (Figura 2b). A pH ácido se espera la formación de Br_2 (gaseoso o disuelto), a pH neutro y alcalino se contempla la formación de HBrO y BrO^- [20]. Por tanto, de forma análoga a lo observado en el cloruro, la oxidación del bromuro genera tres reacciones principales que tienen lugar en diferentes rangos de pH. Por otra parte, se observa que la brecha termodinámica entre la REO y la REB es menor comparada a lo observado en el diagrama de Pourbaix del cloro. Como se verá más adelante, sólo un pequeño porcentaje de los artículos que estudian la electrólisis del agua de mar han tenido en cuenta la presencia de bromuro, la mayoría de ellos sólo se centran en evitar la REC. Similarmente, la abreviación REB se utilizará para denominar la reacción de oxidación del bromo ya sea que genere Br_2 , HBrO o BrO^- .

2.1.3 Magnesio y Calcio

Como se muestra en la Tabla 1, el magnesio y el calcio están presentes en el agua de mar en altas concentraciones. Los principales usos industriales de estos elementos son fertilizantes, productos químicos y de construcción [27]. En los últimos años, su extracción a partir del agua de mar ha atraído la atención, ya que se ha comprobado que es más económico que extraerlos de sus minerales.

Algunas técnicas comunes empleadas para este fin son osmosis inversa, destilación por membrana, cristalización y precipitación, entre otras [27-30].

En la electrólisis del agua de mar, la principal preocupación asociada a estos elementos es la precipitación de $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ y/o carbonato de calcio, que tienen lugar a valores de pH mayores de 8.5 [3, 4]. Algunas investigaciones que abordan este tema han demostrado que la precipitación de hidróxido de magnesio puede provocar la pasivación de los electrodos [31]. En particular, se ha observado una tendencia de estos precipitados a adherirse en la superficie del cátodo [4]. Además, la sedimentación de estas especies puede producir un efecto perjudicial en el proceso global, así como en la vida útil del equipo electrolizador.



2.1.4 Microorganismos

Además de los elementos mencionados con anterioridad, también es importante abordar la presencia de microorganismos en el agua de mar. Algunos parámetros típicos que indican la materia orgánica en el agua son los sólidos disueltos totales (TDS), el carbono orgánico total (TOC), la demanda biológica de oxígeno (DBO) y el número total de células bacterianas. Adicionalmente, se ha comprobado que estos parámetros varían en función de la zona costera [32]. Sin embargo, este tema se ha abordado solo de forma incipiente debido a la etapa inicial en la que se encuentra la investigación de la electrólisis del agua de mar. Los pocos trabajos que los mencionan solo aluden a la presencia de los microorganismos en el agua de mar y su posible efecto perjudicial en los electrodos, pero no realizan un análisis en profundidad [25, 33, 34].

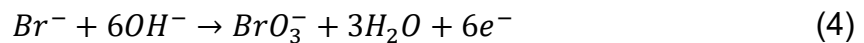
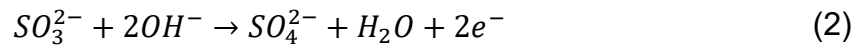
Por otro lado, en los procesos de desalinización de agua se ha reportado la presencia de una comunidad bacteriana diversa, la cual provoca problemas de biofouling en ciertos equipos [35]. Por su parte, en las celdas de electrólisis

microbiana, el ensuciamiento de las membranas se ha identificado como una de las principales problemáticas a resolver [36, 37]. Algunas estrategias para disminuir el biofouling son la cloración del agua, el dopaje hidrofílico o hidrofóbico de las superficies y los recubrimientos antifouling. Por lo tanto, el biofouling en la electrólisis del agua de mar podría causar un efecto negativo en los electrodos y en las membranas ya que bloquearía los sitios activos en los electrodos, afectando el rendimiento del electrolizador [24, 26, 38, 39].

En la electrólisis de agua de mar, hasta donde se sabe, no hay informes que consideren la influencia del biofouling en el rendimiento del electrolizador o, más específicamente, en los ánodos. La investigación que reporta más detalles sobre los efectos de los microorganismos se centra en un pretratamiento de agua para ósmosis inversa de agua de mar [24]. El pretratamiento consiste en realizar una electrólisis de agua de mar, en la que se emplea la formación de cloro durante el proceso para inactivar bacterias específicas presentes en el agua de mar, logrando inactivar completamente las esporas de *Bacillus* sp. Este método podría aplicarse como un pretratamiento en la electrólisis directa del agua de mar para disminuir el biofouling.

Como es posible apreciar, se debe considerar, al menos la influencia de estos elementos en la electrólisis del agua de mar para lograr el siguiente paso: la incorporación completa del agua no pura en la electrólisis. Sin embargo, una revisión bibliográfica de las investigaciones publicadas revela que mayoritariamente se emplea agua de mar artificial para testear ánodos y que solo un pequeño porcentaje utiliza agua de mar real. Generalmente, esta agua de mar simulada está compuesta por 0.5 M de NaCl con adición de 0.1 - 1 M de KOH o NaOH. Aun cuando la composición del agua de mar puede variar dependiendo del lugar de donde se obtenga, pero 0.5 M NaCl se considera un valor medio y una buena aproximación a las condiciones reales del agua de mar, al menos en lo que a concentración de cloro se refiere.

La presencia de otras especies como F^- , S , Br^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , entre otras, no se consideran en la mayoría de los estudios que utilizan agua de mar simulada. Sin embargo, estos iones podrían dar lugar a la formación de diversas especies, como las que se presentan a continuación:



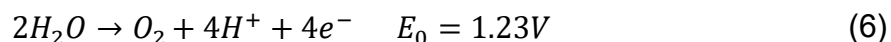
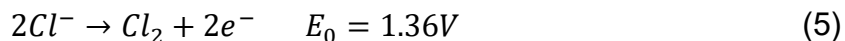
En consecuencia, el análisis de los ánodos ensayados para su uso en la electrólisis del agua de mar debiese considerar la adición de otros elementos al electrolito para medir con precisión la selectividad y la eficiencia de los electrodos en estudio. La norma ASTM D1141-98 “*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*” [40] indica que, después del NaCl, el catión más común es el Mg^{2+} , el que debe añadirse en la solución de agua de mar simulada como $MgCl_2$, seguido del Na_2SO_4 y el $CaCl_2$. Este método de preparación del agua de mar artificial representa una buena estimación de las condiciones reales.

2.2 Electrólisis de agua de mar a pH bajo, neutro y alto

Como se ha señalado en el apartado anterior, los elementos presentes en el agua de mar podrían generar especies diferentes según el rango de pH seleccionado para realizar el proceso de electrólisis. Por lo tanto, el pH seleccionado para realizar la electrólisis determinará la brecha termodinámica entre la REO y la respectiva especie formada. A continuación, se mostrará el papel clave de esta brecha termodinámica para lograr una producción selectiva de oxígeno en el ánodo y su variación a diferentes pH.

2.2.1 Electrólisis de agua de mar a bajo pH

En la Figura 2a) se observa que la reacción termodinámicamente preferente del cloruro a valores de pH < 3 es la formación de Cl₂. La formación de cloro se describe mediante la ecuación (5), mientras que la REO se define mediante la ecuación (6).



Como puede verse en las ec. (5) y (6) la REO es favorecida termodinámicamente por encima de la REC; sin embargo, la cinética más rápida de la REC podría permitir que ocurra antes que la REO, a densidades de corriente bajas y potenciales mayores al termodinámico. La diferencia termodinámica del potencial necesario para que ocurran estas dos reacciones a pH ácido, es relativamente pequeña (≤ 330 mV). Este valor se obtiene del diagrama de Pourbaix, de la diferencia de potenciales entre las líneas de Cl₂ y O₂, donde la máxima diferencia, de 330 mV, se obtiene a pH 3. En la práctica, con esta pequeña ventana donde puede suceder la REO sin la REC y considerando que la REO requiere un alto sobrepotencial para que se genere, es altamente probable que las reacciones de cloro ocurran en este rango de pH [41, 42]. Cabe mencionar que esta es la razón por la que el pH típico en el proceso cloro-álcali está entre 2 y 4. En resumen, existe una pequeña brecha termodinámica entre la REC y la REO a bajos pH, por lo que se ha encontrado que la mayoría de las investigaciones en medio ácido se centran en alcanzar la selectividad de la REC sobre la REO, para la producción de cloro.

Un estudio sobre la cinética de la REC en películas de RuO₂ realizado en una solución 5 M NaCl, revela que a pH 0.9 la REC ocurre preferentemente sobre la REO, mientras que a pH 3.5 ambas reacciones tienen lugar simultáneamente [42]. Otras investigaciones mostraron que el rango de pH donde predomina la REC puede variar dependiendo del material del electrodo. Se demostró que en

una superficie de IrO₂ (100), la REC ocurre preferentemente a pH < 1.3, mientras que en RuO₂ (110) la REC ocurre preferentemente a cualquier pH < 5.4, es decir, el rango aumenta considerablemente [43]. Es importante señalar que los electrodos mencionados (óxidos de Ru e Ir) son ampliamente utilizados en los electrolizadores comerciales de agua pura; sin embargo, varias investigaciones han puesto de manifiesto la selectividad preferente de la REC en estos materiales, por lo que no son adecuados para ser utilizados directamente en la electrólisis de agua de mar a pH ácido.

En la electrólisis de agua de mar ácida, sólo los materiales en base a MnO_x han alcanzado una alta selectividad de la REC. Un grupo de investigadores desarrolló ánodos de Ti/IrO₂/MnO₂ que posteriormente fueron dopados con Mo, W y Sn [8, 44-46]. El método de síntesis incluye el depósito de IrO₂ sobre sustratos de Ti mediante calcinación, así se evita la formación de óxido de titanio aislante durante la electrólisis. Posteriormente, se realiza un electrodeposición anódica de MnO₂ que actúa como electrocatalizador de la REO. Estos electrodos fueron testeados en soluciones con pH 1-2, logrando una eficiencia de evolución de oxígeno (EEO) superior al 98%.

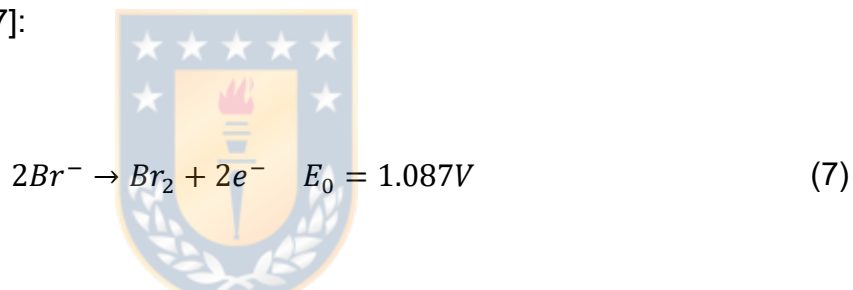
En un trabajo realizado por Vos, J. G et al., se utilizó un sustrato de carbón vítreo (GC) para depositar nanopartículas de IrO_x mediante electrofloculación, seguido del electrodeposición de MnO_x [11]. El electrodo alcanzó una EEO del 82 % a pH 0.88. Aquí se concluyó que la película de MnO_x actúa como una capa que impide el transporte de iones cloruro a la capa de IrO_x del catalizador, aumentando así la selectividad de la REO.

Aunque estos electrodos fueron testeados en soluciones ácidas, la composición del electrolito empleado fue diferente (ver Tabla 2). En estas condiciones, no es fácil compararlos entre sí, pues a partir del diagrama de Pourbaix se sabe que al utilizar un electrolito más ácido existe una menor brecha termodinámica para

producir la REO sobre la REC, lo que hace que la selectividad del electrodo deba ser aun mayor.

Por otra parte, es importante tener en cuenta que a pH ácido la formación de cloro podría ocurrir como especie disuelta o gaseosa [41], lo que significa que alguna cantidad de cloro podría permanecer en la solución o salir de ella como gas. Esta información es útil para determinar la eficiencia de evolución de oxígeno (EEO), ya que el método de detección de las especies de cloro puede conducir a resultados inexactos. Este tema será discutido en mayor profundidad en las siguientes secciones.

Similarmente, a un pH bajo, la formación de bromo se produce como se indica en la ecuación 7 [47]:



A partir de esta ecuación, se observa que la REB requiere 2 electrones para ocurrir, al igual que la REC. Igualmente, a pesar de la menor energía termodinámica requerida para que se produzca la REO, la cinética de la REB es más rápida [48]. Este ion está presente en bajas cantidades en el agua de mar; sin embargo, debido a su comportamiento termodinámico y cinético, podría ser oxidado a bromo a un potencial más bajo que la REC y la REO u ocurrir en paralelo.

A pH ácido, la presencia de bromuro en la electrólisis del agua de mar ha sido considerada sólo por un grupo de investigación; Vos et al.[48, 49] investigaron la competencia de la REC y REB contra la REO en ánodos de IrO_x y Pt. En los ánodos de IrO_x, los experimentos se realizaron en electrolitos que contenían 0-10 mM de HBr y 0 - 100 mM de HCl a un pH ~ 0.35, encontrando que la REC y

Tabla 2. Comparación de comportamiento electroquímico de ánodos para uso en electrólisis de agua de mar a pH bajo

Ánodo	EEO (%)	Estabilidad	Electrolito	pH	Año	REO a 10 mA/cm ² (V vs. NHE)	Ref
Ti/IrO₂/Mn_{1-x-y}Mo_xW_yO_{2+x+y}	99.8	100 mA/cm ² 192 h	0.5 M NaCl	2	2005	1.599	[44]
Ti/Sn_{1-x-y}Ir_xSb_yO_{2+0.5x}/Mn-Mo-Sn	98	100 mA/cm ² 3400 h	0.5 M NaCl	2	2010	1.549	[8]
Ti/Sn_{1-x-y}Ir_xO₂/Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x+y}	99.8	100 mA/cm ² 4300 h	0.5 M NaCl	1	2011	1.699	[45]
Ti/Sn_{0.16}Ir_{0.84}O₂/Mn_{0.929}Mo_{0.067}Sn_{0.004}O_{2.067}	-	200 mA/cm ² 430 h	0.5 M NaCl	1	2014	1.549	[46]
GC/IrO_x/MnO_x	82	-	0.5 M KHSO ₄ , 30 mM KCl	0.88	2018	1.5*	[11]

* Potencial V vs. RHE

la REB disminuyen significativamente la evolución del oxígeno, incluso en bajas concentraciones de bromuro (~10 mM). También estudiaron la oxidación de cloruro y bromuro en un electrodo de Pt [49], detectando la formación de Cl₂, Br₂ y el compuesto interhalógeno BrCl.

Con el fin de permitir al lector una mejor visualización de los parámetros electroquímicos reportados por los autores que han obtenido los mejores resultados con el desarrollo de ánodos para la electrólisis de agua de mar en medio ácido, se graficaron los valores de estabilidad a la forma de densidad de corriente aplicada y tiempo utilizado en el ensayo (ver Figura 3a)), mientras que la eficiencia de evolución de oxígeno y el potencial requerido para la REO se graficaron en la Figura 3b). Cabe mencionar que los valores de sobrepotencial

de la REO, en la literatura revisada, son reportados respecto de diferentes electrodos, por lo que fueron estandarizados al electrodo de hidrógeno reversible (RHE) considerando el pH utilizado en cada trabajo. Con la misma finalidad, cuando se reporta el potencial aplicado en lugar de la densidad de corriente en los ensayos de estabilidad, los valores de densidad de corriente fueron obtenidos de la curva de cronoamperometría correspondiente.

En el gráfico de la Figura 3a) se observan los valores reportados en electrodos de base MnOx. En términos de estabilidad, se observó un aumento de la vida útil del ánodo en un lapso de 6 años de investigación (2005 - 2011). La durabilidad

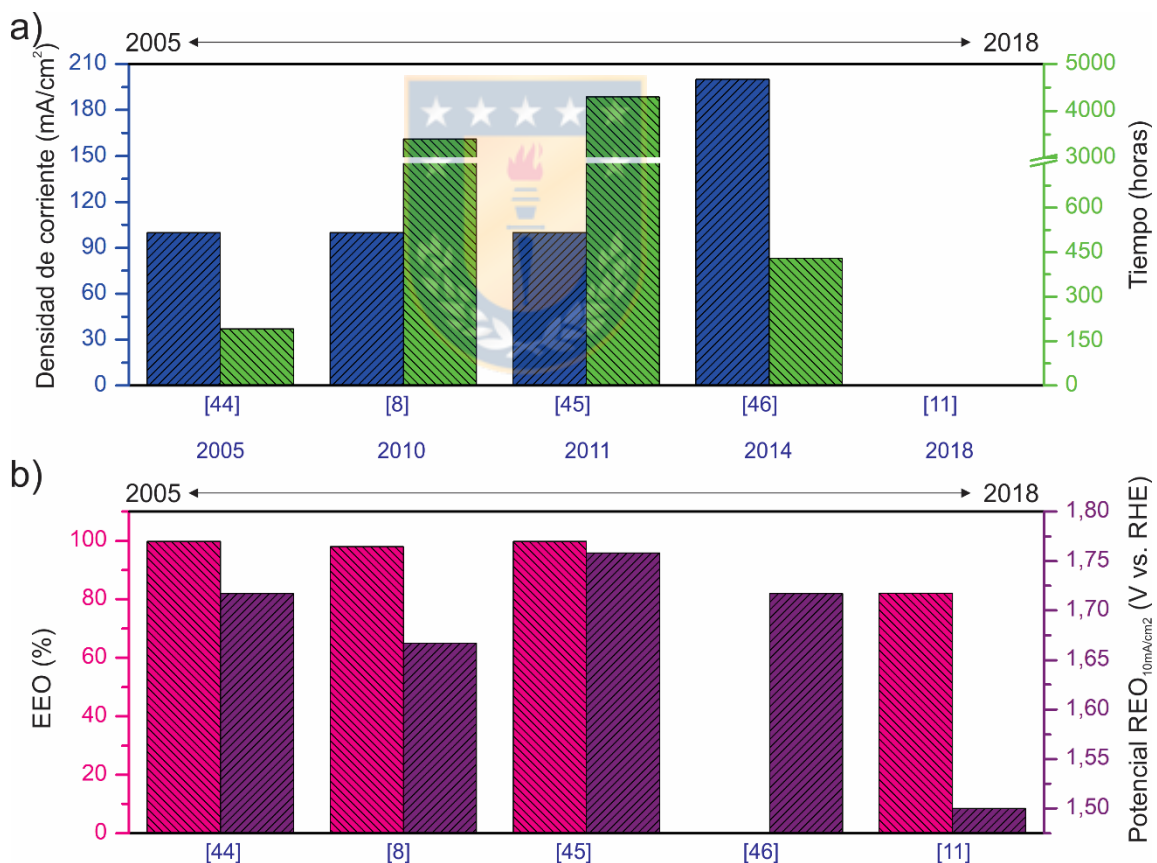
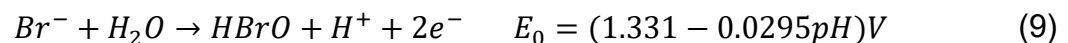
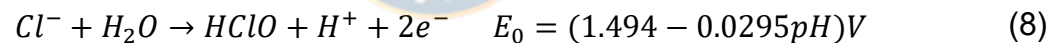


Figura 3. Rendimiento de los ánodos a pH bajo. El número debajo de las barras indica la referencia desde donde se obtuvieron los datos. a) Densidad de corriente y tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de evolución de oxígeno y potencial de inicio de la REO.

del ánodo aumentó de 192 a 4300 horas cuando la densidad de corriente aplicada fue de 100 mA/cm². Estas mejoras se pueden atribuir al desarrollo de nuevas intercapas entre el sustrato de titanio y los recubrimientos de MnO_x. Desafortunadamente, los últimos trabajos no aportan datos suficientes para ser comparados con los electrodos anteriores. Por otra parte, en la Figura 3b) se observa que el potencial de la REO ha disminuido a lo largo de los años. Sin embargo, debido al bajo número de investigaciones y en algunos casos caracterización incompleta, no es posible obtener conclusiones certeras.

2.2.2 Electrólisis de agua de mar a pH medio

Al aumentar el pH de la solución, la REC produce ácido hipocloroso (ec. (8), Figura 2a) [1, 50, 51]. De forma similar ocurre la formación de HBrO según la ec. (9) [47] (Figura 2b)).



En las Figuras 2a) y 2b), se observa que el rango de dominio del HClO es entre 3 < pH < 7.5 y el del HBrO se extiende entre 2.5 < pH < 8.7. En este rango de pH, la diferencia termodinámica entre los potenciales necesarios para la ocurrencia de la REO y de la REC, como también entre la REO y la REB, aumenta ligeramente a lo observado a pH muy ácido. La ventana termodinámica de potencial entre la REO/REC varía entre 350-480 mV cuando tiene lugar la formación de HClO y HBrO, mientras que varía entre 200-350 mV entre la REO/REB, lo cual beneficia una obtención selectiva de la REO.

Keane et al. [20] estudiaron la producción selectiva de oxígeno en agua de mar simulada a pH 7; probaron ánodos de cobalto-fosfato en una solución que contenía 0.5 M de NaCl y se alcanzó una selectividad del 96.8%. Similarmente, Hashimoto et al. [52-56] desarrollaron electrodos de MnOx dopados con Zn, W y Mo. Los ánodos fueron testeados en una solución simulada de agua de mar con 0.5 M de NaCl y sin la adición de ninguna otra especie electroactiva. El método empleado para sintetizar estos electrodos fue el mismo que el mencionado en el apartado anterior; depósito de IrOx por calcinación sobre un sustrato de titanio, seguido de la electrodeposición anódica de MnOx dopado sobre la película de IrOx. Se reportó que la formación de la fase α -Mn₂O₃ da lugar a valores de EEO inferiores al 86%. En cambio, cuando se obtiene la fase γ -MnO₂, la EEO aumenta hasta valores superiores al 96%.

Bajo la premisa de que el MnOx actúa como capa de bloqueo del Cl⁻, Balaji et al.[57] desarrollaron un ánodo de Ti/IrOx cuya superficie fue modificada mediante la incorporación de una membrana de bloqueo de Cl⁻ de Nafion-117 obtenida por prensado en caliente con el fin de alcanzar una selectividad completa de generación de oxígeno en el ánodo. Los resultados mostraron un mejor rendimiento en términos de EEO y sobrepotencial de la REO en comparación con el trabajo de Hashimoto. Sin embargo, la prueba de durabilidad mostró un rendimiento mucho menor (ver Tabla 3).

Otro trabajo que destaca es el realizado por Cheng et al. [58]. En este trabajo, los investigadores obtuvieron un electrodo de hidróxido de doble capa, Ti/Co-Fe (LDH) mediante la adición de nanopartículas de Co-Fe sobre una malla de titanio. El electrolito empleado contenía sales marinas (salinidad del 35%) con diversas sustancias presentes en el agua de mar. En la tabla 3 se puede observar que el potencial de la REO alcanzado fue mucho menor que el potencial obtenido en los electrodos mencionados con anterioridad, atribuido a la gran capacidad electrocatalítica de las nanopartículas de Co-Fe LDH. La selectividad de la REO,

después de 8 horas de electrólisis, fue del 99.94%; sin embargo, es importante notar que la densidad de corriente aplicada fue mucho menor que la utilizada en las investigaciones anteriores.

Tabla 3. Comparación de comportamiento electroquímico de ánodos para uso en electrólisis de agua de mar a pH medio.

Ánodo	EEO (%)	Estabilidad	Electrolito	pH	Año	V _{REO} (NHE) a 10 mA/cm ²	Ref
Ti/IrO ₂ /MnO _x ZnO	86	20mA/cm ² 300 C	0.5 NaCl 0.01 M NaOH	8.3	1997	1.58	[52]
Ti/IrO ₂ /(Mn- W)O _x	99.6	20mA/ cm ² 300 C	0.5 M NaCl 0.01 M NaOH	8	1998	1.5	[53]
Ti/IrO ₂ /(Mn- W)O _x	70	20mA/ cm ² 300 C	0.5 M NaCl 0.01 M NaOH	8	1998	1.54	[54]
Ti/IrO ₂ /(Mn _{1- x} Mo _x O _{2+x})	96.5	100 mA / cm ² 2800 h	0.5 M NaCl	8	1999	1.5	[56]
Ti/IrO ₂ /(Mn _{0.8} Mo _{0.05} W _{0.06}) O _{2.11}	99.7	100 mA / cm ² 1500 h	0.5 M NaCl	8	2002	1.59	[55]
Ti/IrO ₂ /NM Membrana Nafion (NM)	100	500 mA / cm ² 30 min	0.5 M NaCl	8.3	2009	1.5	[57]
Ti/Co-Fe (LDH)	99.94	560mV (~10 mA/cm ²) 8 h	Sales de mar (salinidad 35%)	8	2017	1.3	[58]
FTO/CaFeO _x /FePO ₄	100	10 mA/cm ² 14 h	0.5M PO ₄ ³⁻ Agua de mar real	7	2019	1.83-1.93 vs RHE	[55]
Cobalt- phosphate (CoPi)	96.8	490mV sobrepotencial 12 h	0.5 M NaCl 0.1 M Buffer	7	2019	1.5*	[20]
MgCoMnO ₂ Co(OH) ₂	79.1	10 mA/cm ² 6 h	0.25 M MgCl ₂	6.4	2020	1.749	[10]

* Densidad de corriente ~2mA/cm²

Para facilitar la comparación de los datos mostrados en la Tabla 3, se graficaron los parámetros más relevantes. En la Figura 4a) se puede observar que la máxima estabilidad en los ánodos ensayados a pH medio se alcanzó hace ya algunos años (1999 - 2002) con el desarrollo de los ánodos de Ti/IrO_x/MnO_x dopados. Lamentablemente durante los últimos años (2017 - 2020), la estabilidad de los ánodos ha disminuido considerablemente, incluso cuando se han empleado densidades de corriente más bajas para testarlos (~10mA/cm²). Por otro lado, en la Figura 4b) se puede observar que todos los materiales alcanzan una alta selectividad; sin embargo, en la mayoría de ellos los sobrepotenciales

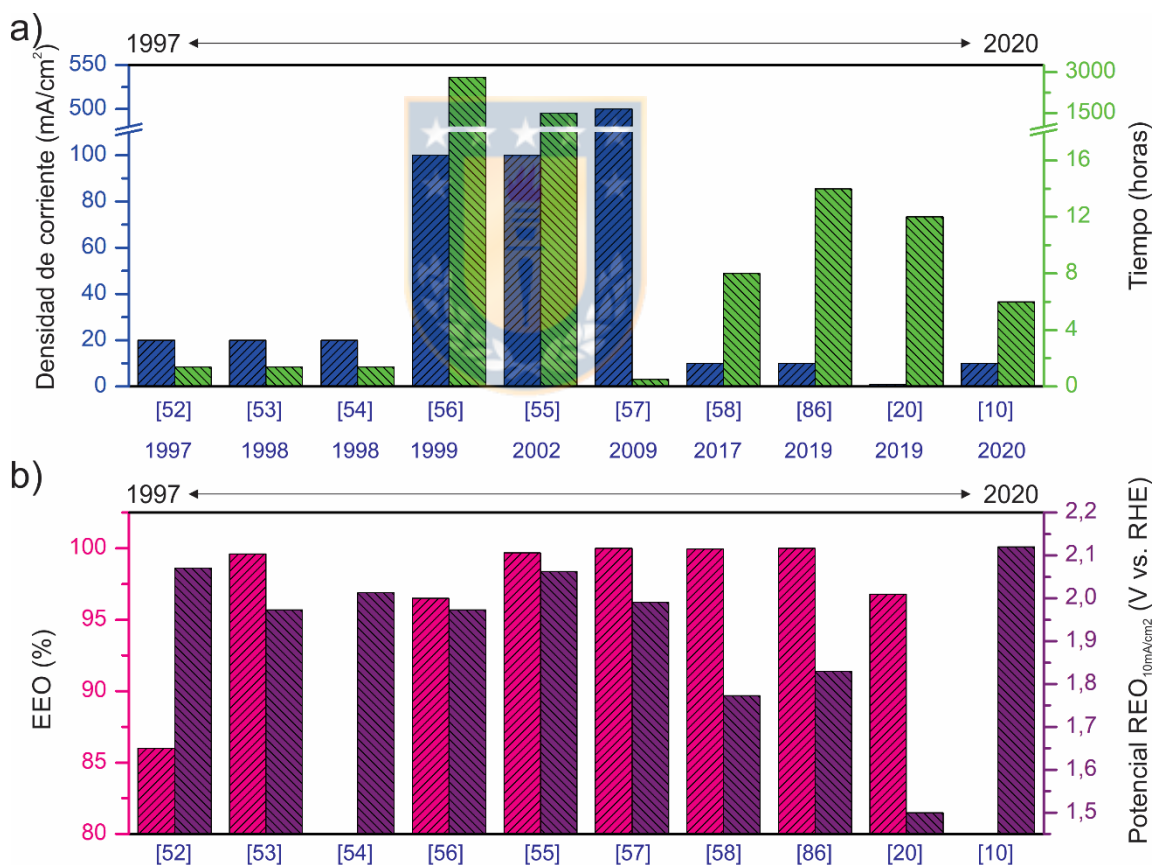
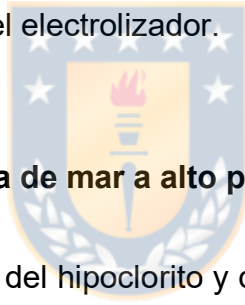


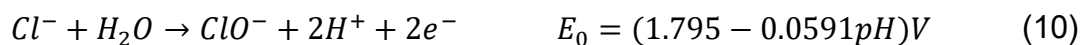
Figura 4. Rendimiento de los ánodos para la electrólisis del agua de mar a pH medio (entre 6.4 y 8.3). El número debajo de las barras designa la referencia relacionada con cada resultado respectivo. a) Densidad de corriente y tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de evolución del oxígeno y potencial de la REO.

de la REO reportados son superiores a 500 mV. Particularmente, se observa una disminución del potencial de la REO en los informes de los últimos años, con excepción de un trabajo, lo que indica que no se ha desarrollado un material que cumplan con todas las características requeridas por un buen electrocatalizador de la REO. Como puede verse en la Figura 4, los electrodos que alcanzaron alta estabilidad también tienen asociado un alto sobrepotencial de la REO, y viceversa. El alto sobrepotencial de la REO puede atribuirse a la baja cantidad de especies OH⁻ disponibles en soluciones neutras o casi neutras, lo cual demanda un paso adicional de disociación del agua para producir la REO [59]. Por lo tanto, la electrólisis del agua de mar a pH medio no se recomienda para el uso industrial, ya que los estudios reportados demuestran que no es posible lograr una alta eficiencia del electrolizador.



2.2.3 Electrólisis de agua de mar a alto pH

A pH alcalino, la formación del hipoclorito y del hipobromito se produce como se describe en las ecuaciones (10) y (11):



En condiciones alcalinas, la brecha termodinámica entre el potencial requerido para la formación de la especie ClO⁻ y la evolución del oxígeno es de ~480 mV; la mayor a cualquier pH. Por lo tanto, es el pH más favorable para producir la REO selectivamente sobre la REC [60]. Lo mismo se aplica a la REB, con una diferencia termodinámica con la REO de ~360 mV. Debido a las condiciones termodinámicas para producir selectivamente la REO sobre otras reacciones

anódicas, la mayor parte de las investigaciones realizadas hasta la fecha en electrólisis de agua de mar se ha llevado a cabo a pH alcalino.

Entre los materiales estudiados en estas condiciones de pH, se pueden encontrar varias investigaciones sobre ánodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{MnO}_x$ dopados con diferentes elementos como Mo [56, 61, 62], Mo-Fe [9, 63], Sn [64, 65] y W [7]. En estos estudios, se alcanzaron valores de EEO superiores al 94%, una alta capacidad electrocatalítica y alta estabilidad (ver Tabla 4).

Es importante mencionar que los electrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_x/\text{MnO}_x$ dopados han demostrado unas propiedades extraordinarias en todos los rangos de pH. Sin embargo, poseen la desventaja del empleo de iridio en su proceso de síntesis. En términos de durabilidad, se ha encontrado que este tipo de ánodos comienza a fallar en la capa intermedia $\text{IrO}_x/\text{MnO}_x$, por lo que se han desarrollado nuevos materiales como intercapaca, entre ellos $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Ir}_x\text{Sb}_y\text{O}_{2+0.5y}$ como recubrimiento sobre sustratos de Ti [64]. A pesar de estos esfuerzos, los resultados obtenidos no fueron significativamente diferentes a los reportados con la intercapa de IrO_x . Bigiani, L. et al. reportaron un ánodo de MnO_2 dopado con Co_3O_4 obtenido mediante deposición química de vapor mejorada por plasma [66]. En este caso, no se requirió la adición de iridio para lograr una EEO completa y una alta actividad catalítica; sin embargo, aún es necesario mejorar la durabilidad.

Los ánodos que sin duda han destacado por su rendimiento en electrólisis de agua de mar alcalina son los desarrollados en base a NiFe. P. Strasser et al. [1, 6, 87] han sintetizado ánodos de NiFe por el método solvotermal, logrando sobrepotenciales de la REO similares a los encontrados en los ánodos de MnO_x . Las pruebas de estabilidad se realizaron durante periodos de tiempo menores, pero con densidades de corriente más altas, con resultados prometedores. Similarmente, ánodos de NiFe han sido desarrollados por Kuang et al. [67] mediante la sulfuración de una espuma de níquel (NF) seguida del electrodeposición de NiFe para obtener un electrodo NF/ NiS_x /NiFe. Es importante

Tabla 4. Parámetros electroquímicos utilizados en el análisis de electrocatalizadores a pH alto.

