

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUIMICA



# "EVALUACIÓN DE ACEROS E INCONELES COMO MATERIALES PARA CONSTRUIR PLATOS BIPOLARES"

**TESIS PRESENTADA POR:** 

# I.Q.S. EDGAR CUARA DÍAZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Septiembre, 2006

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

# REALIZADO POR:

# I.Q.S. EDGAR CUARA DÍAZ

# **DIRIGIDA POR**

# DR. GERMÁN OROZCO GAMBOA

# SINODALES

Dr. Germán Orozco Gamboa.

Presidente

Dr. René Antaño López.

Secretario

**Dr. Gerardo Arriaga Hurtado.** Vocal

José Mojica Gómez.

Vocal

Firma

Firma

Firma

Firma



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Germán Orozco Gamboa.



## RESUMEN

Las placas bipolares son componentes de múltiples funciones en las celdas de combustible de membrana polimérica, ya que a la vez que conducen la corriente de mononocelda en monocelda, entregan los gases que reaccionan a los electrodos a través de los canales de flujo, y desalojan el agua formada en el cátodo. El presente trabajo presenta los estudios para determinar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos (304, 316), y aceros al carbono niguelado (inconeles) para funcionar como materiales para platos bipolares. Los experimentos realizados fuera de la celda de combustible (out-of-stack) consisten en dos pruebas electroquímicas, realizadas en disoluciones que simulan el ambiente de un cátodo y ánodo de una celda de combustible, a temperatura ambiente. Las primeras pruebas realizadas fueron curvas de polarización, con las cuales se eliminaron varios tipos de aceros, ya que su corriente de picado resulta excesiva, por lo tanto las siguientes pruebas fueron solamente realizadas para acero 304, 316 e inconel 625, y consistían en una electrólisis efectuada en un potencial de operación correspondiente a un cátodo de celda combustible. Se encontró que todos los aceros se corroen excesivamente como para ser considerados para materiales de ánodo, y que solamente pueden ser considerados para cátodos los aceros con alto contenido de cromo.

# ABSTRACT

The bipolar plates are multifunctional components found within the proton exchange membrane fuel cells. So are they functions that these elements can conduct the electrical current between mono-cells, they deliver the fuel gases through the flow channels, and move the formed water at the cathode out to the cell. The present work espouses austenitic stainless steel corrosion resistance experimental data (from 304 to 316), and some others super alloys (inconels) to become raw materials for the bipolar plates. All the out of stack data were generated by a series of electrochemical experiments simulating the cathode and anode atmospheres and 25°C. The first experimental data were collected using polarization curves. With those, many materials were eliminated, because their pitting current were too high, so that the following experiments were done only with the remaining alloys, stainless steel 304, 316 and inconel 625. The last experiment consists in a specific potential electrolysis that corresponds to a fuel cell cathode. The work showed that all the studied alloys were so corroded that is not feasible to use them as anode raw materials but as cathode when the alloys chromium concentration is high enough to protect the material.

# Reconocimientos

Agradezco a mis padres: E. Salvador Cuara A. y A. Leticia Díaz V., por amarme y apoyarme en todas las mis decisiones. Que aunque sé que nos encontramos separados por la distancia, siempre estarán ahí, ocupando un lugar muy especial en mi corazón. Siempre dispuestos a extender una mano. Congratulándome por mis logros y Preocupándose cuando las cosas no salen como las planeo.

Papá, Mamá, los Amo.

A mis queridos amigos: José de Jesús Pérez y su esposa Maria Luisa Mendoza por darme su amistad de manera incondicional, aconsejándome en los momentos difíciles y extendiéndome su apoyo.

> Muchas gracias Jesús, Luisa. Por permitirme entrar a su hogar y tratarme como parte de su familia.

A Laika, mi perrita, por traer momentos de espontaneidad a mi vida, dándome siempre un motivo para levantarme por las mañanas, alegrándome cuando me encuentro molesto y acompañándome cuando me encuentro deprimido.

A A. Adriana y Stephany C. Cuara por permitirme vivir mi vida aguantando mis constantes ocurrencias y bromas pesadas.

Al Dr. German Orozco G. Por permitirme trabajar dentro de sus proyectos de investigación.

Un agradecimiento muy especial a los doctores **Rene Antaño** y **Gerardo Arriaga**, así como al M. C. **José Mojica** por las aportaciones hechas para la culminación de esta tesis.

A todos mis amigos y compañeros de CIDETEQ: Aaron, Alejandra, Alondra, Aurelio, Citlali, Diana, Ismailia, José Luis, Juan Carlos Olvera, Juan Manriquez y Juan Manuel por ser excelentes compañeros y amigos, siempre brindándome su amistad y apoyo durante mi estadía en el centro.

A Erika B., Katia, Lidia, Merith, Miguel, Rodolfo, Roxana y Servando por acompañarme y enriquecer mi estadía en el centro formando mi criterio como ser humano.

A Carlos G., Karen y Minerva por ser excelentes amigos y ayudarme durante la elaboración de esta tesis.

A Arturo C., Fabián, Lluvia, Patricia, Sandra y Ulises por ser inmejorables amigos y colaborar en mi formación tanto de criterio como de investigador.

A Janete, Jocsan, Lorena y Omar por ayudarme a ser una mejor persona.

Así mismo, me gustaría agradecer a todas aquellas personas con las cuales compartí experiencias y cuyos nombres mantengo anónimos debido a la característica que me distingue, sin embargo, saben que no los desconozco.

> Amigos, compañeros. Muchas Gracias

# Nomenclatura

Símbolo	Definición	Unidades
С	Concentración	[ mol cm <sup>-3</sup> ]
C <sub>dl</sub>	Capacitancía de la doble capa	[F cm <sup>2</sup> ]
D	Coeficiente de difusión	$[\text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]$
E	Potencial	[V], Volts
E <sub>1/2</sub>	Potencial de media onda	[V], Volts
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión.	[V], Volts
E°	Potencial formal	[V], Volts
Ep	Potencial de pasivación	[V], Volts
E <sub>pp</sub>	Potencial primario de pasivación	[V], Volts
Et	Potencial de transpasivación.	[V], Volts
F	Constante de Faraday	[ C mol <sup>-1</sup> ]
i	Corriente	[ A ], Amperes
İF	Corriente faradáica	[ A ], Amperes
iL	Corriente limite	[ A ], Amperes
i <sub>o</sub>	Corriente de intercambio	[ A ], Amperes
i <sub>p</sub>	Corriente pico	[ A ], Amperes
J	Densidad de corriente	[ A cm <sup>-2</sup> ]
J <sub>corr</sub>	Densidad de corriente de corrosión.	[ A cm <sup>-2</sup> ]
J <sub>p</sub>	Densidad de corriente de pasivación.	[ A cm <sup>-2</sup> ]
K	Factor de corrosión	Mm
M	Molaridad	$[ mol L^{-1} ]$
n	Numero de electrones transferidos	
Р	Presión	[Atm]
Peq	Peso equivalente	[ gr mol <sup>-1</sup> ]
PM	Peso molecular	[ gr mol <sup>-1</sup> ]
Q	Carga	[ C ], Couloms
R	Constante de los gases ideales	[atm L mol <sup>-</sup> ' °K <sup>-</sup> ']
R <sub>mm/yr</sub>	Velocidad de corrosión.	[ mm año <sup>-</sup> ' ]
Т	Temperatura	[ °K ]
t	Tiempo	[S]
ρ	Densidad	[ gr cm <sup>-</sup> °]
η	Sobrepotencial	[V], Volts
ν	Velocidad de barrido	[ V s <sup>-1</sup> ]

# Acrónimos

- AFC Celdas de Combustible Alcalinas.
- ASTM Sociedad Americana para Pruebas de Materiales.
- BAS Bio-Analitical-Systems.
- DCFC Celdas de Carbón Directo.
- DMFC Celdas de Alimentación Directa de Metanol.
- FAFC Celdas de Ácido Fórmico.
- HSE Elementos Altamente Afines al Hierro.
- MCFC Celdas de Carbonatos Fundidos.
- MEA Arreglo Membrana Electrodo.
- MFC Celdas de Combustible Tipo Metal / Aire.
- MSDS Hojas de Seguridad de Materiales.
- NASA Agencia Nacional Aéreo-Espacial.
- NHE Electrodo Normal de Hidrógeno.
- PAFC Celdas de Ácido Fosfórico.
- PEMFC Celda de Combustible de Intercambio de Protones.
- PTFE Poli-Tetra-Fluoro-Etileno (teflón).
- SEM Microscopia Electrónica de Barrido.
- SOFC Celdas de Óxidos Sólidos.
- UNS Sistema Numérico Unificado.
- VBL Voltamperometría de Barrido Lineal.
- VC Voltamperometría Cíclica.
- WL Masa Perdida.

# Tabla de Contenido

Resumen/Abstract	i
Reconocimientos	iii
Nomenclatura	v
Acrónimos	vii
Tabla de Contenido	ix
Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas	xiii
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	2
1.2. Uso del hidrógeno como fuente de energía	3
2. Panorama Tecnológico Actual	4
2.1. Las celdas de combustible	6
2.2. Tipos de celdas de combustible	8
2.3. Comparación entre tecnologías del hidrógeno	21
2.4. Generalidades de las celdas PEM	24
2.5. Componentes de una celda PEM	25
3. Marco Teórico	33
3.1. Estado del Arte	34
3.2. Objetivos de la tesis	37
4. Métodos Electroquímicos y de Análisis	39
4.1. Métodos electroquímicos	40
4.1.1. Polarización	41
4.1.2. Electrólisis	43
5. Diseño Experimental	45
5.1. Selección de materiales	46
5.2. Materiales para experimentación	51
5.3. Condiciones experimentales	54
5.4. Definición de condiciones y limites de operación	60

6. Resultados Experimentales	65
6.1. Resultados de estudios para altas velocidades de barrido	66
6.2. Resultados de estudios para bajas velocidades de barrido	70
6.3. Evaluación de la corrosión	74
6.4. Superficie de los electrodos	78
6.5. Estimación del daño por tiempo de uso	81
7. Conclusiones & Recomendaciones	83
7.1. Conclusiones	84
7.2. Recomendaciones para trabajos futuros	85
Referencias	87
Apéndice A: Técnicas Electroquímicas	93
A.1. Voltamperometría Cíclica	93
A.2. Cronoamperometría	95
Apéndice B: Función de Aproximación Sigmoidal de Weibull	101
Apéndice C: Determinación del Factor de Corrosión	105
Apéndice D: Normas ASTM	107
D.1. ASTM G 5-94	107
D.2. ASTM G 102-89	109
D.3. ASTM G 157-98	110
Apéndice E: Diseños de Platos Bipolares	111
Apéndice F: Definición De Cuadro Experimental	115
Glosario	117
Vitae	123

# Índice de Figuras

Figura 2.1.	Obtención de energía eléctrica convencional y mediante celdas	
	combustibles	7
Figura 2.2.	Esquema conceptual de una celda combustible	
	alcalina	9
Figura 2.3.	Esquema conceptual de una celda combustible tipo PEM	10
Figura 2.4.	Esquema conceptual de una celda de ácido fosfórico	12
Figura 2.5.	Esquema conceptual de una celda de carbonatos fundidos	14
Figura 2.6.	Esquema conceptual una celda de óxidos sólidos	15
Figura 2.7.	Diagrama conceptual de una celda unificada de combustible	
	regenerativa	16
Figura 2.8.	Diagrama conceptual de una celda combustible de aluminio/aire	18
Figura 2.9.	Esquema conceptual del proceso de SynMet	19
Figura 2.10.	Esquema conceptual de una celda de Carbón Directo	20
Figura 2.11.	Esquema conceptual de una celda microbiológica	21
Figura 2.12.	Comparación de celdas tipo PEM, Alcalinas, Metanol y Óxidos sólidos	
	con respecto a su relación Corriente – Potencial	23
Figura 2.13.	Estructura del polímero del Nafion	27
Figura 2.14.	Curva de especies electro-catalíticas	28
Figura 4.1.	Representación del potencial de los electrodos como función de la	
	densidad de corriente	41
Figura 4.2.	Polarización anódica la cual muestra el comportamiento pasivo del	
	acero 301ss, 316ss y 310ss en 0.1M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42
Figura 4.3.	Relación entre el potencial del electrodo con el comportamiento	
	pasivo del acero 316ss	43
Figura 4.4.	Prueba electrolítica del acero 316ss.	44
Figura 5.1.	Mapa de composiciones de los acero inoxidables comerciales	47
Figura 5.2.	Diagrama de aleaciones a base de níquel	51
Figura 5.3.	Elaboración de un electrodo de trabajo	55
Figura 5.4.	Esquema de celda espectroelectroquímica modificada	58
Figura 5.5.	Arreglo de los aparatos para realizar el estudio por voltametrías	59

