

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE: Doctor en Ciencias de la Ingeniería,
Mención Ciencia de los Materiales
POR: Alejandro Vargas Uscategui
FECHA: 01/04/2014
PROFESOR GUÍA: Dr. Luis Cifuentes Seves

PRODUCCIÓN ELECTROMETALÚRGICA DE ÓXIDOS DE RENIO

Esta tesis doctoral está abocada a la investigación de la producción electrometalúrgica de óxidos de renio a partir de la electrodeposición con inversión periódica de corriente en medio acuoso alcalino del ión perrenato (ReO_4^-). El interés principal radica en la producción de un material con propiedades electroquímicas para la electrocátalisis de la reacción de evolución de hidrógeno (H^+/H_2). Esta reacción es de gran importancia para la producción de energía que realizan las celdas de combustible a partir de la reacción de formación de agua, y también para la producción de hidrógeno en celdas fotoelectroquímicas. La gran barrera para el desarrollo de estos dispositivos es precisamente la baja velocidad de las reacciones involucradas en cada proceso (reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno). En este sentido, con la presente investigación se busca incrementar el conocimiento en esta área, al evaluar la técnica de electrodeposición para la obtención de óxidos de renio, determinando además el efecto de las características morfológicas y químicas del material electrodepositado sobre la electrocátalisis de la reacción de evolución de hidrógeno.

La investigación se desarrolló contemplando tres elementos interrelacionados de gran importancia, como son el proceso, la microestructura y las propiedades. En la primera etapa se investigó el mecanismo de electrodeposición de óxidos de renio a partir de un electrolito acuoso alcalino, lo que es importante para entender la naturaleza del material electrodepositado de Re. En seguida, a partir del análisis detallado de la electrocristalización, se propuso un posible mecanismo de electrodeposición de óxidos de renio en medio alcalino, el cual se fundamenta en un proceso de reducción de múltiples etapas desde el Re(VII) hasta el Re(VI), Re (VI) y Re metálico. Al final del proceso de electrodeposición pueden coexistir en el electrodeposito especies de ReO_3 , y ReO_2 , principalmente. No obstante, el material electrodepositado es susceptible al proceso de envejecimiento por exposición al medio ambiente generando el compuesto oxidado $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$.

En la segunda etapa de la investigación se trabajó en la producción, mediante electrodeposición con inversión periódica de corriente, de óxidos de renio sobre un sustrato de vidrio conductor ($(\text{In}_{1.88}\text{Sn}_{0.12})\text{O}_3$), usando un electrolito acuoso alcalino. Se estudiaron materiales obtenidos a partir de la variación de dos parámetros que afectan directamente las características morfológicas y químicas del material electrodepositado, como son: i) la concentración del ión perrenato (ReO_4^-), y ii) la intensidad de la corriente en el sentido catódico. De los análisis realizados se encontró que el material se depositó en forma de islas cuya extensión sobre la superficie del electrodo depende de las condiciones de proceso: a mayor concentración del ión ReO_4^- en el electrolito, mayor es el tamaño de las islas y el cubrimiento de la superficie, y mientras mayor es la densidad de corriente catódica, menor es el tamaño de las islas. Las especies oxidadas de Re mostraron también dependencia con las condiciones del proceso, estando presentes el Re(IV) asociado al ReO_2 y el Re(VII) asociado al $\text{H}(\text{ReO}_4)\text{H}_2\text{O}$.

En la tercera y última etapa de la investigación se estudió el comportamiento electroquímico de los materiales electrodepositados frente a la reacción de evolución de hidrógeno (REH). En todos los materiales y configuraciones logradas se observó la capacidad de electrocatalizar la REH, logrando un incremento superior a un orden de magnitud en relación con el sustrato desnudo. Además, se encontró que la capacidad de electrocátalisis es función de la morfología y especies de Re presentes en el electrodeposito. Considerando los análisis realizados, se propusieron dos mecanismos de electrocátalisis que explican los resultados experimentales.