Ánodo	EEO (%)	Estabilidad	Electrolito	pH	Año	V _{REO} (NHE) a 10 mA/cm ²	Ref
Ti/IrO ₂ /(Mn _{1-x} Mo _x O _{2+x}) y-MnO ₂	98.5	100 mA / cm ² 1500 h	0.5 M NaCl	12	1999	1.4 vs. NHE	[56]
Ti/IrO ₂ / (Mn _{1-x} Mo _x)O _{2+x} y-MnO ₂	100	100 mA / cm ² 1500 h	0.5 M NaCl	12	1999	1.441 vs. NHE	[62]
Ti/IrO ₂ / (Mn _{1-x} Mo _x)O _{2+x} y-MnO ₂	99.6	100 mA / cm ² 1500 h	0.5 M NaCl	12	2000	-	[61]
Ti/IrO ₂ /(Mn _{1-x} - yMo _x Fe _y O _{2+x-0.5y} y-MnO ₂	100	100 mA / cm ² 300C	0.5 M NaCl	12	2002	-	[9]
Ti/IrO ₂ /(Mn _{1-x} - yMo _x Fe _y O _{2+x-0.5y} y-MnO ₂	99.6	100 mA / cm ² 1000 h	0.5 M NaCl	12	2003	1.4 vs. NHE	[63]
Ti/IrO ₂ / Mn-Mo-Sn	94	100 mA / cm ² 5000 h	0.5 M NaCl	8.7	2006	1.599 vs. NHE	[65]
Ti/IrO ₂ / Mn-Mo-W y-MnO ₂	99	100 mA / cm ² 2600 h	0.5 M NaCl	8.7	2011	1.599 vs. NHE	[7]
Ti/Sn _{1-x} - yIr _x Sb _y O _{2+0.5y} /Mn _{0.92} Mo 0.07Sn0.01O _{2.07}	97.5	100 mA / cm ² 2400 h	0.5 M NaCl	8.7	2012	1.699 vs. NHE	[64]
NiFe LDH	100	10 mA/cm ² 2 h	0.5 M NaCl + 0.1M KOH	13	2016	1.6 vs RHE	[1]
NiFe LDH	88%	600 mA/cm ² 30 min	0.5 M NaCl + 0.5 M KOH		2019	1.45 V vs RHE	[6]
NF/NiSX/NiFe	~100*	400 mA/cm ² 1000 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2019	~1.6 V vs RHE	[67]
FTO/NiO	100	100 mA/cm ² 100 h	0.5 M NaCl + 0.1 M KOH	13	2019	1.57 vs. RHE	[68]
Nickel-borate (NiBi)	95.7	490mV overpotential 12 h	Agua de mar real 0.1 M buffer	9.2	2019	1.5 vs. NHE*	[20]
NF/NiMoN/NiFeN	~100	500 mA/cm ² 100 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2019	1.54 V vs RHE**	[69]
Ti/IrO ₂ /Mg	89	10 mA/cm ² 10 h	0.5 M NaCl	-	2019	1.499 vs. NHE	[70]
NCFPO/C NPs Na ₂ Co _{1-x} Fe _x P ₂ O ₇	100	500 mA/cm ² 100 h	0.5 M NaCl 0.1 M KOH	13	2019	1.51 V vs RHE	[71]
NF/S-(Ni,Fe)OOH	~100	100 mA/cm ² 100 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2020	1.66 V vs RHE	[72]
NF/NiCoOx/FeOOH/G O	~100	1000 mA/cm ² 12 h	0.5 M NaCl 1 M KOH	13	2020	1.47 V vs RHE	[73]

Pb₂Ru₂O_{7-x}	99	10 mA/cm ² 2 h	0.6 M NaCl+0.1M NaOH	13	2020	1.43 V vs RHE	[74]
NF/NiCoS	~100	800 mA/cm ² 100 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	1.51 vs RHE	[21]
MnO₂/Co₃O₄	100	1.94V vs.RHE ~ 25 mA/cm ² 1 h	Agua de mar real + KOH	~14	2021	1.82 V vs RHE	[66]
NF/NiMo	~ 100	10 mA/cm ² 15 h	0.5 M NaCl 1 M KOH	14	2021	1.548 V vs RHE	[75]
NF/Ni₂P-Fe₂P	100	500 mA/cm ² 38 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	~1.5 V vs RHE	[76]
NF/Ni₃S₂/Fe-Ni(OH)₂	95	100 mA/cm ² 27 h	0.5 M NaCl 1 M KOH	14	2021	1.499 vs RHE	[77]
NF/NiFe-LDH	97.7	100 mA/cm ² 24 h	0.5 M NaCl 1 M KOH	14	2021	1.499 vs RHE**	[78]
NF/NiCo-LDH/NiCoP	92.3	1.5 V vs RHE 50 h	0.5 M NaCl 1 M KOH	14	2021	1.58 vs RHE***	[79]
NF/NiFe-LDH	~ 100	200 mA/cm ² 100 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	1.572 vs RHE**	[80]
Ni/CoPx/FeOOH	98	500 mA/cm ² 80 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	1.465 vs RHE	[33]
Cu/Cu₂O/Fe-Co-S	~ 100	50 mA/cm ² 30 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	1.67 vs RHE**	[81]
CC/NiFe-LDH-S	-	100 mA/cm ² 12 h	0.5 M NaCl 1 M KOH	14	2021	1.526 vs RHE**	[82]
NF/CoFeZr	-	1.66V vs RHE 20h	0.5 M NaCl 1 M KOH	14	2021	1.533 vs RHE**	[83]
B-Co₂Fe LDH	97.5	500 mA/cm ² 100 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	~1.5 V vs RHE	[84]
S-Cu₂O-CuO NDLS	97	500 mA/cm ² 100 h	Agua de mar real 1 M KOH	14	2021	~1.55 V vs RHE	[85]
FTO/CaFeO_x/FePO₄	100	10 mA/cm ² 14 h	0.5M PO ₄ ³⁻ , 0.36 M NaCl, 0.07M MgCl ₂ Agua de mar real		2019	1.83- 1.93 vs RHE	[86]
MgCoMnO₂Co(OH)₂	79,1	10 mA/cm ² 6 h	0.25 M MgCl ₂	-	2020	1.749 vs. NHE	[10]

*Densidad de corriente ~0.3 mA/cm², **Densidad de corriente 100 mA/cm², ***Densidad de corriente 50 mA/cm² •Medido en agua de mar simulada

mencionar que en este trabajo se empleó una solución real de agua de mar para probar el comportamiento de los ánodos. Se consiguió una extraordinaria durabilidad de 1000 h a una densidad de corriente constante de 400 mA/cm². Además, en agua de mar simulada, se midió una EEO de ~100% y una durabilidad de 500 h al aplicar una densidad de corriente de 1000 mA/cm² (la mayor densidad de corriente reportada en electrólisis de agua de mar). Otro ánodo en base a NiFe [72] se obtuvo mediante un nuevo método que los autores definen como síntesis en fase de solución de un solo paso. En este método, la espuma de níquel se sumerge en una solución que contiene Fe y S para producir Ni(OH)₂ y FeOOH mediante una reacción química. Finalmente, en el mismo paso, el S reacciona para formar un electrodo NF/S-(Ni,Fe)OOH. Los electrodos se testearon en agua de mar simulada obteniendo excelentes resultados, los cuales se listan en la Tabla 4; de igual forma, se testearon en agua de mar natural + 1M KOH, alcanzando valores similares de electrocatálisis. En una investigación realizada por S. Y. Jung. et al [82] se reportó la adición de azufre en electrodos NiFe-LDH (hidróxido de doble capa). El ánodo se obtuvo por inmersión de una tela de carbón (CC) en una solución que contenía cloruro de Ni y Fe, seguida de una reacción hidrotermal a 120 °C. La sulfidación del ánodo NiFe-LDH se realizó mediante la adición de azufre en polvo y posteriormente se calentó a temperaturas entre 350-450°C. Utilizando este ánodo, a una densidad de corriente de 100 mA/cm², se alcanzó un sobrepotencial para la REO de 296 mV. Sin embargo, no se informó la EEO del electrodo. Un electrodo similar fue obtenido por L. Wu et al. [33], quienes sintetizaron nanocables de CoP_x con un posterior electrodeposición de FeOOH para obtener un electrodo de Ni/CoP_x/FeOOH con estructura de núcleo-coraza. Este electrodo fue probado en agua de mar real con la adición de 1 M de KOH logrando uno de los más bajos sobrepotenciales de la REO reportados a la fecha (235 mV).

Otros ánodos en base a Ni estudiados para la electrólisis del agua de mar han logrado un rendimiento notable. J. Joudkazyte et al. obtuvieron una capa de NiO

mediante la técnica de pulverización-pirólisis logrando una selectividad de la REO del 100% y estabilidad durante 100 h a 100 mA/cm^2 [68]. Es importante destacar que en este trabajo, a diferencia de los anteriores, no se registró la detección de ClO^- ya que el sobrepotencial de la REO se encontraba dentro de la brecha termodinámica para evitar la REC. La estabilidad fue mejorada en comparación con otros ánodos basados en Ni; sin embargo, su comportamiento electrocatalítico fue ligeramente inferior. Jadhav et al. desarrollaron un electrodo utilizando espumas de Ni como sustrato, recubierto con NiCo LDH mediante el método hidrotermal seguido de un recocido para obtener un oxihidróxido [73]. A continuación, se realizó la electrodeposición de FeOOH y óxido de grafeno (GO) para obtener finalmente un ánodo NF/NiCo/FeOOH/GO. Se alcanzó una estabilidad durante 12 h a una densidad de corriente de 1000 mA/cm^2 . Notablemente, el sobrepotencial de la REO fue inferior a 480 mV incluso a 1000 mA/cm^2 . Otras investigaciones de ánodos en base a Ni sobre NF [75-80], que han alcanzado destacables valores de sobrepotencial, estabilidad y EEO se listan en la Tabla 4.

Como se observa en la Tabla 4, otros materiales han alcanzado bajo sobrepotencial y alta selectividad de la REO [10, 70, 71, 74, 86]; sin embargo, su estabilidad fue testada a una densidad de corriente muy baja de 10 mA/cm^2 . Esta densidad de corriente ha sido aceptada como punto de referencia para comparar y caracterizar varios materiales electrocatalíticos tanto para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) como para la REO en todos los medios [88], es decir, es el valor mínimo para comparar materiales electrocatalíticos y no representa una condición desafiante para el electrodo. Así, lograr una estabilidad de varias horas bajo una densidad de corriente tan baja no significa que el electrodo tenga una alta estabilidad. No obstante, en general los ánodos de base Ni han demostrado una actividad electrocatalítica sobresaliente, así como una gran durabilidad.

Recientemente, otros materiales que han demostrado un gran desempeño en la electrólisis del agua de mar son en base a Fe-Co. Entre ellos, se obtuvo un ánodo de Cu/Cu₂O/Fe-Co-S, sumergiendo una espuma de cobre en una solución de NaOH y (NH₄)₂S₂O₈. Posteriormente, se hizo crecer una película de Cu(OH)₂ en su superficie, seguido del electrodeposición de sulfuros de Fe-Co en su superficie. El ánodo fue testeado en una solución alcalina de agua de mar real y alcanzó una excelente actividad electrocatalítica alcanzando 100% de selectividad y un potencial para la REO de 1.67 V vs. RHE a 100 mA/cm². Estos resultados se atribuyeron al componente de sulfuro bimetalico y a una microestructura jerárquica [81]. Liu, W. et al, desarrollaron un trabajo similar al obtener un ánodo de NF/CoFeZr mediante electrodeposición [83]. El potencial para la REO fue de 1.533 V (RHE) a 100 mA/cm², que es 137 mV inferior al valor obtenido por el electrodo anterior. Sin embargo, no se informó su EEO ni se probó en agua de mar real. Otro electrodo basado en Co-Fe encontrado en la literatura se obtuvo mediante un procedimiento de reducción en baño de agua [84]. El ánodo B-Co₂Fe(LDH) presentó una EEO del 97.5 % y una estabilidad de 100 h a 500 mA/cm². Cabe destacar que se testeó en agua de mar real + 1 M de KOH y se analizó la influencia del Ca y el Mg. La morfología del ánodo se estudió antes y después de la aplicación de 2000 ciclos de voltametría cíclica (CV) observándose la formación de precipitados y grietas. Sin embargo, según lo informado por los autores la nanoestructura responsable de la buena resistencia a la corrosión se mantuvo.

Por último, un ánodo de nanoagujas (NDLs) de S-Cu₂O-CuO consiguió resultados casi iguales al electrodo mencionado anteriormente. Este ánodo se obtuvo mediante dos anodizaciones sucesivas de una lámina de Cu [85] y se concluyó que el S-Cu^{+2/+3} es el par redox responsable de la actividad catalítica. En este trabajo también se evalúa la superficie del ánodo antes y después del análisis a largo plazo, observándose que se mantiene la morfología de nanopartículas. Sin embargo, se observó que el potencial para la REO aumenta

al utilizar agua de mar en comparación al electrolito 1 M KOH, lo cual se asocia a una disminución de los sitios activos debido a la precipitación de $Mg(OH)_2$ en el ánodo.

Como se ha mencionado anteriormente, en un pH alcalino ocurre la precipitación de magnesio y calcio (Figura 2c) y 2d)). Sin embargo, se observa en la Tabla 4 que la mayoría de las investigaciones no consideran la adición de estos elementos en la preparación del agua de mar simulada. Los pocos autores que han considerado la precipitación han sugerido ideas interesantes. Baniyadi et al. propusieron un sistema de electrólisis de agua de mar modificado que disminuye el pH del catolito para evitar la precipitación de hidróxido de magnesio [4]. El sistema se basa en las variaciones de pH que se producen en el compartimento de cada electrodo. Así, el catolito se alimenta con una solución de bajo pH desde la salida del compartimento del ánodo. Juodkazyte et al. propusieron un pretratamiento del agua de mar que, en lugar de evitar la precipitación del $Mg(OH)_2$, permite la decantación de este precipitado seguido de la filtración del agua para posteriormente utilizarla [68].

Recientemente, una investigación llevada a cabo por J. Lu. et al. propone un tratamiento estándar del agua de mar (AM) [25]. El método consiste en la adición de una cantidad determinada de KOH para asegurar la precipitación de las especies catiónicas (Ca^{2+} , Mg^{2+} y otras) seguida de filtración con el objetivo de conseguir la eliminación óptima de los precipitados considerando costos y catálisis de la REO. Se informó que la cantidad teórica necesaria para la precipitación completa es de 1.26 ml (1 M KOH) en 10 ml de agua de mar natural. Los resultados experimentales mostraron una selectividad de la REO del 100% al utilizar una relación $V_{AM}/V_{KOH(1M)}$ de 1:1 y una selectividad del 98.17% cuando la relación es de 11.6:3.4. Si bien, al utilizar la relación 11.6:3.4 se disminuye la selectividad, el precio asociado es casi 4 veces menor que con la relación 1:1. Así, estos autores obtuvieron un pretratamiento eficaz para evitar la precipitación

de especies insolubles que podrían dañar la vida útil del equipo y alcanzar la mayor selectividad de la REO. Este trabajo demuestra que las concentraciones de magnesio y calcio influyen en el rendimiento del ánodo.

La recuperación de magnesio a partir de la precipitación de $Mg(OH)_2$ durante la electrólisis del agua de mar ha sido propuesta por algunos autores [3, 89, 90]. Sin embargo, el estudio de la influencia de iones extra (distintos del Cl^-) aún no ha llamado mucho la atención de la comunidad científica. No obstante, los avances en el área de la electrólisis del agua de mar deberían producir pronto una evaluación más profunda de estos aspectos. Particularmente, la recuperación de Mg^{2+} y Ca^{2+} , ya que se ha demostrado que la electrólisis de agua de mar alcalina es la opción más económica en comparación con la electrólisis directa del agua de mar, la electrólisis de membrana de intercambio de protones y la electrólisis de estado sólido [91]. Al utilizar agua de mar alcalina, inevitablemente se estarán generando estos precipitados y se debe buscar una forma de tratarlos para generar la menor cantidad de residuos durante el proceso.

En la Figura 5a) se observa la estabilidad de los ánodos testeados en pH alcalino a diferentes densidades de corriente. En las primeras investigaciones, los ensayos se realizaron a bajas densidades de corriente y, por tanto, la durabilidad de los ánodos fue mayor (más de 2000 h a 100 mA/cm^2). En la actualidad, se observa que se utilizan densidades de corriente mayores, pero durante menos tiempo. Esto podría estar asociado al hecho de que los electrodos en funcionamiento continuo tienden a fallar en las primeras horas de funcionamiento. Sin embargo, en varios artículos se observa el deterioro de los ánodos tras varias horas de funcionamiento. Un rango de densidades de corriente realista para testear los electrodos es entre $100 - 400 \text{ mA/cm}^2$, ya que este es el rango de trabajo de los electrolizadores alcalinos comerciales.

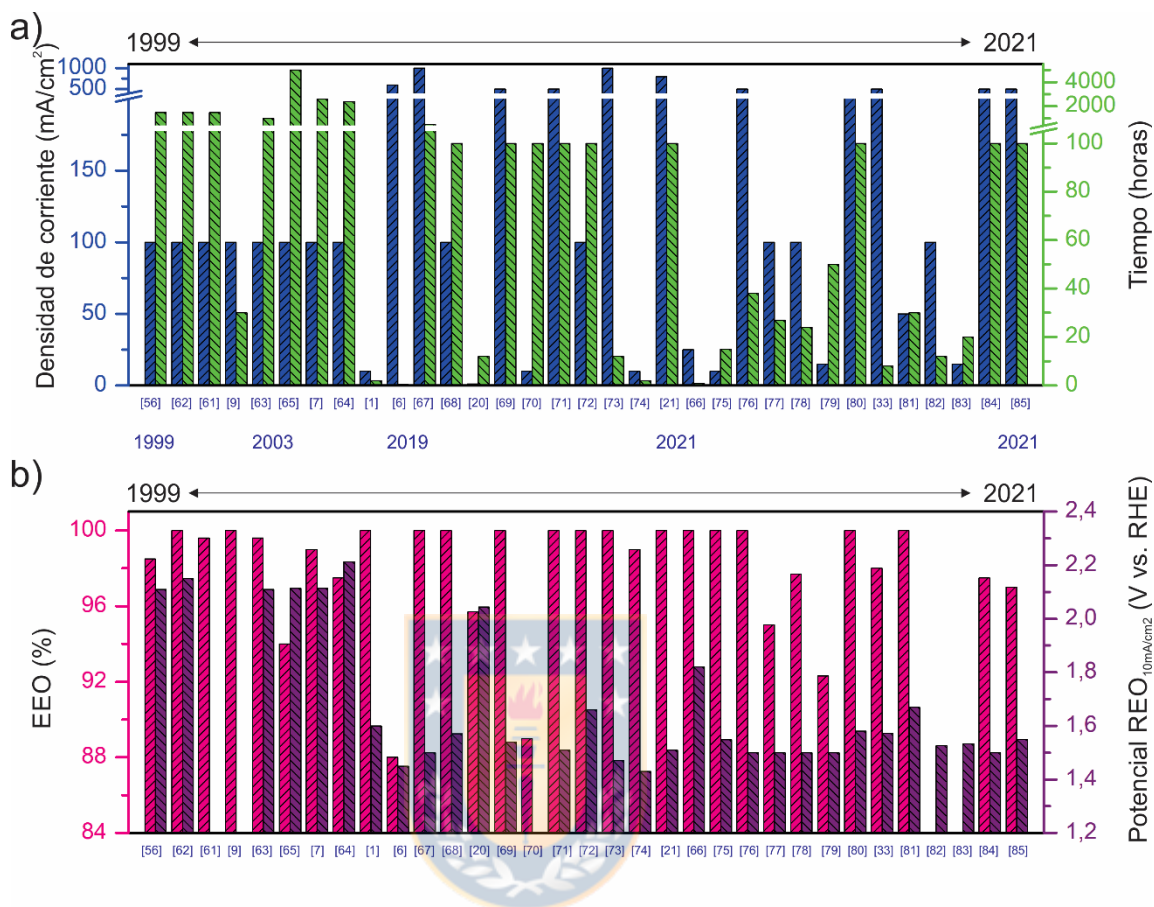


Figura 5. Rendimiento de los ánodos para la electrólisis del agua de mar a un pH elevado. El número debajo de las barras indica la referencia de la que se obtuvieron los datos. a) Densidad de corriente y tiempo de electrólisis, b) Eficiencia de evolución de oxígeno y potencial de la REO.

Por otro lado, en cuanto a la catálisis de la REO, se observa que los valores de sobrepotencial han disminuido en los últimos años (Figura 5b)), lo que está relacionado principalmente con el desarrollo de electrodos en base a Fe-Ni-Co. La selectividad de la REO de un 100% o valores cercanos, ha sido alcanzada en numerosos artículos, siendo el HClO/ClO^- las únicas especies consideradas.

En relación al análisis de impurezas que pueden afectar al rendimiento de los ánodos, como precipitados y microorganismos, se ha detectado que solo la mitad

de las investigaciones las menciona. La Figura 6a) muestra que el 48.48% de los artículos publicados sobre la electrólisis de agua de mar alcalina ha considerado este aspecto en su análisis. Sin embargo, la gran mayoría sólo lo menciona como una desventaja de la electrólisis alcalina del agua de mar, sin presentar un método para su tratamiento o eliminación. Una opción estándar es precipitar el Mg y el Ca añadiendo KOH y eliminar los precipitados mediante centrifugación o filtración antes de la electrólisis. La Figura 6b) muestra que sólo el 9.09 % de las investigaciones ha estudiado el efecto de los microorganismos. Sin embargo, nuevamente, los autores se limitan a mencionarlo como un problema, pero no realizan un análisis más detallado.

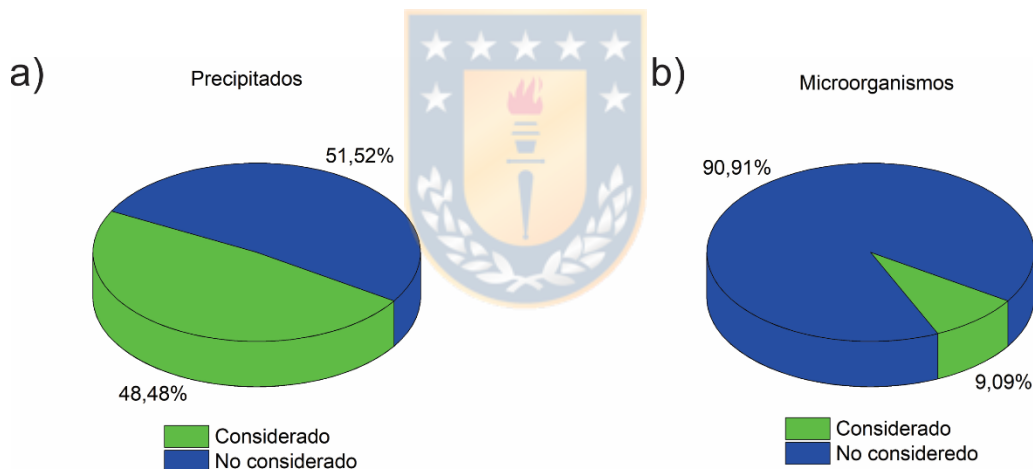


Figura 6. Representación del porcentaje de informes en la electrólisis del agua de mar en un medio alcalino que ha considerado en sus investigaciones a) la formación de precipitados de Mg y Ca y b) la formación de biofouling ocasionada por microorganismos

2.3 Método de determinación de la REC y de reacciones parásitas

El uso de agua de mar en la electrólisis fue propuesto por primera vez por Bennett en 1980 [92], donde se identificó la prometedora selectividad de la REO en el MnO_2 . Unos años más tarde, Abdel-Aal et al. publicaron algunos estudios sobre

la electrólisis de agua salina [3, 93, 94], donde se detectaron posibles reacciones secundarias que influirían en las variables de operación, la selectividad de la REO y su cuantificación. Siguiendo estas líneas, Hashimoto y su grupo de trabajo realizaron un estudio sobre la electrólisis del agua de mar utilizando electrodos de MnO_2 , dopados con varios elementos para aumentar la EEO [44, 54, 56, 62, 65]. Estos estudios, entre otros, utilizaron la titulación yodométrica para medir la EEO mediante la detección de especies disueltas de Cl_2 , HClO y ClO^- . Los lineamientos generales de este método establecen los siguientes pasos. En primer lugar, se realiza una electrólisis durante un tiempo determinado, una vez finalizada, se extrae una alícuota del electrolito la que se mezcla con un volumen similar de solución de KI. En este punto, la solución tiene un color amarillo. La adición de unas gotas de almidón produce un color azul oscuro que finalmente se titula con tiosulfato hasta que la solución se vuelve transparente. Las reacciones asociadas se presentan en el Anexo 1. Observaciones realizadas en el Laboratorio de Películas Delgadas y Procesos Electroquímicos demuestran que la determinación de HClO/ClO^- mediante la adición de KI en soluciones alcalinas (1M KOH) no es posible debido a que el cambio de color amarillo característico no se produce, por lo tanto, se debe disminuir el pH agregando por ejemplo ácido acético, pero que puede comprometer la precisión del resultado. Además, según lo observado en forma experimental, para un análisis preciso se deben utilizar parámetros rigurosamente establecidos en cada medición. Algunos parámetros considerados como fuentes potenciales de error de este método son el tiempo transcurrido entre la preparación de la solución de KI y el momento de la valoración, la temperatura de la solución de KI, el pH de la solución y la velocidad en que se añade el tiosulfato a la solución de KI.

La principal desventaja de este método que han señalado otros autores [51], es que no proporciona una medida en línea de las especies de cloro producidas y que se realiza en el volumen total del electrolito, no en la interfase electrodo/electrolito. Estos hechos podrían dar lugar a variaciones en la medición

final, ocasionados, por ejemplo, por el corto tiempo de vida de los reactantes y productos, reacciones reversibles y cuantificación de especies derivadas de la disolución del electrodo.

Si se considera la electrólisis a un pH bajo, la formación de cloro puede producirse como especie disuelta o como gas, que permanece en la solución o la abandona, respectivamente. Por lo tanto, el uso exclusivo de la titulación yodométrica podría inducir a resultados inexactos. Se recomienda un análisis adicional del gas evolucionado en el ánodo, con el fin de determinar la formación de Cl_2 gaseoso y complementar estos resultados con las medidas de la titulación. Así, otros autores [1] han complementado el método de valoración con la espectrometría de masas cuadrupolar (QMS), empleada para cuantificar la cantidad de oxígeno generado durante la electrólisis, mejorando la medición de la EEO.

En relación a la selectividad de los electrodos cuando se trabaja en pH alcalino, en numerosos artículos se han reportado EEO del 100%. En concordancia con ellos, durante el desarrollo de esta tesis se ha observado una diferencia considerable en la generación de hipoclorito al cambiar de pH alcalino a medio. Aplicando las mismas condiciones de electrólisis y utilizando el mismo electrodo, a pH medio se ha detectado la presencia de HClO/ClO^- en un tiempo corto de electrólisis (1 hora). Por otro lado, electrólisis realizadas durante 20 horas a pH alto no produjeron hipoclorito. Por lo tanto, en términos de EEO, la literatura y las pruebas experimentales determinaron que el pH alcalino es la mejor opción para lograr una alta selectividad de la REO.

A pH alcalino, se espera la generación de reacciones parásitas acuosas. Por ello, algunos estudios [71] han complementado la titulación con análisis de cromatografía líquida, capaces de detectar otras especies de cloro como cloruro, clorito, clorato y perclorato [95, 96]; en consecuencia, se mejoró la medición de la EEO.

Trabajos recientes han propuesto el uso de espectrometría de absorción UV-VIS [10] como técnica complementaria. Aquí, se realiza una titulación yodométrica modificada, que consiste en la medición de la absorbancia, mediante espectrometría de absorción UV-VIS de soluciones de KI, las cuales contienen una cantidad de hipoclorito conocido. Estos valores se utilizan para construir una curva de calibración y obtener la EEO para el ánodo seleccionado. Del mismo modo, se emplea la colorimetría DPD (N,N-dietil-p-fenilendiamina) acoplada a la espectrometría UV-VIS [74].

Aunque los métodos mencionados proporcionan resultados precisos, no ofrecen una medición en línea. Para ello, se utiliza la espectrometría electroquímica diferencial de masas (DEMS) que contabiliza las reacciones electroquímicas in situ producidas en la superficie de los electrodos. La DEMS ha sido empleada para detectar simultáneamente la REO y la REC en ánodos donde fue posible distinguir Cl_2 , HClO y ClO^- a diferentes pH y concentraciones de NaCl [97, 98]. También se ha empleado una combinación del método DEMS y DPD con espectrometría de absorción UV-VIS para determinar la EEO [2, 11, 51], pero solo ha sido validado a pH ácido. Por otra parte, en base a la brecha termodinámica de 480 mV entre la REO y la REC a pH alcalino, algunas investigaciones, cuyos ánodos poseen un sobrepotencial de la REO menor a 480 mV, informan inmediatamente un 100% de selectividad, como es el caso de Yu, L. et al. [69, 72].

Finalmente, a pesar del papel fundamental de la REC en la electrólisis del agua de mar, trabajos recientes han desarrollado materiales anódicos como NiNS [99], CoSe [100] y una aleación binaria de Pt con M (M= Fe, Co, Ni, Pd) [101], reportando un bajo potencial y alta estabilidad de la REO, pero sin considerar la selectividad de la REC. Sin embargo, al utilizar agua de mar real, hay varias reacciones que pueden ocurrir tanto en los electrodos como en el electrolito y que

han sido ignoradas en la mayoría de las investigaciones reportadas hasta la fecha.

El análisis presentado en este capítulo consideró las investigaciones publicadas hasta mediados del año 2021. Desde esa fecha en adelante las investigaciones relacionadas al desarrollo de ánodos para utilizar en agua de mar han continuado. En general, de esos artículos se puede rescatar que el empleo de agua de mar natural para testear los ánodos se ha masificado, lo cual representa un gran avance ya que la presencia de diversos iones y microorganismos se encuentra involucrada. Lamentablemente, si bien la caracterización electroquímica contiene la presencia de iones que pueden perjudicar el funcionamiento de los ánodos, el análisis continúa siendo muy general. En estos trabajos, la disminución en las propiedades electrocatalíticas de los electrodos se atribuye a la presencia de precipitados insolubles y microorganismos, pero sin realizar un estudio específico o detallado. Algunas excepciones a esta tendencia son el trabajo realizado por Marimuthu et al [102], quienes estudiaron la superficie de electrodos de CuS luego de una electrólisis durante 10 h, detectando la presencia de Ca y Mg con análisis EDS. De forma similar Seenivasan et al. [103] reportaron, mediante EDS y XPS, la presencia de Ca en la superficie de sus electrodos de NiO luego de 30 días de uso en electrólisis de agua mar. Sin embargo, el estudio de la influencia de otras especies y microorganismos en los electrodos utilizados en agua de mar sigue sin ser efectuado. Finalmente, cabe destacar que el desarrollo de ánodos en base a Fe-Ni ha sido ampliamente investigado durante el año 2022 en comparación a otros materiales, debido a sobresalientes características en electrocatálisis, selectividad y estabilidad [104-108], aunque reportados con las limitaciones previamente mencionadas.

2.4 Observaciones generales

La utilización de agua de mar en la electrólisis representaría un gran avance en el progreso de la economía del hidrógeno en todo el mundo. Sin embargo, existen importantes dudas relacionadas con dos factores: (1) el deterioro de los electrolizadores ocasionado por las numerosas especies que se encuentran en el agua de mar y (2) el casi nulo ahorro de costos de la electrólisis directa de agua de mar comparada con el proceso en dos etapas: desalinización seguido de electrólisis tradicional. Algunos investigadores han realizado una comparación de costos entre la electrólisis directa del agua de mar y este proceso en dos etapas [109, 110], encontrando que el proceso en dos etapas es más factible que la electrólisis directa de agua de mar. Sin embargo, como mencionan P. Farrás et al. [111], es difícil comparar los costos de la electrólisis del agua de mar y de la ósmosis inversa debido a la diferencia en la madurez de cada tecnología. En este contexto, tal vez sea precipitado realizar conclusiones sobre la idoneidad de un proceso sobre el otro.

El costo de la tecnología de electrólisis de agua pura ha disminuido en los últimos años y se espera que esta tendencia continúe [112]. Dentro de los avances realizados a la fecha, se han desarrollado membranas y electrodos que permitirían el empleo de agua salina o de baja calidad para la electrólisis [37, 38, 113, 114], pero que aún no son incorporados en equipos industriales. Además, es importante destacar una gran ventaja de utilizar agua de mar en la electrólisis, que es no poseer las limitaciones y regulaciones que, al contrario, posee el agua dulce. Además, se debe considerar la escasez hídrica que sufren varias comunidades de Chile, donde el transporte de agua a dichos sectores es limitado. En consecuencia, desalinizar agua para producir hidrógeno puede ser una medida impopular y desaprobada socialmente. Así, el agua desalinizada se emplearía preferentemente en el consumo humano y si el avance de la tecnología y los costos lo permiten, se podría utilizar en electrólisis. Tomando en cuenta las

ventajas del uso de agua de mar en la electrólisis, muchos investigadores se esfuerzan por desarrollar una tecnología adecuada para lograr la generación de hidrógeno considerando todos los elementos presentes en el agua de mar. Por lo tanto, todavía hay un margen de progreso en cuanto a la reducción de costos del proceso para lograr implementarlo a escala industrial.

Dentro de los materiales investigados para uso como ánodo en electrólisis de agua de mar a pH bajo (< 2.5) solo se encuentra el MnOx. Sin embargo, no existen muchas investigaciones enfocadas a este rango de pH debido a la dificultad de obtener selectivamente la REO sobre la REC. A pH medio ($2.5 < \text{pH} < 8.7$) se han investigado principalmente materiales en base a Mn, Fe y Co. Entre ellos, algunos han alcanzado alta estabilidad, pero acompañada de altos sobrepotenciales de la REO, por lo cual aún se requieren mejoras que logren incrementar su eficiencia. Entre los materiales estudiados como ánodos para uso en pH alto ($\text{pH} > 8.7$) se encuentran mayoritariamente materiales a base de Mn, Mo, Fe, Ni y Co, los cuales han alcanzado prometedores resultados en cuanto a potencial y selectividad de la REO, así también como estabilidad.

Los ánodos en base a Mn han sido obtenidos mediante electro depósito de MnOx con adición de Mo, Fe y Sn. La composición química de estos recubrimientos ha sido reportada en una razón de Mn:Mo de 0.9:0.1 y de Mn:Mo:Fe de 0.85:0.1:0.05 [9, 56, 61- 63, 65]. Por otra parte, los ánodos en base a Fe-Ni y Fe-Co han sido obtenidos mediante los métodos solvotermal y electrodeposito. En estos recubrimientos la razón de composición química reportada de Fe y Ni, generalmente en forma de hidróxido, ha sido de Fe entre 13 al 50% y de Ni entre el 50 y 87% [78, 80, 82].

Mientras que los desafíos asociados a la oxidación del cloro se vislumbran casi resueltos, la influencia de otros iones sigue sin solución. Se han identificado numerosos materiales anódicos como catalizadores y selectivos de la REO sobre la REC en medios alcalinos, por lo tanto, es momento de considerar la presencia

de otras especies en el electrolito, como el bromuro y el sulfato, para apoyar la declaración de selectividad completa, ya que podrían ser oxidados en la superficie del ánodo y, por lo tanto, influir en su rendimiento. Por otra parte, la presencia de calcio y magnesio en pH alcalino tiene como consecuencia su inevitable precipitación. Lamentablemente, la mayoría de los informes en los que testean ánodos utilizando agua de mar real, no mencionan la precipitación de Mg y Ca, el pretratamiento del agua o la influencia de estos iones en el proceso global. Por lo tanto, se requiere información detallada sobre el manejo de la precipitación de Mg(OH)_2 y Ca(OH)_2 . Así, cuando el electrolito incluya estos iones se podrán comparar de manera más confiable valores de sobrepotencial, selectividad y estabilidad de los ánodos en estudio.

2.5 Conclusiones

Para lograr una caracterización completa de ánodos para uso en electrólisis de agua de mar, la cual sea comparable con caracterizaciones realizadas en otras investigaciones del área, se propone lo siguiente:

- El electrolito empleado debe contener iones adicionales a los encontrados en la solución 0.5 M NaCl y 1 M KOH. Entre los aniones que se pueden agregar se encuentra el Br^- , F^- y SO_4^- y entre los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} . En medio alcalino se producirá la precipitación de Mg y Ca, por tanto, se recomienda informar claramente su manejo.
- Eliminar los precipitados formados a través de filtración o alguna técnica similar, siendo crucial en este punto, reportar la técnica empleada y la concentración de especies restantes en el electrolito luego de la filtración.
- Para lograr una comparación adecuada entre electrocatalizadores reportados en diferentes investigaciones, es necesario conocer el potencial de la REO a una misma densidad de corriente. El potencial varía

en función de la densidad de corriente, por lo que dos valores recomendados para entregar el potencial de la REO son 10 y/o 100 mA/cm². Si bien la mayoría de los investigadores utiliza estos valores, se pueden encontrar investigaciones que reportan sus potenciales de la REO a otras densidades de corriente, lo cual dificulta el proceso de comparación

- Similarmente, en los ensayos de estabilidad se recomienda emplear una densidad de corriente mínima de 100 mA/cm² durante al menos 20 horas y reportar el estado del electrodo antes y después del análisis.
- Para la detección en la solución de especies remanentes o generadas en el proceso de electrólisis, se sugiere utilizar espectrometría UV-VIS ya que permite detectar diversos iones y especies. En variados casos se utiliza la colorimetría para una detección más simple de las especies buscadas.

La electrólisis en agua de mar alcalina se ha identificado como el pH más favorable para producir selectivamente la REO sobre la REC. Entre los materiales investigados para utilizar como ánodos en este rango de pH, destacan los ánodos en base a MnO_x dopados con Mo, los cuales han alcanzado una durabilidad de hasta 5000 horas. Por otra parte, electrodos en base a Fe-Ni y Fe-Co en forma de hidróxidos han destacado por alcanzar bajos sobrepotenciales de la REO, de aproximadamente 250 mV. Así, estos elementos se distinguen por alcanzar propiedades electroquímicas deseables para ser utilizados en ánodos para electrólisis de agua de mar.

Capítulo 3

ESTUDIOS PRELIMINARES

En base al análisis bibliográfico realizado en el capítulo anterior se concluye que los elementos Fe, Ni, Mn, Mo y Co han presentado un notable comportamiento electrocatalítico para la REO en electrólisis de agua de mar. Considerando lo anterior, en este capítulo se presentan estudios preliminares en electrodos base Mn-Fe-Mo y electrodos base Fe-Mn-Mo con el fin de encontrar una composición adecuada para alcanzar las mejores propiedades en relación a electrocatálisis, selectividad y durabilidad.

3.1 Obtención de electrodos Mn-Fe-Mo

El método de obtención seleccionado para la síntesis de los electrodos fue la pulvimetalurgia, ya que es un técnica costo-efectiva y simple para obtener aleaciones con la composición química deseada. Para este grupo de electrodos se seleccionó una composición que incluye una mayor cantidad de manganeso, ya que los electrodos base Mn han evidenciado una alta durabilidad.

Primeramente, se realizó una caracterización morfológica y microestructural de la materia prima a emplear, utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). En la Figura 7a) se observa el polvo de Fe, el cual presenta una morfología esférica con un tamaño máximo de 5 μm , según lo observado en las dimensiones presentes en la imagen MEB. La Figura 7b) muestra la morfología irregular y de superficie rugosa del polvo de Mn, con un tamaño máximo de 200 μm . Finalmente, en la Figura 7c) se presenta la morfología del polvo de Mo donde se observan partículas de distintos tamaños, con un máximo de 12 μm , y distintas formas, como esféricas y poliédricas.