Figura 6.1.	Voltametrías y Curvas de polarización de los aceros inoxidables 304,	
	316 e inconel 625	67
Figura 6.2.	Voltametrías y Curvas de polarización del inconel 600, 601 e incoloy	
	800H	67
Figura 6.3.	Curvas de polarización del acero 304, 316, inconel 600, 601, 625 e	
	incoloy 800H	69
Figura 6.4.	Curvas de polarización del acero inoxidable 304 @ v = $20$ mv min <sup>-1</sup>	70
Figura 6.5.	Curvas de polarización del acero inoxidables 316 @ v = 20mv min <sup>-1</sup>	72
Figura 6.6.	Curvas de polarización del Inconel 625 @ v = 20mv min <sup>-1</sup>	73
Figura 6.7.	Rendimiento de los electrodos al ser utilizados en una celda	
	combustible, con las curvas de polarización de los aceros inoxidables	
	304 y 316 e inconel 625	76
Figura 6.8.	Prueba electrolítica de los aceros 304, 316 e inconel 625	76
Figura 6.9.	Prueba electrolítica de los aceros 304, 316 e inconel 625 en escala	
	logarítmica	77
Figura 6.10.	Evolución de la carga producida por los aceros 304, 316 e inconel	
	625	78
Figura 6.11.	Superficie del Acero inoxidable 304 aumentado 1000 veces	79
Figura 6.12.	Superficie del Acero inoxidable 316 aumentado 1000 veces	79
Figura 6.13.	Superficie del Inconel 625 aumentado 1000 veces	80
Figura A1.1.	Cronoamperometría	94
Figura A2.1.	Barrido lineal del potencial	95
Figura A2.2.	Voltamperogramas	96
Figura A2.3.	Estructura de un barrido potenciodinámico	98
Figura B.1.	Representación grafica de las distribuciones de Weibull	102
Figura E.1.	Diseño de plato bipolar con arreglo en serpentín sencillo	112
Figura E.2.	Diseño de plato bipolar con arreglo en serpentín doble	112
Figura E.3. I	Diseño de plato bipolar con arreglo en paralelo	113
Figura E.4.	Platos bipolares interdigitados con base en el arreglo en serpentín	113
Figura E.5.	Platos bipolares interdigitados con base en el arreglo en paralelo	114

# Índice de Tablas

Tabla 2.1.	Principales diferencias entre las tecnologías de celdas combustibles	
alime	ntadas con hidrógeno	22
Tabla 5.1.	Función de los elementos de aleación al combinarse con hierro o	
níque	l	49
Tabla 5.2.	Familia de aleaciones del níquel	50
Tabla 5.3.	Composiciones en porcentaje peso de las aleaciones seleccionadas	52
Tabla 5.4.	Áreas geométricas de los electrodos	54
Tabla 5.5.	Cuadro experimental propuesto por el software	61
Tabla 6.1.	Factores de corrosión	68
Tabla 6.2.	Parámetros de polarización para el acero 304 en medio saturado de	
hidróg	jeno	71
Tabla 6.3.	Parámetros de polarización para el acero 304 en medio saturado de	
oxíge	no	71
Tabla 6.4.	Parámetros de polarización para el acero 316 en medio saturado de	
hidróg	jeno	72
Tabla 6.5.	Parámetros de polarización para el acero 316 en medio saturado de	
oxíge	no	73
Tabla 6.6.	Parámetros de polarización para el inconel 625 en medio saturado de	
hidróg	jeno	74
Tabla 6.7.	Parámetros de polarización para el inconel 625 en medio saturado de	
oxíge	no	74
Tabla 6.8.	Velocidades de corrosión R <sub>mm/año</sub>	75
Tabla 6.9.	Carga y masas tanto totales como por unidad de área generadas por	
los ex	perimentos	78
Tabla 6.10	Valores de ajuste para el modelo de Weibull	80

# CAPITULO I INTRODUCCIÓN

Históricamente, la evolución de los sistemas generadores de energía ha sido marcada por los cambios que experimentan sus procesos de extracción. A finales del siglo XIX, la energía que se requería era extraída a partir de fuentes naturales inofensivas; el viento, la gravedad, la fuerza de las bestias e incluso del propio ser humano solían servir como fuerzas impulsoras para la agricultura. En aquellos tiempos, el único proceso de transformación se llevaba a cabo al convertir, mediante una combustión, la energía química de un combustible a luz y calor. Desafortunadamente, la disponibilidad de estas fuentes de energía se encontraba delimitada por la situación geográfica y económica de la comunidad, restringiendo el consumo de los combustibles a unas cuantas aplicaciones. Con la llegada de la revolución industrial y de la comercialización de mejores tecnologías, se dio un incremento en el consumo de energía el cual se ha incrementado de manera exponencial hasta nuestros días, llevándonos a una continua búsqueda de nuevas y mejores tecnologías para el aprovechamiento y generación de la energía<sup>[1]</sup>.

#### 1.1. Antecedentes.

Actualmente, las tecnologías más utilizadas para la generación de energía, son también las más contaminantes, fuentes tales como combustibles fósil, el carbón y la fisión nuclear emiten substancias extremadamente dañinas para el medio ambiente; debido a esto, se ha iniciado una carrera mundial en la búsqueda de nuevas tecnologías para la producción de energía benignas para el medio ambiente.

Las celdas de combustible han conseguido conseguir el interés de la comunidad científica internacional al postularse como una de las tecnologías más prometedoras para la generación de energía no contaminante.

Haciendo énfasis en su versatilidad, las celdas de combustible son instrumentos capaces de convertir eficientemente la energía química contenida en un combustible a electricidad, proporcionando densidades de corriente cercanas a 1kW Kg.<sup>-1</sup> así como de generar cero o muy pocas emisiones<sup>[1-2]</sup>.

Entre las distintas familias de celdas de combustible, se encuentra la celda de membrana de intercambio de protones (PEMFC) la cual consta de una fina membrana semi-permeable, de la cual obtiene su nombre, una serie de platos bipolares, electrodos difusores de gas, y electrocatalizadores.

La función principal de los platos bipolares es la de transportar los gases combustibles y oxidantes a través del stack distribuyéndolos de manera uniforme sobre los arreglos membrana electrodo (MEA). Así mismo, el plato bipolar es el encargados de conducir el calor y la corriente eléctrica generada a través y hasta el exterior de la celda, del desplazamiento del combustible y oxidante excedente de la reacción, así como del desalojo del agua formada en el interior de los canales<sup>[3 - 5]</sup> y de otras sustancias que, de no ser retiradas del interior de la celda, podrían llegar a reducir la eficiencia de la misma.

2

México se ha incorporado a los esfuerzos internacionales en el desarrollo de tecnologías enfocadas al mejoramiento de las celdas de combustible, participando en proyectos de investigación tales como el desarrollo y perfeccionamiento de las membranas, la búsqueda y evaluación de nuevos materiales, estudio de geometrías para la fabricación de platos bipolares, evaluación de recubrimientos, etc.

Actualmente, el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. (CIDETEQ), realiza estudios en donde involucra el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidables<sup>[6 -7]</sup> así como de otras aleaciones para ser evaluadas en condiciones similares a las encontradas dentro de una celda combustible. Siendo parte de este grupo de investigación, este trabajo enfoca sus esfuerzos en caracterizar materiales así como de evaluar su desempeño en las condiciones a las cuales se exponen los platos bipolares.

## 1.2. Uso del hidrógeno como fuente de energía.

A diferencia del hidrógeno, la electricidad no puede ser almacenada de manera masiva para su uso posterior por lo que debe de ser utilizada inmediatamente después de haber sido generada<sup>[8]</sup>. Sin un mecanismo de almacenamiento efectivo, la electricidad suele ser incapaz de proveer ciertos servicios. Además, la escala en la que la electricidad es generada a partir de fuentes renovables no es comparable a la magnitud y rapidez con la que las fuentes químicas y nucleares la producen.

Las celdas de combustible combinan un comburente con un oxidante para convertir la energía química almacenada en energía eléctrica utilizable; si se llegase a emplear hidrógeno puro como combustible los únicos subproductos de la reacción serian vapor de agua y calor. La eficiencia energética obtenida por las celdas de combustible sobrepasa a la generada por los procesos de combustión que se llevan a cabo dentro de un motor ordinario<sup>[1]</sup>, por lo que se reduciría la contaminación atmosférica al aprovechar mejor la energía de los combustibles.

La capacidad del hidrógeno para cambiar de energía química a eléctrica sin grandes perdidas implica que el hidrógeno puede ser usado como un medio de almacenamiento efectivo de electricidad; permitiendo a fuentes renovables ser utilizadas en sectores energéticos tradicionalmente dominados por los combustibles fósiles.

# **CAPITULO II**

# PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

Hoy en día, las celdas combustibles se encuentran en fase de desarrollo para su uso dentro de vehículos automotores, edificios comerciales, hospitales, y viviendas; así mismo tecnologías enfocadas en el aprovechamiento la energía de se encuentran en desarrollo para su uso en elementos portátiles tales como las computadoras laptop, agendas electrónicas e incluso teléfonos celulares.

### 2.1. Las celdas de combustible.

Como definición general, una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química de un combustible, el cual debe ser alimentado ininterrumpidamente, en energía eléctrica en forma de corriente continua.

A diferencia del los generadores eléctricos a combustión, dentro de las celdas de combustible la generación de electricidad se lleva a cabo mediante la reacción de oxidación del combustible y la reducción del comburente, las cuales ocurren en lugares físicos distintos. De esta manera se recupera una parte importante de la energía generada por el sistema directamente en forma de electricidad. Así mismo, la conversión electroquímica asegura un alto rendimiento frente al que se obtiene en la conversión de energía mediante maquinas térmicas, las cuales presentan limitaciones impuesta por el ciclo de Carnot<sup>[2,9,10]</sup>; por ende, las celdas de combustibles presentan una amplia gama de aplicaciones en campos de gran actividad económica, como lo son la generación de energía eléctrica estacionaria, y su utilidad para la propulsión de automóviles, así como su versatilidad para ser integrados a sistemas eólicos y solares<sup>[4]</sup>; esto explica el interés que se tiene en su implementación dentro de los sectores de la autopropulsión y el eléctrico así como en el ámbito de la investigación, para el desarrollo y perfeccionamiento de éstas tecnologías.

Las principales ventajas de estos sistemas, al no tener las limitaciones de los sistemas de combustión expresadas por Carnot, son las altas eficiencias obtenidas en la producción de electricidad, el bajo impacto ambiental, baja o nula emisión de ruidos (lograda debido a la ausencia de partes móviles), modularidad, flexibilidad, así como poseer cortos tiempos de montaje, debido a que se fabrican en módulos de no muy alta potencia fácilmente ensambladles para adaptarse a las necesidades sin perder rendimiento, y la posibilidad de emplearse en la generación distribuida y cogeneración de energía, así como en su facilidad de transporte los hacen un sistema muy atractivo. No obstante éstas virtudes, su principal desventaja consiste en su alto costo inicial debido a los altos costos de sus materiales; sin embargo, las enormes inversiones realizadas a este rubro pretenden eliminar esta limitante en muy poco tiempo.