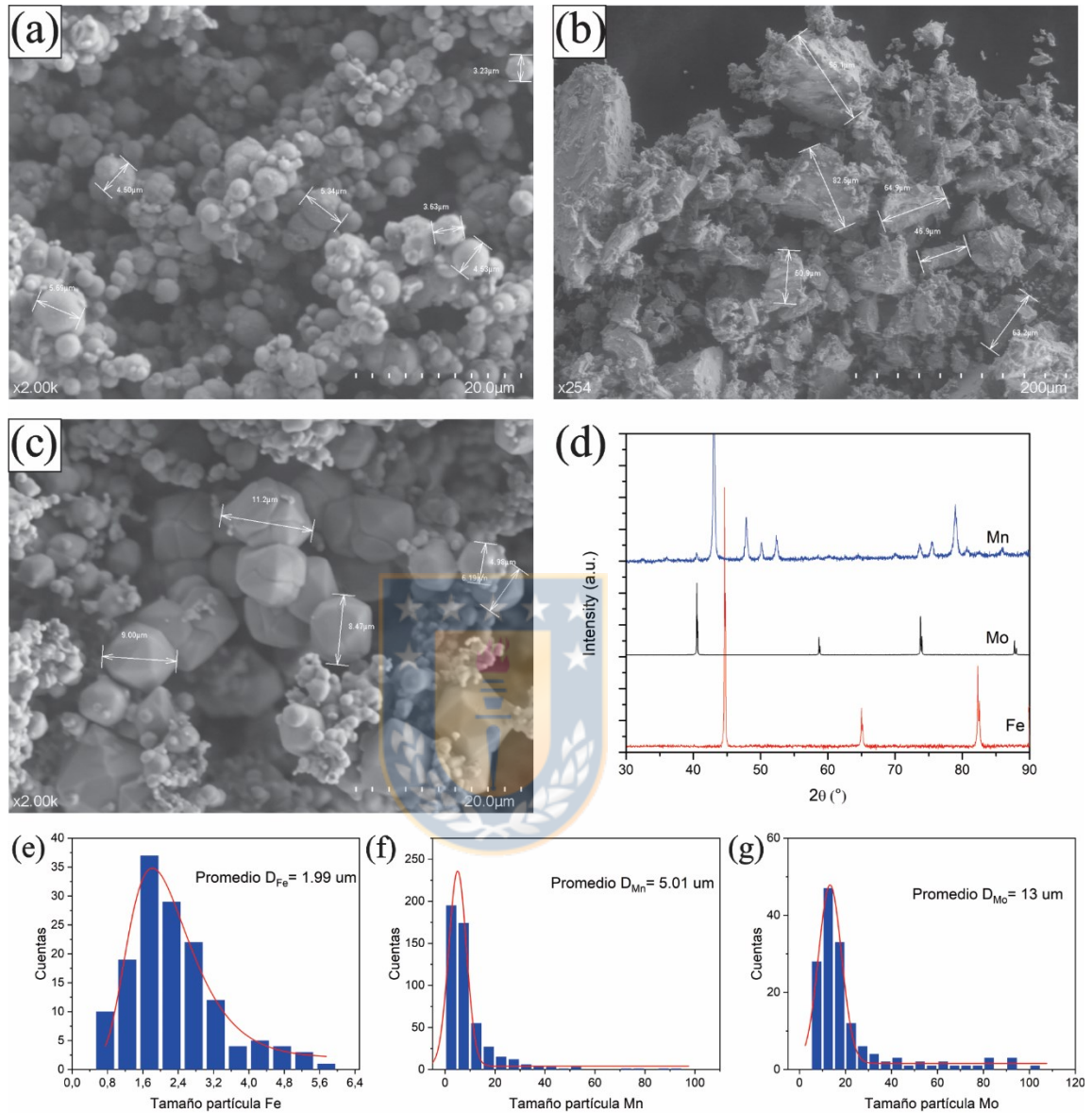


Figura 7. Imágenes MEB de polvos a) Fe, b) Mn, c) Mo, d) difractogramas de cada polvo y gráficos de distribución de tamaño de partículas de polvos de e) Fe, f) Mn y g) Mo.

Igualmente, se detectaron algunos aglomerados de tamaños máximos de $80 \mu m$ formados por polvos de pequeños tamaños. La Figura 7d) exhibe los difractogramas de cada polvo donde se reveló que no existe presencia de otra fase adicional de Fe, Mn y Mo. Por último, las Figuras 7e-g) muestran los gráficos

de tamaño de distribución de partículas de los polvos de Fe, Mn y Mo, donde el tamaño de partícula de polvos se determinó utilizando el programa de análisis de imágenes Image Pro Plus. Los tamaños promedio de polvos de Fe, Mn y Mo medidos fueron 2, 5 y 13 μm .

Subsiguientemente, se realizó la mezcla de polvos de forma manual para luego efectuar la compactación en una matriz de 12.5 mm de diámetro aplicando 250 MPa durante 2 minutos. Los porcentajes de polvo empleados en la sinterización de los ánodos se presentan en la Tabla 5, los que fueron seleccionados en base a las composiciones químicas reportadas en la literatura para ánodos en electrólisis de agua de mar alcalina. Para el Mn se han reportados recubrimientos con hasta un 90% de Mn, mientras que los porcentajes de Fe varían entre 10 y 50%. Por lo tanto, como elemento principal se seleccionó el Mn (pureza > 99%), y se utilizaron pequeñas variaciones en los porcentajes de Mo (pureza > 99%), y Fe (pureza \geq 99%) para analizar su influencia en el comportamiento electroquímico del electrodo. Se realizó una sinterización convencional (sin aplicar presión) a 1000°C durante 4 horas, en atmósfera de argón (HP-20 Thermal Technology Systems, USA) con una velocidad de calentamiento \sim 10°C/min.

Tabla 5. Nomenclatura de muestras Mn-Mo-Fe, en función de composición química de la mezcla de polvos

Nomenclatura	Mn (at.%)	Mo (at.%)	Fe (at.%)
96Mn2Mo2Fe	96	2	2
94Mn2Mo4Fe	94	2	4
96Mn3Mo1Fe	96	3	1
55Mn25Mo20Fe	55	25	20
55Mn20Mo25Fe	55	20	25
55Mn45Fe	55	0	45

El primer análisis que se realizó a estas muestras preliminares fue voltametría de barrido lineal a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Se empleó una celda de tres electrodos con platino como contraelectrodo, calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo cada una de las muestras obtenidas. El electrolito empleado fue una solución de agua de mar simulada de 0.5 M NaCl y 1M KOH. Es importante destacar que los potenciales son reportados en función del electrodo reversible de hidrógeno (RHE) cuyos valores fueron calculados usando la relación: $E(\text{RHE}) = E(\text{SCE}) + 0.0591 \times \text{pH} + 0.242$.

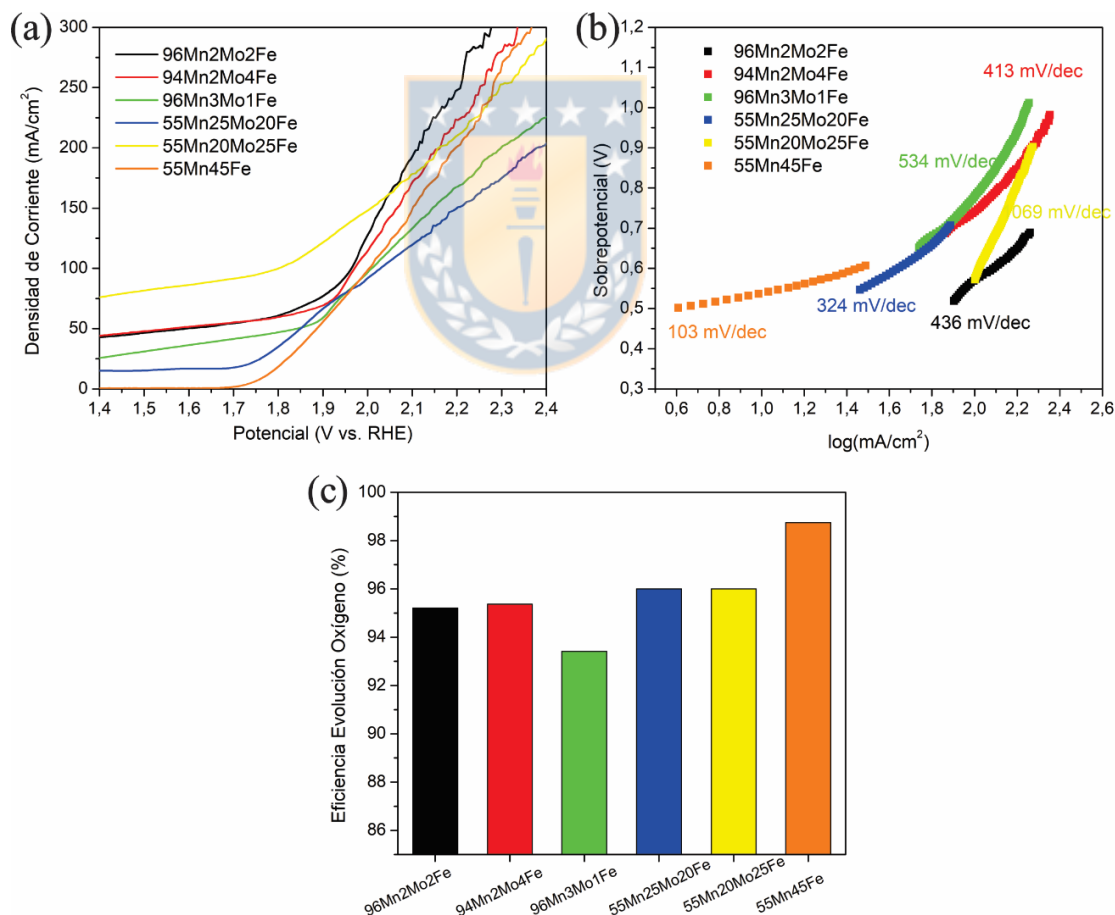


Figura 8. a) Curvas de polarización, b) Pendientes de Tafel y c) Eficiencia en la evolución de oxígeno de muestras Mn-Fe-Mo

En la Figura 8a) se observan las curvas de polarización obtenidas en cada muestra, donde es posible distinguir un aumento considerable de la corriente en un potencial similar, que fluctúa entre 1.75 - 1.95V vs. RHE. También es posible observar que casi todas las curvas, a excepción de la curva de la muestra 55Mn45Fe (color naranja), alcanzan una densidad de corriente distinta de cero a bajos potenciales, por lo que se infiere que la superficie de estos electrodos está siendo oxidada desde antes que comience la evolución de oxígeno. Similarmente, este comportamiento se ha observado en otros electrodos cuando el material se oxida previamente a la evolución del oxígeno [115, 116]. Con el fin de comparar los sobrepotenciales de la REO para cada muestra, se determinó el potencial a una densidad de corriente constante de 100 mA/cm². En la Tabla 6 se lista el potencial obtenido en cada electrodo, siendo 2.03 V el mayor valor y 1.8 V el menor. La mayoría de las curvas presentan un potencial mayor a 1.95 V, con excepción de la muestra 55Mn20Mo25Fe (curva amarilla) que alcanza un valor de 1.8 V.

Con el fin de estudiar la cinética de los electrodos se calcularon las pendientes de Tafel obtenidas desde las curvas de polarización. Para obtener estos valores, se grafica el sobrepotencial de la REO (V) en función del logaritmo de la densidad de corriente (mA/cm²). El valor de la pendiente otorga información sobre qué tan rápido aumenta la corriente en función del sobrepotencial aplicado. Un valor bajo de la pendiente de Tafel implica una alta cinética del electrodo, ya que la corriente aumenta rápidamente con un menor sobrepotencial [12]. En este punto cabe destacar que, dado que son resultados preliminares, no fue calculado el valor de la resistividad no compensada (R_u), que es necesario para determinar las pendientes de Tafel con total exactitud. Por tanto, los valores entregados de pendientes no son exactos, pero si son suficientes para realizar una comparación entre muestras.

La Figura 8b) muestra las pendientes de Tafel de cada electrodo. Del gráfico se observa que la muestra 55Mn45Fe se destaca por sobre la mayoría de las muestras al obtener una pendiente de Tafel de 103 mV/dec, mucho menor a las demás. Por otra parte, la muestra 55Mn20Mo25Fe, correspondiente a la que presentó un menor sobrepotencial para la REO, presenta el mayor valor de pendiente. El alto valor obtenido en la pendiente de Tafel indica un intercambio de electrones más lento, el cual podría estar asociado a la formación de un óxido no conductor en la superficie o de la oxidación total del electrodo en sí, lo cual no es deseado en un buen electrocatalizador, por consiguiente, se descarta esta muestra. Debido a que las muestras restantes poseen similar potencial de la REO, pero la muestra 55Fe45Mn obtuvo una pendiente de Tafel menor, que destaca considerablemente del resto, es seleccionada como el electrodo con mayor habilidad electrocatalizadora entre este grupo de muestras.

Para determinar la selectividad de la REO se calculó la eficiencia de evolución de oxígeno (EEO). Para ello, se realizó una electrólisis durante 2 horas aplicando una densidad de corriente constante de 100 mA/cm². Se mantuvo la configuración de celda de tres electrodos mencionada con anterioridad. Antes y después de la electrólisis se realizó una titulación yodométrica en el electrolito, según lo especificado en el Anexo 1. Así, de manera preliminar, se cuantificó la cantidad de especies de cloro formadas durante el tiempo de electrólisis. La Figura 8c) muestra los valores de eficiencia en la evolución de oxígeno (EEO) de cada muestra, donde se observa que el mínimo valor obtenido fue de 93% y el máximo fue de 99%, alcanzado por la muestra 55Mn45Fe. Adicionalmente, se destaca que durante la electrólisis se observó una disolución considerable de los electrodos, a excepción de la muestra 55Mn45Fe. Estos resultados concuerdan con lo observado en las voltametrías de barrido lineal y Tafel, ya que se observó que todos los electrodos, a excepción de la muestra 55Fe45Mn, presentaron densidades de corrientes distintas de cero antes de la evolución de la REO y pendientes de Tafel elevadas, asociadas a oxidación de los electrodos. Por lo

Tabla 6. Valores de potencial, pendiente de Tafel y EEO de electrodos base Mn-Mo-Fe.

Muestras Mn-Mo-Fe	Potencial REO (V vs RHE) a 100 mA/cm²	Pendiente de Tafel (mV/dec)	EEO (%)
96Mn2Mo2Fe	1.963	436	95.19
94Mn2Mo4Fe	1.973	413	95.36
96Mn3Mo1Fe	2.010	534	93.41
55Mn25Mo20Fe	2.030	324	96.00
55Mn20Mo25Fe	1.802	1069	96.00
55Mn45Fe	2.005	103	98.74

tanto, la muestra 55Fe45Mn presentó el mejor comportamiento electrocatalítico y la mayor estabilidad electroquímica. Finalmente, para estudiar la relación del comportamiento electroquímico con las características microestructurales, se realizó la caracterización de cada electrodo mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis de DRX las muestras fueron agrupadas en 3 grupos según su composición. En la Figura 9a) se observan los difractogramas de las muestras 96Mn2Mo2Fe, 94Mn2Mo4Fe y 96Mn3Mo1Fe, las cuales presentaron las mismas fases. Los mayores picos de difracción son atribuibles a la fase Mn (JCPDS 00-032-0637) que posee una estructura cúbica, seguida de la fase MnO (JCPDS 98-006-1319) con estructura cúbica centrada en las caras. En todas las muestras se observan los mismos picos de difracción y con similares intensidades. Se destaca que no se observa la presencia de una fase de Mo, por lo tanto, se presume que este elemento está formando una solución sólida con el Mn o que, debido a la baja proporción de este elemento, no es detectado por el equipo. La Figura 9b) muestra los difractogramas correspondientes a las muestras 55Mn25Mo20Fe y 55Mn20Mo25Fe. Las fases encontradas fueron las mencionadas con

anterioridad y adicionalmente se encontró la fase Fe_3Mo (JCPDS 00-031-0641), $\text{Mn}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}$ (JCPDS 00-007-0362) y Mo (JCPDS 98-004-1513). Finalmente, en la muestra $55\text{Mn}45\text{Fe}$ (Figura 9c) se encontraron las fases $\text{Fe}(\gamma)$ (JCPDS 98-004-4862), que es una solución sólida entre Fe-Mn con estructura cúbica centrada en las caras y la fase MnO .

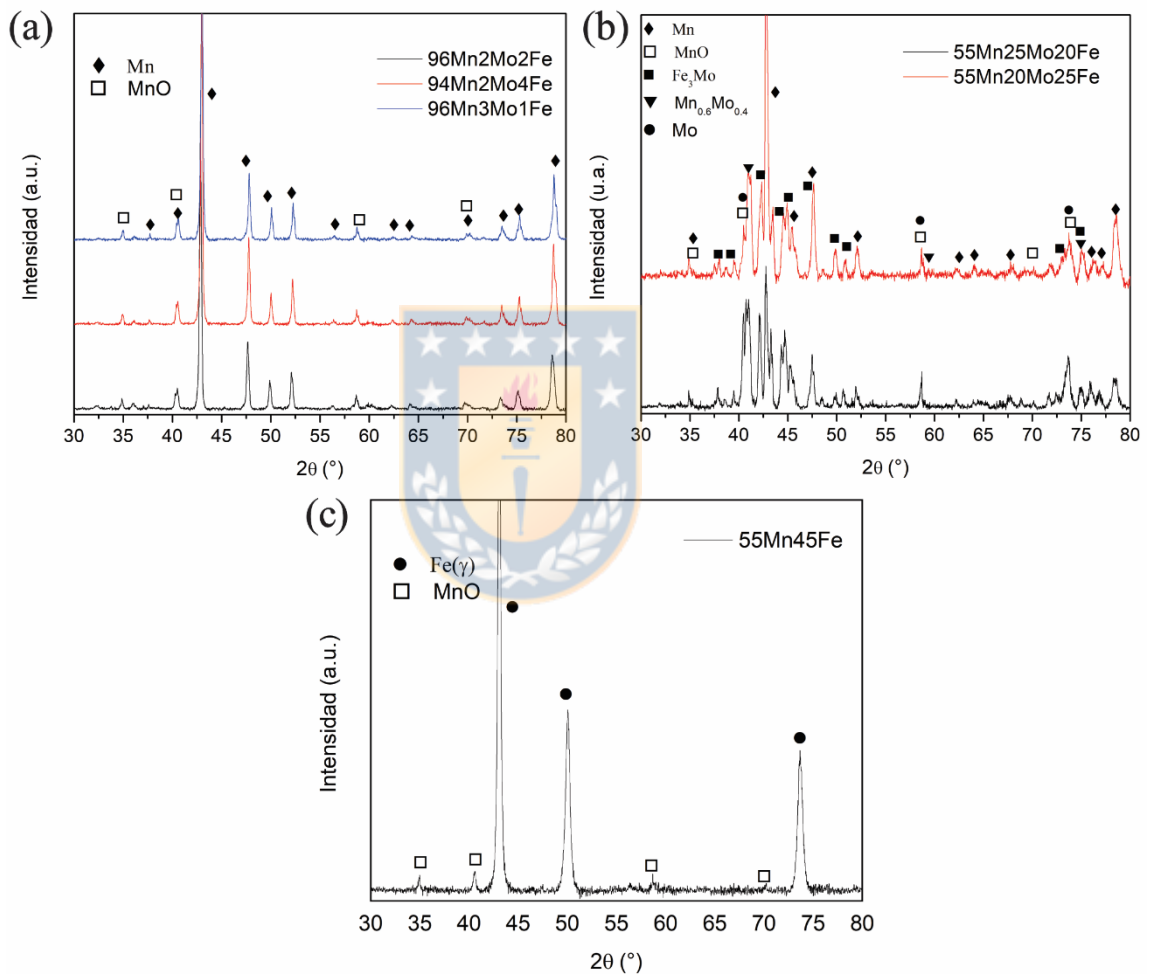


Figura 9. Difractogramas de las muestras sinterizadas a) $96\text{Mn}2\text{Mo}2\text{Fe}$, $94\text{Mn}2\text{Mo}4\text{Fe}$ y $96\text{Mn}3\text{Mo}1\text{Fe}$, b) $55\text{Mn}25\text{Mo}20\text{Fe}$, $55\text{Mn}20\text{Mo}25\text{Fe}$, y c) $55\text{Mn}45\text{Fe}$

En la Figura 10 se observan las imágenes obtenidas con MEB de cada una de las muestras una vez finalizado el proceso de sinterización. Se distingue una estructura con alta porosidad en todas las muestras, a excepción del electrodo

55Mn45Fe. El factor en común de las muestras porosas (Figuras 10a-e)), en relación a la composición química, es un bajo porcentaje de Fe (< 45%) y presencia de Mo. Además, con DRX se detectó que todas presentan mayoritariamente la fase cúbica de Mn, por lo que la estructura porosa presumiblemente se encuentra asociada a la formación de dicha fase. Por otra parte, la Figura 10f) muestra una estructura mucho más compacta en la muestra 55Mn45Fe, la cual se encontraría asociada a la fase Fe(γ), ya que fue la fase encontrada en mayor proporción. Una alta porosidad es beneficiosa para un electrocatalizador ya que otorga una mayor área superficial disponible para que ocurra una reacción [117, 118]. Sin embargo, en este caso se comprobó que las muestras con mayor porosidad poseen un bajo potencial electrocatalítico de la REO, por consiguiente, el bajo rendimiento de estas muestras se podría asociar a las fases presentes. Una característica importante en un electrocatalizador es la conductividad eléctrica [119], en este sentido, se ha encontrado que en las

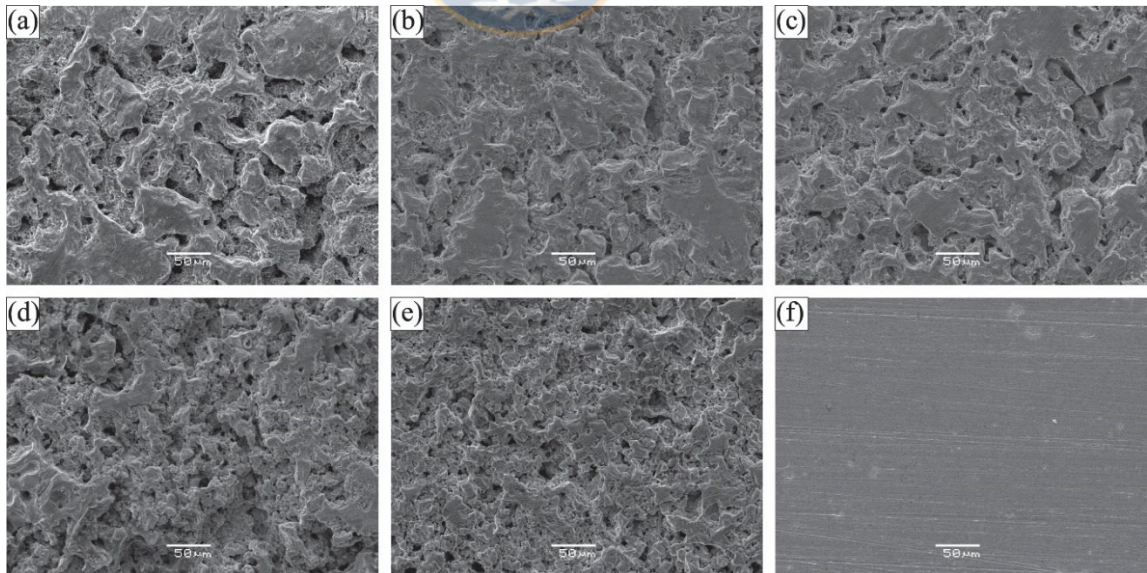


Figura 10. Imágenes MEB de muestra sinterizadas con la mezcla de polvos a) 96Mn2Mo2Fe, b) 94Mn2Mo4Fe, c) 96Mn3Mo1Fe, d) 55Mn25Mo20Fe, e) 55Mn20Mo25Fe y f) 55Mn45Fe.

aleaciones Fe-Mn la resistividad eléctrica aumenta con un mayor porcentaje de Mn [120], lo cual podría explicar en cierto grado el mejor rendimiento del electrodo 55Mn45Fe combinado con un mayor porcentaje de Fe.

De los resultados obtenidos para estas muestras, ricas en Mn, se concluye que la obtención de la fase Fe (γ) está asociada a una mayor selectividad, actividad electrocatalítica de la REO y una mayor estabilidad. Tomando en consideración los resultados mencionados con anterioridad, la obtención de las siguientes muestras se realizó empleando los parámetros adecuados para obtener la fase Fe (γ).

3.2 Obtención de electrodos Fe-Mn-Mo

Para la obtención de electrodos que presenten la fase Fe (γ) se realizó un análisis de los diagramas de fases mostrados en la Figura 11. El diagrama de fases binario de Fe-Mn (Figura 11a)) muestra que a 1000°C la fase Fe(γ) se obtiene en un rango de composición de 0 – 70 % Mn, 30 – 100 % Fe, los cuales se van acotando al disminuir la temperatura. En la Figura 11b) se observa el diagrama ternario de Fe-Mn-Mo, donde se distingue que la formación de la fase Fe (γ) a 1000°C, delimitada en rojo, ocurre entre rangos de composición de 40-95% Fe, 5-60% Mn y un porcentaje de Mo, aproximadamente, menor al 5%. Esta área, donde la fase Fe (γ) se encuentra en equilibrio, va disminuyendo con la reducción de la temperatura. Por lo tanto, para obtener muestras de Fe-Mn-Mo que presenten la fase Fe (γ), se mezclan los respectivos polvos en los porcentajes mostrados en la Tabla 7. Se consideraron valores intermedios del rango de Mn (30 - 40 %) y porcentajes de Mo de 0.5 y 1.5% debido a la disminución de la zona de la fase Fe(γ) con una menor temperatura.

La sinterización de las muestras se realizó utilizando los mismos parámetros de compactación y sinterización del grupo anterior.

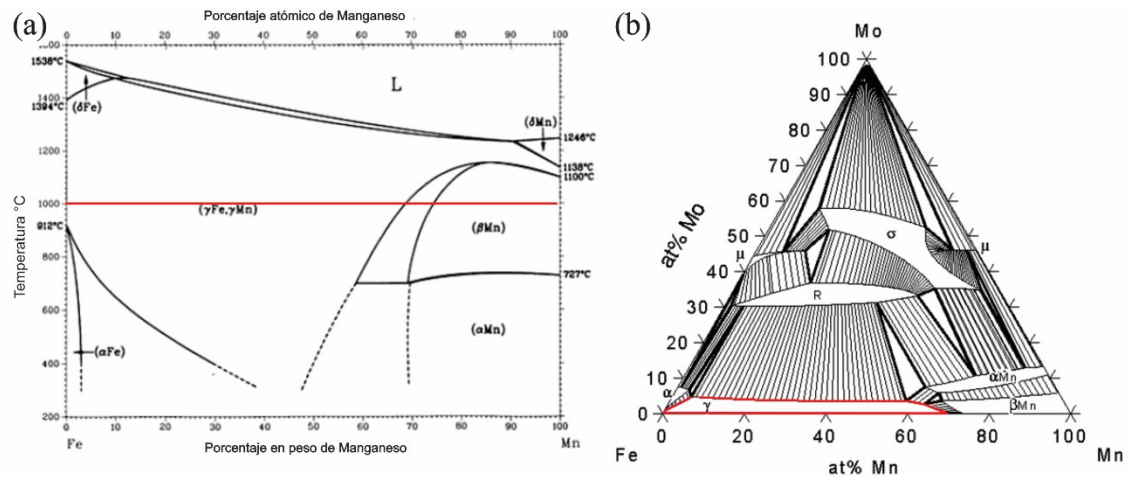


Figura 11. Diagrama de fases a) binario Fe-Mn [121] y b) ternario Fe-Mn-Mo a 1000°C [122]

Tabla 7. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Mo con estructura Fe (γ) en función de la composición química de la mezcla de polvos

Nomenclatura	Fe (at. %)	Mn (at. %)	Mo (at. %)
60Fe40Mn	60	40	0
60Fe39.5Mn0.5Mo	60	39.5	0.5
60Fe38.5Mn1.5Mo	60	38.5	1.5
70Fe30Mn	70	30	0
70Fe29.5Mn0.5Mo	70	29.5	0.5
70Fe28.5Mn1.5Mo	70	28.5	1.5

El análisis electroquímico se realizó siguiendo el mismo procedimiento de las muestras anteriores. Las únicas diferencias fueron la velocidad de barrido de 5 mV/s utilizada en las curvas de barrido lineal para detectar posibles reacciones de cinética lenta y la determinación de la resistividad no compensada (R_u) mediante impedancia electroquímica (10 mHz – 100 kHz), para determinar Tafel desde las curvas de polarización con 100% de compensación IR.

En la Figura 12a) se observan las curvas de polarización de cada muestra, las cuales presentan un comportamiento muy similar entre ellas y muy superior a las muestras obtenidas con anterioridad. El potencial asociado a la evolución de oxígeno fluctúa en un rango muy acotado; entre 1.679 - 1.683 V vs. RHE a una densidad de corriente de 10 mA/cm² (Tabla 8).

La Figura 12b) presenta los valores de las pendientes de Tafel de cada electrodo. Se observa que los valores obtenidos varían entre 48 - 60 mV. La muestra que obtuvo la menor pendiente de Tafel y, por lo tanto, permite una transferencia de cargas más rápida, fue la muestra 60Fe39.5Mn0.5Mo.

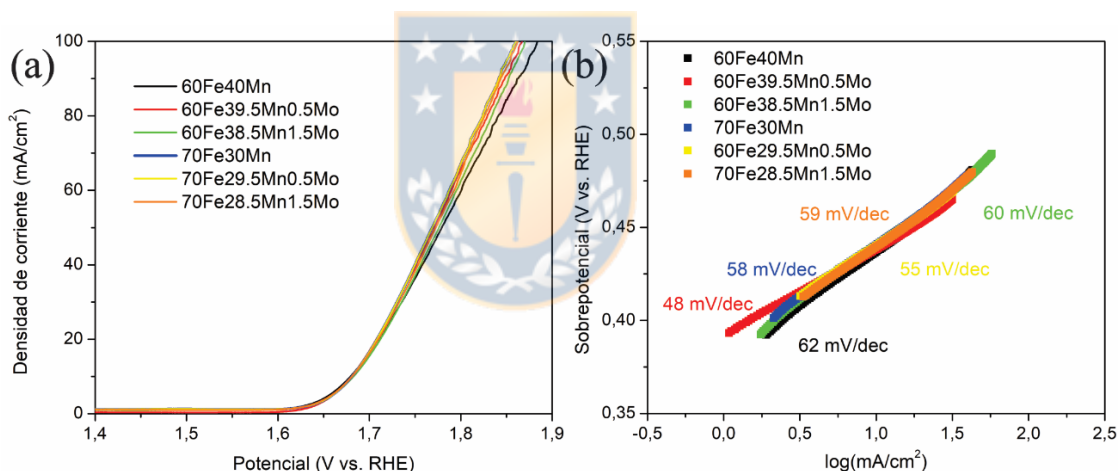


Figura 12. a) Curvas de polarización, b) Pendientes de Tafel y c) Eficiencia en la evolución de oxígeno de muestras Fe-Mn-Mo

La medición de la EEO reveló un excelente comportamiento en la selectividad para producir la REO y evitar la producción de especies de cloro. Se obtuvieron porcentajes de EEO muy similares en cada una de las muestras, todos superiores al 99%. El valor máximo de EEO fue de 99.9% alcanzado por la muestra 60Fe39.5Mn0.5Mo. Es necesario destacar que valores fueron obtenidos utilizando titulación yodométrica, que como se mencionó en el capítulo anterior,

es una técnica que en este caso particular tiene asociada varias fuentes potenciales de error, como temperatura de la solución, tiempos entre preparación de la solución y momento de la titulación. Sin embargo, como primera aproximación del valor de la EEO entrega una tendencia.

Tabla 8. Valores de potencial de la REO, pendiente de Tafel y EEO de electrodos base Fe-Mn-Mo.

Muestras Fe-Mn-Mo	Potencial REO (V vs. RHE) a 10 mA/cm²	Pendiente de Tafel (mV/dec)	EEO (%)
60Fe40Mn	1.679	62	99.54
60Fe39.5Mn0.5Mo	1.68	48	99.91
60Fe38.5Mn1.5Mo	1.683	60	99.74
70Fe30Mn	1.681	58	99.36
70Fe29.5Mn0.5Mo	1.681	55	99.62
70Fe28.5Mn0.5Mo	1.681	59	99.51

Para la determinación de las fases obtenidas en las muestras Fe-Mn-Mo se analizaron los difractogramas mostrados en la Figura 13. En la Figura 13a) se observan los difractogramas de las muestras producidas con un 60% de Fe, donde las fases encontradas fueron Fe (γ) (JCPDS 98-004-4862), MnO (JCPDS 98-006-1319) y la fase $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$ (JCPDS 98-010-3519). De forma similar, en la Figura 13b) se observa la presencia de las mismas fases en los electrodos obtenidos con 70% de Fe. La fase MnO y Fe (γ) poseen la misma estructura cristalina, cúbica centrada en las caras, mientras que la fase $Fe_{0.8}Mn_{0.2}$ posee una estructura hexagonal. Esta última fase no se encuentra en el diagrama de fases Fe-Mn (Figura 11a)) debido a que es una transformación martensítica comúnmente conocida como épsilon o Fe(ϵ) [123, 124]. En una investigación

realizada por Xing, L., et al se determinó que en aleaciones sustitucionales Fe-Mn obtenidas mediante fundición por inducción, con un porcentaje de Mn menor a ~32% se obtiene la fase Fe (ϵ) [123]. Esto concuerda con lo observado en los difractogramas de los electrodos que tienen un porcentaje de Mn igual o cercano al 30%, donde se detectó la fase ϵ con altos picos de difracción en ángulos 2θ de 44 y 47° (Figura 13b)).

Las muestras poseen diferentes fases y en distintas proporciones; sin embargo, el potencial de la REO alcanzado por cada una fue muy similar, entre 1.679 - 1.683 V, lo cual representa una variación estadísticamente no significativa. Independientemente de si los mayores picos de difracción de una muestra son atribuidos a la fase Fe(γ) (Figura 13a)) o la fase Fe(ϵ) (Figura 13b), negra y roja), no varió el potencial de inicio de la REO, lo que implica que el mecanismo de evolución de oxígeno llevado a cabo en cada electrodo, y por lo tanto en cada fase, requiere una energía similar. Por otra parte, se observó una tendencia en relación a la adición de Mo, ya que las muestras exhibieron una tendencia a menor formación de la fase Fe(ϵ) con una mayor adición de Mo. No fue detectada ninguna fase de Mo, lo que indicaría que la mayor proporción de este elemento se encuentra en la matriz de Fe(γ). No obstante, es posible que la fase no fuera detectada por DRX por factores como la distribución y tamaño de las partículas de Mo, o que otros efectos dificulten su detección en el difractograma tales como efecto de apantallamiento entre las fases, orientación preferencial del cristal y, por último, pero no menos importante, la calidad de los datos (tiempo de análisis por muestra). También es posible que los picos de difracción de Mo si estén presentes, pero se encuentren opacados por los picos de MnO, ya que en ambas fases son coincidentes los picos ubicados en 2θ de 40.5° (más intenso para ambas fases), 58.7° y 74°. Sin embargo, se destaca que el pico ubicado en 2θ de 35° solo puede ser atribuido a la fase MnO.

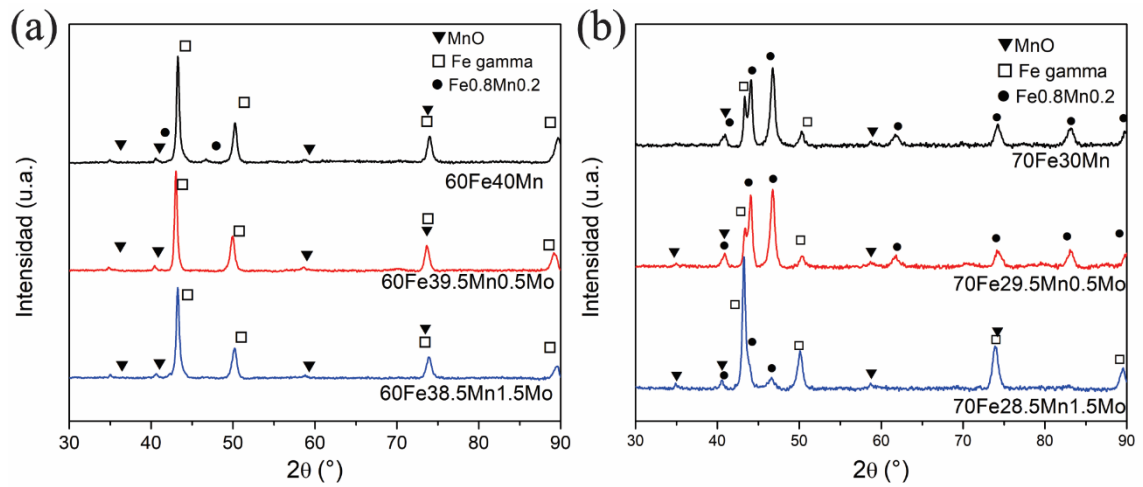


Figura 13. Difractograma de las muestras a) 60Fe40Mn, 60Fe39.5Mn0.5Mo, 60Fe38.5Mn1.5Mo y b) 70Fe30Mn, 70Fe29.5Mn0.5Mo, 70Fe28.5Mn1.5Mo.

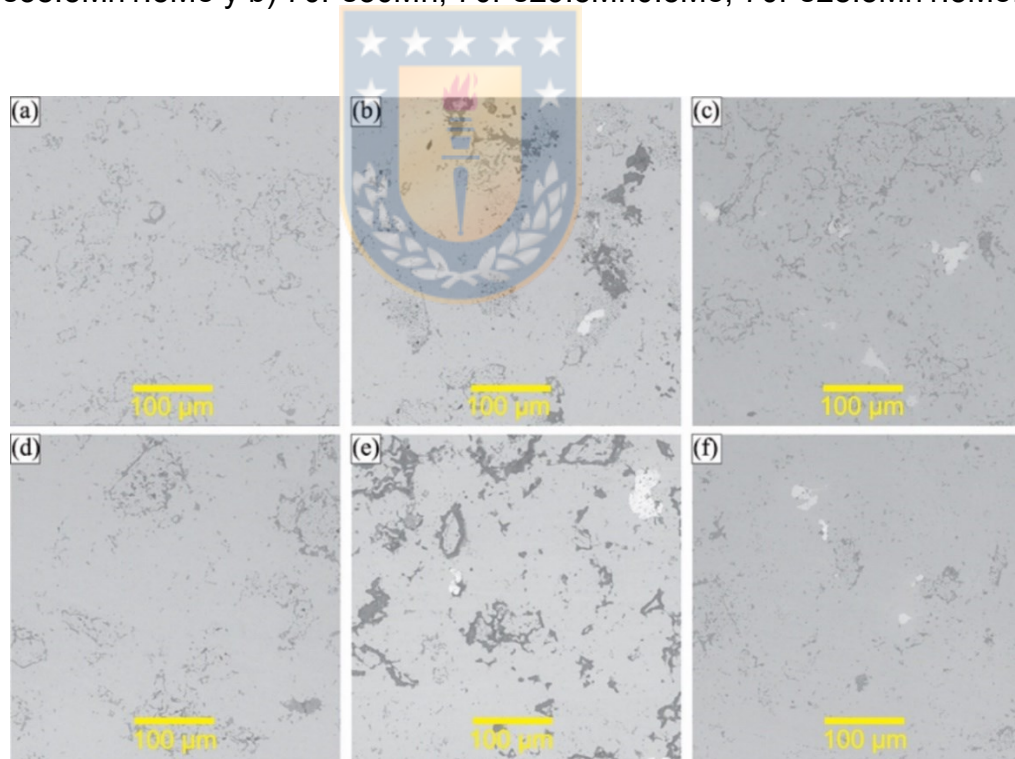


Figura 14. Imágenes MEB (electrones retrodispersados) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe40Mn, b) 60Fe39.5Mn0.5Mo, c) 60Fe38.5Mn1.5Mo, d) 70Fe30Mn, e) 70Fe29.5Mn0.5Mo y f) 70Fe28.5Mn1.5Mo

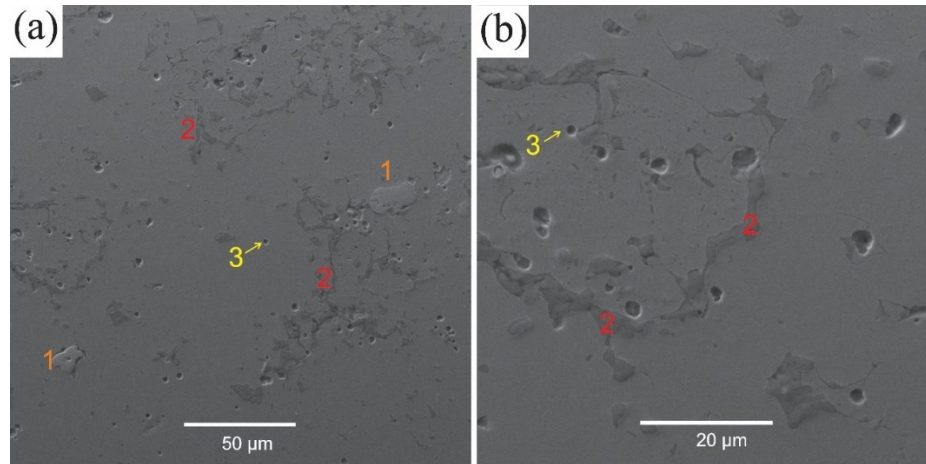


Figura 15. Imágenes MEB (electrones secundarios) de muestras sinterizada con la mezcla de polvos $70\text{Fe}28.5\text{Mn}1.5\text{Mo}$. a) 1000X, b)3000X.

En la Figura 14 se presentan las imágenes MEB obtenidas en cada electrodo, previamente pulido mecánicamente donde se observa la presencia de una segunda fase (zonas oscuras) la cual estaría asociada a MnO ya que en una investigación realizada por Hermawan, et al. [125] donde se obtuvieron aleaciones sustitucionales $65\text{Fe}-35\text{Mn}$ en porcentaje en peso, se detectó una microestructura similar con presencia de poros y cuya segunda fase estaba constituida por precipitados de MnO . lo que es coincidente con las fases detectadas mediante DRX. Por otra parte, se observa que las muestras obtenidas con adición de molibdeno presentan la formación de precipitado que deberían estar constituidos en cierto porcentaje por este elemento. El tamaño de los precipitados se distingue en las imágenes SEM entre $10-50\ \mu\text{m}$ (zonas claras) y se encuentran distribuidos a distancias que pueden variar entre 50 y $300\ \mu\text{m}$. Esta distribución de las partículas de Mo podría dificultar su análisis mediante DRX. Por su parte, la distribución de la fase MnO se encuentra entre $2 - 20\ \mu\text{m}$, pero dada su morfología, el área ocupada por este óxido es mucho mayor.

Las imágenes MEB obtenidas con electrones secundarios de la muestra $70\text{Fe}28.5\text{Mn}1.5\text{Mo}$ (Figura 15), la cual es representativa de lo observado en

todas las muestras, evidencian la presencia de las fases mencionadas con anterioridad. La fase rica en Mo se distingue con el número 1 en color naranja, la fase MnO se identifica con el número 2 en color rojo. Adicionalmente, en estas imágenes se distingue la presencia de poros cuyo tamaño se estima en $\sim 2 \mu\text{m}$ y se distingue con el número 3, en amarillo.

Con el fin de determinar la naturaleza de los precipitados, en la Figura 16 se presenta una imagen MEB donde se distingue que el centro del precipitado tiene un color más claro, lo cual apuntaría a un mayor porcentaje de Mo (mayor peso atómico); el delgado borde levemente más oscuro tendría un menor porcentaje de Mo ya que habría difundido a la matriz de Fe(γ). Además, se analizó la distribución composicional de los siguientes elementos: Mn, Fe, O, Mo, la que se presenta en la Figura 17. Se expone solo la muestra 60Fe38.51.5Mo ya que es representativa, en cuanto a las fases, de lo observado en todas las muestras. Considerando que en la caracterización de los polvos se detectaron aglomerados de Mo de tamaño similar al de los precipitados ($< 80 \mu\text{m}$), se puede suponer que estos precipitados originalmente eran un aglomerado de polvos de Mo y que, a diferencia de las partículas de Mo de menor tamaño ($1 \mu\text{m}$), no alcanzaron a difundir por completo debido a su mayor tamaño. De hecho, la tendencia a la aglomeración de polvos finos de Mo y sus problemas asociados en la homogeneidad ha sido reportada con anterioridad [126], como fue evidenciado en estas muestras. En los alrededores de las zonas porosas se observa una gran acumulación de oxígeno (Figura 17e)), el cual presumiblemente permaneció en los poros desde el proceso de compactación de polvos y posteriormente difundió hacia las zonas con manganeso para formar precipitados de MnO. Sin embargo, la literatura describe el procedimiento mediante la sublimación del Mn en la superficie de los poros y posterior oxidación a MnO; luego el Mn oxidado re-solidifica y se deposita dentro del poro [127, 128]. El hecho de que el oxígeno reaccione mayoritariamente con el Mn y no con el Fe es concordante con el diagrama de Ellingham, donde se observa que el Fe es más estable que el Mn

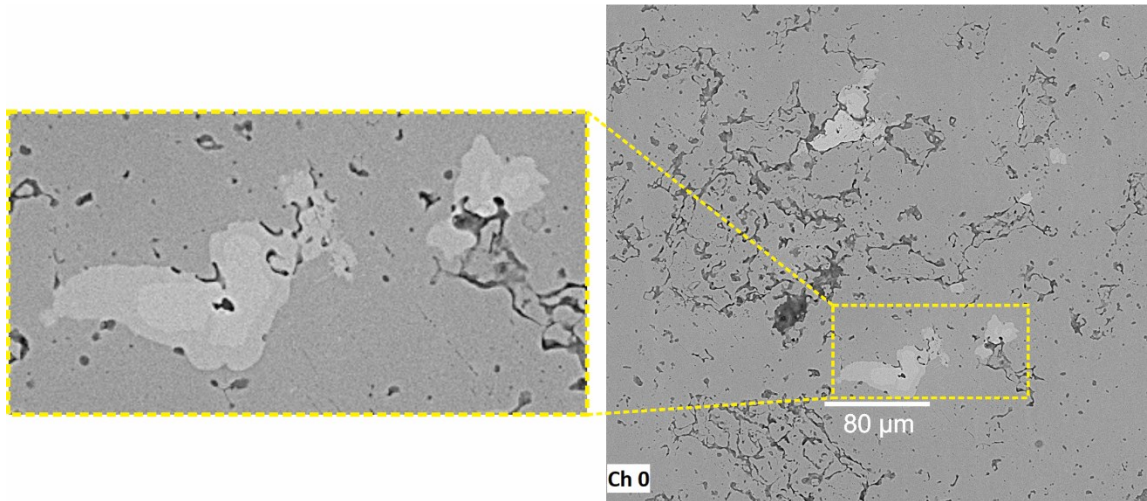


Figura 16. Imagen MEB (electrones retrodispersados) con detalle de precipitados de la muestra sinterizada con la mezcla de polvos $60\text{Fe}38.5\text{Mn}1.5\text{Mo}$

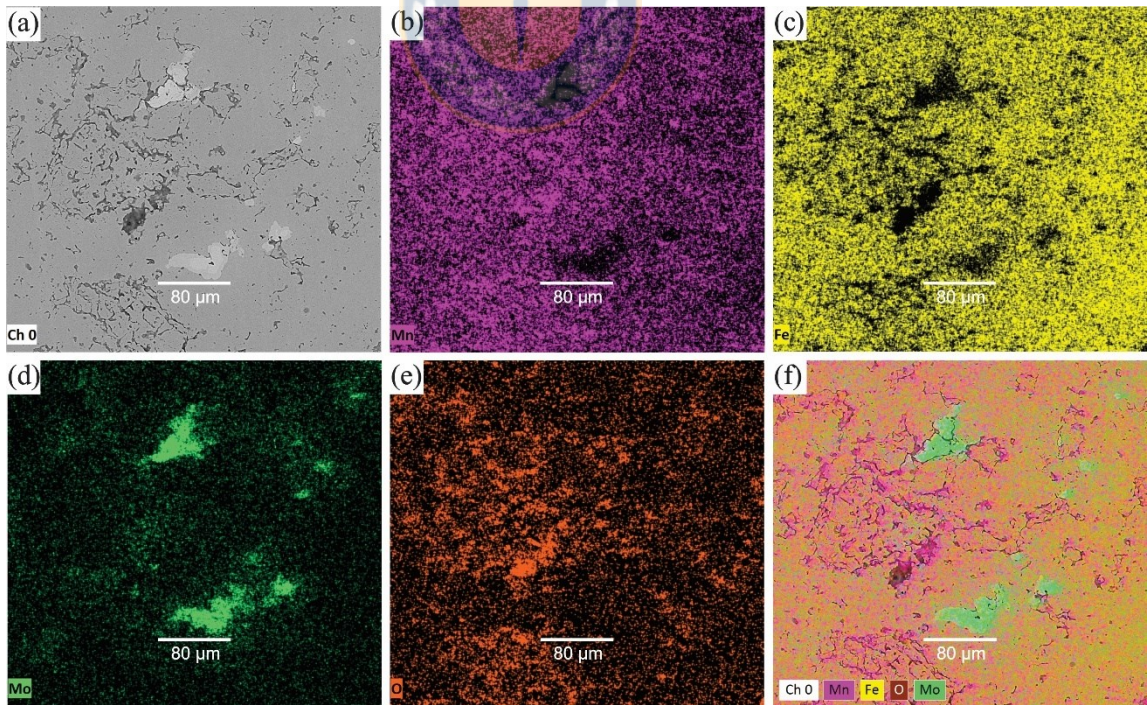


Figura 17. Distribución de elementos composicional de muestra $60\text{Fe}38.5\text{Mn}1.5\text{Mo}$

[129] y el Mo tiene poca afinidad con el oxígeno [130]. En concordancia el Mn está presente en las cercanías de las zonas porosas (Figura 17b)), a diferencia del Fe que se ve alejado de estas áreas (Figura 17c)).

Si bien, en cuanto a potencial de la REO, el Mo no tiene una influencia considerable, se requiere realizar un tratamiento térmico para homogeneizar las muestras y evitar variaciones electroquímicas a escala microscópica que afecten a largo plazo la resistencia a la corrosión u otra propiedad de los electrodos.

3.3 Tratamiento térmico de los electrodos Fe-Mn-Mo

Debido a que en los electrodos de Fe-Mn-Mo fueron encontrados precipitados de molibdeno, se realizó un tratamiento térmico con el fin de homogeneizar la microestructura de los electrodos. El tratamiento térmico fue llevado a cabo a 700°C durante 5 horas, seguido de un temple en agua.

En la Figura 18a), se observan las curvas de polarización obtenidas en los electrodos Fe-Mn-Mo con tratamiento térmico. Nuevamente el potencial de la REO es muy similar en todas las muestras, variando solo entre 1.667 y 1.685 V a 10 mA/cm². Además, estos valores de potencial son similares a los alcanzados por las muestras sin el tratamiento térmico. Por otra parte, la Figura 18b) muestra las pendientes de Tafel donde se observa que, a diferencia de los potenciales, los valores de las pendientes de Tafel incrementaron con el tratamiento térmico. Por lo tanto, se deduce la formación de una fase con menor conductividad que disminuye la cinética de la transferencia de cargas. En relación a la EEO, todos los electrodos alcanzaron valores mayores al 99%.

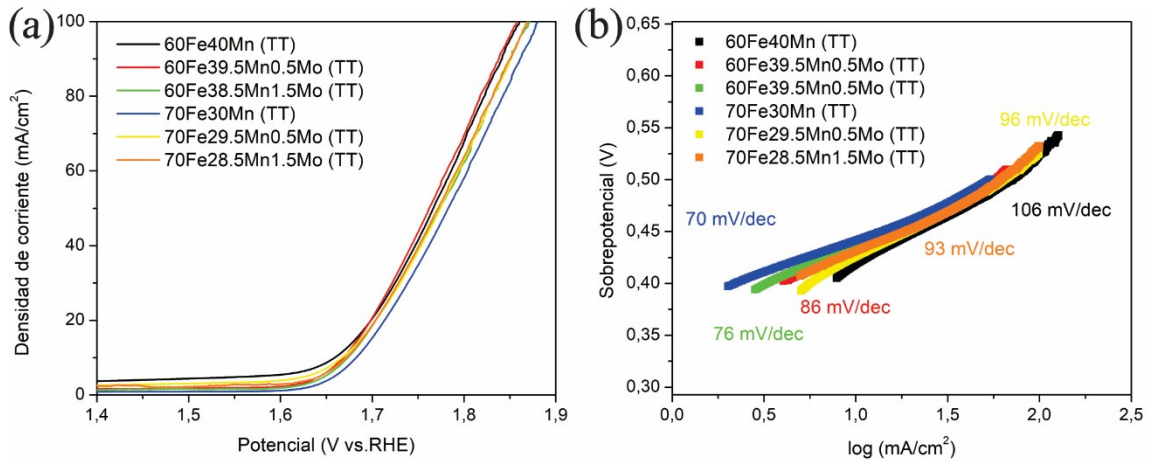


Figura 18. a) Curvas de polarización y b) Pendientes de Tafel de muestras Fe-Mn-Mo con tratamiento térmico.

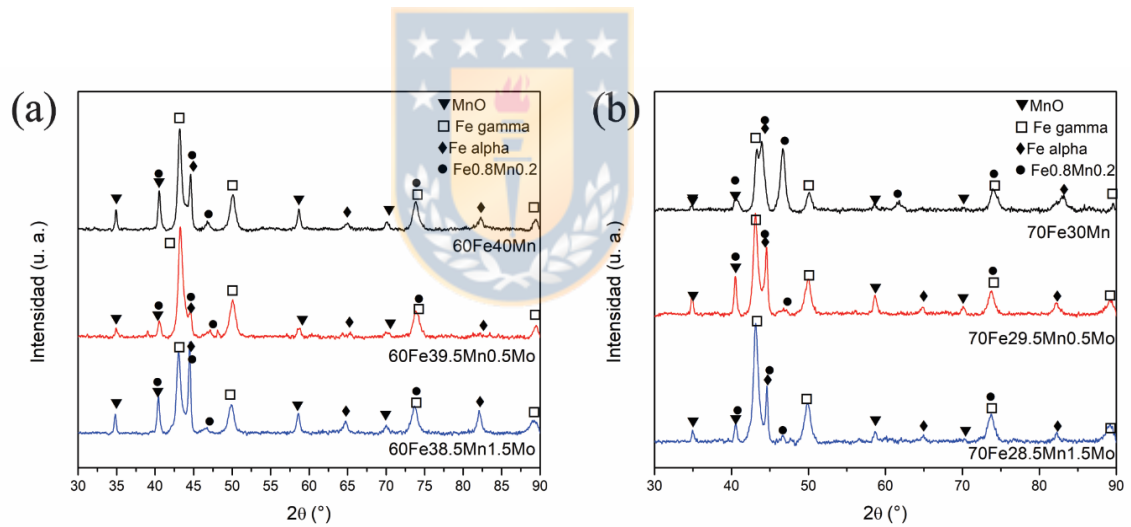


Figura 19. Difractograma de los electrodos Fe-Mn-Mo con tratamiento térmico a) 60Fe40Mn, 60Fe39.5Mn0.5Mo, 60Fe38.5Mn1.5Mo y b) 70Fe30Mn, 70Fe29.5Mn0.5Mo, 70Fe28.5Mn1.5Mo.

El análisis de las fases presentes se realizó con DRX. En la Figura 19 se observan los difractogramas correspondientes a cada muestra con el tratamiento térmico. Las fases identificadas fueron las mismas a las encontradas antes del tratamiento térmico con excepción de la fase Fe (α) (JCPDS 98-015-9352). Por lo tanto, ya que el cambio más significativo alcanzado con el tratamiento térmico

fue la presencia de la fase Fe (α), se puede atribuir a esta fase el aumento de las pendientes de Tafel. El tratamiento térmico también ocasionó variaciones en la intensidad de los picos de difracción de las fases Fe(ϵ) y MnO; sin embargo, las muestras sin el tratamiento térmico también presentan diferencias entre estas fases sin ocasionar cambios mayores en las pendientes de Tafel. Así, su influencia en las pendientes de Tafel es mucho menor en comparación a la producida por la fase Fe(α).

En la Figura 20 se observa la microestructura obtenida en los diferentes electrodos, donde se evidencia que no se logró la eliminación de los precipitados de Mo. En la Figura 21 se presenta la distribución de elementos de la muestra 60Fe38.5Mn1.5Mo, donde se constató que la fase rica en Mo aún presenta un área más clara en el centro, rica en Mo (Figura 21a)). En la formación de aglomerados de polvos se distinguen dos casos: aglomerados débiles y fuertes. En el caso de los aglomerados débiles se forman por interacciones intermoleculares entre las partículas de polvos, por otra parte, los aglomerados fuertes poseen enlaces metálicos, químicos o de hidrógeno que producen grandes fuerzas internas que los hacen difíciles de dispersar [126]. Por lo tanto, la formación de aglomerados fuertes podría ser la causa de la falla del tratamiento térmico. Se recomienda la utilización de agentes controladores del proceso en la etapa de mezclado de polvos y el empleo de un molino de bolas para evitar este fenómeno [131, 132].

Adicionalmente, se vislumbra que, al realizar el tratamiento térmico, la cantidad de MnO aumentó (zonas oscuras) en relación a las muestras sin el tratamiento térmico. Se asume que es la fase MnO ya que DRX no detectó alguna fase adicional a Fe(α). Además, se observó que nuevamente las áreas porosas son ricas en Mn y oxígeno (Figura 21b) y 21e)).

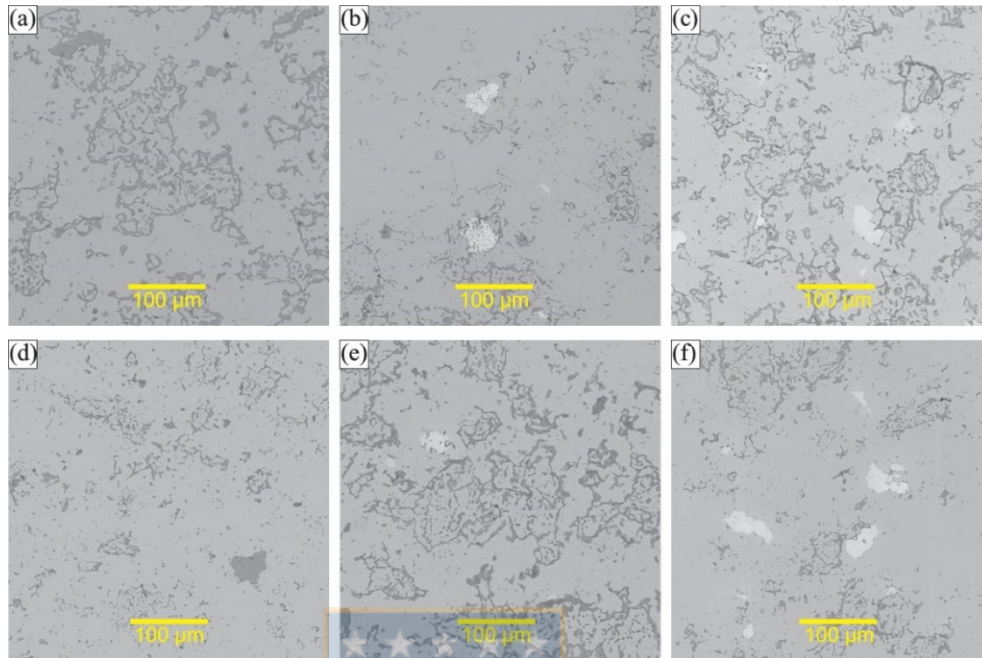


Figura 20. Imágenes MEB de los electrodos sometidos a tratamiento térmico. a) 60Fe40Mn, b) 60Fe39.5Mn0.5Mo, c) 60Fe38.5Mn1.5Mo, d) 70Fe30Mn, e) 70Fe29.5Mn0.5Mo y f) 70Fe28.5Mn1.5Mo

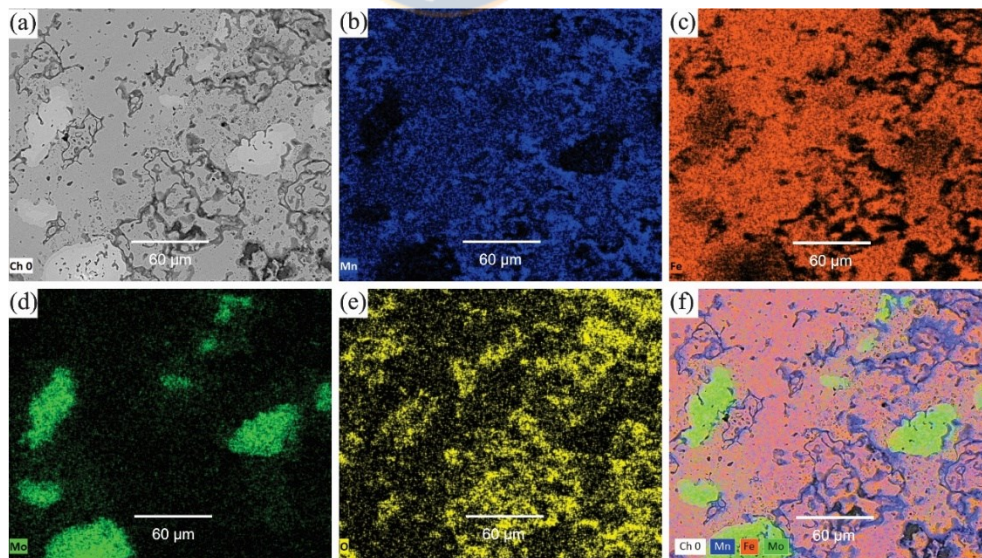


Figura 21. Distribución composicional de elementos de muestra 60Fe38.5Mn1.5Mo con tratamiento térmico

3.4 Conclusiones

El desarrollo de ánodos base Mn-Fe-Mo y Fe-Mn-Mo mediante pulvimetalurgia y su caracterización para uso en electrólisis de agua de mar permitió obtener las siguientes conclusiones:

- La síntesis de electrodos en base a Fe-Mn-Mo mediante pulvimetalurgia para uso en electrólisis de agua de mar, requiere una composición química que permita la formación de la fase Fe (γ). Esta fase permite alcanzar una habilidad electrocatalítica adecuada para que los electrodos alcancen un bajo sobrepotencial de la REO y alta cinética acompañada de estabilidad.
- La adición de Mn permitió la formación de la fase gamma. En particular, cuando se adicionó Mn en un porcentaje del 40% se logró obtener mayoritariamente esta fase. Por lo tanto, se abre la posibilidad de agregar nuevos elementos que son estabilizadores de esta fase y que son electrocatalizadores de la REO como el Ni y el Co.
- En relación a la adición de Mo, se determinó que en porcentajes menores a 1.5 % at. no implicó una variación significativa en el comportamiento electrocatalítico de las muestras, por lo tanto, su incorporación no se continuará en estudios posteriores.
- Con la finalidad de obtener preferentemente la fase Fe (γ), en los siguientes estudios se adicionará Ni, que es un elemento ampliamente reconocido por ser estabilizador de la fase gamma.

Capítulo 4

ÁNODO ELECTROCATALÍTICO Y SELECTIVO PARA USO EN ELECTRÓLISIS DE AGUA DE MAR

Durante la etapa de ensayos preliminares de esta tesis se determinó que la fase Fe(γ) posee propiedades adecuadas para ser utilizada como material anódico durante la electrólisis de agua de mar. En este sentido, tanto el Ni como el Mn permiten la obtención de la fase Fe(γ) al ser incorporados como átomos sustitucionales en la matriz FCC del Fe.

En esta etapa se desarrollaron electrodos de Fe-Mn-Ni mediante pulvimetalurgia para obtener un electrodo macizo. Se evaluaron sus propiedades electroquímicas y microestructurales para determinar las características que le confieren un comportamiento electrocatalítico. Adicionalmente, con el fin de incrementar las propiedades electrocatalíticas de los electros Fe-Mn-Ni, estos fueron dopados con Sn y Co por separado y en conjunto.

4.1 Obtención de electrodos Fe-Mn-Ni

Primeramente, se realizó la caracterización morfológica y microestructural de los polvos a utilizar en este capítulo, adicionales a los presentados en el capítulo anterior, utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). En la Figura 22a) se observan las características del polvo de Ni, el cual presentó una morfología esférica y poliédrica con superficie rugosa. La Figura 22b) muestra una morfología irregular del polvo de Co y en la Figura 22c) se presenta la morfología del polvo de Sn donde se observan partículas con forma esférica e irregulares. La Figura 22d) exhibe los difractogramas de cada polvo, donde se confirmó su pureza al detectar únicamente fases correspondientes a

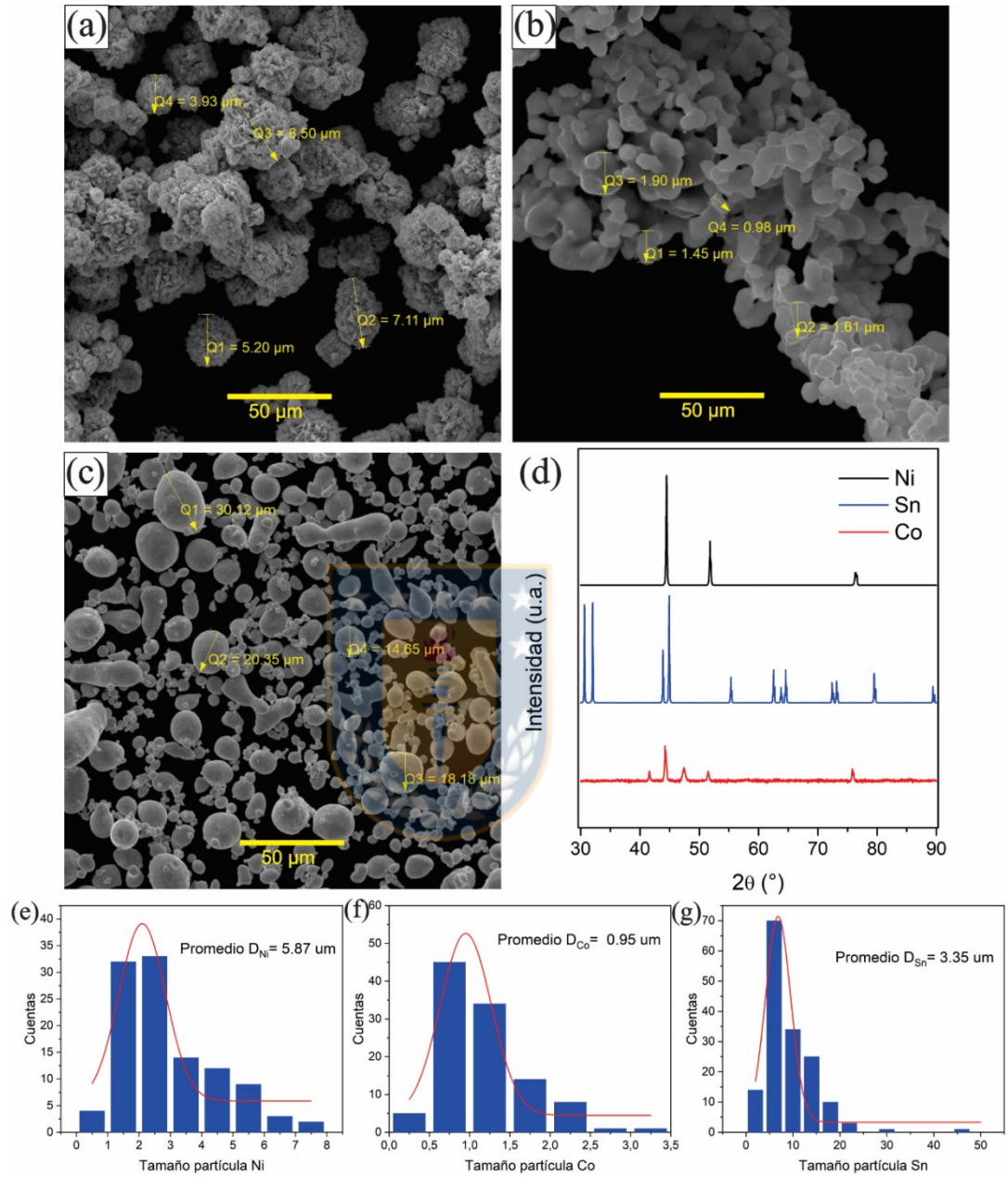


Figura 22. Imágenes MEB polvos a) Ni, b) Co, c) Sn y d) difractogramas de cada polvo y distribución de tamaño de partícula de polvos de e) Ni f) Co y g) Sn.

cada polvo. Por último, las Figuras 22 e-g) muestran los gráficos de distribución de tamaño de partículas de los polvos de Ni, Co y Sn obtenidos con el programa

Image Pro Plus. Los tamaños promedio de polvos de Ni, Co y Sb medidos fueron 5.87, 0.95 y 3.35 μm , respectivamente.

La obtención de las muestras se realizó mediante la mezcla de polvos durante 8 h a 100 r.p.m, luego se efectuó la compactación en una matriz de 12.5 mm de diámetro aplicando 7000 lb de carga. La sinterización se realizó con el método convencional (sin aplicación de carga) a 1000°C durante 4 horas, en atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los porcentajes de polvo mezclados de Fe, Mn y Ni utilizados en la sinterización de cada muestra se listan en la Tabla 9. Las composiciones escogidas se seleccionaron con la finalidad de obtener la fase γ , analizando los diagramas de fases de Fe-Ni y Fe-Mn-Ni presentados en la Figura 23. A 1000°C la fase γ (Fe, Ni) puede ser obtenida utilizando cualquier proporción de Fe-Ni; sin embargo, al disminuir la temperatura, disminuye el rango del porcentaje de Fe requerido para formar la fase gamma. En la Figura 23b) se observa el diagrama ternario de Fe-Mn-Ni a 450°C, donde se distinguen los límites de la fase γ y se comprueba que los límites de Mn, Fe y Ni para obtener la fase gamma han sido acotados. Sin embargo, el área donde se puede obtener la fase γ continúa siendo extensa. Para estudiar la influencia de cada elemento en la aleación se obtuvieron cuatro electrodos con combinaciones de Fe-Mn, Fe-Ni y Fe-Ni-Mn con un porcentaje intermedio de Mn. Además, la aleación Fe-Mn-Ni fue obtenida con un porcentaje

Tabla 9. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Ni consolidadas en función de la composición química de la mezcla de polvos

Nomenclatura	Fe (at. %)	Mn (at. %)	Ni (at. %)
60Fe40Mn	60	40	-
60Fe30Mn10Ni	60	30	10
60Fe40Ni	60	-	40
15Fe15Mn70Ni	15	15	70

alto de Ni, debido a los promisorios resultados mostrados por este elemento en otras investigaciones [21, 75, 104, 106]. Dichas composiciones están señaladas en la Figura 23b) con un asterisco rojo.

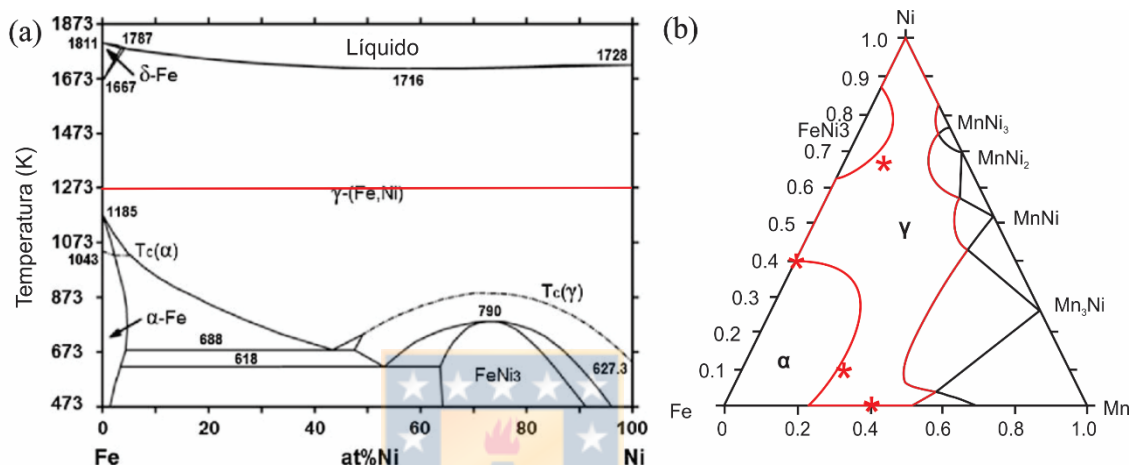


Figura 23. Diagrama de fases a) binario Fe-Ni [121] y b) ternario Fe-Ni-Mn a 450°C, adaptado de la referencia [133]

El comportamiento electrocatalítico de los electrodos de Fe-Mn-Ni se estudió mediante curvas de polarización en una celda de tres electrodos. El barrido de potencial lineal (LSV) se realizó a una velocidad de 5 mV/s. En la Figura 24a) se observa el potencial necesario para el comienzo de la REO de cada muestra, medido en una solución 0.5 M de NaCl y 1 M de KOH. Las curvas de polarización revelaron que los electrodos 60Fe40Ni (línea verde) y 15Fe15Mn70Ni (línea azul) poseen una actividad electrocatalítica superior a la de los electrodos 60Fe30Mn10Ni (línea roja) y 60Fe40Mn (línea negra). El sobrepotencial de la REO medido a 10 mA/cm² en los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni fue el mismo; 370 mV. Por otro lado, los electrodos 60Fe40Mn y 60Fe30Mn10Ni requirieron sobrepotenciales de 445 mV y 431 mV. Si se comparan estos valores con el sobrepotencial de la REO obtenido en otras investigaciones, se comprueba

que están dentro del rango reportado en ánodos en base Fe, Ni y Mn, donde se alcanzan sobrepotenciales de la REO en agua de mar simulada entre 250-500 mV a 10 mA/cm² [1, 66, 79], pero que han sido elaborado usando técnicas de síntesis más complejas como síntesis hidrotérmal, técnicas químicas de recubrimiento por inmersión y, deposición química de vapor seguida de bombardeo de iones (sputtering). Así, los resultados alcanzados por los electrodos Fe-Mn-Ni destacan ya que fueron obtenidos por una técnica sencilla, escalable, utilizando materias primas de bajo costo y obteniendo un ánodo macizo.