6

#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

En la Figura 2.1 se muestra un esquema comparativo entre el procedimiento de obtención de energía eléctrica a partir de maquinas térmicas, así como la generación a partir de celdas combustibles. Es importante destacar como entre mayor sea la cantidad de procesos involucrados en la obtención de la energía implica claramente una menor eficiencia debido principalmente a las pérdidas asociadas a cada una de las conversiones. Al hacer uso de maquinas térmicas, inicialmente se produce una conversión de la energía química del combustible en energía calorífica; esta energía se convierte en energía mecánica para finalmente convertirse en eléctrica. En las celdas combustibles, la conversión de energía química a eléctrica se realiza de manera directa omitiendo cualquier proceso intermedio, por lo que las pérdidas de energía son mucho menores.





Debido a las pérdidas de energía producidas mediante el uso de maquinas térmicas la comunidad científica ha enfocado sus esfuerzos al desarrollo de procesos más eficientes, entre los más prometedores se encuentran las celdas de combustible.

## 2.2. Tipos de celdas de combustible.

Actualmente existen numerosos tipos de celdas de combustible, la mayoría se encuentran aún bajo desarrollo; cada una de éstas con sus distintas ventajas, aplicaciones y limitaciones, por lo que, para su caracterización se hace uso de la descripción de los componentes de los cuales se encuentran constituidas. Frecuentemente se suele categorizar a las celdas de combustible mediante la naturaleza del tipo de electrolito que emplean, siendo éste componente el determinante del tipo de reacción que tomará lugar dentro de la celda, el catalizador empleado, así como de los rangos de temperatura y de otros factores en los que se operará la celda; así mismo, éstas características afectan directamente el tipo de la aplicación que se le dará a la celda. Entre los diferentes tipos de celdas de combustible, podemos encontrar:

- Celdas Alcalinas.
- Celdas de Membrana de Intercambio de Protones.
- Celdas de Metanol.
- Celdas de Ácido Fosfórico.
- Celdas de Carbonatos Fundidos.
- Celdas de Óxidos Sólidos.

Y más recientemente:

- Celdas Regenerativas
- Celdas de Carbón Directo
- Cedas de Ácido Fórmico
- Celdas Biológicas
- Celdas de Metal / Aire

## 2.2.1. Celdas alcalinas (AFC).

Históricamente, las primeras celdas de combustibles en ser desarrolladas fueron las alcalinas siendo empleadas como fuentes de energía en los programas Apolo de la NASA. Éstas celdas de combustible utilizan una solución de hidróxido de potasio como electrolito así como una gran variedad de metales no preciosos como catalizadores. La Figura 2.2. esquematizada la reacción electroquímica que se lleva a cabo dentro de la celda alcalina.



Figura 2.2. Esquema conceptual de la reacción de una celda combustible alcalina.

La desventaja en este tipo de celdas radica principal en el hecho de que son fácilmente envenenadas por el dióxido de carbón, haciendo necesaria una purificación exhaustiva tanto del combustible como del oxidante, dichos procesos de purificación suelen ser costosos, no obstante, y debido a que el envenenamiento de la celda reduce el tiempo de vida de la celda, la purificación de los combustibles suele ser justificada.

## 2.2.2. Celdas de membrana de intercambio de protones (PEMFC).

Las celdas de membrana de intercambio de protones, también conocidas como celdas de electrolito de membrana polimérica, son dispositivos capaces de generar grandes cantidades de corriente, además, comparadas con otros tipos de celdas de combustibles, las celdas tipo PEM son extremadamente ligeras y compactas; estos arquetipos de celdas son integradas por una membrana sólida como electrolito, electrodos porosos de carbón y platino como catalizador; típicamente, son alimentadas con hidrógeno de ultra alta pureza y oxígeno, el cual puede ser extraído directamente de la atmósfera.

Las celdas tipo PEM operan a temperaturas relativamente bajas, cerca de los 80°C, lo cual les proporciona un encendido relativamente rápido así como una reducción en la cantidad de componentes de aislamiento térmico, resultando en un mayor rendimiento y durabilidad. La reacción electroquímica típica de las celdas de combustible tipo PEM es representada típicamente en la Figura 2.3.



Celda de Combustible de Membrana de intercambio de protones (PEMFC)

**Figura 2.3.** Esquema conceptual de la reacción de una celda combustible de membrana de intercambio de protones. Gracias a su rápido arranque, baja sensibilidad a la orientación, y excelente relación peso potencia, Las celdas tipo PEM proporcionan la energía que los motores de los vehículos eléctricos requieren.

#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

No obstante su versatilidad, se requiere que un metal noble, generalmente el platino, actué como catalizador, lo cual aumenta de manera considerable el costo de la celda. Así mismo, el platino es extremadamente sensible a la presencia del monóxido de carbono, el cual se adhiere a las zonas activas del platino reduciendo su capacidad catalítica; esto hace necesario el uso de un proceso extra para reducir las cantidades de monóxido de carbono que ingresen al interior de la celda, especialmente si el combustible proviene de algún proceso de reformado del petróleo; dicha incorporación incrementa aun más los ya altos costos de adquisición de las celdas PEM.

Una de las barreras que evitan el usar de manera comercial este tipo de celdas combustibles en vehículos autopropulsados es la manera en que se almacena el hidrógeno. La mayoría de los vehículos propulsados por celdas de combustible almacenan el hidrógeno dentro de tanques presurizados, los cuales en caso de accidente, podrían poner en riesgo la vida de los tripulantes y las personas que se encuentren alrededor del siniestro; así mismo, al poseer una baja densidad energética, nos es difícil almacenar el hidrógeno necesario para realizar las mismas travesías que actualmente se realizan con una masa de gasolina semejante usada por un vehículo automotor.

#### 2.2.3. Celdas de alimentación directa de metanol (DMFC)

A diferencia de las celdas convencionales, las cuales son alimentadas con hidrógeno ultra puro o proveniente del reformado de hidrocarburos, las celdas DMFC son alimentadas con metanol, el cual posee una mayor densidad energética que el hidrógeno, y vapor de agua directamente sobre el ánodo de la celda combustible. esto les permite obtener una gran una flexibilidad en su operación que las celdas alimentadas con hidrógeno no tienen.

Así mismo, las celdas de metanol carecen de los típicos problemas de almacenamiento que tienen las demás celdas de combustible, esto se debe a que el metanol se encuentra en forma liquida a temperatura ambiente, por lo que su producción y transporte se ven favorecidos; gracias a esta característica, el metanol bien podría

adoptar la infraestructura ya existente para la distribución de los combustibles fósiles contemporáneos<sup>[11]</sup>.

## 2.2.4. Celdas de ácido fosfórico (PAFC).

Las celdas combustibles basadas en ácido fosfórico son consideradas como la primera generación de celdas modernas. Se trata de una de las tecnologías más maduras y de las primeras en ser comercializadas con más de 200 unidades actualmente en uso<sup>[11]</sup>. Este tipo de celdas de combustible son usadas típicamente para el abastecimiento de energía de manera estacionaria, no obstante, también se han instalado algunas de éstas celdas para proporcionar energía a vehículos pesados.

Las celdas combustibles del tipo PAFC, utilizan ácido fosfórico como electrolito, el cual suele ser contenido dentro de una matriz de teflón enlazada con carburos de silicón; mientras que los electrodos suelen ser fabricados de grafito poroso conteniendo platino como catalizador. La reacción electroquímica que tiene lugar dentro de la celda es ilustrada por la Figura 2.4.





#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

Las celdas de ácido fosfórico son más tolerantes a las impurezas contenidas en el hidrógeno proveniente del reformado de combustibles que las celdas del tipo PEM, siendo capaces de alcanzar hasta un 85% de eficiencia cuando se integran a una fuente co-generadora de electricidad, mientras que su eficiencia se ve reducida a un 37 a 42% cuando la celda se encarga totalmente de la producción de la energía.

La principal desventaja que presentan las celdas tipo PAFC es que son menos poderosas que sus análogas dada la misma relación de peso y volumen; así mismo, dado de que requiere de platino como catalizador sus costos iniciales suelen ser muy elevados.

## 2.2.4. Celdas de carbonatos fundidos (MCFC).

Actualmente, las celdas de combustibles a base de carbonatos fundidos están siendo desarrolladas para su implementación en plantas generadoras de energía, dentro de la industria y de la milicia como fuentes generadoras de electricidad usando como combustibles el gas natural y compuestos basados en carbón<sup>[11]</sup>. Las celdas tipo MCFC utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales de carbonatos fundidos suspendidos en un cerámico poroso químicamente inerte de LiAIO<sub>2</sub>. Gracias a que su temperatura normal de operación excede los 650°C, es posible utilizar metales no precioso como catalizadores lo cual reduce considerablemente el costo de este tipo de celdas.



**Figura 2.5.** Esquema conceptual de la reacción de una celda combustible que emplea carbonatos fundidos como electrolito. Gracias a sus altas temperaturas de operación, los combustibles alimentados a este tipo de celdas son reformados a hidrógeno de manera interna lo cual reduce los costos de infraestructura.

Las celdas de carbonatos fundidos son capaces de alcanzar eficiencias cercanas al 60% lo cual se puede traducir en una reducción de los costos de operación en comparación con los otros tipos de celdas de combustible; así mismo, las MCFC son insensibles al envenenamiento por monóxido y bióxido de carbono, é incluso son capaces de utilizar estos gases como combustibles para su operación, lo cual las convierte en una opción muy atractiva para el uso del hidrógeno proveniente del reformado de los combustibles fósiles. La principal desventaja de las de carbonatos fundidos es su durabilidad, las altas temperaturas en las que éstas operan además de la atmósfera corrosiva que proporciona el electrolito aceleran la corrosión y el punto de quiebre de sus componentes, reduciendo el tiempo de vida de la celda.

## 2.2.5. Celdas de óxidos sólidos (SOFC).

Las celdas de combustible de óxidos sólidos utilizan un compuesto cerámico no poroso como electrolito. Debido a esto, la celda no necesita ser construida con la típica configuración de platos, característico del resto de las celdas de combustible. Se espera que la eficiencia en la conversión de los combustibles a energía en este tipo de celdas oscile entre valores de 50 a 60% siendo incrementada hasta en un 85% de eficiencia al utilizarla dentro de un sistema de co-generación de energía.

Al igual que las celdas de carbonatos fundidos, las celdas de combustible de óxidos sólidos operan a muy altas temperaturas, alrededor de los 1000°C, lo cual elimina la necesidad de utilizar metales preciosos como catalizadores de la reacción, teniendo como beneficio un menor costo de adquisición.



**Figura 2.6.** Esquema conceptual de la reacción de una celda combustible de óxidos sólidos. Las altas temperaturas de operación permiten un reformado interno de los combustibles permitiendo el uso de diversos tipos de combustibles, incluyendo el monóxido de carbono.

Así mismo, las celdas del tipo de óxidos sólidos son las más tolerantes a la presencia de sulfuros dentro del sistema, siendo capaces de tolerar varios ordenes de magnitud más que los otros tipos de celdas de combustible; no obstante, el hecho de trabajar a altas temperaturas implica un arranque más lento, además requiere de un aislamiento térmico apropiado para mantener el calor en el interior de la celda y así proteger los equipos y personal que la rodeen.

## 2.2.6. Celdas regenerativas

Así como las celdas tipo PEM, las celdas de combustible regenerativas producen electricidad a partir de la combinación del hidrógeno con el oxígeno, generando calor y vapor de agua como únicos subproductos; no obstante, su diferencia radica en que los sistemas de celdas regenerativas son capaces de utilizar la corriente eléctrica proveniente de otras fuentes, tales como la fotovoltaica (energía solar) y/o la eólica, para convertir el exceso de agua acumulada dentro de la celda nuevamente en hidrógeno y oxígeno los cuales servirán posteriormente como combustibles. Esta tecnología esta siendo desarrollada por la NASA para ser aplicada dentro de sus programas espaciales<sup>[11 - 14]</sup>.



Celda de Combustible Regenerativa

Figura 2.7. Diagrama electroquímico de una celda unificada de combustible regenerativa,

Al operar como celda de combustible, la membrana de intercambio de protones permite la combinación de los gases reactivos produciendo electricidad y agua; cuando se obliga a la celda a invertir el proceso para que actué como un electrolizador, el agua y una corriente eléctrica son combinadas para generar hidrógeno y oxígeno.