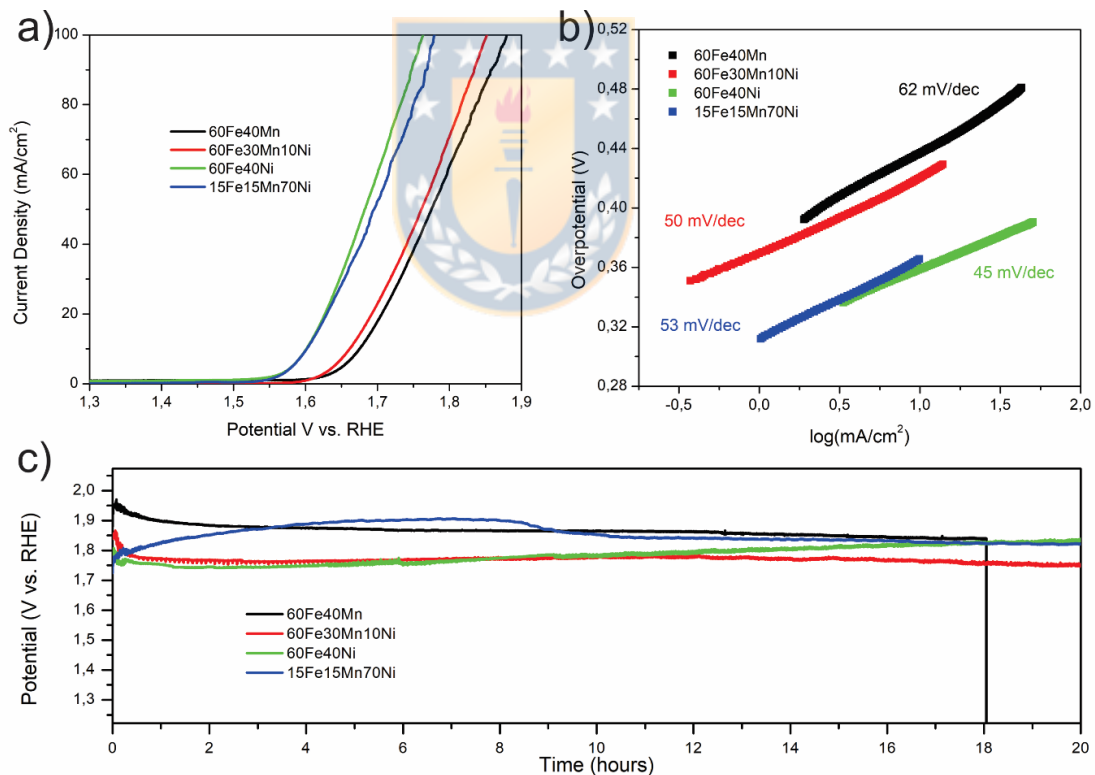


Figura 24. Evaluación electroquímica de electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar simulada. a) Curvas de polarización b) Pendientes de Tafel con 100% de compensación IR y c) Curvas de cronopotenciometría a 100 mA/cm².

Es interesante observar el efecto sinérgico que se obtiene cuando se combinan Fe y Ni. En la Figura 25 se observa que el Ni puro (naranja) requiere un sobrepotencial de 445 mV a 10 mA/cm² para producir la REO, similar al de las muestras 60Fe40Mn (negro) y 60Fe30Mn10Ni (roja), mientras que en el Fe puro (amarilla) la REO se genera a un sobrepotencial mayor de 490 mV, el mayor sobrepotencial del gráfico. Si se comparan los electrodos 60Fe40Mn (negro) y 60Fe30Mn10Ni (roja) se observa que la adición de 10% de Ni disminuye levemente el sobrepotencial de la REO, demostrando el efecto sinérgico entre el Fe y el Ni. En el electrodo 60Fe-40Ni y 15Fe15Mn70Ni el efecto sinérgico de ambos elementos produce una drástica disminución del sobrepotencial de la REO, mejorando considerablemente en comparación a Fe y Ni puros. Por lo tanto, al adicionar pequeñas cantidades de Ni (10%) disminuye el sobrepotencial, lo cual se ve aún más acentuado al adicionar una mayor cantidad de Ni (40%); sin embargo, no se logra una mayor reducción de sobrepotencial al adicionar más Ni, ya que con un 40 o 70 % de adición de Ni se observó que el sobrepotencial se mantiene constante (curva verde y azul). La disminución del sobrepotencial de la REO en electrodos Fe-Mn-Ni implica una variación del mecanismo de reacción de la REO en el electrodo, cuando Fe y Ni están en conjunto.

De las curvas se distingue que el Ni puro presenta una baja cinética, ya que a una densidad de corriente de 100 mA/cm², requiere el mayor potencial para producir la REO en comparación al resto de las muestras. Por otra parte, la cinética del Fe es mayor en comparación al Ni puro y similar al de los electrodos Fe-Mn-Ni. Es decir, el Ni presenta un menor sobrepotencial de la REO y baja cinética mientras que, por el contrario, el Fe presenta una mejor cinética y mayor sobrepotencial. De estos resultados se concluye que el efecto del Fe en la cinética de los electrodos se produce incluso agregando bajas cantidades de este elemento, ya que todos los electrodos presentan un comportamiento similar al observado en la curva del Fe puro. No obstante, el Ni también tiene una influencia

positiva, ya que, si se comparan los electrodos 60Fe40Mn y 60Fe40Ni la pendiente de Tafel de este último es mucho menor.

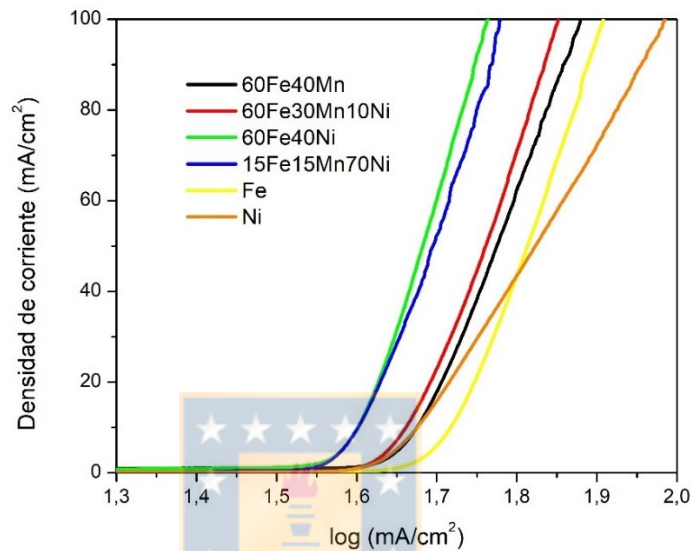


Figura 25. Curvas de polarización de Fe y Ni puro comparados con electrodos Fe-Mn-Ni.

En la literatura, el efecto sinérgico de ambos elementos se ha atribuido a una variación de los sitios activos involucrados, por ejemplo, se ha explicado con el reemplazo sustitucional de átomos de Ni^{3+} por Fe^{3+} , lo cual promovería como sitios activos a los defectos en la red del material [134]; otros autores declaran que el Fe^{3+} es el sitio activo si se encuentra dopado con Ni o Co, pero si está sin dopar, como FeOOH , no es activo [135], o que la interacción de Fe y Ni provoca una alteración del entorno electrónico del sitio activo [136], y por lo tanto en la energía requerida en el mecanismo de la REO. La cinética de los electrodos Fe-Mn-Ni se asocia a la presencia de Fe, ya que en otras investigaciones se ha reportado una mejora en la conductividad de hidróxidos de Fe(Co, Ni) al agregar Fe [136, 137]; sin embargo, el mecanismo detrás de este fenómeno permanece incierto [136]. En resumen, existen diversas teorías sobre el efecto sinérgico de

Fe-Ni, el cual es indudable, y que fue evidenciado también en los electrodos Fe-Mn-Ni de esta tesis.

Otro efecto observado es que la adición de Mn en el Fe disminuye el sobrepotencial de la REO (comparar curvas amarilla y negra), lo cual podría ser causado por el cambio de estructura cristalina de “ α ” en Fe puro, a “ γ ” en el electrodo 60Fe-40Mn, o a la adición de sitios activos de Mn. Finalmente, el efecto electrocatalítico entre el Fe y el Ni se obtiene independientemente de la presencia, o no, de Mn, ya que como se evidenció, la muestra 60Fe40Ni y la muestra 15Fe15Mn70Ni son las más electroactivas; la primera no tiene adición de Mn y la segunda en baja cantidad.

El valor de la resistividad no compensada (R_u) se obtuvo mediante impedancia electroquímica (10mHz a 100 kHz, amplitud 5mV) y las pendientes de Tafel se obtuvieron a partir de curvas de polarización con 100% de compensación IR. Las pendientes de Tafel de cada electrodo se muestran en la Figura 24b), donde se puede observar que los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni presentan valores de 45 mV/dec y 53 mV/dec, respectivamente. Los electrodos 60Fe40Mn y 60Fe30Mn10Ni alcanzaron pendientes de Tafel de 62 mV/dec y 50 mV/dec. De estos resultados se puede concluir que mientras el contenido de Mn se incrementa, existe una tendencia al aumento de la pendiente de Tafel, indicando una cinética más lenta en la transferencia de carga en los sitios Mn-O. Esto es contrario a lo observado en la literatura, que reporta diversos materiales catalizadores de la REO con base a óxidos de manganeso [8, 9, 52, 62]. Una posible razón de este comportamiento, contrario a los reportado, es el tipo de óxido, ya que en algunos artículos se menciona en específico al MnO_2 [10, 44, 53, 65, 70] como el electrocatalizador, en lugar del MnO reportado en los electrodos Fe-Mn-Ni de este trabajo. Algunos valores de pendientes de Tafel alcanzados por películas de Fe sobre espuma de níquel (NF) como NF/S-(Ni,Fe)OOH [72], NF/Ni₃S₂/Fe-Ni(OH)₂ [77], NF/NiMoN/NiFeN [69], NF/NiCo-

LDH/NiCoP [79] y CC/NiFe-LDH-S [82] son 48.9, 58, 58.6, 65 y 233 mV/dec, respectivamente. Por lo tanto, la cinética alcanzada por los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni puede considerarse como un resultado prometedor.

La estabilidad de los electrodos se determinó mediante ensayos de cronopotenciometría, utilizando la misma configuración de celda de tres electrodos y aplicando una densidad de corriente constante de 100 mA/cm² durante 20 horas en agua de mar simulada. En la Figura 24c) se observa que el electrodo 60Fe40Ni presenta el mejor rendimiento (línea verde). Su variación de potencial durante el ensayo fue de +70mV ($\Delta V > 0$). El ánodo 60Fe30Mn10Ni muestra una curva similar (rojo) pero con una variación de potencial de -87 mV ($\Delta V < 0$). Una variación positiva de ΔV en el electrodo de 60Fe40Ni puede atribuirse a una degradación de sitios activos o al bloqueo de estos debido a la acumulación de burbujas de oxígeno en su superficie. En otras investigaciones se ha reportado que la acumulación de burbujas en la superficie de los ánodos puede bloquear los sitios activos, aumentar la resistencia óhmica del electrolito y el potencial de la celda [138, 139]. Por otro lado, la variación negativa de ΔV del electrodo de 60Fe30Mn10Ni está asociada a la oxidación y disolución del electrodo. Una observación visual de la superficie del ánodo al final de los experimentos mostró que no hubo disolución del ánodo 60Fe40Ni, mientras que el electrodo 60Fe30Mn10Ni evidenció cierto grado de oxidación. La muestra 60Fe40Mn (negra) perdió su estabilidad luego de 18h, cuando a simple vista se observó una disolución significativa del electrodo. Por último, el ánodo 15Fe15Mn70Ni (azul) presentó una variación sustancial del potencial, 150mV antes de las 10h, luego de lo cual, el potencial se estabiliza. La inspección visual de las superficies de este ánodo evidenció cierta disolución del electrodo, pero mucho menos que el electrodo 60Fe30Mn10Ni.

Una vez finalizadas las pruebas de cronopotenciometría, la solución restante se analizó para detectar la formación de HClO/ClO⁻ a través de espectrometría UV-

VIS (AVANTES AvaSpec). Se extrajo una alícuota de 10 mL del electrolito y se registró el espectro de absorción UV-VIS de la solución resultante. La calibración se realizó con muestras patrón con 1 M de KOH y adición de 0.2, 0.4, 0.8 y 1 mM de ClO^- . El pico de absorción del hipoclorito se detectó a 290 nm como se observa en la Figura 26a), mientras que el mayor pico de absorción en 215 nm está asociado a la presencia de NaCl y KOH [140]. Mediante este análisis no se detectó HClO/ClO^- en la solución en la que se testearon los electrodos 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni, 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni (Figura 26b)); sin embargo, no se descarta la formación de especies de HClO/ClO^- en su totalidad ya que no se comprobó con técnica alternativa.

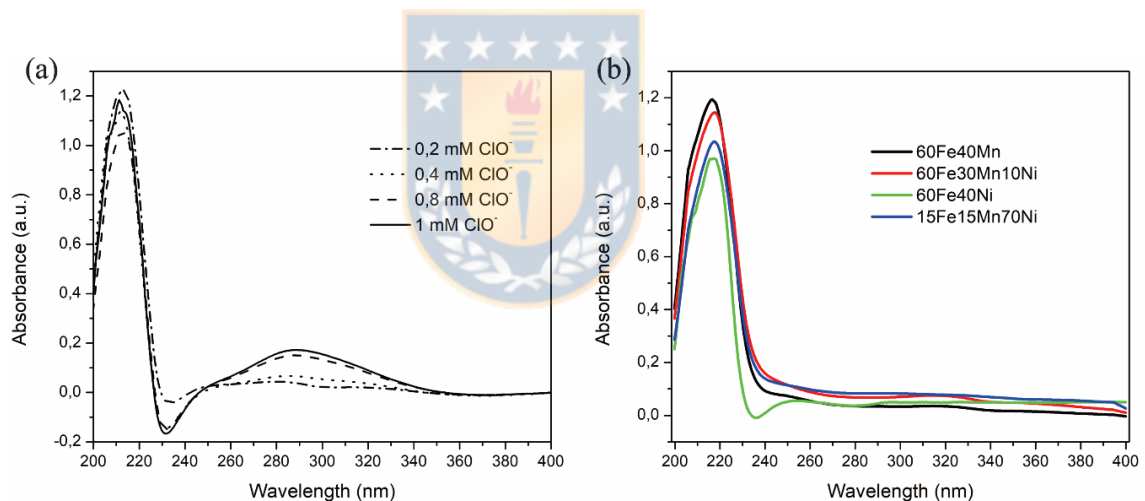


Figura 26. Espectros de absorción UV-VIS. a) Solución de calibración con pico de absorción de ClO^- a 290 nm y b) agua de mar simulada tras el proceso de electrólisis realizado en electrodos de 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni, 60Fe 40Ni y 15Fe15Mn70Ni.

Los análisis de difracción de rayos X (Figura 27) muestran tres picos principales atribuidos a la fase austenítica (gamma) de estructura FCC, presente en todos los electrodos. En los electrodos 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni y 60Fe40Ni, que fueron obtenidos con alto porcentaje de Fe, los tres picos de difracción principales

pueden ser indexados a la fase Fe(γ) (JCPDS 98-005-3803), mientras que en el electrodo 15Fe15Mn70Ni, el cual posee un alto porcentaje de Ni, estos picos corresponden a la fase Ni(γ) (JCPDS 98-016-3354). La formación de estas fases se esperaba ya que el diagrama de fases de Fe-Ni las predice y en particular la fase Fe(γ) ya había sido encontrada durante los estudios preliminares. Por su parte, la fase MnO (JCPDS 98-006-1319) se encontró en todas las muestras, excepto en el electrodo 60Fe40Ni, como era previsto tomando en consideración los estudios preliminares. Similarmente, en el electrodo 60Fe40Mn la fase Fe_{0.8}Mn_{0.2} (JCPDS 98-010-3519) fue detectada tal como sucedió en los estudios preliminares. Por último, la fase FeNi₃ (JCPDS 98-063-2930) se encontró en el electrodo 15Fe15Mn70Ni. Si bien en el diagrama de fases ternario de Fe-Mn-Ni esta fase no se debería haber formado (Figura 27b)), tampoco era descartable ya que el punto que representa esta composición en el diagrama, está muy cercano al área en que FeNi₃ es estable. En particular, la fase FeNi₃ ha sido ampliamente utilizada como electrocatalizador de la REO [141, 142].

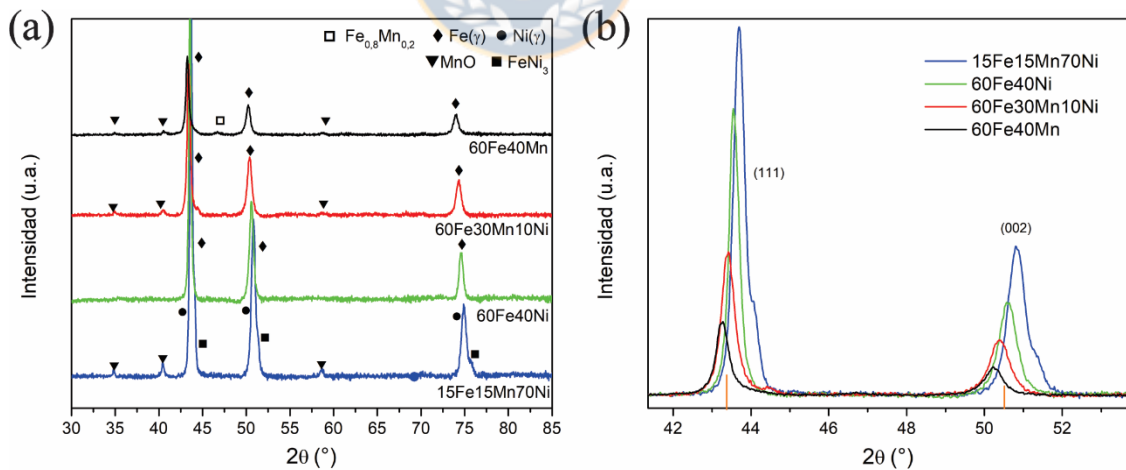


Figura 27. Difractogramas de las muestras 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni, 60Fe40Ni, and 15Fe15Mn70Ni. a) Identificación de fases y b) vista detallada de picos de difracción de la fase γ

Es importante señalar que los picos 2θ de las fases Fe(γ) y Ni(γ) encontrados en los ánodos Fe-Mn-Ni están desplazados, lo que indica una deformación homogénea de ambas fases; esta deformación se atribuye a la formación de una solución sólida sustitucional con otro de los elementos de la mezcla. En la Figura 27b) se observa un detalle del desfase de los picos de difracción, donde se aprecia que la adición de Mn desplaza los picos hacia la izquierda y la adición de Ni hacia la derecha, indicando un aumento y una disminución de la distancia interplanar de los planos (111) y (002), respectivamente. Esto es coherente con los radios atómicos de estos elementos Mn (2.18 Å) > Fe (2.09 Å) > Ni (1.93 Å) [143], ya que la adición de un átomo de tamaño mayor, como el Mn, en la red cristalina del Fe, provoca una expansión de la red cristalina; viceversa, con la adición de un átomo de menor tamaño, como el Ni, se contrae la red. Además, se calculó el parámetro de red "a" para los electrodos 60Fe40Mn, 60Fe30Mn10Ni y 60Fe40Ni, con estructura Fe(γ), los cuales se listan en la Tabla 10. Teniendo en cuenta que el parámetro de red de la fase Fe(γ) es de 3.61 Å (JCPDS 98-005-3803), la adición de Mn en la estructura Fe(γ) aumenta el parámetro de red, por el contrario, la adición de Ni lo disminuye. Similarmente, en la Tabla 10 se presentan los parámetros de red del electrodo 15Fe15Mn70Ni y de la fase Ni(γ) pura (JCPDS 98-016-3354), donde se observa que la adición de Fe y Mn en la fase Ni(γ) aumenta el valor de "a".

Tabla 10. Parámetros de red calculado de los electrodos Fe-Mn-Ni

Electrodo	Parámetro de red (Å)
60Fe40Mn	3.622
60Fe30Mn10Ni	3.611
60Fe40Ni	3.598
Fe (γ)	3.610
15Fe15Mn70Ni	3.586
Ni (γ)	3.580

Las imágenes MEB de cada electrodo antes de ser utilizado en la electrólisis de agua, obtenidas con electrones retro dispersados, se muestran en la Figura 28. Se puede distinguir una segunda fase de color oscuro distribuidas homogéneamente por la superficie (Figura 28a-d)) marcada con el número 1 en rojo, muy similar a lo observado en las muestras Fe-Mn-Mo vistas en el capítulo anterior. El tamaño de la segunda fase de MnO, varía entre 2-4 μm y se distingue claramente en la Figura 28e) y 28f), correspondientes a las muestras ricas en Mn, esto es, las muestras 60Fe40Mn y 60Fe30Mn10Ni, respectivamente. En la Figura 29 se presentan imágenes MEB con electrones secundarios con el fin de analizar la porosidad de la muestra. La fase secundaria MnO fue marcada con 1 en color rojo, mientras que los poros se encuentran marcados con 2 en color amarillo. Sin embargo, no es fácil diferenciar entre porosidad y segunda fase, lo cual es

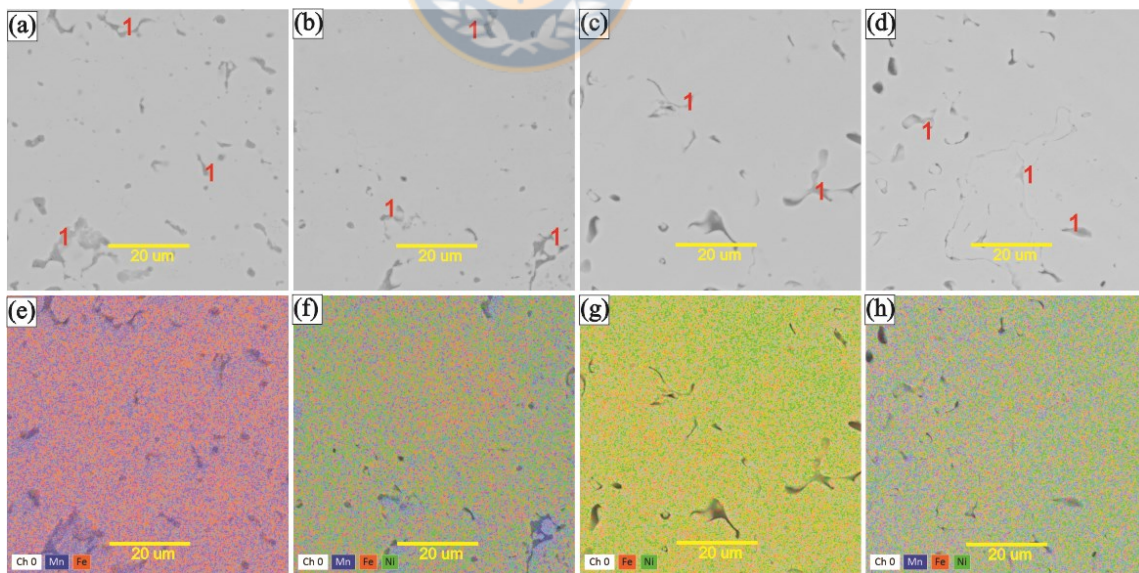


Figura 28. Imágenes MEB (electrones retro dispersados) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe40Mn, b) 60Fe30Mn10Ni, c) 60Fe40Ni, d) 15Fe15Mn70Ni y e-h) su respectivo mapa elemental.

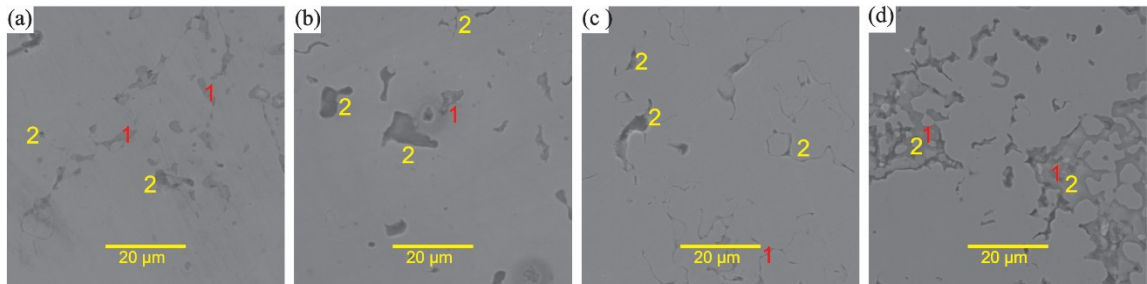


Figure 29. Imágenes MEB (electrones secundarios) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) 60Fe40Mn, b) 60Fe30Mn10Ni, c) 60Fe40Ni, d) 15Fe15Mn70Ni y e-h) su respectivo mapa elemental

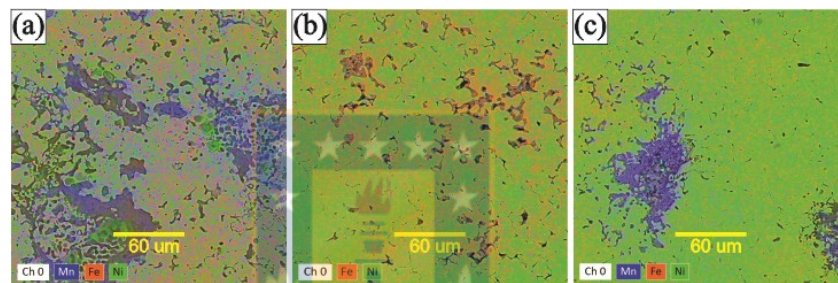


Figura 30. Distribución de elementos de electrodos a) 60Fe30Mn10Ni, b) 60Fe40Ni y c) 15Fe15Mn70Ni con menor magnificación.

atribuido al mecanismo de formación del MnO encontrado en la literatura, el cual establece que la fase MnO se forma a partir de una reacción entre el oxígeno presente en los poros y el Mn, por lo tanto, porosidad y formación de MnO están fuertemente ligados.

Por otra parte, la distribución de elementos de las muestras 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni, con nulo y bajo contenido de Mn, muestran una distribución más homogénea, sin concentración de elementos claramente marcada. Sin embargo, en la Figura 30, que tiene una menor magnificación, se observa la acumulación de Mn y Fe, respectivamente. En el electrodo 60Fe40Ni, el Fe se concentra en las zonas de porosidad mientras que en el electrodo 60Fe15Mn70Ni se acumula el Mn mayoritariamente. La acumulación de Fe en las zonas porosas, en el

electrodo 60Fe40Ni que no contiene Mn, se podría explicar por la oxidación del hierro debido al oxígeno remanente, ya que el diagrama de Ellingham indica que el Fe tiene mayor tendencia a oxidarse que el Ni. Por lo tanto, ambos óxidos estarían asociados a las zonas con poros, mientras que se desconoce la estructura del óxido de hierro formado en las muestras 60Fe40Ni, ya que con DRX no se detectó ningún tipo de Fe_xO_y . La distribución de esta fase muestra que la distancia entre las partículas de óxido es entre 2 - 80 μm y su tamaño varía entre 1-100 μm , por lo que debería ser detectada mediante DRX, implicando que es otro el efecto que no permite su detección, como alguno de los mencionados en el capítulo anterior.

La información química de la superficie se obtuvo mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), utilizando radiación $K\alpha$ de un ánodo de Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). Las energías de enlace y los estados de oxidación se obtuvieron a partir de escaneos de alta resolución. La escala de energía de enlace (BE) se calibró utilizando el pico del carbono adventicio, que se fijó en 284.8 eV. Con el fin de estudiar la oxidación de los electrodos, se realizaron análisis XPS antes y después de las pruebas de estabilidad. Se analizaron los espectros XPS de las regiones de O, Fe, Mn y Ni para investigar los estados de oxidación de los elementos. En la Figura 31 se presentan los espectros de Fe-2p, Mn-2p, Ni-2p y O1s de todas las muestras antes y después de la prueba de estabilidad. Las respectivas energías de enlace y especificaciones de cada muestra se listan en el Anexo 2, mientras como referencia se presenta la Tabla 11 con las especificaciones de la muestra 60Fe40Ni después de la prueba de estabilidad. La identificación de cada pico se realizó en base a datos reportados en la literatura [144-147].

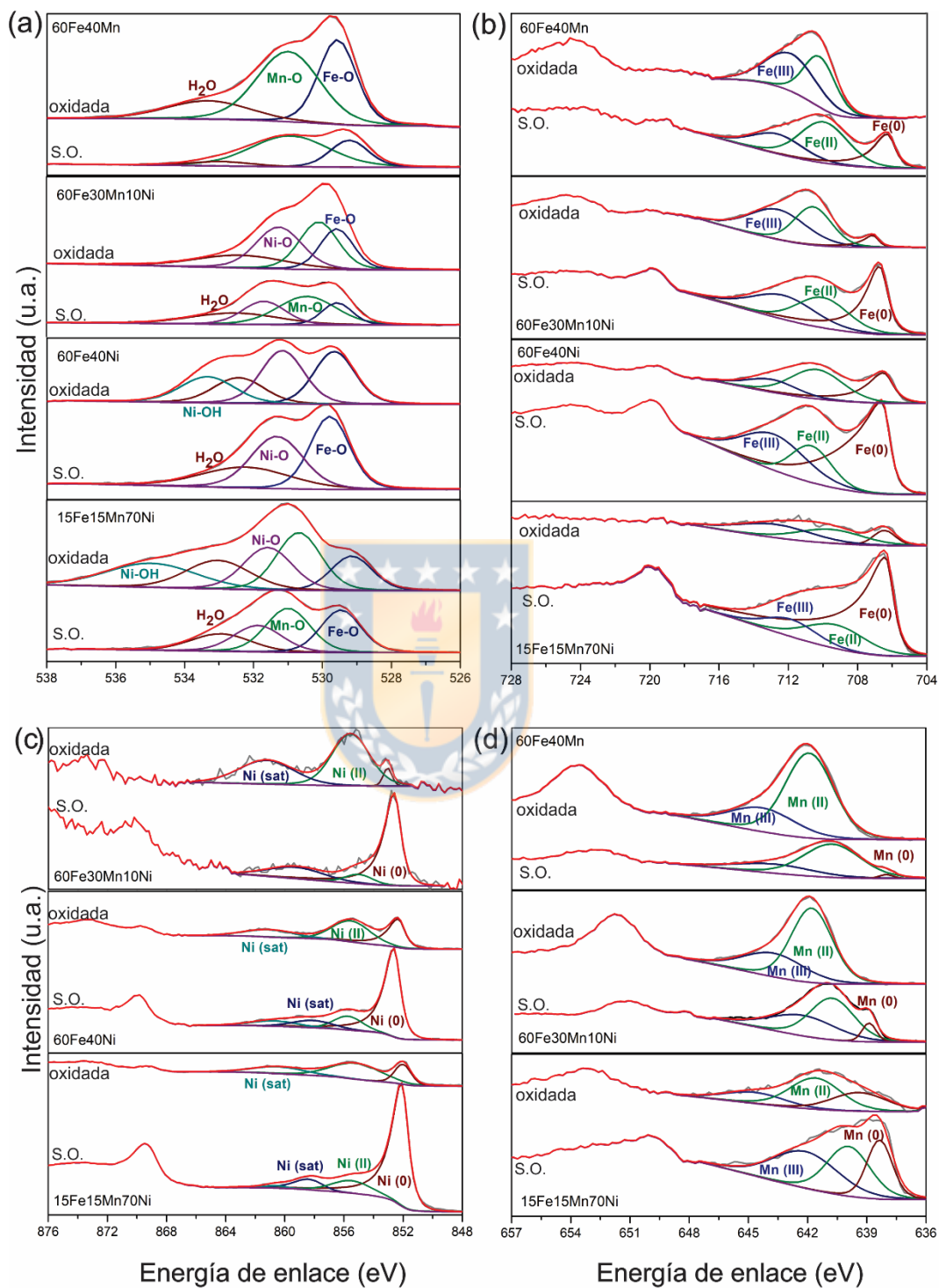


Figura 31. Espectros XPS de alta resolución de los ánodos, antes (S.O.) y después (oxidada) de las pruebas cronopotenciometría . a) O1s, b) Fe2p, c) Mn2p y d) Ni2p.

Tabla 11. Resultados XPS de muestra 60Fe40Ni para oxígeno, hierro y níquel.

60Fe40Ni *	O1s					Fe 2p3/2			Ni2p			
	Mn-O	Fe-O	H ₂ O	Ni-O	Ni-OH	Fe(0)	Fe(II)	Fe(III)	Ni(sa t,0)	Ni(sa t,II)	Ni(II)	Ni(0)
		529.65	532.43	531.16	533.33	706.48	710.34	712.95	861.08		855.5	852.33
		1.40	1.74	1.47	1.85	1.32	3.59	3.45	4		3	1.08
	0	29.98	18.2	31.98	19.84	31.42	48.39	20.19	20.69		45.25	34.06

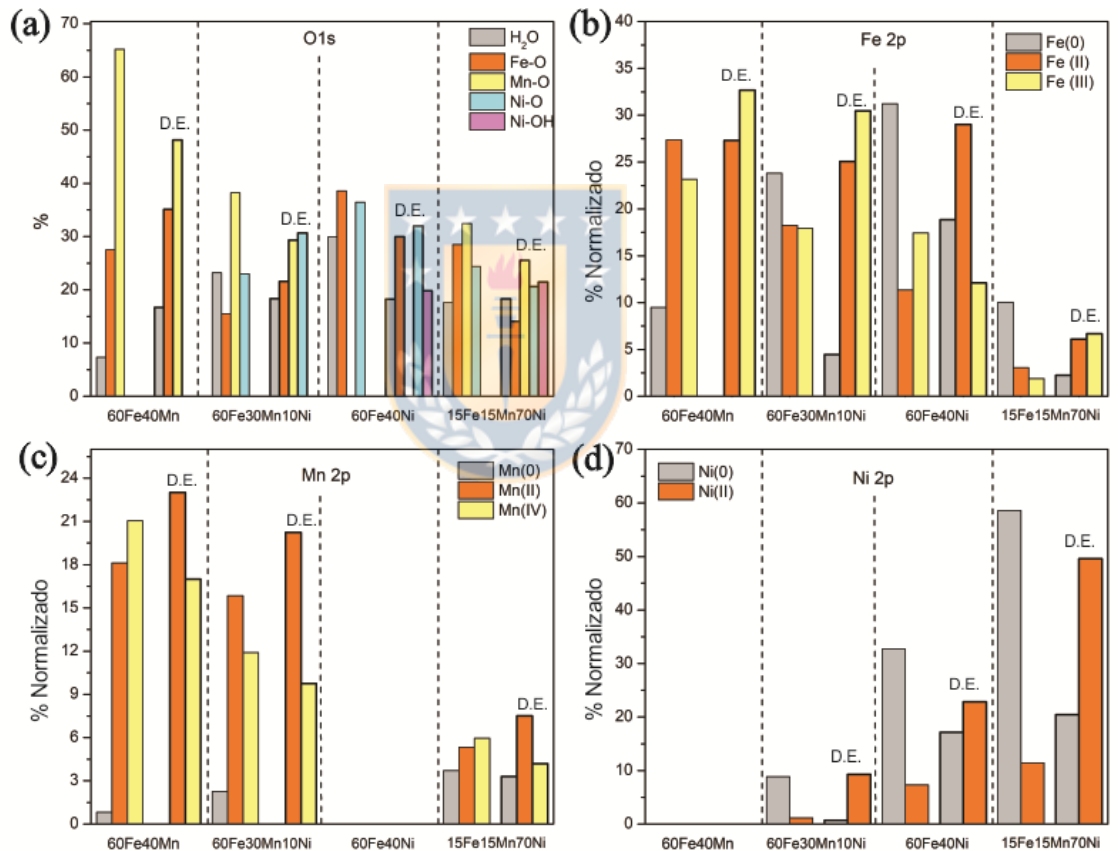


Figura 32. Contenido relativo en función del área de los picos detectados a) O1s, b) Fe2p, c) Mn2p and d) Ni2p. Los análisis XPS de las muestras después de la electrólisis se denotan por D.E.

Para mostrar de mejor manera las variaciones en los estados de oxidación de los electrodos, en la Figura 32 se muestra un gráfico de barras con la variación de

los porcentajes de estado de oxidación de cada muestra antes y después de la electrólisis. En el eje de las abscisas se registran los ánodos antes y después de su uso; el eje de las ordenadas representa el porcentaje de cada estado químico. Los gráficos correspondientes a Fe, Mn y Ni se normalizaron en función del porcentaje de cada elemento en las diferentes muestras.

La Figura 32a) muestra los datos recogidos en los espectros de O1s, donde se puede observar que en el electrodo 60Fe40Mn, como era de esperar, se encuentra la mayor cantidad de enlace Mn-O. Además, se observa que el porcentaje de enlace Mn-O disminuye después de la electrólisis en todas las muestras, mientras que el porcentaje de enlace Fe-O aumenta a expensas del enlace Mn-O. Solo en la muestra 60Fe40Ni disminuye la cantidad de enlace Fe-O ya que no tiene adición de Mn. Finalmente, solo en los ánodos oxidados 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni se identificó el enlace Ni-OH y en cantidades similares. Es bien sabido que el hidróxido de Ni es un eficiente electrocatalizador de la REO [148, 149], por lo tanto, el comportamiento electrocatalítico superior alcanzado por los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni ($\eta_{10} = 370$ mV en ambos) podría atribuirse a la formación del enlace Ni-OH.

En la Figura 32b) se observa que la cantidad de hierro metálico disminuye después de disponer en servicio los ánodos debido a su oxidación a Fe^{2+} y Fe^{3+} , siendo Fe^{3+} un catalizador de la REO ampliamente conocido [136, 150]. Se observa que la cantidad de Fe^{3+} se incrementa cuando la muestra se oxida (después de la electrólisis) excepto en el ánodo de 60Fe40Ni. Este hecho se produce debido a que el ánodo 60Fe40Ni no contiene Mn, el cual actúa como agente oxidante, es decir, tiende a reducirse y permite la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . La Figura 32c) es consistente con lo anterior ya que se aprecia que el Mn^{4+} disminuye simultáneamente con el incremento del Mn^{2+} , por lo tanto, la presencia de $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ promueve la formación de Fe^{3+} . En la Figura 32d) se observa que el porcentaje de Ni^{2+} aumentó significativamente en los ánodos oxidados,

especialmente en los de 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni, debido a su mayor contenido en Ni. En este caso, el Ni^{2+} también ha sido ampliamente reportado por actuar como electrocatalizador de la REO, particularmente cuando la fase obtenida es un hidróxido [151]. Por último, únicamente en los ánodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni oxidados se detectó el enlace Ni-O y Ni-OH, que implica que el Ni^{2+} podría estar formando NiO o $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Considerando los estados de oxidación detectados y el potencial electrocatalizador de la REO de cada uno, se concluye que en los electrodos Fe-Mn-Ni obtenidos, los electrocatalizadores de la REO actuando son Fe^{3+} y Ni^{2+} . El principal electrocatalizador es Ni^{2+} en la forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, explicándose así la mayor actividad electrocatalítica alcanzada por los electrodos de 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni.

4.2 Obtención de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn

Los electrodos Fe-Mn-Ni demostraron poseer un potencial apto para ser utilizados como ánodos en electrólisis de agua de mar. En este sentido, podría ser posible potenciar sus propiedades mediante el dopaje con otros elementos, aumentar su capacidad electrocatalítica y su durabilidad, entre otras propiedades. Es bien sabido que el cobalto es un catalizador de la REO, en particular posee la capacidad de reducir el sobrepotencial y mejorar la estabilidad electroquímica de los electrodos [152, 153]. Por otra parte, el estaño a su vez ha sido empleado en conjunto a Ni y Fe [154, 155] como eficiente electrocatalizador de la REO en electrólisis alcalina, cuyo rol principal es incrementar la cinética de la reacción [156].

Para estudiar el efecto de estos dopantes en electrodos base Fe-Mn-Ni, se seleccionaron dos composiciones principales: 60Fe30Mn10Ni y 60Fe10Mn30Ni. Si bien estas composiciones anteriormente no obtuvieron los mejores resultados

electroquímicos, fueron seleccionadas para estudiar la influencia de los dopantes en electrodos con variaciones proporcionales de Mn y Ni. Posteriormente se seleccionó como 2% la cantidad de dopante a agregar, la cual es suficiente como para esperar una diferencia en las propiedades y no es demasiado como para evitar la formación de la fase gamma. Además, los dopantes fueron agregados por separado para estudiar su efecto individualmente. La obtención de los electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn se realizó mediante pulvimetalurgia, empleando las mismas condiciones de obtención de los electrodos Fe-Mn-Ni sin dopaje de la sección anterior. Los porcentajes de polvos mezclados para la obtención de cada muestra se listan en la Tabla 12.

Tabla 12. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Mo dopadas con Co o Sn, en función de la composición química de la mezcla de polvos.

Nomenclatura	Fe (%)	Mn (%)	Ni (%)	Co (%)	Sn (%)
60Fe29Mn9Ni2Co	60	29	9	2	-
60Fe29Mn9Ni2Sn	60	29	9	-	2
60Fe9Mn29Ni2Co	60	9	29	2	-
60Fe9Mn29Ni2Sn	60	9	29	-	2

En la Figura 33a) se observan las curvas de polarización de estos electrodos, donde es posible apreciar que las muestras con mayor porcentaje de Ni (líneas azul y morada), presentaron un mejor comportamiento electroquímico obteniendo sobrepotenciales menores para la REO. El valor de sobrepotencial más bajo, de 384 mV a 10 mA/cm², fue alcanzado por el ánodo 60Fe9Mn29Ni 2Sn. Por otra parte, los electrodos con mayor contenido de Mn alcanzaron los valores más altos de sobrepotencial, siendo 441 mV el mayor, obtenido en el electrodo 60Fe29Mn9Ni2Co. La Tabla 13 resume los valores de sobrepotencial y pendientes de Tafel alcanzados por cada electrodo y además, incluye las

muestras sin dopaje para facilitar la comparación. Se observa que los sobrepotenciales requeridos para el inicio de la REO aumentaron al adicionar Co en ambas composiciones ensayadas, mientras que la adición de Sn disminuyó el sobrepotencial en ambos casos. En la Figura 33b) se observan los valores de las pendientes de Tafel obtenidos en cada electrodo. La muestra 60Fe9Mn29Ni2Sn (línea morada), con alto porcentaje de Ni y dopada con Sn, presenta una pendiente de Tafel que se diferencia debido a que posee el menor valor de pendiente y por lo tanto posee una cinética más alta, como se observa en la Tabla 13.

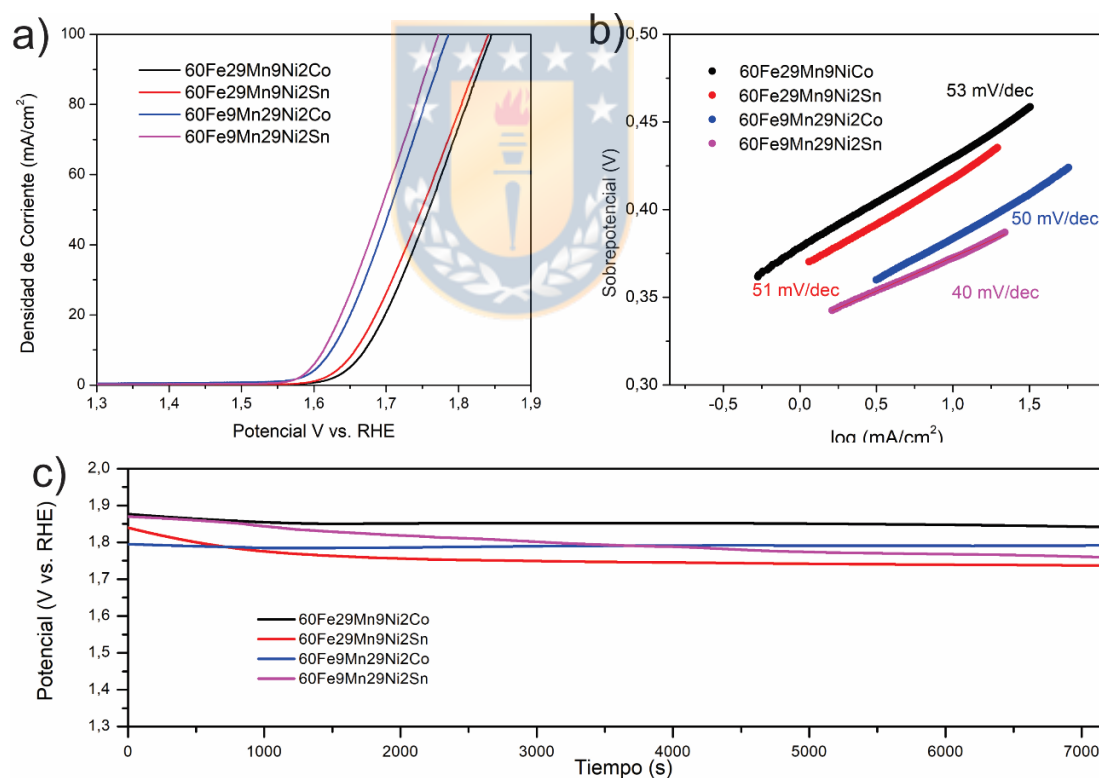


Figura 33. Evaluación electroquímica de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn en electrolito con composición 0.5 M NaCl + 1 M KOH a) Curvas de polarización b) Pendientes de Tafel con 100% de compensación IR y c) Curvas de cronopotenciometría a 100 mA/cm².

Tabla 13. Valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co o Sn

Nomenclatura	Sobrepotencial (mV) a 10 mA/cm²	Pendiente de Tafel (mV/dec)
60Fe29Mn9Ni2Co	441	53
60Fe29Mn9Ni2Sn	427	51
60Fe30Mn10Ni (sin dopar)	431	50
60Fe29Ni9Mn2Co	394	50
60Fe29Ni9Mn2Sn	384	40
60Fe30Ni10Mn (sin dopar)	389	53

En la Figura 33c) se presentan las curvas de cronopotenciometría de cada muestra, obtenida utilizando agua de mar simulada como electrolito. Se observa que las menores variaciones de potencial fueron alcanzadas por las muestras dopadas con Co (líneas azul y negra), 60Fe29Mn9Ni2Co y 60Fe9Mn29Ni2Co. Por lo tanto, estas muestras presentan una estabilidad mayor durante 2 horas de electrólisis; sin embargo, no es un tiempo suficientemente prolongado como para obtener mayores conclusiones. En el caso de las muestras dopadas con estaño (60Fe29Mn9Ni2Sn y 60Fe9Mn29Ni2Sn), las cuales están representadas por las curvas morada y azul respectivamente, se observó que no mantienen la estabilidad. Este hecho podría estar relacionado con la oxidación de alguna fase en específico formada en este electrodo, presumiblemente óxidos inestables, lo que a su vez podría estar asociado a la disminución del sobrepotencial de estas muestras. La duración de la prueba de cronopotenciometría no se extendió durante más tiempo debido a que no se obtuvieron mejoras considerables en las propiedades electrocatalíticas; no se logró disminuir significativamente el sobrepotencial de la REO ni tampoco las pendientes de Tafel, en comparación a las muestras sin dopar (Tabla 13). Finalmente, las pruebas de selectividad realizadas mediante análisis de absorción UV no detectaron presencia de

HClO/CIO⁻ en el agua remanente de la electrólisis; sin embargo, no se descarta por completo su presencia.

En la Figura 34 se muestran los difractogramas obtenidos en cada muestra en un rango 2θ de 30° a 85° . Como se esperaba, las muestras presentaron la formación de la fase Fe (γ) (JCPDS 98-005-3803), con picos de difracción en 43.4° , 50.5° y 74.2° . Adicionalmente, se identificó la fase MnO (JCPDS 98-006-1319), con picos en 34.9° , 40.5° y 58.7° . Por otra parte, los difractogramas de las muestras con Sn presentaron la fase MnNi₂Sn (JCPDS 98-064-3159), con picos de difracción en 42.3° y 77.4° . Las propiedades electrocatalíticas de la REO de la fase MnNi₂Sn no han sido reportadas con anterioridad; sin embargo, sus propiedades han sido estudiadas en aleaciones de alta entropía y en aleaciones Heusler obtenidas por fusión en horno de arco y pulvimetalurgia [157-159]. Los compuestos Heusler son investigados por sus propiedades ferromagnéticas y superconductoras [160], por lo tanto, la obtención de la fase MnNi₂Sn puede estar relacionada con el mejor desempeño mostrado en electrocatalisis de las muestras

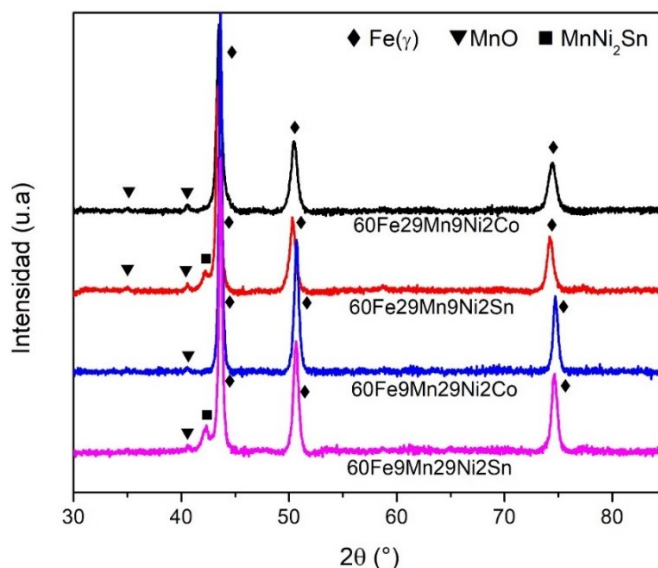


Figura 34. Difractograma de muestras Fe-Mn-Ni dopadas con Co o Sn.

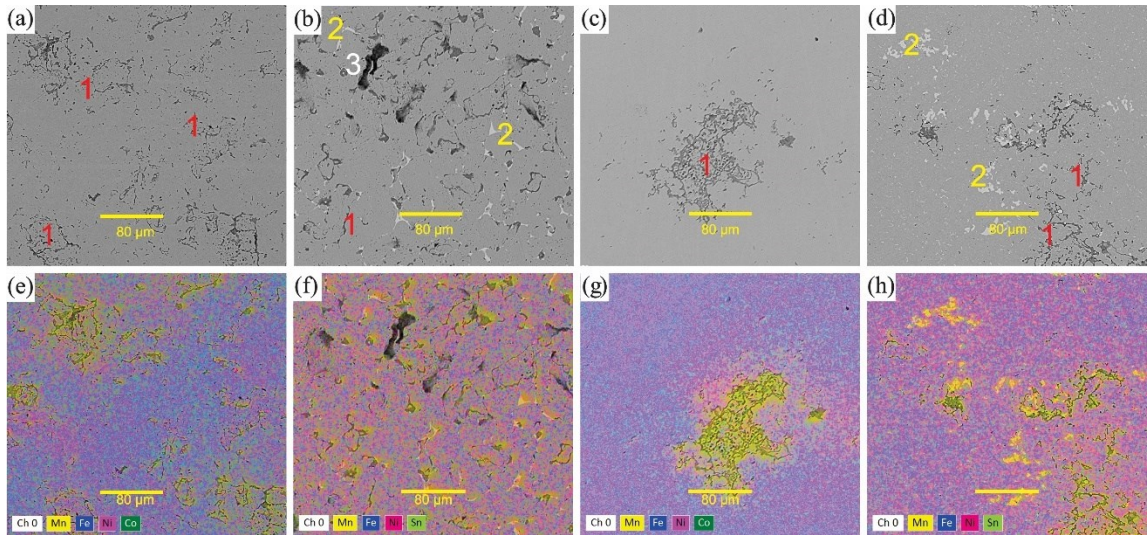


Figura 35. Imágenes MEB (electrones retro dispersados) de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) $60\text{Fe}29\text{Mn}9\text{Ni}2\text{Co}$, b) $60\text{Fe}29\text{Mn}9\text{Ni}2\text{Sn}$, c) $60\text{Fe}9\text{Mn}29\text{Ni}2\text{Co}$, d) $60\text{Fe}9\text{Mn}29\text{Ni}2\text{Sn}$, y su respectiva distribución composicional de elementos en e), f), g) y h).

dopadas con Sn. De hecho, hay algunas investigaciones recientes sobre compuestos Heusler para uso como electrodos en electrólisis de agua [161, 162].

En la Figura 35 se presentan las imágenes MEB de los ánodos, obtenidas con electrones retrodispersados, los cuales exhiben una distribución de fases similar, en la cual se puede distinguir la presencia de una segunda fase que correspondería a MnO (zonas oscuras, marcadas con el número 1 en rojo). Adicionalmente, se observa que los electrodos dopados con Sn, $60\text{Fe}29\text{Mn}9\text{Ni}2\text{Sn}$ (Figura 35b)) y $60\text{Fe}9\text{Mn}29\text{Ni}2\text{Sn}$ (Figura 35d)), presentan la formación de un precipitado adicional que posee distintas formas y tamaños (zonas claras, marcadas con el número 2 en amarillo) y también se observa la presencia de poros, que con electrones retrodispersados no son tan fáciles de diferenciar (marcada con el número 3 en color blanco).

En el análisis de elementos (Figura 35 e-h)) se distingue que tanto la porosidad como la formación de MnO no fue influenciada por la adición de Co o Sn, ya que

se observan microestructuras similares a las analizadas en las secciones anteriores. En la Figura 36, correspondiente a la muestra 60Fe9Mn29Ni2Sn, se observa un análisis más detallado de los elementos presentes en las muestras dopadas con estaño, donde se revela que los precipitados están principalmente compuestos de Ni y Sn (marcados con el número 2 en amarillo). La distribución de elementos de la muestra 60Fe29Mn9Ni2Sn es similar por lo tanto no es mostrada. Finalmente, en la Tabla 14 se presenta el análisis EDS puntual en los precipitados, donde se confirma que están compuestos principalmente por Ni y que poseen cantidades similares de Mn y Sn, además, se detecta un pequeño porcentaje de Fe pero que posiblemente esté asociado a la matriz, ya que en la distribución de elementos (Figura 36b)) se aprecia que los precipitados no contienen Fe. Considerando los análisis EDS puntual y de distribución de elementos, en conjunto con el análisis de DRX, se determinó que los precipitados corresponden a la fase $MnNi_2Sn$.

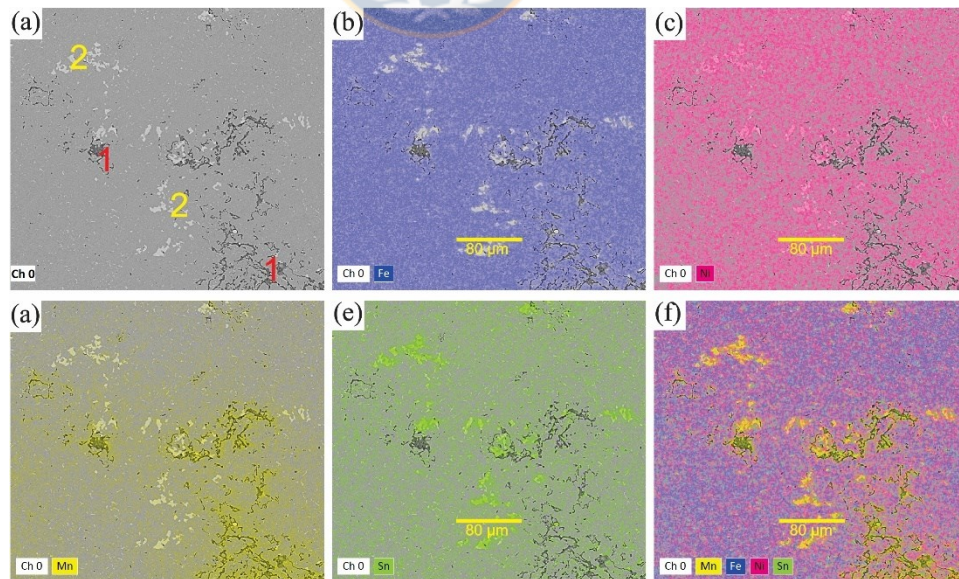


Figura 36. Imagen MEB de la morfología del electrodo a) 60Fe9Mn29Ni2Sn y distribución de elementos b) Fe c) Ni d) Mn e) Sn y f) superposición de elementos

Tabla 14. Análisis EDS puntual en los precipitados de las muestras dopadas con Sn.

Muestra	Hierro	Manganeso	Níquel	Estaño
60Fe29Mn9Ni2Sn	7.48%	29.32%	37.79%	25.41%
60Fe29Ni9Mn2Sn	7.17%	25.64%	43.83%	23.36%

La adición de Co en los electrodos de Fe-Mn-Ni no tuvo un efecto positivo en la electrocatálisis, ya que aumentó ligeramente los valores de sobrepotencial de la REO. Diversos estudios indican al Co como uno de los metales de transición de mayor potencial para ser utilizado como electrodo durante la electrólisis del agua. Se ha detectado que superficies ricas en Co^{2+} y particularmente Co^{3+} son los sitios activos que permiten disminuir el sobrepotencial de la REO [163-165]. El hecho de que estas muestras dopadas con Co no alcancen un comportamiento electrocatalítico superior que los electrodos sin dopar (Fe-Mn-Ni), indicaría que no se obtuvieron los estados de oxidación previamente mencionados. En los electrodos sin dopar se determinó que los sitios activos estaban constituidos por Ni^{2+} en la forma de hidróxido, por lo que el aumento del sobrepotencial de las muestras dopadas con Co indicaría que el mecanismo de reacción de la REO ha cambiado, o que la energía requerida en la formación de alguno de los intermediarios de la reacción (OH^* , OOH^* , O^*) ha aumentado debido a la adición del Co. Diferentes factores pueden ocasionar cambios en el sobrepotencial de la REO, como por ejemplo variaciones en la cantidad de vacancias, deformación, conductividad, estructura electrónica, energía de unión del oxígeno, entre otros [166-169]; sin embargo, para determinar en específico el parámetro que afectó la electrocatálisis, se requiere de una caracterización en mayor profundidad que escapa al alcance de esta tesis.

Por otra parte, la adición de Sn disminuyó ligeramente los valores de sobrepotencial de la REO y de las pendientes de Tafel. A diferencia del Co, el Sn no es conocido por actuar como un sitio activo de la REO, sino que su adición

produce cambios en las propiedades del material que conllevan una disminución del sobrepotencial de la REO [170, 171]. Una de las variaciones producidas por el Sn es acelerar el proceso de la REO, lo que implica un aumento de la cinética [156, 172] y es concordante con lo observado en las muestras dopadas con Sn.

En específico, la muestra 60Fe29Ni9Mn2Sn alcanzó un sobrepotencial de 384 mV y una pendiente de Tafel de 40 mV/dec. Sin embargo, como se determinó en el subcapítulo anterior, el elemento que determina una mayor habilidad electrocatalítica es el Ni, por lo tanto, el análisis del efecto del dopaje de Co y Sn en conjunto, se realizará en electrodos con mayor porcentaje de Ni (~29%).

4.3 Obtención de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn

La obtención de los electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn simultáneamente, se realizó mediante pulvimetalurgia, utilizando las mismas condiciones de obtención de los electrodos Fe-Mn-Ni sin dopaje. Los porcentajes de polvos mezclados para la obtención de cada muestra se listan en la Tabla 15, cuya selección se realizó en base a lo observado en la sección anterior, donde se determinó que los electrodos con mayor porcentaje de Ni presentaban un mejor comportamiento electrocatalítico, por lo que en esta sección se desarrollaron muestras con un 29 – 29.5 % de Ni. La finalidad de esta sección es estudiar el efecto de Co y Sn en conjunto, por lo tanto, los porcentajes de polvo de Co y Sn se agregaron en iguales y disímiles cantidades, agregando como máximo un 2% de elementos dopantes para comparar con los electrodos de la sección anterior.

En la Figura 37a) se observan las curvas de polarización de las muestras dopadas con Co y Sn simultáneamente. Se observa que las muestras que contienen porcentajes iguales de Co y Sn, 60Fe9Mn29Ni1Co1Sn (línea amarilla) y 60Fe9.5Mn29.5Ni0.5Co0.5Sn (línea naranja), presentaron los menores valores de sobrepotencial de la REO. La Figura 37b) presenta los gráficos de pendientes

Tabla 15. Nomenclatura de muestras Fe-Mn-Mo dopadas con Co y Sn, en función de la mezcla de polvos.

Nomenclatura	Fe(at%)	Mn(at%)	Ni(at%)	Co(at%)	Sn(at%)
60Fe29Ni9Mn1Co1Sn	60%	9%	29%	1%	1%
60Fe29Ni9Mn1.5Co0.5Sn	60%	9%	29%	1.5%	0.5%
60Fe29Ni9Mn0.5Co1.5Sn	60%	9%	29%	0.5%	1.5%
60Fe29.5Ni9.5Mn0.5Co0.5Sn	60%	9.5%	29.5%	0.5%	0.5%

de Tafel obtenidas en cada electrodo y la Tabla 16 resume los valores de sobrepotencial y pendientes de Tafel alcanzados por cada uno. Contrario a lo observado con el sobrepotencial de la REO, en este caso los menores valores de pendiente de Tafel se encuentran asociados a las muestras con contenidos diferentes de Co y Sn. La muestra 60Fe29Ni9Mn1.5Co0.5Sn obtuvo el menor valor de 44 mV/dec y la muestra 60Fe29Ni9Mn0.5Co1.5Sn alcanzó un valor de 50 mV/dec. Por lo tanto, a mayores sobrepotenciales se alcanzan similares densidades de corriente ($\sim 250 \text{ mA/cm}^2$) con igual sobrepotencial, como se muestra en el inciso de la Figura 37a).

En relación a la estabilidad de los electrodos, en la Figura 37c) se observa que no existe gran diferenciación en la variación de potencial experimentada en cada electrodo y no es posible distinguir algún comportamiento superior. Nuevamente, las pruebas de selectividad realizadas mediante análisis de absorción UV no detectaron presencia de HClO/ClO^- en el agua remanente de la electrólisis.

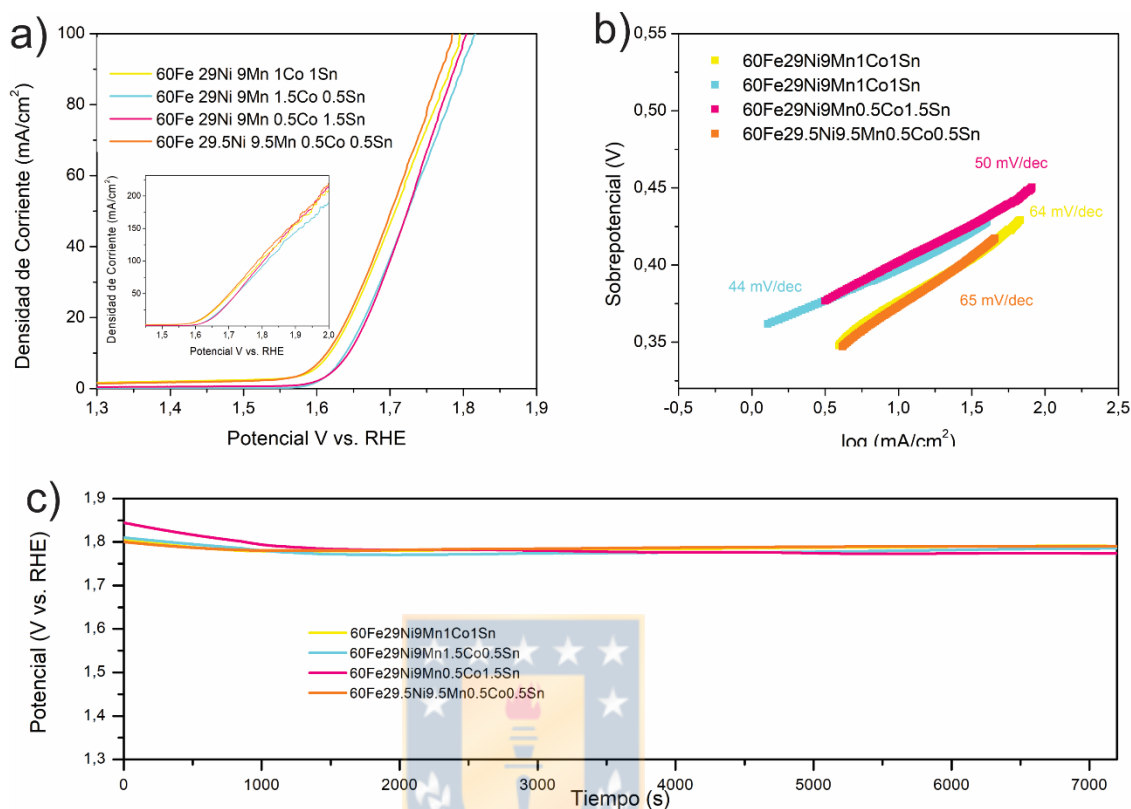


Figura 37. Evaluación electroquímica de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn en electrolito con composición 0.5 M NaCl + 1 M KOH a) Curvas de polarización b) Pendientes de Tafel con 100% de compensación IR y c) Curvas de cronoamperometría a 100 mA/cm².

En la Figura 38 se observan los difractogramas obtenidos de cada muestra en el rango 2θ de 30° a 85°. Como se esperaba, se encontraron las mismas fases detectadas con anterioridad; la fase Fe (γ) y MnNi₂Sn. En las muestras obtenidas con menor porcentaje de Sn, 60Fe9Mn29Ni1.5Co0.5Sn y 60Fe9.5Mn29.5Ni0.5Co0.5Sn, no se distinguen los picos de difracción de la fase MnNi₂Sn; sin embargo, puede estar asociado a diversos factores cristalográficos de la fase y calidad de los datos.

Tabla 16. Valores de sobrepotencial y pendiente de Tafel de electrodos Fe-Mn-Ni dopados con Co y Sn

Nomenclatura	Sobrepotencial (mV) a 10 mA/cm ²	Pendiente de Tafel (mV/dec)
60Fe29Ni9Mn1Co1Sn	387	64
60Fe29Ni9Mn1.5Co0.5Sn	409	44
60Fe29Ni9Mn0.5Co1.5Sn	413	50
60Fe29.5Ni9.5Mn0.5Co0.5Sn	383	65

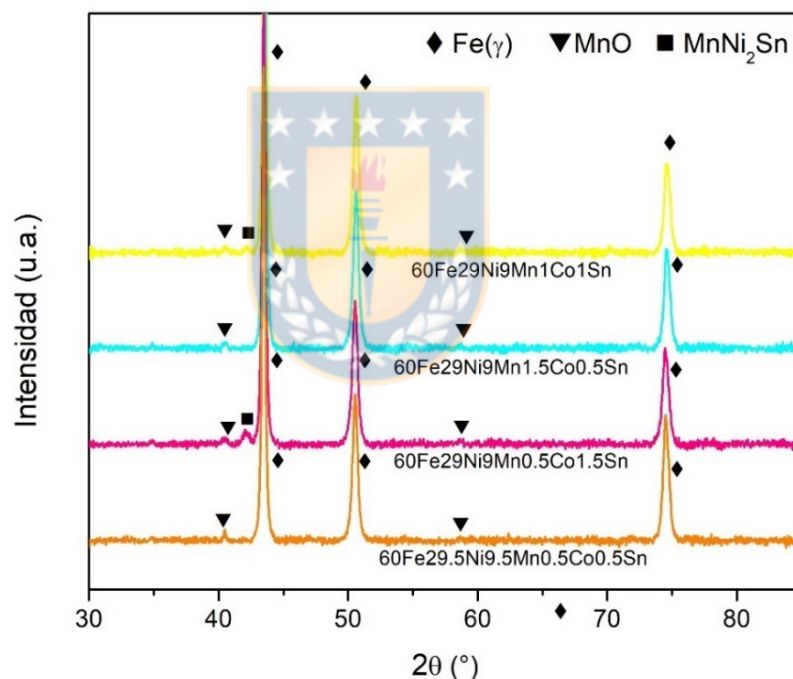


Figura 38. Difractograma de muestras Fe-Mn-Ni dopadas con Co y Sn.

En la Figura 39 se presentan las imágenes MEB de los distintos ánodos, las cuales, de manera similar a lo observado anteriormente, presentan una matriz uniforme con una segunda fase de MnO cercana a estos sectores (Figura 39 a-d), marcada con 1 en rojo). Adicionalmente, en todas las muestras se distingue

la presencia de precipitados claros de distintas formas y tamaños (marcados con 2 en amarillo), los cuales están compuestos principalmente de estaño (Figura 40 e-h)). En la Figura 40 se observa la forma de los precipitados y la distribución de elementos de la muestra $60\text{Fe}29\text{Ni}9\text{Ni}0.5\text{Co}0.5\text{Sn}$, donde es posible distinguir que los elementos que componen estos precipitados son Ni (Figura 40c)), Sn (Figura 40f)), Mn (Figura. 40 d)) y tanto el Co como el Fe no forman parte de él. Se realizó un análisis EDS puntual en precipitados de cada muestra (Tabla 17), donde se distingue que están compuestos por un mayor porcentaje de Ni y porcentajes similares de Mn y Sn, por lo que se concluye que dichos precipitados pertenecen a la fase MnNi_2Sn , detectada con DRX.

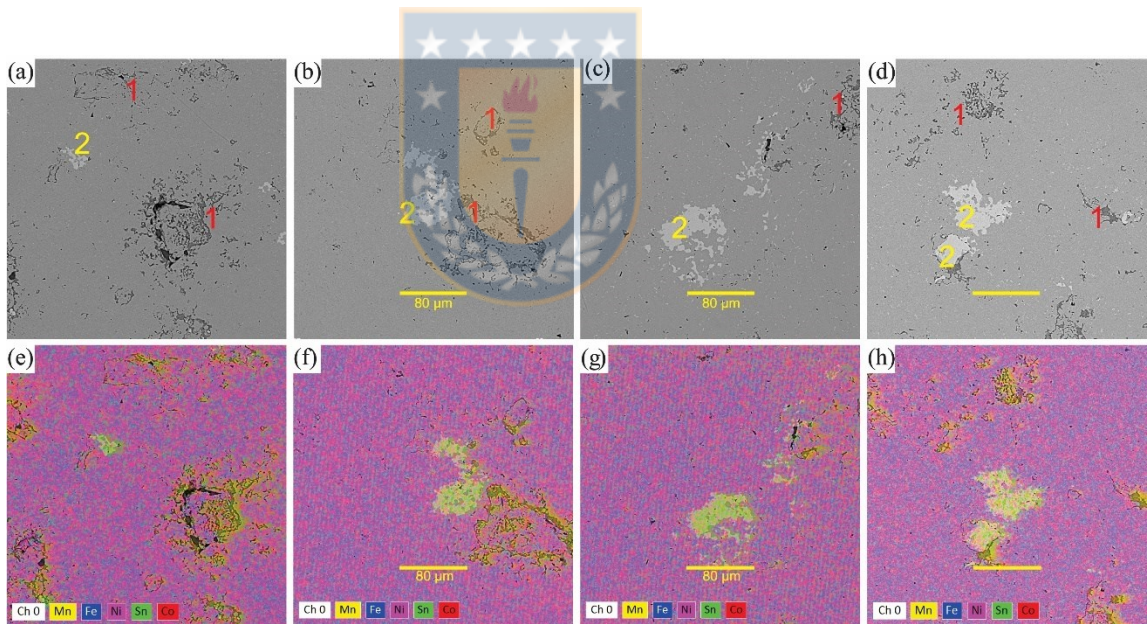


Figura 39. Imágenes MEB de muestras sinterizadas con la mezcla de polvos a) $60\text{Fe}9\text{Mn}29\text{Ni}1\text{Co}1\text{Sn}$, b) $60\text{Fe}9\text{Mn}29\text{Ni}1.5\text{Co}0.5\text{Sn}$, c) $60\text{Fe}9\text{Mn}29\text{Ni}0.5\text{Co}1.5\text{Sn}$, d) $60\text{Fe}9.5\text{Mn}29.5\text{Ni}0.5\text{Co}0.5\text{Sn}$, y sus respectivos análisis composicional e), f), g) y h).

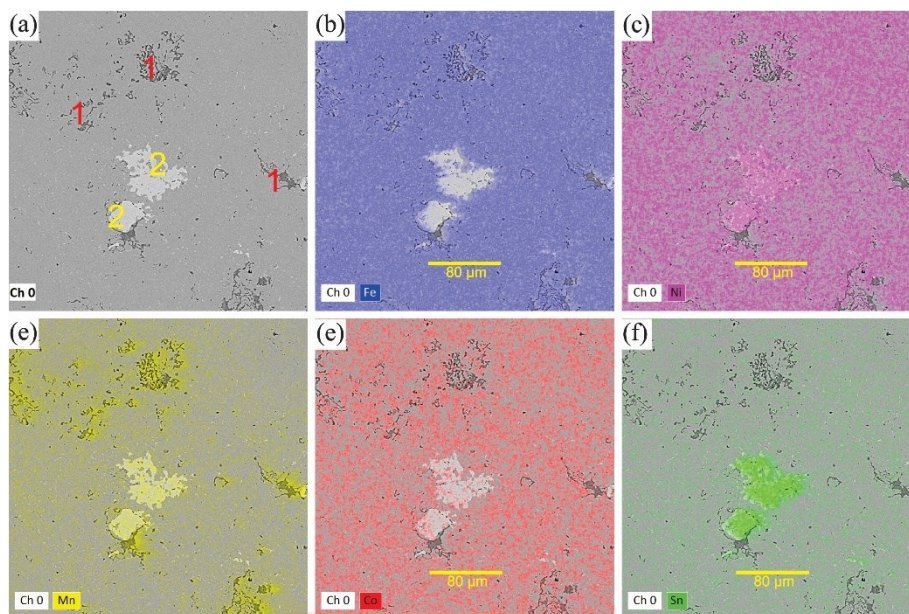


Figura 40. Imagen MEB del electrodo a) $60\text{Fe}29\text{Ni}9\text{Ni}0.5\text{Co}0.5\text{Sn}$ y distribución de elementos b) Fe c) Ni d) Mn e) Sn y f) superposición de elementos

Tabla 17. Análisis EDS puntual en los precipitados de las muestras dopadas con Co y Sn.

	Fe%	Ni%	Mn%	Sn%
$60\text{Fe}29\text{Ni}9\text{Mn}1\text{Co}1\text{Sn}$	6.93	47.79	22.16	23.12
$60\text{Fe}29\text{Ni}9\text{Mn}1.5\text{Co}0.5\text{Sn}$	5.70	46.83	23.75	23.72
$60\text{Fe}29\text{Ni}9\text{Mn}0.5\text{Co}1.5\text{Sn}$	10.50	46.60	17.33	25.57
$60\text{Fe}29.5\text{Ni}9.5\text{Mn}0.5\text{Co}0.5\text{Sn}$	8.34	46.50	20.01	25.15

La adición en conjunto de Co y Sn no siguió la misma tendencia observada cuando se agregaron en separado, es decir menor sobrepotencial de la REO y mayor cinética al adicionar Sn. Considerando sobrepotencial, cinética, estabilidad y selectividad de los electrodos dopados simultáneamente con Co y Sn, no se distingue un electrodo superior. Como se mencionó con anterioridad, los cambios en las propiedades electrocatalíticas del electrodo pueden estar asociados a diversos factores ocasionados al agregar nuevos elementos al material base.