## 2.2.7. Celdas de combustible tipo metal / aire (MFC)

Las celdas de combustible basadas en la tecnología Metal / Aire son dispositivos capaces de generar corriente eléctrica a partir de la oxidación controlada de su ánodo con oxígeno. Debido a la extraordinaria versatilidad de estos sistemas, el oxígeno necesario para llevar a cabo la reacción puede ser extraído directamente de la atmósfera, eliminando así dispositivos de almacenamiento y transporte los cuales contribuyen significativamente en el peso total del sistema<sup>[15]</sup>.

Al utilizar un metal en lugar del hidrógeno como combustible, el cual es extremadamente inflamable, las celdas Metal / Aire son mucho más estables y seguras, de igual forma, y gracias a que el ánodo se encuentra en estado sólido, la alimentación de este tipo de celdas se realiza de manera mecánica, eliminando los procesos de alimentación, agilizando su reabastecimiento y mantenimiento. Algunos de los sistemas representativos de las celdas Metal / Aire son:

#### 2.2.7.1. Celdas de combustible aluminio / aire.

Las celdas de combustible de aluminio / aire poseen una extraordinaria energía especifica teórica, mucho mayor que la obtenida por los sistemas alimentados por baterías de sulfato de litio que actualmente dominan el mercado, alcanzando una potencia de 550Wh/Kgr <sup>[16]</sup>; además sus sistemas son ambientalmente benignos y fáciles de escalar.



Figura 2.8. Esquema conceptual de una celda combustible de Aluminio / Aire.

## 2.2.7.2. Celdas de combustible zinc / aire.

A diferencia de las celdas de combustible de Aluminio / Aire, el uso de las celdas de Zinc / Aire conllevan consecuencias ambientales severas, siendo la emisión de bióxido de carbono la más preocupante de ellas; sin embargo, éstas emisiones pueden ser substancialmente reducidas al adjuntar un proceso de "SynMet" el cual sustituye la necesidad de utilizar combustibles fósiles para la regeneración del zinc y "Syngas" por tecnología fotovoltaica.

Así mismo, este proceso es capaz de generar hidrógeno el cual puede ser reutilizado nuevamente para la generación de energía en procesos posteriores, dicha idea se encuentra esquematizada en la Figura 2.9.


**Figura 2.9.** Esquema conceptual del proceso de SynMet. El óxido de zinc producido por las celdas combustibles de Zn / aire es regenerado nuevamente a zinc metálico reduciendo así sus emisiones contaminantes. Cuya reacción global en la regeneración del zinc es:  $ZnO + CH_4 \rightarrow Zn + 2H_2 + CO$  reducido así los índices de contaminación atmosférica del proceso.

## 2.2.8. Celdas de carbón directo (DCFC).

Las celdas de combustible de carbón directo son dispositivos capaces de convertir, de manera directa, la energía química de distintas fuentes carbónicas a electricidad, eliminando tanto la necesidad de emplear catalizadores costos como la gasificación de los combustibles.

Entre las distintas virtudes de este tipo de celdas, podemos encontrar su capacidad de procesar el carbón contenido en distintas fuentes tales como el coke, el carbón mineral, la biomasa e incluso los efluentes orgánicos; así mismo, debido a que sus procesos de transformación son al menos dos veces más eficientes que las tecnologías empleadas por las plantas carboníferas actuales, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera se ven notablemente disminuidas<sup>[17]</sup>.



**Figura 2.10.** Esquema conceptual de una celda combustible de Carbón Directo. La cantidad de dióxido de carbono es la misma que al someter los reactivos a una reacción química mediante combustión pero con una mejor eficiencia en la producción de electrones.

## 2.2.9. Celdas microbiológicas.

Una celda de combustible biológica es un dispositivo que convierte la energía química de los combustibles a electricidad mediante reacciones catalíticas las cuales son efectuadas por un grupo especifico de microorganismos<sup>[18]</sup>.

Como se observa en la Figura 2.11, la celda microbiológicas se asemejan a las celdas de combustible tipo PEM; las bacterias oxidan el combustible generando electrones los cuales son recolectados por el ánodo y transferidos a un sistema externo mientras que la membrana, la cual separa los compartimentos de la celda pero permite el paso de los protones a través de ella.



**Figura 2.11.** muestra una típica celda microbiológica. Gracias a que las bacterias pueden ser alimentadas a base de la glucosa contenida dentro del torrente sanguíneo, este tipo de celdas pueden ser empleadas para proporcionar energía a sistemas de apoyo vital, tal como son los marcapasos, eliminando la necesidad de realizar operaciones posteriores para el reemplazo de sus baterías.

## 2.2.10. Celdas de ácido fórmico (FAFC).

Las cedas de combustible de ácido fórmico generan energía eléctrica a partir de la reacción de descomposición del ácido con oxígeno generando como subproductos agua y dióxido de carbono. Sus bajas densidades de corriente, las convierten en candidatos ideales para la mayoría de las aplicaciones electrónicas móviles<sup>[19]</sup> como la telefonía celular.

## 2.3. Comparación entre tecnologías del hidrógeno.

No obstante las distintas tecnologías desarrolladas para la generación de energía, actualmente existe una tendencia hacia la investigación de tecnologías basadas en el uso del hidrógeno como combustible, dicha tendencia es justificada debido ala favorable densidad energética que posee el hidrógeno, de igual forma, este elemento puede ser encontrado casi en cualquier parte por lo que no es de extrañarse el interés que se tiene en las celdas de combustible dentro del ámbito científico.

Entere las tecnologías más estudiadas se encuentran las enlistadas en la Tabla 2.1 la cual esquematiza las distintas características de operación las cuales las distinguen de otros tipos de celdas.

 Tabla 2.1. Principales diferencias entre las tecnologías de celdas combustibles

 alimentadas con hidrógeno.

Тіро	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	кон	Membrana Polimétrica	Membrana Polimétrica	Ácido Fosfórico	Carbonatos de Litio o Potasio	Cerámicos compuestos por óxidos de calcio o zirconio
Temperatura de Operación	50 - 200°C	50 – 100°C	50 – 200°C	160– 210°C	600 – 800°C	500– 1000°C
Eficiencia	45 – 60%	35 – 55%	40 – 50%	40 – 50%	50 – 60%	50 – 65%
Densidad de Corriente	0.7 – 8.1kW m <sup>-2</sup>	3.8 – 13.5 kW m <sup>-</sup> 2	1.0 – 6.0 kWm <sup>-2</sup>	0.1 – 1.5 kW m <sup>-2</sup>	0.1 – 1.5 kW m <sup>-2</sup>	1.5 – 5.0 kW m <sup>-2</sup>
Combustibles	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Metanol, Alcohol y gasolinas	H <sub>2</sub>	H₂ & CO	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> & CH <sub>4</sub>
Características	Requiere de H <sub>2</sub> ultra puro y Pt como catalizador	Concentraciones bajas de CO envenenaran el catalizador		Se debe de remover el azufre del combustible	Menor envenenamiento por CO	
Usos	Vehículos espaciales	Vehículos autopropulsados	Equipos Portátiles	Vehículos de carga media y pesada	Aplicaciones de alto requerimiento energético	Todo tipo de aplicaciones a gran escala.

#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

En la Figura 2.12. se muestra una comparación entre cuatro tipos distintos de tecnologías de celdas de combustible. En el gráfico se observa como la capacidad para entregar energía de las celdas de combustible alcalinas se encuentra limitada a valores no mayores de 0.4 A cm<sup>-2</sup>, por lo que su uso se ve restringido a aplicaciones donde la eficiencia sea más importante que la densidad de la energía; en contraste, las celdas de combustible de óxidos sólidos posee una alta densidad de energía. Su alta temperatura de operación limita el numero de aplicaciones en donde es posible emplearlas. Sin embargo esta misma característica le proporciona la versatilidad de utilizar gas natural como combustible. El principal problema de las celdas de combustible de oxidación directa de metanol es la permeabilidad de la celda. De igual forma, las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones también tienen una alta densidad energética, operando a temperaturas moderadas de 80 a 100°C, por lo cual es considerada como una excelente opción para aplicaciones móviles <sup>[20]</sup>.



**Figura 2.12.** Comparación de celdas tipo PEM, Alcalinas, Metanol y Óxidos sólidos con respecto a su relación Corriente – Potencial.

Por su rápido arranque, temperaturas de operación y excelente relación peso potencia, este trabajo se dedicará al desarrollo de técnicas para el mejoramiento del desempeño de las celdas combustibles de membrana de intercambio de protones (PEMC).

## 2.4. Generalidades de las celdas PEM.

Las celdas combustibles de membrana de intercambio de protones toman su nombre de la membrana plástica que se usa como electrolito. Originalmente desarrolladas por la empresa Dupont para la industria de cloro-álcali, la membrana junto con los electrodos, son el corazón de la celda combustible, al ser alimentadas con hidrógeno del lado del cátodo y oxígeno del lado del ánodo producen alrededor de 0.7V y potencias de 1W cm<sup>-2</sup>. No obstante, su desempeño se encuentra limitada por la capacidad del electrolito de transportar eficazmente los iones de hidrógeno. Para lograrlo, la membrana se apoya en la presencia de agua en forma líquida la cual se introduce en forma de niebla dentro de la celda. Posteriormente, el agua es proporcionada como uno de los subproducto de la reacción consecuente; no obstante, el mismo uso del agua se encuentra limitado a temperaturas inferiores de los 90°C debido a que otro de los subproductos, el calor, podría evaporar el agua disminuyendo de manera significativa el transporte de los iones y finalmente inhabilitando a la celda de toda función.

	Reacción	Ecuación de Nernst
Ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	E = 0
Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2 O$	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P^{1/2}}{2O_2}\right]$
Global	$H_2 + {}^1\!\!/_2 O_2 \to H_2 O_{(vapor y/o \ líquido)}$	$E = E_{Anódico} + E_{Catódico} = 1.2$

No obstante y debido a su simplicidad, las celdas combustibles siguen siendo una alternativa viable en la producción de energía debido a su simplicidad y capacidad para producir altas potencias, lo cual las hace el único tipo de celda considerada a ser implementada como fuente de energía en automóviles de pasajeros.

## 2.4.1. Desempeño de una celda PEM.

El desempeño de una celda combustible es caracterizado por medio de una curva de corriente contra potencial (curva de polarización), la diferencia de potencia que ocurre entre el potencial de circuito abierto de la reacción electroquímica y el voltaje de la celda se debe principalmente a las pérdidas asociadas con la operación de la celda, éstas pueden ser clasificadas en tres partes:

- Perdida por activación causado por la reacción electroquímica.
- Perdida de potencial debido a la resistencia óhmica causada por el electrolito polimérico, y por todas las caídas óhmicas de potencial en la celda.
- Limitaciones de transferencia de masa de los reactivos.

Éstas caídas de potencial afectan el funcionamiento de la celda en rangos específicos y actuaran dependiendo de las demandas de corriente que le exijamos a la celda de combustible.

Al demandarle a la celda bajas densidades de corriente, el sobrepotencial por activación será el dominante, mientras que al demandar corrientes moderadas, el sistema se encontrara dominado por pérdidas generadas por caídas óhmicas. Para altas densidades de corriente, las pérdidas de potencia son debido a la incapacidad de los gases para llegar a la superficie de los electrodos y así reaccionar (transporte de masa). Así mismo, al demandar una alta cantidad de corriente, el vapor de agua producto de la reacción, comenzará a condensarse sobre los electrodos añadiendo una fase extra en la ruta de los reactivos, dificultando aun más su transporte y contribuyendo al fenómeno de inundación de la celda.

## 2.5. Componentes de una celda de combustible tipo PEM.

Dada la versatilidad de las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, las investigaciones se han enfocado en su desarrollo y estudio. Las celdas PEM suelen ser de diversos materiales, y dispuestas en distintos arreglos.

No obstante, sus componentes principales constan de tres elementos principales:

- Ensamble membrana electrodo.
- Catalizadores
- Periféricos

## 2.5.1. Ensamble membrana electrodo.

Comúnmente llamado "MEA", por sus siglas en inglés "*Membrane Electrode Assembly*", el ensamble membrana electrodo es considerado como el corazón de la celda de combustible debido a que en este se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción que proporcionan la fuerza electromotriz de la celda. Los componentes que constituyen el ensamble membrana electrodo son:

## 2.5.1.1. Ánodo.

Además de proporcionar la polaridad negativa para la celda combustible, el ánodo recolecta los electrones resultantes de la electrólisis de las moléculas de hidrógeno conduciéndolos fuera de la celda para ser utilizados como fuerza impulsora de un circuito externo.