Pequeñas adiciones de elementos dopantes pueden generar cambios microestructurales y favorecer la precipitación de fases que varíen el comportamiento del material, por lo que se recomienda analizar anticipadamente los posibles efectos de los materiales dopantes.

En este caso, en que Sn y Co fueron adicionados en conjunto y separado en ánodos base Fe-Mn-Ni, no fue posible incrementar el comportamiento electrocatalítico, aún cuando estos elementos han demostrado grandes mejoras en otros ánodos de composición similar. Para determinar con exactitud el origen de estos resultados, es necesaria una caracterización en mayor profundidad, pero ya que el dopaje con Co y/o Sn no representa una mejoría significativa de las características de los electrodos, los siguientes estudios procederán sin utilizar electrodos dopados.



4.4 Conclusiones

La obtención de electrodos base Fe-Mn-Ni mediante pulvimetalurgia permite concluir lo siguiente:

- La adición de Ni en la estructura del Fe (γ) aumentó las propiedades electrocatalíticas del electrodo debido a un efecto sinérgico entre el Fe y Ni.
- Los electrodos que presentaron el mejor comportamiento electrocatalítico fueron 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni, donde el sitio activo responsable del incremento de las propiedades fue Ni^{2+} en la forma de hidróxido.
- La adición de Sn y Co como elemento dopante, en conjunto o separado, en electrodos Fe-Mn-Ni no generó un aumento significativo de las propiedades electrocatalíticas

- La adición de elementos dopantes reconocidos por sus propiedades electrocatalíticas no necesariamente implicará una mejora en las propiedades del material base. Las propiedades electrocatalíticas están fuertemente relacionadas a diversos cambios microestructurales, que podrían o no potenciar la formación de sitios activos de la REO.



Capítulo 5

EFFECTO DE PRECIPITADOS DE Mg Y Ca EN ELECTRODOS FE-MN-NI

En el primer capítulo de esta tesis se concluyó que para lograr una caracterización real de los ánodos, es necesario utilizar agua de mar como electrolito. Además, para alcanzar un mayor entendimiento de la influencia de otros elementos presentes en el agua de mar, adicionales al Cl^- , se requiere estudiar separadamente su influencia en los ánodos. Posteriormente, en el capítulo 3, se determinó que dentro de los electrodos desarrollados que alcanzaron un buen comportamiento electroquímico, el factor en común fue la fase Fe, Ni (γ), cuya estructura cristalina es cúbica centrada en las caras. Finalmente, en el capítulo 4 los electrodos que alcanzaron los mejores resultados fueron el ánodo 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni, que alcanzaron los menores valores de sobrepotencial de la REO, 370 mV en ambos electrodos, buena estabilidad (baja pendiente de Tafel) y $\sim 100\%$ de selectividad para la REO. Por lo tanto, a continuación, se analizará el comportamiento electroquímico de ambos electrodos en una solución de agua de mar real alcalina y en agua de mar simulada con adición de Mg y/o Ca.

Previo a la electrólisis se realizó un tratamiento al agua de mar para trabajar en medio alcalino. El agua de mar natural se mezcló con 1 M KOH y se dejó decantar durante 12 horas para permitir la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Este método ha sido previamente reportado por Juodkazytė et al. [68] y se considera adecuado para eliminar parcialmente el Mg y el Ca. Posteriormente, el agua de mar así tratada se filtró utilizando papel Munktell-Ahlstrom de grado 393. Con este electrolito se realizaron los primeros análisis. Si este tratamiento no es realizado previo a la electrólisis, los precipitados de Mg y Ca podrían ser adsorbidos en la superficie de los electrodos o participar en reacciones de óxido-reducción. Esto ocasionaría una disminución de la cantidad de sitios activos y por

tanto de la eficiencia del electrodo, en conjunto con una aceleración de la degradación de los electrodos. Desde este punto en adelante, la mención de agua de mar real o simulada como electrolito, alude a agua con el tratamiento de precipitación descrito con anterioridad.

5.1 Testeo de electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar real

La Figura 41a) muestra las curvas de polarización de los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni en agua de mar natural y en agua de mar simulada (esta última marcada con líneas punteadas y denotadas con A.S.). En agua de mar natural, ambos electrodos disminuyen su actividad; a 10 mA/cm^2 el sobrepotencial alcanzado fue de 447 mV y 559 mV para el electrodo 60Fe40Mn y 15Fe15Mn70Ni, respectivamente. Estos valores de sobrepotencial son considerablemente superiores a los 370 mV obtenidos al utilizar agua de mar simulada. Además, se observa que en agua de mar real la curva de polarización del electrodo 60Fe40Ni requiere un sobrepotencial mucho menor para alcanzar

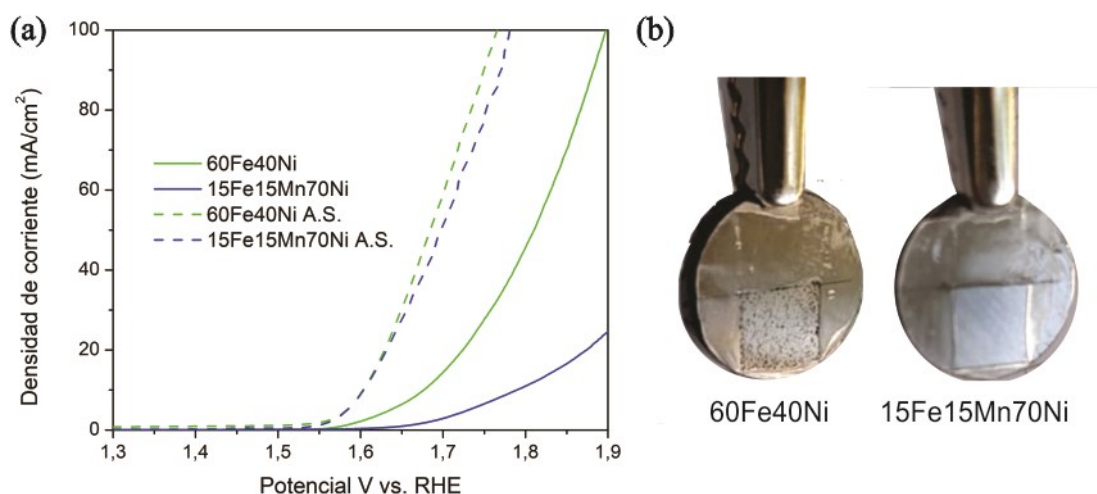


Figura 41. Curvas de polarización de electrodos 60Fe40Ni and 15Fe15Mn70Ni en a) agua de mar natural + 1 M KOH, b) superficie de electrodos 60Fe40Ni (izquierda) y 15Fe15Mn70Ni (derecha), una vez finalizada la curva de polarización.

la misma densidad de corriente del electrodo 15Fe15Mn70Ni. Por el contrario, las curvas de polarización de ambos electrodos, cuando se utiliza agua de mar simulada, son casi idénticas, es decir, se requieren similares sobrepotenciales para obtener igual densidad de corriente. Asimismo, una vez finalizada la curva de polarización, se detectó la formación de óxidos, similar a corrosión por picadura, en la superficie del electrodo de 60Fe40Ni (Figura 41b)). En contraste, en el electrodo 15Fe15Mn70Ni, no se observó ningún tipo de óxido. Teniendo en cuenta estos resultados, es posible inferir que otro elemento presente en el agua de mar, diferente a Cl^- y Na^+ , afecta el rendimiento electrocatalítico de los ánodos, o que la presencia de los iones del agua de mar promueve el efecto corrosivo del Cl^- .



5.2 Testeo de electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar simulada con adición de Mg y Ca

Para estudiar la influencia de los iones y precipitados de Mg y Ca en el rendimiento del ánodo, se prepararon tres soluciones adicionales mostradas en la Tabla 18. Los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} fueron seleccionados ya que en otras investigaciones se les atribuye la disminución de electrocatalisis de los electrodos, aunque sin demostración de que ello realmente ocurra [102, 103, 173]. Las concentraciones de reactivos agregadas se obtuvieron de la Norma ASTM D1141-98 "*Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*" [40].

Tabla 18. Composición de soluciones con adición Ca y Mg

Nomenclatura	CaCl_2 (mM)	MgCl_2 (mM)	NaCl (M)	KOH (M)
Solución A	7.89	-	0.5	1
Solución B	-	25.6	0.5	1
Solución C	7.89	25.6	0.5	1

A las soluciones se les aplicó el mismo procedimiento de precipitación y filtración realizado en agua de mar alcalina. Luego de la filtración, las soluciones A y B se analizaron mediante absorción UV-VIS para determinar los precipitados de Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 remanentes. Se obtuvieron soluciones de calibración en una solución con 0.5M NaCl, 1M KOH y adición de CaCl_2 y MgCl_2 , respectivamente, donde rápidamente se formaron los precipitados. Se consideró que la concentración de precipitados formados es igual a la concentración de CaCl_2 y MgCl_2 (Figura 42), ya que los coeficientes de solubilidad Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 son muy bajos, del orden de 10^{-5} y 10^{-11} . La cantidad de precipitados residuales en la solución A y B después de la filtración, son presentados en la Tabla 19. La literatura indica que el pico de absorción asociado a Ca(OH)_2 se encuentra entre 320 y 420 nm [174, 175]. Si bien no se observan picos de absorbancia en las soluciones de calibración, si se detectó una relación entre la absorbancia y la concentración de la solución de calibración, por lo tanto el punto de calibración para el Ca se obtuvo a 380 nm. Similarmente, para el caso del Mg(OH)_2 , la literatura sitúa los picos de absorbancia entre 200 y 300 nm [176, 177], por lo que en este trabajo se consideró el punto de calibración en 250 nm. El electrolito C no se analizó ya que no se encontraron picos de absorción característicos para Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 , por lo tanto la adición de ambos reactivos no permitiría atribuir una región a la precipitación del Ca o el Mg.

Tabla 19. Concentración de precipitados de Ca(OH)_2 y Mg(OH)_2 residuales luego de la precipitación y filtración

Nomenclatura	Ca(OH)_2	Mg(OH)_2
Electrolito A Filtrada	1.02 mM	-
Electrolito B Filtrada	-	0.46 mM

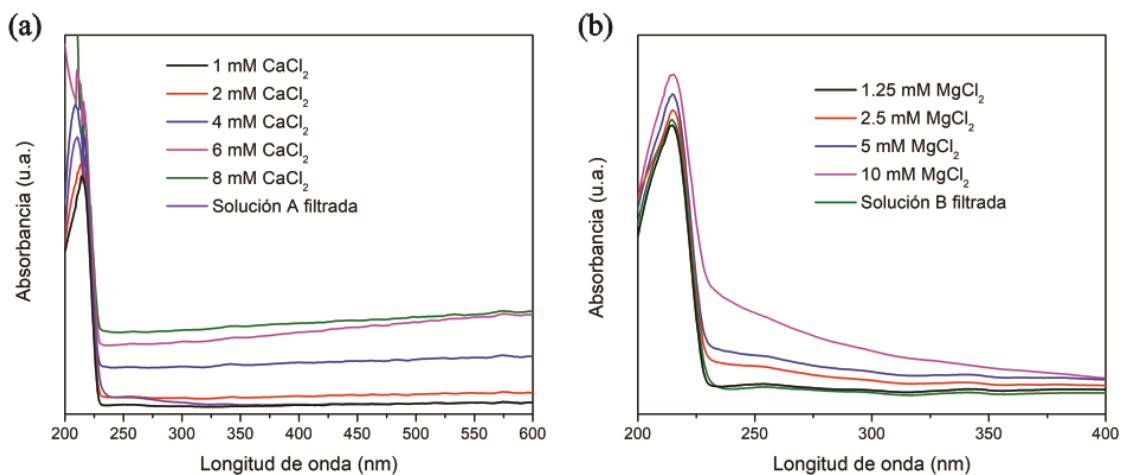


Figura 42. Espectros de absorción UV-VIS a) solución de calibración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Solución A filtrada; b) solución de calibración $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y solución B filtrada.

Inicialmente se añadió MgCl_2 en mayor concentración que CaCl_2 ; sin embargo, luego de la filtración se detectó una mayor concentración de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en comparación a $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Esto podría explicarse debido al menor valor de K_{sp} del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que indica una menor solubilidad de este compuesto [150]. Este resultado se evidencia cuando se adiciona KOH a las soluciones A y B, ya que inmediatamente se observa una precipitación más rápida del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que del



Figura 43. Solución A con CaCl_2 (izquierda) y solución B con MgCl_2 (derecha), ambas soluciones luego de una hora de precipitación.

Ca(OH)_2 (Figura 43). Sin embargo, también puede estar asociado a un menor tamaño de precipitado, grado de hidratación o el efecto del KOH.

En la Figura 44a) se observan las curvas de polarización de los electrodos 60Fe40Ni y 15Fe15Mn70Ni obtenidas en la solución A, que tiene adición de Ca^{2+} . Se observa que ambos electrodos muestran un comportamiento similar a lo observado anteriormente, cuando se utilizó agua de mar real alcalina (Figura 44a)). Nuevamente, son totalmente diferentes a las curvas obtenidas en agua de mar simulada (líneas punteadas), donde ambas muestras alcanzaron potenciales muchos menores con la misma densidad de corriente. En particular, la muestra 15Fe15Mn70Ni disminuye drásticamente su comportamiento electrocatalítico. Una vez finalizada la curva de polarización se observó la formación de picaduras de corrosión en la superficie del electrodo 60Fe40Ni, similares a lo observado en agua de mar (Figura 44b)). Por lo tanto, como resultado preliminar, se infiere una fuerte influencia del Ca(OH)_2 en el comportamiento electroquímico de ambos electrodos. En la Figura 44b) se observan las curvas de polarización realizadas en la solución B que contiene MgCl_2 . La actividad electrocatalítica aumenta considerablemente en ambas muestras en comparación a lo observado utilizando el electrolito solo con la adición de CaCl_2 (Figura 44a)). Los sobrepotenciales de la REO alcanzados por los electrodos 60Fe40Mn y 15Fe15Mn70Ni fueron 370 y 390 mV. Este resultado indica que la adición de MgCl_2 , a diferencia del CaCl_2 , no afecta el comportamiento electroquímico del electrodo de 60Fe40Ni, ya que el sobrepotencial de la REO obtenido fue el mismo que en la solución de agua de mar simulada. Por otro lado, en el electrodo 15Fe15Mn70Ni el sobrepotencial de la REO aumentó en 20 mV con la presencia de MgCl_2 , por lo que no se descarta que el Mg(OH)_2 se encuentre adsorbido en la superficie de los electrodos. Sin embargo, no se observaron productos de corrosión en la superficie de ninguno de los electrodos.

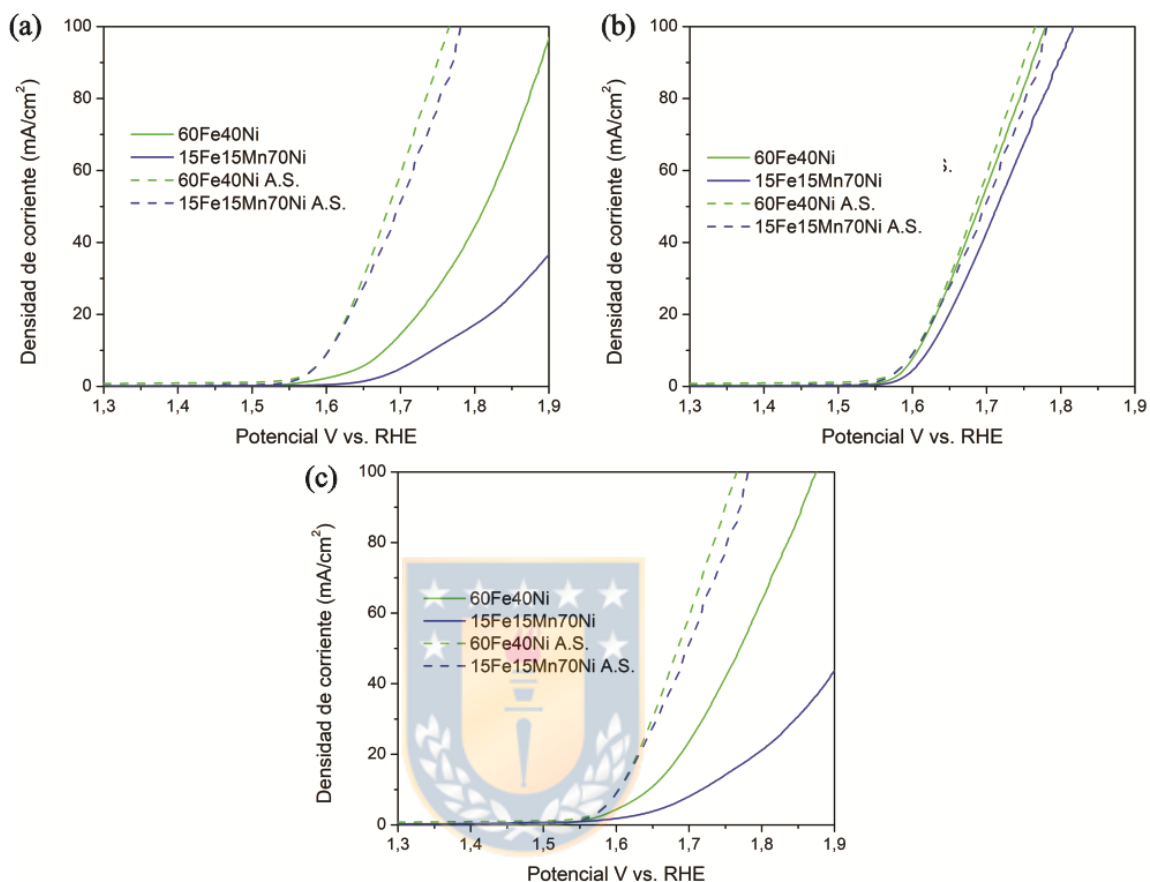


Figura 44. Curvas de polarización en a) Solución A, b) Solución B y c) solución C

Finalmente, en la Figura 44c), se muestran las curvas de polarización de ambas muestras obtenidas en la solución C, que contiene MgCl₂ y CaCl₂. Se observa que el rendimiento electrocatalítico de los dos ánodos fue disminuido y es muy similar al observado cuando se utiliza agua de mar real o solo CaCl₂ en el electrolito. Por lo tanto, se confirma que la adición de Ca(OH)₂ causa un efecto perjudicial en el rendimiento del ánodo.

Se realizó una cronopotenciometría en ambos electrodos en el electrolito con composición más cercana al agua de mar verdadera, esto es, la solución C con

adición de CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl y KOH , precipitado y filtrado. La densidad de corriente aplicada fue de 100 mA/cm^2 durante 1 hora, en que se observó que el potencial del electrodo $15\text{Fe}15\text{Mn}70\text{Ni}$ se mantuvo en 1.9 V sin presentar una variación significativa, mientras que el electrodo $60\text{Fe}40\text{Ni}$ alcanzó un potencial de 1.8 V que comenzó a disminuir a la mitad del ensayo hasta alcanzar 1.7 V (Figura 45a)). Se observó evidente corrosión en ambos ánodos durante el tiempo de electrólisis, en particular en el electrodo $60\text{Fe}40\text{Ni}$ como se observa en la Figura 42b), lo que es coincidente con la disminución más pronunciada de potencial en la curva de cronopotenciometría.

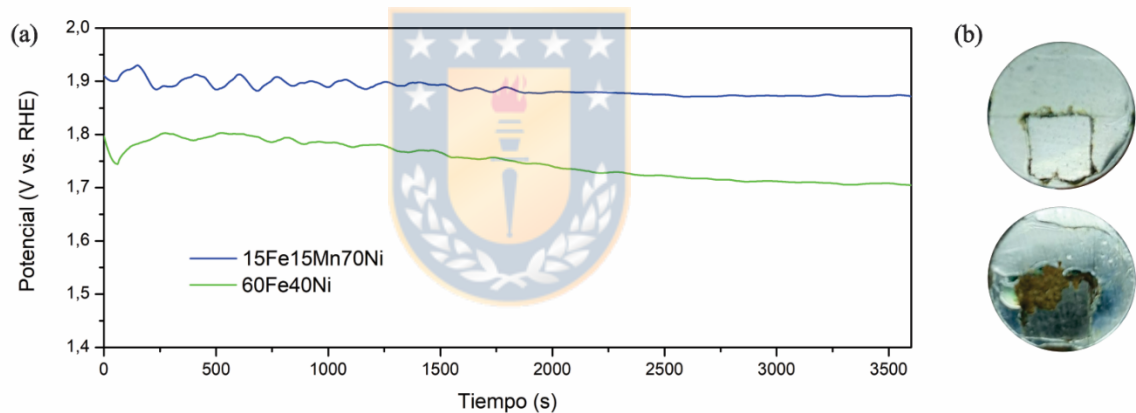


Figura 45. a) Curvas de cronopotenciometría en electrodos $60\text{Fe}40\text{Ni}$ y $15\text{Fe}15\text{Mn}70\text{Ni}$ a 100 mA/cm^2 durante 1 hora y b) superficie de electrodo $15\text{Fe}15\text{Mn}70\text{Ni}$ (superior) y $60\text{Fe}40\text{Ni}$ (inferior).

Finalmente, se analizó la morfología de ambos electrodos mediante MEB y EDS. La Figura 46a) muestra la superficie del electrodo $15\text{Fe}15\text{Mn}70\text{Ni}$ en una zona afectada por la corrosión. Se determinó la presencia de calcio en los productos de corrosión (Figura 46c)) y no se encontró Mg en la zona corroída, lo que confirma el bajo efecto del Mg^{2+} en la disminución de la estabilidad de los electrodos. Es importante destacar que se detectó Cl^- en los alrededores de la zona con Ca^{2+} , lo que podría indicar que el Ca^{2+} potencia el efecto de la corrosión

causada por el Cl^- . En efecto, en el caso de los aceros, se ha reportado que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} pueden influenciar la susceptibilidad a la corrosión por picado y/o corrosión uniforme [178]. Además, se ha evidenciado que en soluciones alcalinas los iones Ca^{2+} pueden formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y posteriormente precipitar como CaO en la superficie de los aceros [179], lo cual explicaría la presencia de Ca en la zona de corrosión y la disminución del rendimiento electrocatalítico de las muestras debido al bloqueo de sitios activos. En la corrosión por picadura del acero, iones agresivos como el Cl^- son adsorbidos, seguido de la penetración de la capa exterior oxidada, lo que da paso al picado, favoreciendo el crecimiento del óxido [180], generando productos de corrosión como FeOCl [181] y $[\text{FeCl}(\text{OH})]^-$ adsorbido [182], que explicarían la presencia de Cl en la zona de corrosión mostrada en la Figura 46. Se destaca que la concentración inicial de MgCl_2 utilizada fue 3 veces mayor que la de CaCl_2 ; sin embargo, el efecto del

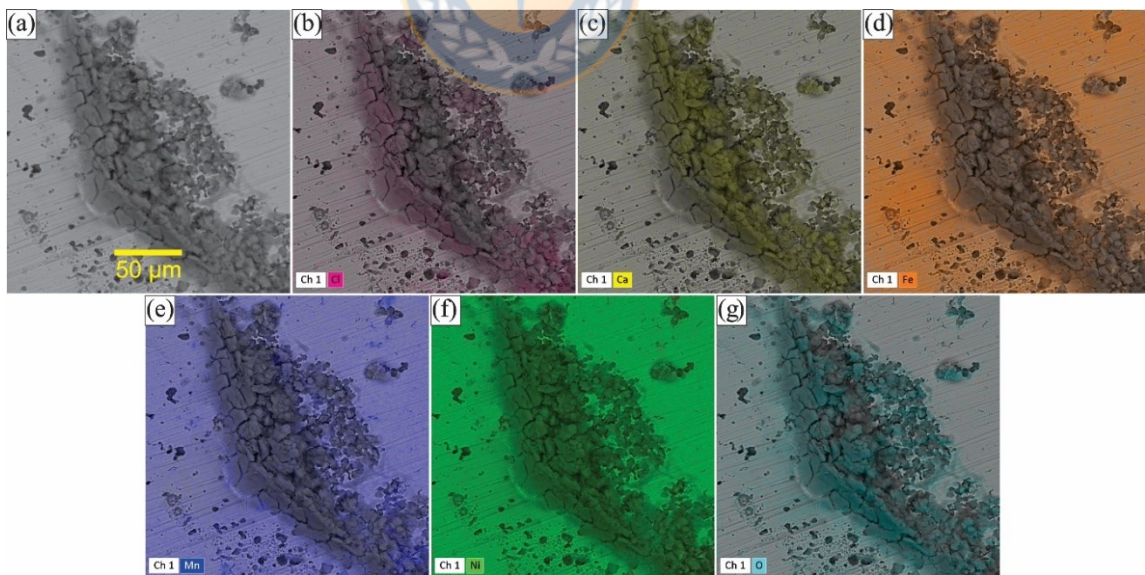


Figura 46. Mapa elemental de zona oxidada en la muestra 15Fe15Mn70Ni a) Imagen MEB y distribución de elementos b) Cl, c) Ca, d) Fe, e) Mn, f) Ni, g) Ni y h) O.

magnesio no fue tan preponderante como se esperaba. Su adición disminuyó levemente el potencial de la REO del electrodo 15Fe15Mn70Ni, por lo tanto, es probable que se encuentre bloqueando sitios activos, pero se requiere de una técnica de análisis superficial como XPS para detectarlo.

Con estos resultados se comprueba la necesidad de estudiar el efecto de otros iones, adicionales al Cl^- , en el desempeño de ánodos para utilizar en agua de mar. Tanto el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ remanente en la solución empleada en la electrólisis, se detectaron en muy bajas cantidades; 0.46 y 1.02 mM respectivamente. Sin embargo, esta cantidad fue suficiente para impulsar la corrosión por picaduras en ambos electrodos. Por lo tanto, para optimizar las propiedades de los materiales a utilizar como ánodos, se requiere conocer cuales iones y en que cantidades son perjudiciales para los electrodos. De esta forma se logrará avanzar en el desarrollo de ánodos aptos para utilizar en la electrólisis del agua de mar.

5.3 Conclusiones

El análisis de los electrodos Fe-Mn-Ni en agua de mar real y agua de mar simulada con adición de Mg y Ca reveló lo siguiente:

- El efecto del Mg^{2+} y del Ca^{2+} en los electrodos Fe-Mn-Ni fue disímil. Por una parte, el efecto del Mg^{2+} en los electrodos no demostró gran influencia en su rendimiento. Por otra parte, el Ca^{2+} manifestó una gran influencia en el comportamiento de los electrodos, en particular en la corrosión ya que se observó corrosión del tipo picaduras originadas comúnmente por el ion Cl^- . Así, se presume que el Ca promueve el efecto corrosivo del Cl^- cuando se encuentra presente. Es importante destacar que estos resultados fueron observados aun cuando las concentraciones de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fueron muy bajas.

- Para potenciar la utilización de agua de mar en la electrólisis, se requiere de un estudio comprensivo del efecto individual de los iones presentes en el agua de mar en las propiedades electrocatalíticas de los electrodos. Además, se precisa que el estudio sugerido incluya las cantidades máximas permitidas de cada ion que no dañen el funcionamiento de los electrodos. Ya que es posible que como en el caso del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sea posible admitir cierta cantidad sin perjudicar el comportamiento de los electrodos.



5.4 Conclusiones generales

El trabajo realizado durante esta tesis de doctorado, cuyo objetivo general era desarrollar un ánodo de bajo costo, electrocatalítico y selectivo de la REO para uso en agua de mar, permite obtener las siguientes conclusiones:

- Existe una gran disparidad entre los parámetros de testeo de electrodos para uso en agua de mar, por lo que se sugiere utilizar valores estandarizados para la determinación del potencial de inicio de la REO, análisis de estabilidad y selectividad.
- Si se realiza algún tratamiento al agua de mar o simulada antes de testear los electrodos, como por ejemplo en el caso de la precipitación de especies, se debe reportar detalladamente el proceso y la composición final del electrolito.
- Fue posible obtener ánodos en base a Fe-Mn-Ni con propiedades electrocatalíticas prometedoras para ser utilizados en la electrólisis de agua mar, las cuales fueron alcanzadas gracias al efecto sinérgico entre el Fe y el Ni
- Las propiedades alcanzadas por los electrodos Fe-Mn-Ni fueron similares a la de otros electrodos reportados en la literatura. Pero en este caso se enfatiza que la técnica empleada es escalable, simple y de bajo costo, por lo que estos resultados destacan en comparación a los reportados a la fecha.
- Para futuros trabajos en la misma línea de investigación, se postula que el mejor electrodo obtenido en esta tesis es el de composición 60Fe40Ni; es más económico que el electrodo 15Fe15Mn70Ni debido a que posee menor porcentaje de Ni y demostró lograr el efecto sinérgico entre Fe-Ni. Otro factor a considerar además de la composición química del electrodo, es la homogeneidad de la muestra, por lo que se deben analizar otras rutas de sinterización que minimicen la formación de óxidos.

- Dopar con elementos ampliamente conocidos por sus propiedades electrocatalíticas en la REO, no implica un aumento garantizado de las propiedades del material base. Lo anterior debido a que las propiedades electrocatalíticas pueden variar a causa de diversos cambios microestructurales del material base, que pueden ocasionar múltiples efectos a nivel atómico que afectarán o no el comportamiento del electrodo.
- Para una futura implementación comercial del agua de mar en la electrólisis, se requiere de un análisis comprensivo de la influencia de iones adicionales a Cl^- en el comportamiento de los electrodos. Particularmente, varios investigadores señalan el efecto negativo de precipitados en el funcionamiento de los electrodos. Sin embargo, en los ánodos Fe-Mn-Ni obtenidos en esta tesis, se demostró que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no afectó significativamente el funcionamiento de los ánodos como si lo hizo el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por tanto, es posible que ciertos materiales puedan ser utilizados en agua de mar tratada que contenga alguno de los tantos iones característicos del agua de mar.
- Se sugiere no limitar el análisis de iones adicionales solo al Mg^{2+} y Ca^{2+} , también se recomienda la adición de otros aniones como Br^- , F^- y SO_4^{2-} que podrían ser oxidados en el ánodo.

Capítulo 6

RESULTADOS DE PRODUCCIÓN

Publicaciones durante el doctorado:

- Tobosque, P., **Maril, M.**, Maril, Y., Camurri, C., Delplancke, J. L., Delplancke, M. P., & Carrasco, C. (2017). Electrodeposition of Lead–Cobalt Anodes: The Effect of Electrolyte pH on Film Properties. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9), D621-D625.
- **Maril, M.**, Tobosque, P., Núñez, J., Rodriguez, C. A., Delplancke, M. P., Delplancke, J. L., Delplancke, Yacaman, M., Arellano, M.J., Soldera, F., Carrasco, C. (2019). Synthesis and structural analysis of electrodeposited Pb-Co films for oxygen evolution applications. *Materials Characterization*, 148, 323-329.
- Tobosque, P., **Maril, M.**, Cisternas, N., Lara, C., Delplancke, M. P., Delplancke, J. L., Pinto, H., Pereira, E., Slawik, S., Carrasco, C. (2021). Synthesis and characterization of nanostructured Pb-Co-Sn film for the oxygen evolution reaction in sulfuric acid media. *Journal of Nanoparticle Research*, 23(7), 1-11.
- **Maril, M.**, Tobosque, P., Cisternas, N., Delplancke, M. P., Delplancke, J. L., Carrasco, C. (2021). Low-Cost Pb-Co-Sn film for the Oxygen Evolution Reaction in Acid Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(5), 052505.
- **Maril, M.**, Delplancke, J. L., Cisternas, N., Tobosque, P., Maril, Y., Carrasco, C. (2022) Critical aspects in the development of anodes for use in seawater electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(6), 3532-3549
- Tobosque, P., Arriagada, P., **Maril, M.**, Salvo C., Cabello-Guzmán, G., Astaburuaga, E., Morán, L., Carrasco, C. (2022) Extreme arid conditions:

Association among soiling characteristics, transmittance loss and climatic conditions. *Solar Energy*, 240, 13-26.

- **Maril, M.**, Delplancke, J. L, Salvo, C., Hevia, S., Alvear, T., Carrasco, C. Fe-Mn-Ni anodes for use in seawater electrolysis. En redacción

Presentaciones en eventos científicos:

- Anodically electrodeposited Pb-Co-Sn as electrocatalyst for oxygen evolution reaction, EUROMAT 2017, Thessaloniki, Grecia, 2017.
- Cathodic and anodic electrodeposition of PbCoSn thin films as electrocatalyst of the oxygen evolution reaction, Energy, Efficiency and Environmental Sustainability Conference, La Serena, Chile, 2017.
- Influence of bath composition on morphology and electrocatalytic properties of anodic PbCoSn film, Materials Science and Engineering Congress, Darmstadt, Alemania, 2018.
- Efecto del tiempo de depósito en las características morfológicas y electrocatalíticas del recubrimiento PbCoSn anódico, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 18° SAMCONAMET, Bariloche, Argentina, 2018.
- Obtaining tubes with high mechanical properties from used aluminum beverage cans. R. Navalón, M. Maril, N. Cisternas, P. Tobosque, J. Núñez, C. Carrasco. EUROMAT 2019, Estocolmo, Suecia, 2019.
- Material selection for the coating of wires and connectors for solar parks in the Atacama Desert. J. Mardones, I. Collante, N. Cisternas, C. Lara, M. Maril, C. Carrasco. EUROMAT 2019, Estocolmo, Suecia, 2019.
- Síntesis de película delgada de cobre mediante depósito por baño químico libre de sustancias tóxicas. P. Padilla, M. Maril, P. Tobosque, C. Lara, N. Cisternas, C. Carrasco. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 19° SAMCONAMET, Valdivia, Chile, 2019.

- Obtención de tubos para uso estructural a partir de latas de bebida de aluminio. R. Navalón, J. Núñez, C. Lara, P. Tobosque, M. Maril, C. Carrasco. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 19° SAMCONAMET, Valdivia, Chile, 2019.
- Study of soiling on different photovoltaic glasses exposed in Atacama Desert. P. Tobosque, M. Maril, J. Núñez, C. Carrasco. Materials Science and Engineering Congress MSE 2020, Alemania, 2020.
- Electrochemical oxidation of Mn-Mo-Fe anodes for use in seawater electrolysis. M. Maril, C. Salvo, P. Tobosque, J. L. Delplancke, C. Lara, J. Núñez, C. Carrasco. Materials Science and Engineering Congress MSE 2020, Alemania, 2020.
- Implementation of a lithium-ion battery charge-discharge system and analysis of the effect of microstructural degradation. C. Lara, I. Vargas, J. Núñez, M. Maril, P. Tobosque, C. Carrasco. EUROMAT 2021.
- Fe-Mn-Mo electrodes for use in seawater electrolysis. M. Maril, C. Salvo, J. L. Delplancke, J. Núñez, C. Carrasco. EUROMAT 2021.
- Realistic characterization of anodes for use in seawater electrolysis. M. Maril, N. Cisternas, J-L. Delplancke, C. Carrasco. Materials Science and Engineering Congress MSE 2022, Alemania, 2022.

Capítulo 7

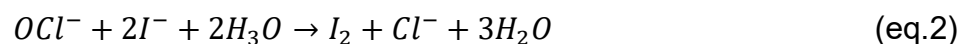
ANEXOS

Anexo 1 – Titulación yodométrica

Para la determinación de HOCl/OCl⁻ generado durante el proceso de electrólisis se utilizaron las siguientes soluciones:

- Sol A: 100 ml 0.5 M KI + 4 ml ácido acético
- Sol B: 40 ml 1M KOH + 0.5 M NaCl (agua de mar simulada obtenida de test anterior)
- Sol C: Almidón (10 g/L)
- Sol D: 0.001M Na₂S₂O₃

Las reacciones involucradas son las que se observan a continuación (eq.1-4):



Procedimiento:

1. Se prepara una solución de 100ml 0.5 M KI y se adicionan 4ml de ácido acético. Se deja reposar la solución por 40 minutos antes de realizar la primera titulación. (Sol A Color amarillo)
2. En un matraz Erlenmeyer se introducen 10 ml de Sol B y se adicionan 20ml de sol A. HOCl y OCl⁻ oxida yodo a yoduro (eq.1) y (eq.2). Se forma I₃⁻ mediante (eq.3).

3. Luego se agregan 10 gotas de Sol C y la solución adquiere color azul.
(Almidón+ I_3^- =color azul)
4. Posteriormente, esta mezcla se titula con la solución D, la cual se agrega gota a gota a través de la bureta hasta que la solución adquiera color transparente (eq.4) (Almidón+ I^- =color transparente). Se realizaron 3 titulaciones.