## 2.5.1.2. Cátodo.

Así como el ánodo le proporciona una polaridad negativa a la celda, en el caso del cátodo ésta es positiva; así mismo conduce los electrones provenientes del circuito eléctrico externo de regreso a la celda. Ya en el cátodo y mediante la presencia de un catalizador, los electrodos se recombinan con los iones de hidrógeno y el oxígeno formando agua y liberando calor.

## 2.5.1.3. Membrana.

La membrana, o "polymer electrolyte membrane", aparenta ser una envoltura plástica común, sin embargo, se trata de un material especialmente tratado para permitir el paso y transportar los iones cargados positivamente bloqueando el flujo de los electrones que intentan ir en esta misma dirección. Así mismo, proporciona una barrera la cual evita la mezcla de los gases combustibles con el comburente; ya que cualquier otra sustancia que pase a través del electrolito podría afectar el rendimiento de la reacción. No es entonces ninguna exageración cuando afirmamos que la membrana es la piedra angular de la tecnología de celdas de combustible, ya que solo debe permitir el flujo de los iones involucrados en la reacción electroquímica



**Figura 2.13.** Estructura del copolimero perfluoro tetrafluoroetileno 3,6-dioxa-4-metil-7-acido octenosulfonico (Nafion), este polímetro es empleado para la fabricación de las membranas para las celdas de combustible.

## 2.5.2. Catalizadores.

Dentro de las celdas de combustible se llevan a cabo dos medias reacciones, una de ellas ocurre en el ánodo y corresponde a la oxidación del hidrógeno; la otra media reacción consiste en la reducción del oxígeno desarrollándose en el cátodo. Normalmente, las dos medias reacciones ocurren de manera espontánea dentro de la celda de combustible, pero a velocidades muy bajas; debido a esto, es necesario el uso de catalizadores capaces de acelerar dichas reacciones.

#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

Algunos de los elementos que se encuentran dentro del grupo de transición de la tabla periódica, presentan comportamientos altamente catalíticos; debido a esto, podríamos asumir que la capacidad como electrocatalizador se encuentra altamente asociada a la presencia de los electrones ubicados dentro de los orbitales "d"<sup>[21]</sup>. Así mismo, las fuerzas de adsorción de las especies electro-activas también influyen en la actividad catalítica de los materiales<sup>[21]</sup>, podemos encontrar esta información en los llamados gráficos de curvas de volcán, los cuales representan tanto la energía que requiere un catalizador para adsorber los reactivos como también la asociada a la transformación del compuesto.



**Figura 2.14.** Curva de especies electro-catalíticas, en el eje de las X se muestra la fuerza de la unión sustrato metal (M-S) mientras que en el eje de las Y el logaritmo de la densidad de corriente,  $j_0$ , generada por la reacción.

Como es mostrado en la Figura 2.14, el platino es, sin lugar a duda, la mejor especie electrocatalítica, hasta ahora estudiada, así mismo, el patino presenta una excelente estabilidad térmica y eléctrica, así como una capacidad para resistir ataques químicos. No obstante, debido a su escasez sobre la superficie de la tierra<sup>[22]</sup>, los precios de este elemento suelen ser muy altos haciendo que su implantación dentro de una celda combustible sea poco factible.

De igual forma, otros elementos como el Ru, Rh, Re, Os, Ir e incluso el oro, los cuales pertenecen al grupo denominado como elementos "HSE" o *"elementos altamente afines al hierro"*, son muy buenos electo-catalizadores, sin embargo, al igual que el platino, suelen ser poco abundantes en los estratos superiores del planeta <sup>[22]</sup>; por otro lado, tanto el hierro como el níquel, son elementos relativamente abundantes y económicos, lo cual los convierte en candidatos ideales para el estudio y fabricación de este tipo de celdas de combustible.

## 2.5.3. Periféricos.

Los periféricos son los elementos capaces de transportar, distribuir, enclaustrar y expulsar los combustibles y elementos residuales hacia el exterior de la celda; de igual forma, nos ayudan a mantener unidos y en orden todos los elementos de la MEA. Entre los periféricos más importantes podemos encontrar:

## 2.5.3.1. Difusores.

Su función principal es la de asegurar una difusión uniforme de los gases al ser dirigidos hacia las especies catalizadoras ubicadas en los extremos de la membrana y hacía los platos bipolares. Por ende los difusores son capaces de favorecer la gestión del agua durante el funcionamiento de la celda.

Usualmente los difusores son elaborados a base de grafito debido a la capacidad de transporte de los electrones de este material requeridos para la reacción de oxidación en el lado del cátodo, así como la entrada de los mismos en dirección al ánodo.

## 2.5.3.2. Platos colectores de corriente.

Los platos colectores de corriente, o platos bipolares, además de conectar eléctricamente a las celdas que se encuentren adyacentes, tienen como función principal el distribuir tanto al oxidante como al combustible sobre las superficies de los electrodos. Por consiguiente, los platos bipolares se encontrarán sujetos a condiciones de oxidación del lado del ánodo de la celda, mientras que del lado del cátodo se

#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

encontrará sometido a condiciones de reducción. Desafortunadamente, los requerimientos para una buena condición eléctrica en ambos lados de la celda, así como la resistencia a la corrosión, han restringido severamente las opciones de los materiales que pueden ser empleados.

En la actualidad existen dos grupos de materiales los cuales se han considerado como potenciales candidatos para la construcción de los platos bipolares: los polímeros conductores y las aleaciones resistentes a la corrosión.

Las consecuencias de la corrosión se manifiestan de muchas formas diferentes, sin embargo, las fallas por corrosión inducida son mucho menores; entre las más importantes, podemos enlistar las siguientes.

- Los productos de corrosión provenientes de los platos bipolares son disueltos y llevados dentro del stack; debido a su naturaleza catódica, estos óxidos son atrapados dentro de la membrana lo cual se traduce en un decaimiento del rendimiento de la celda debido a la incapacidad de la membrana para conducir los protones.
- 2. Los productos de corrosión podrían absorber algunos de los electrones producidos por la electro-catálisis, reduciendo la eficiencia neta del stack.
- El filme protector de los platos bipolares contribuye al aumento de la resistencia eléctrica generada por el contacto que existe entre el electrodo y el plato bipolar, dicho fenómeno podría contribuir de manera significativa en la resistencia eléctrica general del stack

La simulación de las condiciones de operación dentro de un stack, donde el ambiente corrosivo se compone de una solución ácida y la imposición de un potencial electroquímico derivado de la operación de la celda<sup>[23]</sup>, permite estudiar los fenómenos desencadenados por la presencia de los productos de la corrosión dentro de la celda de combustible.

#### CAPITULO II – PANORAMA TECNOLÓGICO ACTUAL

Al conectar varias celdas de combustible en serie, el resultado es un bloque sólido en donde la corriente eléctrica fluye eficientemente a través del arreglo, así mismo, los electrodos se encuentran bien fijados proporcionando una estructura resistente y robusta; sin embargo, el diseño de los platos bipolares no es del todo simple. Si se quisiera optimizar el contacto eléctrico, los puntos de contacto se maximizarían mitigando la distribución de los gases sobre los electrodos. Por el contrario, si se optimizara la distribución de los gases, los puntos de contacto tendrían que ser muy pequeños, por lo que se haría necesario diseñarlos con espaciamientos más pequeños y frecuentes para poder soportar la corriente que se genera dentro de la celda, haciendo del diseño de los platos una cuestión muy complicada, difícil de maquinar y por ende, costosa. Para poder disminuir el tamaño y la resistencia eléctrica de los platos bipolares, éstos deben de ser diseñados lo más delgados posibles. Esto hace que los canales por donde fluyen los gases sean estrechos lo cual conlleva a que se dificulte la distribución de los combustibles a través de la celda.

## 2.5.3.3. Empaques.

Entre los problemas más frecuentes ocurridos durante la operación de las celdas de combustible se encuentran las fugas de los gases. Esto se debe a que los combustibles tienen que recorrer los canales que se encuentran en los platos bipolares, alcanzar y penetrar las esquinas de los electrodos porosos, haciendo que cada arista expuesta se convierte en una ruta potencial de escape para los gases. Otros puntos problemático son las uniones entre platos bipolares. Esto hace necesario el uso de empaques plásticos, usualmente de Teflón (PTFE) o de materiales termoplásticos, cuya función consiste en asegurar el sellado de la celda evitando la fuga de los gases.

## 2.5.3.4. Cabezales.

Los cabezales son placas sólidas ubicadas en los extremos de la celda, éstas hacen que el aspecto completo del stack se asemeje al de un filtro prensa. En los cabezales se encuentran todas las conexiones necesarias para el correcto funcionamiento del stack.

## 2.5.3.5. Sistema de cerrado.

Junto con los cabezales, el sistema de cerrado proporcionan la fuerza y resistencia mecánica necesarias para la compresión de los componentes de la celda de combustible. Se componen principalmente de barras con tuercas y resortes los cuales garantizan la obtención de una presión constante durante los ciclos de operación del stack.

# CAPITULO III MARCO TEÓRICO

En la actualidad el material más utilizado en la elaboración de platos bipolares para las celdas de combustible es el grafito<sup>[24]</sup>, el cual quebradizo y falto de resistencia es mecánica, además, debido a las técnicas empleadas de troquelado, el espaciamiento entre canales no puede ser reducido una vez llegando a un grosor límite, lo cual resulta en platos gruesos, corpulentos y sobre todo, pesados. Actualmente podemos encontrar muchos trabajos enfocados en el desarrollo de técnicas y materiales substitutos del grafito, los cuales pueden ser más baratos, ligeros, resistentes y fáciles de manufacturar. Entre los más frecuentemente mencionados podemos encontrar las técnicas para elaborar platos bipolares a partir de grafito moldeado por inyección sobre polímeros, moldeado por compresión y el desarrollo de materiales metálicos<sup>[25]</sup>.

## 3.1. Estado del arte.

A comparación de los platos hechos de grafitos, los elaborados con materiales metálicos poseen muchas más ventajas. Los costos de los materiales suelen ser más económicos, además de poseer una buena conductividad térmica y eléctrica, así como una extensa variedad de procesos de manufactura, excelentes propiedades mecánicas y una permeabilidad nula; estas características permiten optimizar el volumen de la celda reduciendo significativamente su tamaño y mejorando la razón energía / volumen.

El acero inoxidable es una buena opción para la elaboración de platos bipolares debido a su excelente resistencia a la corrosión; sin embargo, debido a la atmósfera ácida y a las distintas reacciones electroquímicas que ocurren dentro de una celda de combustible, la resistencia a la corrosión del acero inoxidable, aun sigue siendo objeto de múltiples investigaciones.

El acero inoxidable contiene aproximadamente un 70% de hierro, 18% de cromo y 12% de níquel y otros aleantes en menor cantidad. En ambientes acidificados, tanto los óxidos como sus formas metálicas del hierro y el níquel son inestables y posiblemente se corroan y disuelvan; por otra parte, aunque el cromo sea un elemento muy activo, es rápidamente oxidado a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual es tanto química como electroquimicamente estable. La estructura del filme pasivo formado sobre el acero inoxidable, los óxidos de cromo, no es sólida ni uniformes e incluso es posible que tengan defectos superficiales tales como incrustaciones, raspaduras, micro-fracturas y contaminantes, todos estos factores pueden acelerar la corrosión localizada, por lo que es necesario adicionar otros materiales como Molibdeno y Nitrógeno en los intersticios del acero inoxidable para promover la estabilidad química de la superficie. Dichos mecanismos y sus efectos han sido estudiados mediante espectroscopia Raman por Boucherit<sup>[26 - 27]</sup> en donde el autor observa que el  $(Cr_2O_7)_2^-$  es la sustancia que permite la formación de una capa pasiva, aún estando en presencia de cloruros, y que esta capa de cromo presenta un efecto sinérgico con el molibdeno, mediante la formación de una capa inestable de oxohidróxidos de hierro donde un compuesto agresivo puede formar corrosión por picaduras, el ión cloro por ejemplo, una vez iniciada la picadura el cromo en forma de

#### **CAPITULO III – MARCO TEÓRICO**

 $(Cr_2O_7)_2^-$  toma el lugar del elemento que induce la picadura en la capa de que se han formado, y protege de un nuevo ataque, pero simultáneamente cuando ocurre la picadura en la capa interna se forma Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> que evoluciona a un estado más estable como FeMoO<sub>4</sub>, y por tanto más pasivante.

Existen diversos estudios sobre la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en platos bipolares para su uso en celdas de combustible. Hornung y Kappelt<sup>[28]</sup> estudiaron la viabilidad económica y el comportamiento de los platos bipolares elaborados a base de amalgamas metálicas; su objetivo era investigar la manera de remplazar las aleaciones existentes de oro depositado sobre níquel, por otras más baratas elaboradas a base de hierro. Concluyeron que la resistencia a la corrosión de las aleaciones de hierro es igual de efectiva que la generada por el par de oro - níquel, sin embargo, estos últimos poseen una mejor conductividad eléctrica que su contra parte de hierro.

Davies<sup>[29 - 30]</sup> reportó la existencia de una delgada pero resistente capa de óxido sobre la superficie de muchos de los aceros inoxidables que estudió. El grosor de dicho óxido degrada el desempeño de la celda, debido a que la resistencia eléctrica de los platos bipolares aumenta dada la presencia de esta capa extra. Sus estudios demostraron que el máximo desempeño de la celda es obtenido al utilizar acero ss904L seguido por el ss310 y finalmente el ss316. Davies concluyó que entre mayor sea el contenido de cromo y níquel menor será el grosor de la capa de óxido; por lo tanto el desempeño de la celda será favorecido. Cabe mencionar que en los estudios Boucherit el níquel no parece ser un elemento que impacte en la resistencia a la corrosión<sup>[27]</sup>, sin embargo, indica un buen desempeño de la celda entre mayor contenido de níquel y cromo. Otro aspecto importante a señalar es que aunque la corrosión del acero inoxidable se encuentra muy estudiada, la resistencia de la capas pasivas no está determinada, de allí consideramos puede surgir la diferencias observadas entre las dos investigaciones mencionadas, por lo tanto consideramos que es interesante determinar el desempeño de aceros con alto contenido de níquel.

#### **CAPITULO III – MARCO TEÓRICO**

Wang<sup>[31]</sup> estudió las características del acero inoxidable con diferentes contenidos de cromo, al igual que Davies, concluyó que, entre mayor sea la concentración de cromo en el acero inoxidable, mayor sería su resistencia a la corrosión.

El análisis de la composición de una MEA reportado por Wind<sup>[32]</sup> indicaba que grandes cantidades de átomos de hierro y níquel son expulsados del acero inoxidable en medios simulados de una celda de combustible, dichos elementos son disueltos por los efectos electroquímicos ocurridos, mientras que el cromo permanece pegado a la superficie del electrodo. Con el fin de mejorar los efectos de esta película de óxido. Wind se ha dedicado a investigar distintos recubrimientos aplicados a los platos bipolares encontrando que dichas protecciones reducen significativamente la contaminación de níquel, cromo y hierro en el ensamble membrana electrodo; estos materiales logran que la celada de combustible se desempeñe de manera constante durante un periodo de más de 1000hrs. Siendo que las celdas de combustible, cuyos platos bipolares sean de acero inoxidable, tienen una vida media de entre 1000 y 3000hrs.

Así mismo, se han desarrollado técnicas económicas para la protección de los aceros inoxidables que se emplean en la elaboración de platos bipolares. Lee<sup>[33]</sup> perfeccionó un procedimiento capaz de proteger el acero inoxidable contra la corrosión electroquímica que se lleva acabo dentro de las celdas de combustible, dicha técnica consiste en aumentar la proporción de cromo contenido en la superficie del plato bipolar mediante la disolución selectiva del hierro y níquel, proveyendo al acero con una delgada pero resistentes capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la cual incrementa la resistencia a la corrosión de la aleación además de proporcionar un comportamiento hidrofóbico a la superficie del plato facilitando de esta manera el desplazamiento del agua, generada en el interior de los canales de flujo.

No obstante, en el interior de las celdas combustibles se llevan a cabo procesos electroquímicos capaces de degradar la superficie de la capa pasiva por lo que investigaciones como la de: M. C. Li<sup>[34]</sup> están enfocadas al estudio de la degradación de esta delgada película protectora. Li estudio la corrosión del acero inoxidable 316 en soluciones aireadas de ácido clorhídrico y ácido acético a las cuales se les había

36

#### **CAPITULO III – MARCO TEÓRICO**

subministrado cantidades medidas de iones fluoruro. Dicho estudio concluyó que, en estas soluciones, el acero 316 es capaz de pasivarse a potenciales muy cercanos a su potencial de corrosión; así mismo observó que la formación de la capa pasiva no se ve afectada a concentraciones menores de  $1 \times 10^{-3}$ M de iones fluoruro, no obstante, al exceder concentraciones de más de 0.1M de iones fluoruros, el delgado filme pasivo comienza a colapsar causando corrosiones localizadas y picaduras.

S. Rivas<sup>[7]</sup>, proponiendo un modelo de serpentín doble para sus experimentos, estudió el comportamiento de platos bipolares elaborados con acero inoxidable 304 y 316, siendo estos comparados contra platos comerciales construidos a base de grafito. Concluyendo que los platos elaborados de acero inoxidable son ligeramente superiores a los construidos de grafito ya que éstos provocan una mayor caída de la presión contenida dentro de los canales de los platos bipolares.

## 3.2. Objetivos de la tesis.

## 3.2.1. Hipotesis

Considerando entonces las investigaciones realizadas por Wang, Davies, Li, etc. Podemos definir como hipótesis principal que las aleaciones con un alto contenido de cromo capaces de resistir los ataques químicos y electroquímicos que ocurren dentro de una celda de combustible. Así mismo, debido a la naturaleza conductora del níquel, se opto por estudiar una matriz de este material para soportar los distintos elementos que protegerán la integridad de los platos colectores de corriente.

## 3.2.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de aleaciones con a base de níquel y cromo como posibles materiales para la construcción de platos colectores de corriente y finalmente para la elaboración de celdas de combustible.

Los objetivos particulares de este trabajo se encuentran constituidos por:

- 1. Estudio electroquímico de aleaciones comerciales de acero inoxidable austenitico como material de referencia.
- 2. Estudio electroquímico de material nicrómico comercial para ser evaluado como posible material de construcción de celdas combustibles.
- 3. Estimación de tiempos de vida de ambos materiales al ser sometidos a condiciones simuladas de celdas de combustible.

## **CAPITULO IV**

## MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS Y DE ANÁLISIS

En este capítulo se describe el marco teórico de las distintas técnicas empleadas para el análisis y la medición de la velocidad de corrosión de nuestras muestras mediante el uso de técnicas electroquímicas, las cuales suelen imponer un potencial sobre la superficie del electrodo y medir la corriente que el sistema genere. De igual forma, se suele imponer corrientes para medir la respuesta del potencial que genere el sistema. Entre los métodos más utilizados y relevantes del trabajo, podemos encontrar la polarización, la electrólisis y el análisis de imágenes microscópicas.

## 4.1. Métodos electroquímicos.

Al encontrarse en operación el stack de una celda de combustible, los platos colectores de corriente, va sean mono polares o bipolares, son forzados a soportar un potencial impuesto por el mismo funcionamiento del sistema. Cuando el stack genera la corriente, los electrodos adyacentes, los cuales proveen una mayor densidad de corriente que la inducida por los procesos de corrosión, determinarán el potencial en el cual se encuentre desentrañando el plato bipolar. Dicho potencial será considerado como el potencial del electrodo, y se encontrará siendo modificado por una caída óhmica debido a la resistencia de contacto experimentada por los materiales, la cual suele mantenerse en valores bajos para así optimizar el desempeño del stack<sup>[35]</sup>. Es posible concluir que el potencial al cual se encuentra sometido el plato bipolar es una buena aproximación del potencial adoptado por el electrodo. Sin embargo a potencial de circuito abierto, los platos bipolares establecerán un potencial de corrosión, E<sub>corr</sub>, determinado por el ambiente químico que los rodea. Consecuentemente, las reacciones de corrosión evolucionarán de manera distinta dependiendo del potencial en el cual se encuentren operando los electrodos de la celda, por lo que las velocidades de corrosión también se verán afectadas.

Generalmente, las pruebas electroquímicas requieren del uso de un electrodo de referencia compatible con la composición del electrolito y de la temperatura de operación, los electrodos de referencia de Ag/AgCl han demostrado ser útiles en este campo[31]. Si dicho electrodo fuese aplicado dentro de una celda en el medio de un stack alimentado de hidrógeno, el potencial del ánodo a circuito abierto seria de aproximadamente –200mV comparado con el electrodo de Ag/AgCl, o de 0.0mV contra el electrodo normal de hidrógeno (NHE), mientras que el potencial del cátodo, el cual se alimentase de oxígeno puro, seria de 1,000mV vs Ag/AgCl o 1,200mV vs NHE. En tanto la corriente del stack se incremente, el potencial del ánodo aumentará mientras que en el cátodo disminuirá de manera progresiva. Este comportamiento se ve ilustrado en la Figura 4.1. Así mismo, las variaciones de potencial dependen del diseño y los materiales de la celda, aun que típicamente se observa que los potenciales de cátodo varían mucho más que los del ánodo<sup>[31]</sup>.



**Figura 4.1.** Representación aproximada del potencial de cada electrodo como función de la densidad de corriente dentro de una celda combustible alimentada por hidrógeno y oxígeno puros. El voltaje de la celda estaría dado por la diferencia de potencial existente entre cátodo y ánodo.

#### 4.1.1. Polarización.

El método clásico para la obtención de velocidades de corrosión de manera uniforme en un área promedio es la polarización anódica y catódica<sup>[36]</sup>. Usando un arreglo de tres electrodos, la densidad de corriente es medida como función del sobre-potencial conforme el potencial es lentamente aumentado en dirección anódica a partir del potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , así como disminuirlo en dirección anódica. Si el proceso sigue un comportamiento tipo Tafel, el gráfico  $\Delta E_{corr}$  vs Log i producirá un comportamiento lineal a potenciales cercanos al potencial de corrosión; no obstante, este método suele fallar para la mayoría de las aleaciones de interés para la fabricación de platos bipolares, debido a que la aleación se pasiva de manera espontánea y extremadamente rápido. No obstante, este método sigue siendo muy útil en la caracterización de aleaciones pasivantes.

La Figura 4.2 muestra una curva de polarización para tres aceros austeníticos, el acero 310ss, 316ss, y 301ss en una solución desaireada de  $0.1M K_2SO_4$  a un pH = 1 y 80°C. Se ha reportado que estas aleaciones son resistentes a la corrosión en condiciones

## CAPITULO IV – MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS Y DE ANÁLISIS

ácidas<sup>[37]</sup>; como se puede observar, el acero 301ss tiene la menor resistencia a la corrosión, mientras que el acero 310ss presenta la mejor resistencia a la corrosión del grupo. El pico que se observa en la densidad de corriente corresponde a la transición del comportamiento activo del acero a la formación de una barrera protectora de óxido.

A potenciales mayores de 100mV y hasta 1,000mV, la densidad de corriente es poca y aparentemente independiente del potencial aplicado, correspondiendo a la formación y sustentación de la capa pasiva; este proceso puede ser visto como una combinación de la formación del filme pasivo compensada por la disolución del mismo; por consecuencia, solemos adoptar las magnitudes de la densidad de corriente generadas en este rango como una medida de la velocidad de corrosión. Finalmente, a potenciales mayores de 1,000mV, la corriente se incrementa de manera exponencial debido a la incapacidad del material para mantener la capa pasiva. A partir de este punto, se lleva a cabo una reacción electroquímica que involucra la oxidación de una de las especies contenidas dentro de la solución aportando una gran cantidad de corriente al sistema y rompiendo el filme ya formado. Por lo general, el acero inoxidable presenta picaduras las cuales fueron formadas al exponer el material a potenciales que excedían el potencial de transpasivación.