Anexo 2 – Detalle de deconvolución de espectros de alta resolución XPS para cada electrodo

60Fe40Mn	F2 2p3/2	STD=0.924		Mn	STD=0.860206	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	706.27	709.94	712.61	642.3	640.63	638.04
FWHM	1.1	3.28	3.47	5.5	2.99	0.83
Área	23.94	50.35	25.71	52.63	45.29	2.08
60Fe40Mn*		F2 2p3/2		Mn	STD=1.76405	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición		710.16	711.81	643.59	641.8	
FWHM		2.17	3.49	4.3	2.68	
Área	0	45.54	54.46	42.49	57.51	0
60Fe30Mn10Ni	F2 2p3/2	STD=1.775		Mn	STD=1.85655	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	706.71	709.99	712.26	642.43	640.66	638.43
FWHM	1.13	3.52	4.36	4.8	3.15	1
Área	39.69	30.43	29.88	39.67	52.79	7.54
60Fe30Mn10Ni*	F2 2p3/2	STD=1.319		Mn	STD=1.67247	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	707.10	710.56	712.59	644.18	641.89	
FWHM	0.8	2.55	3.95	4.4	2.9	
Área	7.44	41.77	50.78	32.53	67.47	0
60Fe40Ni	F2 2p3/2	STD=1.88885		Mn	STD=	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	706.57	710.68	712.96	0	0	0
FWHM	1.09	2.73	4.29	0	0	0
Área	52.02	18.91	29.07	0	0	0
60Fe40Ni*	F2 2p3/2	STD=1.88641		Mn	STD=	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	706.48	710.34	712.95	0	0	0
FWHM	1.32	3.59	3.45	0	0	0
Área	31.42	48.39	20.19	0	0	0
15Fe15Mn70Ni	F2 2p3/2	STD=1.62383		Mn	STD=1.93207	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	706.39	709.27	711.85	642.10	639.92	638.35
FWHM	1.12	4.14	3.50	3.93	2.6	1.52
Área	67.03	20.40	12.57	39.73	35.55	24.72
15Fe15Mn70Ni*	F2 2p3/2	STD=1.05069		Mn	STD=1.0911	
	Fe(0)	Fe(2+)	Fe (3+)	Mn(IV)	Mn(II)	Mn(0)
Posición	706.45	709.58	712.73	6.44.1	641.3	638.98
FWHM	1.51	4.48	5.09	4.3	3.03	2.84
Área	14.98	40.52	44.50	27.95	50.08	21.96

60Fe40Mn	O1s			STD=0.8288		Ni		STD=	
	Mn-O	Fe-O	H2O						
Posición	530.9 5	529.2 2	532.9 6			0	0		0
FWHM	2.683	1.30	2.12			0	0		0
Área	65.18	27.5	7.32			0	0		0
60Fe40Mn*	O1s			STD=2.093		Ni		STD=	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O					
Posición	530.9 9	529.5 6	533.3 1			0	0		0
FWHM	2.15	1.30	2.84			0	0		0
Área	48.16	35.13	16.7			0	0		0
60Fe30Mn10Ni	O1s			STD=1.11759		Ni		STD=0.727713	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O	Ni II(sat)	Ni0 (sat)	Ni (II)	Ni (0)	
Posición	530.5 9	529.5 7	532.5 2	531.69		859.3	855.01	852.61	
FWHM	2	1.03	3.05	1.46		4.49	2.19	1.09	
Área	38.25	15.50	23.21	23.04		22.63	8.95	68.42	
60Fe30Mn10Ni*	O1s			STD=1.20451		Ni		STD=0.830459	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O	Ni II(sat)		Ni (II)	Ni (0)	
Posición	530.1 0	529.5 8	532.3 5	531.25	861.26		855.56	853.06	
FWHM	1.32	1.13	3.09	1.57	4.38		3.01	0.68	
Área	29.36	21.61	18.36	30.67	38.32		57.15	4.53	
60Fe40Ni	O1s			STD=1.22668		Ni		STD=0.92408	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O	Ni II(sat)	Ni0(sat)	Ni (II)	Ni (0)	
Posición		529.7 8	532.2 3	531.32	860.71	858.09	855.71	852.61	
FWHM		1.35	3.06	1.78	3.74	3.23	2.32	1.04	
Área	0	38.59	24.94	36.48	9.09	10.77	14.61	65.53	
60Fe40Ni*	O1s			STD=1.19592		Ni		STD=1.14438	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O	Ni II(sat)	Ni0 (sat)	Ni (II)	Ni (0)	
Posición		529.6 5	532.4 3	531.16	533.33	861.08	855.5	852.33	
FWHM		1.40	1.74	1.47	1.85	4	3	1.08	
Área	0	29.98	18.2	31.98	19.84	20.69	45.25	34.06	
15Fe15Mn70Ni	O1s			STD=0.904567		Ni		STD=2.177	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O	Ni II(sat)	Ni0 (sat)	Ni (II)	Ni (0)	
Posición	531	529.4 7	532.9 5	531.87	860.61	857.95	855.48	852.10	
FWHM	1.51	1.37	2.06	1.66	1.74	2.18	3.15	1.09	
Área	32.48	28.5	17.60	24.42	1.56	9.6	14.49	74.35	
15Fe15Mn70Ni*	O1s			STD=0.840557		Ni		STD=1.709	
	Mn-O	Fe-O	H2O	Ni-O	Ni II(sat)	Ni0 (sat)	Ni (II)	Ni (0)	
Posición	530.6 8	529.1 5	533.0 3	531.58	534.96	860.41	855.19	852.01	
FWHM	1.52	1.4	2.21	1.66	3.07	4.19	3.99	1.31	
Área	25.55	14.08	18.32	20.59	21.47	24.12	53.73	22.15	

Capítulo 8

REFERENCIAS

1. Dionigi, F., et al., *Design criteria, operating conditions, and nickel-iron hydroxide catalyst materials for selective seawater electrolysis*. ChemSusChem, 2016. **9**(9): p. 962-972.
2. Vos, J.G., et al., *Selectivity trends between oxygen evolution and chlorine evolution on iridium-based double perovskites in acidic media*. ACS catalysis, 2019. **9**(9): p. 8561-8574.
3. Abdel-Aal, H. and I. Hussein, *Parametric study for saline water electrolysis: part III—precipitate formation and recovery of magnesium salts*. International journal of hydrogen energy, 1993. **18**(7): p. 553-556.
4. Baniasadi, E., I. Dincer, and G. Naterer, *Electrochemical analysis of seawater electrolysis with molybdenum-oxo catalysts*. International journal of hydrogen energy, 2013. **38**(6): p. 2589-2595.
5. Zhang, Q., et al., *Study on pretreatment of seawater electrolysis for desalination*. Desalination and Water Treatment, 2013. **51**(19-21): p. 3858-3863.
6. Dresp, S.r., et al., *Direct electrolytic splitting of seawater: opportunities and challenges*. ACS Energy Letters, 2019. **4**(4): p. 933-942.
7. El-Moneim, A., *Mn–Mo–W-oxide anodes for oxygen evolution during seawater electrolysis for hydrogen production: effect of repeated anodic deposition*. international journal of hydrogen energy, 2011. **36**(21): p. 13398-13406.
8. El-Moneim, A.A., et al., *Mn-Mo-Sn oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis for hydrogen production*. ECS Transactions, 2010. **25**(40): p. 127.
9. Ghany, N.A., et al., *Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn–Mo–Fe oxides for seawater electrolysis*. Electrochimica Acta, 2002. **48**(1): p. 21-28.
10. Okada, T., et al., *A Bilayer Structure Composed of Mg | Co-MnO₂ Deposited on a Co (OH)₂ Film to Realize Selective Oxygen Evolution from Chloride-Containing Water*. Langmuir, 2020. **36**(19): p. 5227-5235.
11. Vos, J.G., et al., *MnOx/IrOx as selective oxygen evolution electrocatalyst in acidic chloride solution*. Journal of the American Chemical Society, 2018. **140**(32): p. 10270-10281.
12. Suen, N.-T., et al., *Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(2): p. 337-365.
13. Exner, K.S., et al., *Controlling Selectivity in the Chlorine Evolution Reaction over RuO₂-Based Catalysts*. Angewandte Chemie, 2014. **126**(41): p. 11212-11215.
14. Lee, S.W., et al., *Three-dimensional mesoporous Ir–Ru binary oxides with improved activity and stability for water electrolysis*. Catalysis Today, 2020. **352**: p. 39-46.
15. Li, Z., et al., *Advances in CoP electrocatalysts for water splitting*. Materials Today Energy, 2021: p. 100698.
16. Maril, M., et al., *Low-Cost Pb-Co-Sn film for the Oxygen Evolution Reaction in Acid Media*. Journal of The Electrochemical Society, 2021.

17. Younus, H.A., et al., *Engineering of a highly stable metal-organic Co-film for efficient electrocatalytic water oxidation in acidic media*. *Materials Today Energy*, 2020. **17**: p. 100437.
18. Huo, J., et al., *Bifunctional iron nickel phosphide nanocatalysts supported on porous carbon for highly efficient overall water splitting*. *Sustainable Materials and Technologies*, 2019. **22**: p. e00117.
19. Du, Q., et al., *Construction of N and Fe co-doped CoO/CoxN interface for excellent OER performance*. *Sustainable Materials and Technologies*, 2021. **29**: p. e00293.
20. Keane, T.P. and D.G. Nocera, *Selective Production of Oxygen from Seawater by Oxidic Metallate Catalysts*. *ACS omega*, 2019. **4**(7): p. 12860-12864.
21. Wang, C., et al., *Heterogeneous bimetallic sulfides based seawater electrolysis towards stable industrial-level large current density*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. **291**: p. 120071.
22. Wright, J., *Seawater: its composition, properties, and behaviour*. Vol. 2. 1995: Pergamon.
23. Gouda, V., et al., *Microbiologically induced corrosion of UNS N04400 in seawater*. *Corrosion*, 1993. **49**(1): p. 63-73.
24. Oh, B.S., et al., *Evaluation of a seawater electrolysis process considering formation of free chlorine and perchlorate*. *Desalination and Water Treatment*, 2010. **18**(1-3): p. 245-250.
25. Lu, J., et al., *How to get to best oxygen evolution behavior from the electrolysis practice of the seawater*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021.
26. Dingenen, F. and S.W. Verbruggen, *Tapping hydrogen fuel from the ocean: A review on photocatalytic, photoelectrochemical and electrolytic splitting of seawater*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021. **142**: p. 110866.
27. Loganathan, P., G. Naidu, and S. Vigneswaran, *Mining valuable minerals from seawater: a critical review*. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017. **3**(1): p. 37-53.
28. Ji, X., et al., *Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines*. *Separation and Purification Technology*, 2010. **71**(1): p. 76-82.
29. Choi, Y., et al., *Effect of chemical and physical factors on the crystallization of calcium sulfate in seawater reverse osmosis brine*. *Desalination*, 2018. **426**: p. 78-87.
30. Carson, R. and J. Simandl, *Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from seawater using slaked dolomite*. *Minerals engineering*, 1994. **7**(4): p. 511-517.
31. Ota, K.-i., G. Kreysa, and R.F. Savinell, *Encyclopedia of applied electrochemistry*. 2014: Springer New York.
32. Kumar, R., A. Mishra, and B. Jha, *Bacterial community structure and functional diversity in subsurface seawater from the western coastal ecosystem of the Arabian Sea, India*. *Gene*, 2019. **701**: p. 55-64.
33. Wu, L., et al., *Rational design of core-shell-structured CoPx@ FeOOH for efficient seawater electrolysis*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021: p. 120256.
34. Chang, J., et al., *Dual-Doping and Synergism toward High-Performance Seawater Electrolysis*. *Advanced Materials*, 2021. **33**(33): p. 2101425.
35. Belila, A., et al., *Bacterial community structure and variation in a full-scale seawater desalination plant for drinking water production*. *Water research*, 2016. **94**: p. 62-72.

36. Flimban, S.G., et al., *The effect of Nafion membrane fouling on the power generation of a microbial fuel cell*. international journal of hydrogen energy, 2020. **45**(25): p. 13643-13651.
37. Park, S.-G., et al., *Long-term effects of anti-biofouling proton exchange membrane using silver nanoparticles and polydopamine on the performance of microbial electrolysis cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(20): p. 11345-11356.
38. Tong, W., et al., *Electrolysis of low-grade and saline surface water*. Nature Energy, 2020. **5**(5): p. 367-377.
39. Zhang, F., et al., *Rational design of oxygen evolution reaction catalysts for seawater electrolysis*. Trends in Chemistry, 2021.
40. Testing, A.S.f. and Materials, *Standard practice for the preparation of substitute ocean water*. 2013: ASTM International.
41. Karlsson, R.K. and A. Cornell, *Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes*. Chemical reviews, 2016. **116**(5): p. 2982-3028.
42. Sohrabnejad-Eskan, I., et al., *Temperature-dependent kinetic studies of the chlorine evolution reaction over RuO₂ (110) model electrodes*. ACS Catalysis, 2017. **7**(4): p. 2403-2411.
43. Hansen, H.A., et al., *Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(1): p. 283-290.
44. El-Moneim, A.A., et al., *Nanocrystalline manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxygen evolution in acidic seawater electrolysis*. Materials transactions, 2005. **46**(2): p. 309-316.
45. Kato, Z., et al., *Durability enhancement and degradation of oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for hydrogen production*. Applied surface science, 2011. **257**(19): p. 8230-8236.
46. Kato, Z., et al., *Electrochemical characterization of degradation of oxygen evolution anode for seawater electrolysis*. Electrochimica Acta, 2014. **116**: p. 152-157.
47. Iguchi, S., et al., *Solar-light-driven non-bias photoelectrolysis for bleach production from sea water and atmospheric oxygen*. Sustainable Energy & Fuels, 2019. **3**(12): p. 3441-3447.
48. Vos, J.G., et al., *Competition and selectivity during parallel evolution of bromine, chlorine and oxygen on IrO_x electrodes*. Journal of Catalysis, 2020. **389**: p. 99-110.
49. Vos, J.G., et al., *Competition and Interhalogen Formation During Parallel Electrocatalytic Oxidation of Bromide and Chloride on Pt*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**(4): p. 046505.
50. Amikam, G., P. Nativ, and Y. Gendel, *Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(13): p. 6504-6514.
51. Vos, J. and M. Koper, *Measurement of competition between oxygen evolution and chlorine evolution using rotating ring-disk electrode voltammetry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018. **819**: p. 260-268.
52. Izumiya, K., et al., *Surface activation of manganese oxide electrode for oxygen evolution from seawater*. Journal of applied electrochemistry, 1997. **27**(12): p. 1362-1368.

53. Izumiya, K., et al., *Anodically deposited manganese oxide and manganese–tungsten oxide electrodes for oxygen evolution from seawater*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(21-22): p. 3303-3312.
54. Izumiya, K., et al., *Mn–W oxide anodes prepared by thermal decomposition for oxygen evolution in seawater electrolysis*. *Materials transactions, JIM*, 1998. **39**(2): p. 308-313.
55. Matsui, T., et al., *Anodically deposited manganese–molybdenum–tungsten oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis*. *Journal of applied electrochemistry*, 2002. **32**(9): p. 993-1000.
56. Fujimura, K., et al., *Anodically deposited manganese-molybdenum oxide anodes with high selectivity for evolving oxygen in electrolysis of seawater*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. **29**(6): p. 769-775.
57. Balaji, R., et al., *An alternative approach to selective sea water oxidation for hydrogen production*. *Electrochemistry Communications*, 2009. **11**(8): p. 1700-1702.
58. Cheng, F., et al., *Synergistic action of Co-Fe layered double hydroxide electrocatalyst and multiple ions of sea salt for efficient seawater oxidation at near-neutral pH*. *Electrochimica Acta*, 2017. **251**: p. 336-343.
59. Xu, Y., et al., *Recent advances in electrocatalysts for neutral and large-current-density water electrolysis*. *Nano Energy*, 2021. **80**: p. 105545.
60. Fukuzumi, S., Y.M. Lee, and W. Nam, *Fuel production from seawater and fuel cells using seawater*. *ChemSusChem*, 2017. **10**(22): p. 4264-4276.
61. Fujimura, K., et al., *The durability of manganese–molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis*. *Electrochimica acta*, 2000. **45**(14): p. 2297-2303.
62. Fujimura, K., et al., *Oxygen evolution on manganese–molybdenum oxide anodes in seawater electrolysis*. *Materials Science and Engineering: A*, 1999. **267**(2): p. 254-259.
63. Ghany, N.A.A., et al., *Anodically deposited Mn-Mo-Fe oxide anodes for oxygen evolution in hot seawater electrolysis*. *Materials Transactions*, 2003. **44**(10): p. 2114-2123.
64. El-Moneim, A. and M. Mohamed, *New composite anodes for oxygen evolution during seawater electrolysis*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012. **7**: p. 671-685.
65. Hashimoto, K., et al., *New nanocrystalline manganese-molybdenum-tin oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis*. *ECS Transactions*, 2006. **1**(4): p. 491.
66. Bigiani, L., et al., *Selective anodes for seawater splitting via functionalization of manganese oxides by a plasma-assisted process*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. **284**: p. 119684.
67. Kuang, Y., et al., *Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrogen and oxygen fuels*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019. **116**(14): p. 6624-6629.
68. Juodkazytė, J., et al., *Electrolytic splitting of saline water: durable nickel oxide anode for selective oxygen evolution*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. **44**(12): p. 5929-5939.
69. Yu, L., et al., *Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis*. *Nature communications*, 2019. **10**(1): p. 1-10.
70. Abe, H., et al., *Thin Film Coating of Mg-Intercalated Layered MnO₂ to Suppress Chlorine Evolution at an IrO₂ Anode in Cathodic Protection*. *Electrocatalysis*, 2019. **10**(2): p. 195-202.

71. Song, H.J., et al., *Electrocatalytic Selective Oxygen Evolution of Carbon-Coated Na₂Co_{1-x}Fe_xP₂O₇ Nanoparticles for Alkaline Seawater Electrolysis*. ACS Catalysis, 2019. **10**(1): p. 702-709.
72. Yu, L., et al., *Ultrafast room-temperature synthesis of porous S-doped Ni/Fe (oxy) hydroxide electrodes for oxygen evolution catalysis in seawater splitting*. Energy & Environmental Science, 2020. **13**(10): p. 3439-3446.
73. Jadhav, A.R., et al., *Stable complete seawater electrolysis by using interfacial chloride ion blocking layer on catalyst surface*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(46): p. 24501-24514.
74. Gayen, P., S. Saha, and V. Ramani, *Selective Seawater Splitting Using Pyrochlore Electrocatalyst*. ACS Applied Energy Materials, 2020. **3**(4): p. 3978-3983.
75. Yuan, W., et al., *Structure engineering of electrodeposited NiMo films for highly efficient and durable seawater splitting*. Electrochimica Acta, 2021. **365**: p. 137366.
76. Wu, L., et al., *Heterogeneous Bimetallic Phosphide Ni₂P-Fe₂P as an Efficient Bifunctional Catalyst for Water/Seawater Splitting*. Advanced Functional Materials, 2021. **31**(1): p. 2006484.
77. Cui, B., et al., *Heterogeneous lamellar-edged Fe-Ni (OH)₂/Ni₃S₂ nanoarray for efficient and stable seawater oxidation*. Nano Research, 2021. **14**(4): p. 1149-1155.
78. Tu, Q., et al., *Preferential Adsorption of Hydroxide Ions onto Partially Crystalline NiFe-Layered Double Hydroxides Leads to Efficient and Selective OER in Alkaline Seawater*. ACS Applied Energy Materials, 2021.
79. Wu, Y., et al., *Solar-driven self-powered alkaline seawater electrolysis via multifunctional earth-abundant heterostructures*. Chemical Engineering Journal, 2021. **411**: p. 128538.
80. Ning, M., et al., *One-step spontaneous growth of NiFe layered double hydroxide at room temperature for seawater oxygen evolution*. Materials Today Physics, 2021: p. 100419.
81. Sun, J., et al., *A surface configuration strategy to hierarchical Fe-Co-S/Cu₂O/Cu electrodes for oxygen evolution in water/seawater splitting*. Applied Surface Science, 2021. **567**: p. 150757.
82. Jung, S.Y., et al., *Sulfur-incorporated nickel-iron layered double hydroxides for effective oxygen evolution reaction in seawater*. Applied Surface Science, 2021. **568**: p. 150965.
83. Liu, W., et al., *Zr-doped CoFe-layered double hydroxides for highly efficient seawater electrolysis*. Journal of Colloid and Interface Science, 2021. **604**: p. 767-775.
84. Wu, L., et al., *Boron-modified cobalt iron layered double hydroxides for high efficiency seawater oxidation*. Nano Energy, 2021. **83**: p. 105838.
85. ul Haq, T. and Y. Haik, *S doped Cu₂O-CuO nanoneedles Array: Free Standing Oxygen Evolution Electrode with high Efficiency and Corrosion Resistance for Sea Water Splitting*. Catalysis Today, 2021.
86. Huang, W.-H. and C.-Y. Lin, *Iron phosphate modified calcium iron oxide as an efficient and robust catalyst in electrocatalyzing oxygen evolution from seawater*. Faraday discussions, 2019. **215**: p. 205-215.
87. Dresch, S., et al., *Efficient direct seawater electrolyzers using selective alkaline NiFe-LDH as OER catalyst in asymmetric electrolyte feeds*. Energy & Environmental Science, 2020.
88. Anantharaj, S., et al., *Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(4): p. 744-771.

89. Abdel-Aal, H., K. Zohdy, and M.A. Kareem, *Hydrogen production using sea water electrolysis*. The Open Fuel Cells Journal, 2010. **3**(1).
90. Sano, Y., Y. Hao, and F. Kuwahara, *Development of an electrolysis based system to continuously recover magnesium from seawater*. Heliyon, 2018. **4**(11): p. e00923.
91. d'Amore-Domenech, R., Ó. Santiago, and T.J. Leo, *Multicriteria analysis of seawater electrolysis technologies for green hydrogen production at sea*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020. **133**: p. 110166.
92. Bennett, J., *Electrodes for generation of hydrogen and oxygen from seawater*. International Journal of Hydrogen Energy, 1980. **5**(4): p. 401-408.
93. Abdel-Aal, H., S. Sultan, and I. Hussein, *Parametric study for saline water electrolysis: part II—chlorine evolution, selectivity and determination*. International journal of hydrogen energy, 1993. **18**(7): p. 545-551.
94. Abdel-Aal, H. and I. Hussein, *Parametric study for saline water electrolysis: Part I—hydrogen production*. International journal of hydrogen energy, 1993. **18**(6): p. 485-489.
95. Mousset, E., et al., *Effect of homogeneous Fenton combined with electron transfer on the fate of inorganic chlorinated species in synthetic and reclaimed municipal wastewater*. Electrochimica Acta, 2020. **334**: p. 135608.
96. Santos, G.O., et al., *Understanding the electrolytic generation of sulfate and chlorine oxidative species with different boron-doped diamond anodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020. **857**: p. 113756.
97. Arikawa, T., Y. Murakami, and Y. Takasu, *Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO₂/Ti and RuO₂-TiO₂/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy*. Journal of applied electrochemistry, 1998. **28**(5): p. 511-516.
98. Luna-Trujillo, M., et al., *Formation of active chlorine species involving the higher oxide MO_x+ 1 on active Ti/RuO₂-IrO₂ anodes: A DEMS analysis*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020: p. 114661.
99. Zhao, Y., et al., *Interfacial nickel nitride/sulfide as a bifunctional electrode for highly efficient overall water/seawater electrolysis*. Journal of materials chemistry A, 2019. **7**(14): p. 8117-8121.
100. Zhao, Y., et al., *Charge state manipulation of cobalt selenide catalyst for overall seawater electrolysis*. Advanced Energy Materials, 2018. **8**(29): p. 1801926.
101. Zheng, J., *Binary platinum alloy electrodes for hydrogen and oxygen evolutions by seawater splitting*. Applied Surface Science, 2017. **413**: p. 72-82.
102. Marimuthu, T., et al., *One-step fabrication of copper sulfide catalysts for HER in natural seawater and their bifunctional properties in freshwater splitting*. Fuel, 2022. **322**: p. 124073.
103. Seenivasan, S. and D.-H. Kim, *Engineering the surface anatomy of an industrially durable NiCo₂S₄/NiMo₂S₄/NiO bifunctional electrode for alkaline seawater electrolysis*. Journal of Materials Chemistry A, 2022. **10**(17): p. 9547-9564.
104. Yang, Y., et al., *Interfacial microenvironment modulation enhancing catalytic kinetics of bimetallic (oxy) hydroxide heterostructures for highly efficient oxygen evolution reaction*. Journal of Alloys and Compounds, 2022. **910**: p. 164879.
105. Yu, L., et al., *High-performance seawater oxidation by a homogeneous multimetallic layered double hydroxide electrocatalyst*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2022. **119**(18): p. e2202382119.

106. Wang, H., et al., *Electrodeposition of NiFe-layered double hydroxide layer on sulfur-modified nickel molybdate nanorods for highly efficient seawater splitting*. Journal of Colloid and Interface Science, 2022. **613**: p. 349-358.
107. Hu, R., et al., *High-Property Anode Catalyst Compositing Co-Based Perovskite and NiFe-Layered Double Hydroxide for Alkaline Seawater Splitting*. Processes, 2022. **10**(4): p. 668.
108. Song, S., et al., *One-Step Synthesis of Heterostructural MoS₂-(FeNi) 9S8 on Ni-Fe Foam Synergistically Boosting for Efficient Fresh/Seawater Electrolysis*. ACS Applied Energy Materials, 2022.
109. Driess, M., et al., *Is Direct Seawater Splitting Economically Meaningful?* Energy & Environmental Science, 2021.
110. Khan, M., et al., *Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem?* Energy & Environmental Science, 2021.
111. Farràs, P., P. Strasser, and A.J. Cowan, *Water electrolysis: Direct from the sea or not to be?* Joule, 2021. **5**(8): p. 1921-1923.
112. Anwar, S., et al., *Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021.
113. Malek, A., G.R. Rao, and T. Thomas, *Waste-to-wealth approach in water economy: The case of beneficiation of mercury-contaminated water in hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021.
114. Yao, Y., X. Gao, and X. Meng, *Recent advances on electrocatalytic and photocatalytic seawater splitting for hydrogen evolution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2021.
115. Longchin, P., et al., *Hybrid photoanodes for visible light-driven water oxidation: the beneficial and detrimental effects of nickel oxide cocatalyst*. Journal of Physics: Energy, 2020. **2**(4): p. 044001.
116. Chen, H., et al., *Electrospinning synthesis of bimetallic nickel-iron oxide/carbon composite nanofibers for efficient water oxidation electrocatalysis*. ChemCatChem, 2016. **8**(5): p. 992-1000.
117. Wang, H., et al., *Porous two-dimensional materials for photocatalytic and electrocatalytic applications*. Matter, 2020. **2**(6): p. 1377-1413.
118. Cartagena, S., F.E. Bedoya-Lora, and J.A. Calderón, *Enhancement of Anodically Treated Stainless Steel by NiFeP-Catalyst Electrodeposition as Bifunctional Electrodes for Water Electrolysis*. Journal of The Electrochemical Society, 2022. **169**(4): p. 044501.
119. Khan, M.A., et al., *Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis*. Electrochemical Energy Reviews, 2018. **1**(4): p. 483-530.
120. Charles, J. and J.-P. Issi, *Electrical and thermal conductivities of Fe-Mn-Al austenitic alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1984. **17**(12): p. 2399.
121. Okamoto, H. and T. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1990: p. 12.
122. Ternary phase Diagram Fe-Mn-Mo. Consultado el 16 de Marzo 2020de <http://steel.kisti.re.kr/htm/Fe-Mn-Mo.htm>.
123. Xing, L., et al., *Study of the paramagnetic-antiferromagnetic transition and the $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloys*. Journal of materials science, 2000. **35**(22): p. 5597-5603.

124. Figueiredo, R.B., et al., *Formation of epsilon martensite by high-pressure torsion in a TRIP steel*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **625**: p. 114-118.
125. Hermawan, H., et al., *Iron–manganese: new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy*. Powder Metallurgy, 2008. **51**(1): p. 38-45.
126. Lu, X., et al., *Study of the agglomeration behaviour of surface-modified molybdenum powder*. Metals and Materials International, 2021. **27**(11): p. 4487-4497.
127. Conti, M.C., et al., *The effect of alloying elements on the properties of pressed and non-pressed biodegradable Fe–Mn–Ag powder metallurgy alloys*. Heliyon, 2019. **5**(9): p. e02522.
128. Hryha, E. and E. Dudrova. *The sintering behaviour of Fe-Mn-C powder system, correlation between thermodynamics and sintering process, Mn distribution and microstructure*. in *Materials science forum*. 2007. Trans Tech Publ.
129. Hasegawa, M., *Ellingham diagram*, in *Treatise on Process Metallurgy*. 2014, Elsevier. p. 507-516.
130. Zhang, Z. and R. Sandström, *Fe–Mn–Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of alloys and Compounds, 2004. **363**(1-2): p. 199-207.
131. Bailon-Poujol, I., J.-P. Bailon, and G. L'Espérance, *Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications*. Powder technology, 2011. **210**(3): p. 267-272.
132. Ter Haar, J. and J. Duszczuk, *Mixing of powder metallurgical fibre-reinforced aluminium composites*. Materials Science and Engineering: A, 1991. **135**: p. 65-72.
133. Liu, W., et al., *Cavitation erosion characteristics of a NiTi alloy*. Metallurgical and Materials Transactions, 2004. **35**(1): p. 356.
134. Stevens, M.B., et al., *Reactive Fe-sites in Ni/Fe (oxy) hydroxide are responsible for exceptional oxygen electrocatalysis activity*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(33): p. 11361-11364.
135. Zou, S., et al., *Fe (oxy) hydroxide oxygen evolution reaction electrocatalysis: intrinsic activity and the roles of electrical conductivity, substrate, and dissolution*. Chemistry of Materials, 2015. **27**(23): p. 8011-8020.
136. Anantharaj, S., S. Kundu, and S. Noda, *“The Fe Effect”: A review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts*. Nano Energy, 2021. **80**: p. 105514.
137. Trotochaud, L., et al., *Nickel–iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and incidental iron incorporation*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(18): p. 6744-6753.
138. Zeradhanin, A.R., et al., *How to minimise destabilising effect of gas bubbles on water splitting electrocatalysts?* Current Opinion in Electrochemistry, 2021. **30**: p. 100797.
139. Darband, G.B., M. Aliofkhazraei, and S. Shanmugam, *Recent advances in methods and technologies for enhancing bubble detachment during electrochemical water splitting*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **114**: p. 109300.
140. Tong, A., et al., *Study on the shift of ultraviolet spectra in aqueous solution with variations of the solution concentration*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020. **234**: p. 118259.
141. Gatard, V., et al., *FeNi₃ and Ni-Based Nanoparticles as Electrocatalysts for Magnetically Enhanced Alkaline Water Electrolysis*. Electrocatalysis, 2020. **11**(5): p. 567-577.

142. Yan, X., et al., *FeNi₃/NiFeO_x nanohybrids as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting*. *Advanced Materials Interfaces*, 2016. **3**(22): p. 1600368.
143. Ghosh, D.C. and R. Biswas, *Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions. Part 1. The atomic radii*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2002. **3**(2): p. 87-113.
144. Broicher, C., et al., *Particle size-controlled synthesis of high-performance MnCo-based materials for alkaline OER at fluctuating potentials*. *Catalysis Science & Technology*, 2021. **11**(22): p. 7278-7286.
145. Zha, M., et al., *Electrochemical oxygen evolution reaction efficiently boosted by selective fluoridation of FeNi₃ alloy/oxide hybrid*. *Journal of Energy Chemistry*, 2020. **47**: p. 166-171.
146. Ali-Löytty, H., et al., *Ambient-pressure XPS study of a Ni–Fe electrocatalyst for the oxygen evolution reaction*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. **120**(4): p. 2247-2253.
147. Badrayana, S., et al., *Novel Fe–Ni–Graphene composite electrode for hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(33): p. 10453-10462.
148. Michael, J.D., et al., *Alkaline electrolyte and Fe impurity effects on the performance and active-phase structure of NiOOH thin films for OER catalysis applications*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. **119**(21): p. 11475-11481.
149. Yu, M., E. Budiyanto, and H. Tüysüz, *Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022. **61**(1): p. e202103824.
150. Xue, C., et al., *Fe³⁺ doped amorphous Co₂BO_y (OH) z with enhanced activity for oxygen evolution reaction*. *Electrochimica Acta*, 2018. **280**: p. 1-8.
151. Javaid, S., et al., *Ni²⁺/Co²⁺ doped Au–Fe₇S₈ nanoplatelets with exceptionally high oxygen evolution reaction activity*. *Nano Energy*, 2021. **89**: p. 106463.
152. Zhou, Q., et al., *Active-site-enriched iron-doped nickel/cobalt hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution reaction*. *Acs Catalysis*, 2018. **8**(6): p. 5382-5390.
153. Zhuang, L., et al., *Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction*. *Advanced Materials*, 2017. **29**(17): p. 1606793.
154. Liu, Y., H. Lu, and X. Kou, *Electrodeposited Ni–Co–Sn alloy as a highly efficient electrocatalyst for water splitting*. *International journal of hydrogen energy*, 2019. **44**(16): p. 8099-8108.
155. Shetty, S. and A.C. Hegde, *Electrodeposition of Sn–Ni alloy coatings for water-splitting application from alkaline medium*. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017. **48**(1): p. 632-641.
156. Wu, Y., et al., *Electrodeposition of self-supported Ni–Fe–Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction*. *Electrochimica Acta*, 2019. **301**: p. 39-46.
157. Nazmunnahar, M., et al., *Half-metallic Ni₂MnSn Heusler alloy prepared by rapid quenching*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. **386**: p. 98-101.
158. Gu, X., et al., *Microstructure and mechanical properties of CoCrFeMnNiSn_x high-entropy alloys*. *Metals and Materials International*, 2020. **26**(3): p. 292-301.
159. Ahamed, R., et al., *Powder Metallurgy Synthesis of Heusler Alloys: Effects of Process Parameters*. *Materials*, 2019. **12**(10): p. 1596.
160. Graf, T., S.S. Parkin, and C. Felser, *Heusler compounds—A material class with exceptional properties*. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2010. **47**(2): p. 367-373.

161. Yu, M., et al., *Tunable eg orbital occupancy in Heusler compounds for oxygen evolution reaction*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. **60**(11): p. 5800-5805.
162. Chen, J., et al., *Enhanced electrocatalysis of NiMnIn Heusler alloy films for hydrogen evolution reaction by magnetic field*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. **877**: p. 160271.
163. Hu, W., et al., *Heat treatment-induced Co³⁺ enrichment in CoFePBA to enhance OER electrocatalytic performance*. *Chinese Chemical Letters*, 2022. **33**(3): p. 1412-1416.
164. Sun, Y., et al., *Engineering High-Spin State Cobalt Cations in Spinel Zinc Cobalt Oxide for Spin Channel Propagation and Active Site Enhancement in Water Oxidation*. *Angewandte Chemie*, 2021. **133**(26): p. 14657-14665.
165. Yan, K.-L., et al., *Probing the active sites of Co₃O₄ for the acidic oxygen evolution reaction by modulating the Co²⁺/Co³⁺ ratio*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(14): p. 5678-5686.
166. Jamesh, M.-I. and M. Harb, *Tuning the electronic structure of the earth-abundant electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) to achieve efficient alkaline water splitting—A review*. *Journal of Energy Chemistry*, 2021. **56**: p. 299-342.
167. Song, J., et al., *A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts*. *Chemical Society Reviews*, 2020. **49**(7): p. 2196-2214.
168. Yan, D., et al., *Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions*. *Advanced materials*, 2017. **29**(48): p. 1606459.
169. Zhu, K., et al., *The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction*. *Nano Energy*, 2020. **73**: p. 104761.
170. Mani, V., et al., *Iron hydroxyphosphate and Sn-incorporated iron hydroxyphosphate: efficient and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction*. *Catalysis Science & Technology*, 2017. **7**(21): p. 5092-5104.
171. Jian, J., et al., *Fascinating Tin Effects on the Enhanced and Large-Current-Density Water Splitting Performance of Sn-Ni(OH)₂*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021. **13**(36): p. 42861-42869.
172. Xu, J., et al., *The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction*. *Electrochimica acta*, 2012. **59**: p. 105-112.
173. ul Haq, T., et al., *Au nanocluster coupling with Gd-Co₂B nanoflakes embedded in reduced TiO₂ nanosheets: Seawater electrolysis at low cell voltage with high selectivity and corrosion resistance*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022. **301**: p. 120836.
174. Aazam, E., *Degradation of methylene blue dye under visible light using silver/calcium hydroxide nanospheres*. *Desalination and Water Treatment*, 2018. **104**: p. 330-337.
175. Zhang, S., *A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes*. *Rsc Advances*, 2014. **4**(31): p. 15835-15840.
176. Bhargava, R. and S. Khan, *Effect of reduced graphene oxide (rGO) on structural, optical, and dielectric properties of Mg(OH)₂/rGO nanocomposites*. *Advanced Powder Technology*, 2017. **28**(11): p. 2812-2819.
177. Al-Gaashani, R., et al., *Investigation of the optical properties of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures obtained by microwave-assisted methods*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **521**: p. 71-76.

178. Jiang, X., et al., *Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel*. Corrosion science, 2006. **48**(10): p. 3091-3108.
179. Lin, B., et al., *Study on synergistic corrosion inhibition effect between calcium lignosulfonate (CLS) and inorganic inhibitors on Q235 carbon steel in alkaline environment with Cl⁻*. Molecules, 2020. **25**(18): p. 4200.
180. Leckie, H. and H. Uhlig, *Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18–8 stainless steel*. Journal of the electrochemical society, 1966. **113**(12): p. 1262.
181. Priyotomo, G., et al., *Corrosion Behavior of Mild Steel in Seawater from Karangsang & Eretan of West Java Region, Indonesia*. Jurnal Kelautan: Indonesian Journal of Marine Science and Technology, 2018. **11**(2): p. 184-191.
182. Zhang, S., et al., *Failure analysis of an oil pipe wall perforated by pitting corrosion*. Materials and Corrosion, 2018. **69**(8): p. 1123-1130.