**Figura 4.2.** Polarización anódica la cual muestra el comportamiento pasivo del acero 301ss, 316ss y 310ss en 0.1M  $K_2SO_4$  llevado a pH = 1 con  $H_2SO_4$ , desaireado con N<sub>2</sub>. Las pruebas se hicieron a una temperatura de 80°C con una velocidad de barrido de 1.0mV s<sup>-1</sup>.

La Figura 4.3. Ilustra de manera esquemática la relación existente entre la zona pasiva del material y el rango de potenciales útiles para la generación de electricidad en una celda de combustible. Dicha figura muestra que al imponerle a la celda un potencial relativamente alto, de aproximadamente 0.6 V y 0.65 A cm<sup>-2</sup>, el acero 316 sería marginalmente pasivo al ser utilizado como ánodo, y fácilmente pasivable al actuar como cátodo.



**Figura 4.3.** Gráfico compuesto en el cual se muestra la relación existente entre el potencial del electrodo de una celda combustible (parte "a", de la Figura 4.1) y el comportamiento pasivo del acero inoxidable 316ss (parte "b" de la Figura 4.2). Mientras el cátodo y ánodo se encuentren operando dentro del rango de comportamiento pasivo del acero 316, se experimentaran bajas velocidades de corrosión. Las líneas punteadas delimitan los rangos de potenciales en donde se puede operar una celda combustible sin que el material se vea afectado por la corrosión.

#### 4.1.2. Electrólisis.

No obstante que las estimaciones de la velocidad de corrosión son relativamente fáciles de realizar, existen factores que pueden invalidar los resultados. La capa pasiva requiere de algún tiempo para su formación, este proceso podría demorar algunos minutos, e incluso hasta horas; debido a esto, un espécimen recién desbastado podría generar densidades de corriente mayores que otro sometido a un proceso de

#### CAPITULO IV – MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS Y DE ANÁLISIS

pasivación, y por ende, presentar una mayor velocidad de corrosión. La corriente medida puede ser sobreestimada, o subestimada, al incluir contribuciones de reacciones ajenas al proceso de corrosión, por ende, no se podrán considerar los resultados como mediciones directa de la velocidad de corrosión.

En la Figura 4.4. se muestra la cronoamperometría del acero 316ss expuesto a un potencial de 0.0V vs NHE en una solución 0.1M de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un pH ajustado a 1.0 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, siendo burbujeado H<sub>2</sub> a 80°C, la cual pretende simular condiciones anódicas dentro de un ambiente más agresivo. Se observa que dentro de la primera hora de operación, la corriente decae de un potencial de 0.30 a 0.03 mA cm<sup>-2</sup>. para después caer muy lentamente hasta 0.02 mA cm<sup>-2</sup> en el transcurso de las siguientes 72 horas. Podemos entonces concluir que la caída de la corriente es consistente con la formación del filme pasivo sobre la superficie de la aleación. Usando un coulómetro, es posible determinar la cantidad de material afectado por la corrosión al medir la carga que transitó por el sistema durante el experimento. Así mismo, midiendo la concentración de iones disueltos dentro de la solución, ya sean Fe, Cr o Ni, podremos determinar la cantidad de material expuesto a la superficie en forma de filme pasivo.



**Figura 4.4.** Prueba electrolítica del acero 316ss donde la densidad de corriente se encuentra en función del tiempo. Durante la primera hora se observa una caída de corriente debido a la formación y maduración del filme pasivo. La prueba se realizó a un potencial de 0.0V vs NHE en una solución de 0.1M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> llevado a pH = 1.0 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una temperatura de 80°C siendo burbujeado H<sub>2</sub> dentro de la solución.

## **CAPITULO V**

## **DISEÑO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describe el desarrollo experimental utilizado en el transcurso del proyecto, describiendo el tratamiento que recibieron los materiales utilizados para la elaboración de los electrodos, y la preparación de las disoluciones empleadas en la experimentación. Así mismo, se describen los procedimientos empleados para la construcción de las curvas de polarización, las cuales nos ayudan a discernir entre los materiales propicios para la fabricación de los platos colectores de corriente.

## 5.1. Selección de materiales.

Debe entenderse que los platos colectores de corriente de una celda de combustible suelen ser componentes complejos y relativamente difíciles de manufacturar, siendo frecuentes los debates para definir cuáles son los mejores materiales para su elaboración. Liderando la lista podemos encontrar al grafito, que es uno de los materiales más frecuentemente utilizados, el cual es resistente a los ataques químicos de la celda, pero quebradizo y difícil de trabajar; el acero inoxidable, que es resistente y fácil de manufacturar, suele ser susceptible a los ambientes corrosivos predominantes en el interior de la celda, así mismo, sus productos de oxidación se caracterizan por contaminar al electrolito; los materiales cerámicos son una muy buena elección para la substitución del electrolito, sin embargo solo pueden ser usados en celdas de altas temperaturas. Gracias a estas inconveniencias es como podemos apreciar la importancia de la contribución de los platos bipolares en el funcionamiento de las celdas de combustible, y cómo la correcta evaluación de estos contribuiría enormemente en el costo final de las celdas.

Debido a que los platos bipolares se encontrarán expuestos a los ambientes agresivos de una celda de combustible, los cuales comprenden una atmósfera húmeda en donde se realizan procesos tanto de oxidación como de reducción, así como de pequeñas trazas de iones fluoruros, sulfatos y nitratos los cuales migran a través de la membrana hasta hacer contacto con la superficie de los electrodos y posteriormente hacer contacto con los sistemas adyacentes del stack. Estas condiciones actúan de manera compleja generando productos de corrosión en los elementos metálicos susceptibles, entre los más propensos a recibir estos ataques se encuentran los platos bipolares<sup>[38]</sup>; dichos productos de corrosión serán difundidos hasta alcanzar los catalizadores subyugando de manera significativa su capacidad de ionizar los combustibles y cuyo efecto se nota en la reducción de la eficiencia del stack.

Para evitar el envenenamiento del MEA, y permitir la construcción de stacks más compactos y ligeros, se hace necesario el estudio de materiales capaces de resistir los ambientes contenidos dentro de las celdas de combustible.

46

## 5.1.1. Aceros inoxidables.

Actualmente, existe una amplia variedad de aceros inoxidables comerciales, véase Figura 5.1, cada uno formulado específicamente para tener características particulares de acuerdo a una aplicación. Las composiciones y propiedades de los aceros inoxidables varían debido a la adición de agentes estabilizantes como lo son el níquel, el cromo y el molibdeno. Generalmente, mientras mayor sea la concentración de estos elementos, mayor será la resistencia del acero a la corrosión<sup>[27, 31]</sup>.



**Figura 5.1.** Diagrama que ilustra las diferentes composición de los acero inoxidables comerciales y sus propiedades<sup>[39]</sup>.

Como se puede observar en la Figura 5.1, la base para la elaboración de los aceros inoxidables es el acero 304, dependiendo de que agentes se agreguen a sus intersticios, serán las propiedades de la aleación resultante, así como su subgénero.

#### 5.1.2. Aleaciones de níquel.

Como se ha mostrado en la literatura<sup>[39]</sup>, el níquel es un excelente conductor eléctrico, sin embargo, su forma metálica pura expone muy poca resistencia a la corrosión bajo ambientes ácidos por lo que presentaría un bajo desempeño al ser implementado dentro de una celda de combustible. No obstante, la combinación del níquel con otros metales ha demostrado ser capaz de soportar los ataques químicos permitiendo utilizar estos materiales para la elaboración de herramientas y estructúras resistentes a la corrosión.

#### 5.1.3. Elementos aleantes del níquel.

Es importante acentuar que las aleaciones de níquel son disoluciones sólidas extensivas de cobre, cromo, hierro, molibdeno, tungsteno o tantalio que conservan la estructura cúbica centrada en la cara. Con excepción del cobre, los demás elementos de la disolución sólida también son formadores de carburos, por tanto además de endurecer el material, también forman partículas sub-microscópicas de carburo para producir un efecto de endurecimiento por dispersión. Se puede aumentar aun más el endurecimiento de estas aleaciones por la precipitación de las partículas coherentes, las cuales son muy efectivas si se desea aumentar de manera extraordinaria la resistencia al calor de las aleaciones con base en níquel. Además, la dispersión de óxidos, como la itria, mejora aun más la resistencia al calor y la termo-fluencia.

En la Tabla 5.1 se muestra la función de distintos elementos de aleación al ser agregados a compuestos con base en níquel, para fines comparativos, también se incluyen sus efectos en las aleaciones de hierro.

Flooto	Con base en	Con base en	
Efecto	Hierro.	Níquel.	
Endurecedores por disolución de sólido.	Cr, Mo.	Co, Cr, Fe, Mo, Ta.	
Estabilizadores de matriz cúbica centrada en la	C, Mn, Ni.		
cara.			
Formadores de carburos			
Тіро МС	Ti.	W, Ta, Ti, Mo, Nb.	
Tipo M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Cr.	
Tipo M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr.	Cr, Mo, W.	
Tipo M <sub>6</sub> C	Mo.	Mo, W.	
Carbonitruros			
Tipo M(CN)	C, N.	C, N.	
Forma Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)γ'	Al, Ni, Ti.	Al, Ti.	
Retarda la formación de Ni <sub>3</sub> Ti	Al, Zr.		
Eleva la temperatura de solvus de la y'.		Co.	
Precipitados o intermetálicos endurecedores.	Al, Ti, Nb.	Al, Ti, Nb.	
Forma (Ni <sub>3</sub> Nb) γ"		Nb.	
Resistencia a la oxidación.	Cr.	Al, Cr.	
Mejora la resistencia a la corrosión en caliente.	La, Y.	La, Th.	
Resistencia a la sulfuración.	Cr.	Cr.	
Aumenta la ductilidad a la ruptura.	В.	B, Zr.	
Causa segregación en los límites de granos.		B, C, Zr.	

Table 3.1. Funcion de los elementos de aleación al compliarse con meno o mique	Tabla 5.1. Función de los	s elementos de aleación al	combinarse con	hierro o ní	quel
--	---------------------------	----------------------------	----------------	-------------	------

## 5.1.4. Familias de aleaciones de níquel.

La Tabla 5.2 muestra las distintas familias de aleaciones en las cuales el níquel funge como el material base para formarlas. Entre estas, las aleaciones de níquel-cromo, conocidas en el sistema numérico unificado (UNS) como N06XXX poseen al menos 15% de cromo el cual ofrece al material una resistencia tanto a la corrosión como a la carburación a temperaturas por encima de los 760°C<sup>[39]</sup>. El cromo favorece la

#### CAPITULO V – DISEÑO EXPERIMENTAL

formación de un óxido superficial protector, y el níquel presenta buena retención del recubrimiento protector, en especial durante la exposición cíclica a temperaturas altas. En atmósferas que son oxidantes para el cromo, pero reductoras para el níquel, las aleaciones de níquel-cromo pueden sufrir oxidación interna, por lo que se suele agregar hierro para evitarlo.

**Tabla 5.2.** Familia de aleaciones que utilizan el níquel como principal elemento en su estructura.

Designación UNS	Elementos Principales	Características			
N02XXX	Ni.	Se especifican límites de impurezas.			
N03XXX	Ni.	Endurecida por precipitación o por			
		dispersión.			
N04XXX	Ni & Cu.	Moneles			
N05XXX	Ni & Cu.	Endurecida por precipitación.			
N06XXX	Ni, Cr y otros.	Nicromo, Inconel, Eatonite.			
N07XXX	Ni & Cr.	Endurecido por precipitación.			
N08XXX	Ni, Fe & Cr.	Incoloy, Haynes, Armco y Carpenter.			
N09XXX	Ni, Fe & Cr.	Endurecido por precipitación.			
N10XXX	Ni & Mo.	Hastelloys			
N13XXX	Ni, Co, y otros Cr, Mo,	, Endurecido por precipitación.			
	W.				
N14XXX	Ni & Fe.				
N19XXX	Ni, Fe, Co.	Endurecido por precipitación.			

Así mismo, en la Figura 5.2 se muestra los diferentes tipos de aleaciones con base en níquel en escala vertical las cuales se agrupan en (1) aleaciones de Níquel-Cromo y Níquel-Cromo-Hierro las cuales contienen de 45 a 80% en peso de níquel y (2) aleaciones Hierro-Níquel-Cromo que contienen de un 30 a un 45% en peso de níquel. Los aceros inoxidables austeníticos que contienen hasta un 20% en peso de níquel se agrupan como aleaciones de Hierro-Cromo-Níquel. En estas aleaciones, el orden de los elementos indica la proporción relativa en la composición; el primero es el que esta

en mayor proporción y el tercero es el menos abundante. En casi todas las aleaciones el contenido de cromo varia entre el 15 y el 25% en peso.





## 5.2. Materiales elegidos para experimentación.

Usando el diagrama de la Figura 5.1. y las hipótesis de Davies<sup>[29 - 30]</sup> y Wang<sup>[31]</sup>, los cuales explican que el cromo contenido dentro del acero inoxidable y de otras aleaciones es el principal promotor para la formación de la capa pasiva, se eligieron los aleaciones de Níquel, Acero 304, Acero 316, Inconel 600, Inconel 601, Inconel 625, Incoloy 800H debido a que estos poseen una alta composición porcentual de cromo, cercana a 19%, véase la Tabla 5.3. siendo estos reportados como materiales resistentes a la corrosión.

 Tabla 5.3. Composiciones en porcentaje peso de los materiales seleccionados para su

 evaluación como platos bipolares

Elemento Alenté	Níquel Comercialmente puro	Acero 304	Acero 316	Inconel 600	Inconel 601	Inconel 625	Incoloy 800H
AI				0.26	1.4	0.21	0.29
В				0.004	0.006	0.0007	0.006
С	0.15	0.0136	0.044	0.064	0.07	0.037	0.082
Со		0.09	0.101	0.059	1.0	0.072	
Cr		19.58	18.45	15.7	23.04	22.41	20.1
Cu	0.25	0.029	0.172	0.26	0.5	0.36	0.49
Fe	0.4	71.15	64.32	9.6	10.22	4.18	46.1
Mn	0.16	0.085	1.64	0.29	1.0	0.18	0.92
Мо		0.004	2.38	0.2		10.14	0.36
N			0.039				
Nb						3.5	
Ni	92.20	7.91	12.26	73.1	62.24	58.15	30.8
Р		0.007	0.02	0.01	0.02	0.012	0.017
Pb			0.001				
S	0.01	0.0078	0.016	0.003	0.015	0.001	0.001
Si	0.35	1.08	0.509	0.12	0.5	0.41	0.17
Та						0.006	
Ti				0.26	0.25	0.33	0.31
V		0.041	0.047				

## 5.2.1. Aceros 304 y 316.

Dado que los aceros son, por mucho, los materiales predominantes en una gran cantidad de estructuras y componentes de ingeniería; siendo materiales de fácil acceso y reconocidos como resistentes a la corrosión, los acero inoxidables 304 y 316 proporcionan un esquema de comparación en la evaluación de las aleaciones con base en níquel; así mismo, gracias a su alta resistencia mecánica, su naturaleza para crear delgadas capas de óxidos de cromo y hierro sobre su superficie y la facilidad que presentan para ser maquinados hacen que los aceros inoxidables 304 y 316 sean candidatos ideales para la elaboración de platos bipolares.

## 5.2.2. Níquel comercialmente puro.

El níquel puro fue utilizado principalmente para aportar un punto de referencia en la evaluación de los compuestos evaluados con base en níquel.

## 5.2.3. Inconeles 600, 601, 625 e Incoloy 800H.

Los inconeles 600, 601, 625 e Incoloy 800H son materiales extremadamente fuertes, su resistencia a la corrosión en ambientes tanto ácidos como básicos les ha ganado un lugar privilegiado en la fabricación de equipos y herramientas especializadas para su uso en la industria marítima, no obstante su alto costo y su alta especialización, lo cual los hacen materiales difíciles de conseguir. Así mismo y debido a que se trata de aleaciones extremadamente duras, su maquinado se ve dificultado; sin embargo, son estos materiales los que proporcionan el carácter innovador a este trabajo.

## 5.3. Condiciones experimentales.

Una vez seleccionados los materiales que servirán como electrodos de trabajo, se dispuso a evaluar la resistencia a la corrosión de los mismos dentro de ambientes que simulan las condiciones que ocurren dentro de una celda combustible, para lo cual se propuso el diseño de un sistema en el cual fuera posible el observar la evolución de las pruebas; de igual forma permitiese realizar los experimentos de manera repetitiva.

#### 5.3.1. Elaboración de los electrodos de trabajo.

Apoyándonos en las normas ASTM G5, G102–89 y G157–98<sup>[40 - 42]</sup>, las cuales establecen los procedimientos previos a la elaboración de curva de polarización y cuyos puntos principales se encuentran enlistados en el Apéndice D. Se prosiguió, mediante la ayuda de un torno, a dar forma al cuerpo de los electrodos, procurando no sobrecalentar el material pues se sabe que las altas temperaturas y la fricción de la punta de corte pueden alterar la estructura cristalina característica del material. Una vez completado el torneado de las muestras; mediante el uso de un vernier, se dispuso a determinar el diámetro de cada uno de los electrodos para posteriormente calcular sus áreas geométricas correspondientes y las cuales son reportadas en la Tabla 5.4. Ésta información en particular nos será de gran utilidad al momento de homologar los resultados de las corrientes para cada uno de los electrodos.

Aleación	Área Geométrica cm <sup>2</sup> .
Níquel	0.1963495
Acero 304	0.2290221
Acero 316	0.17720546
Inconel 600	0.11044661
Inconel 601	0.10752100
Inconel 625	0.19244218
Incoloy 800H	0.07547676

Tabla 5.4. Áreas geométricas de los electrodos.
#### CAPITULO V – DISEÑO EXPERIMENTAL

Una vez obtenidas las áreas geométricas de los electrodos, éstos son incrustados dentro de un cilindro hueco de teflón, el cual nos proporciona un área de manipulación para el electrodo, así mismo, esta cubierta previene el contacto del cuerpo del electrodo con el electrolito de la celda. La Figura 5.3. esquematiza el diseño de los electrodos de trabajo utilizados en los experimentos.



**Figura 5.3.** Elaboración de un electrodo de trabajo, el peralte (a) permite una mejor dirección a la hora de incrustar el electrodo dentro del teflón. Mientras que la cavidad (b) y el brazo (c) facilitan la conexión eléctrica del electrodo con los caimanes del potenciostato.

Finalmente, el electrodo fue desbastado con lija grado 100 hasta dejar expuesto el sustrato metálico, así mismo, se cuidó que los electrodos no presentaran más de un ángulo de desbaste. Posteriormente el electrodo fue pulido con lijas grado 240, 320, 400 y 600; así como de polvo de diamante y alúmina 0.05mm, (Buheler) los cuales proporcionaron un terminado de espejo. Como último paso, se removió la alúmina incrustada en la superficie del electrodo mediante un baño ultrasónico (Branson 1510) de 15 minutos de duración y se enjuagó con acetona.

## 5.3.2. Preparación de los electrolitos.

Es importante que el medio donde se lleven a cabo las pruebas simulen de manera adecuada el ambiente al cual se verán expuestas las superficies de los electrodos; de esta manera, podremos dar por sentado que la corrosión inducida será similar a la ocurrida dentro de una celda combustible. Para poder recrear dichos ambientes de manera efectiva, es necesario controlar la composición de la disolución, el pH, y la temperatura del medio. Se ha encontrado que las celda combustible H<sub>2</sub>/Aire, al principio de su operación, producen agua acidificada con valores de pH de entre 1 y 4, presumiblemente como resultado de un exceso de ácido dentro de la membrana el cual migra hacia la superficie para posteriormente combinarse con el agua<sup>[43]</sup>.

Una alternativa que simplifica los experimentos de corrosión, y proporciona bases aceptables para la evaluación de platos bipolares, es el uso de ácido sulfúrico diluido a pH controlado<sup>[23, 44]</sup>. Éste inducen mayores velocidades de corrosión sobre la superficie de los aceros inoxidables auténticos a comparación de las velocidades de corrosión experimentadas al emplear agua ultra pura.

Debido a que la temperatura típica de operación dentro de una celda de combustible es de aproximadamente 80°C no se requiere el uso de aparatos especiales ni de medidas de seguridad extremas para su control. Así mismo, para poder reproducir de manera apropiada el ambiente oxidante a la cual se encuentra expuesta la superficie del ánodo, se hace burbujear hidrógeno a la disolución. Para semejar el ambiente reductor en el cual se encuentra el cátodo, se suministra oxígeno a la disolución.

Como se había mencionado anteriormente, la membrana de Nafion proporciona la atmósfera ácida dentro de la celda de combustible al permitir la difusión de pequeñas cantidades de iones sulfuro y fluoruro hacia la superficie húmeda de la membrana provocando los problemas de corrosión tratados en el Capitulo IV. Dado que se desea estudiar las alteraciones que provocan estos iones sobre la superficie metálica de nuestras muestras, se propone realizar las pruebas dentro de una serie de medios

56

acuosos los cuales fuesen capaces de simular las distintas condiciones de operación de una celda de combustible:

- a) Una disolución capaz de simular las condiciones "reales" de operación dentro de una celda de combustible incluyendo las proporciones de iones Fluoruro difundidos por la membrana.
- b) Una disolución referencia la cual nos permitiese realizar comparaciones con resultados de literatura así mismo, nos permita estudiar y comparar los efectos de los iones fluoruros dentro de la celda.
- c) Una disolución la cual nos permitiese simular condiciones extremas de operación de la celda de combustible.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se optó por utilizar disoluciones según el caso concebido; para el caso (a) se utilizaron disoluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1M] + 2ppm de  $F^{(-)}$  las cuales permiten simular de manera fidedigna las atmósferas presentes dentro de una celda de combustible al encontrarse en operación de manera normal. Para el caso (b) se emplearon disoluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1M] las cuales permiten simular únicamente las condiciones de acidez en las cuales operan las celda de combustible, permitiendo evaluar el comportamiento del material al no ser atacado por los iones fluoruros provenientes de la membrana simplificando al máximo las condiciones de oxidación y reducción que ocurren dentro de la celda. Por último, para el caso (c) fueron utilizadas unas serie de disoluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1M] + HF [1M] cuyo objetivo era el de simular la saturación de iones fluoruro dentro del electrolito, degradando así los componentes internos de la celda<sup>[1, 31, 45]</sup>.

## 5.3.3. Especificaciones de la celda.

Debido a que para investigaciones posteriores se pretende determinar la identidad química de la capa pasiva, mediante espectroscopia Raman, los experimentos fueron realizados dentro de una celda electroquímica de 15ml. de capacidad, dispuesta a modo de cilindro y modificada de manera que permitiese caracterizar el sistema tal y como lo haría una celda electroquímica convencional. De igual forma, la celda debería de ser capaz de permitir la entrada de un haz de luz, mediante una ventana de vidrio óptico, el cual habilitaría el efectuar mediciones espectroscópicas<sup>[46]</sup>. La Figura 5.4. muestra el esquema de la celda espectroelectroquímica enunciada así como las modificaciones realizadas para convertirla en una celda de tres electrodos.



**Figura 5.4.** Celda espectroelectroquímica modificada. El cuerpo de la celda fue fabricado a partir de teflón para evitar cualquier interacción de la celda con el electrolito, fue configurado dentro de un arreglo cilíndrico con una ventana la cual permite realizar diferentes tipos de pruebas espectroscópicas. El arreglo posee un contra electrodo de platino así como un electrodo de referencia de Ag/AgCI, KCI (saturado) marca BAS modelo RE-5B

## 5.3.4. Instalación del sistema.

Finalmente y una vez armado el sistema, véase la Figura 5.5, se hacen burbujear los gases dentro de la disolución por un periodo de 20 minutos<sup>[40]</sup>; esta acción permite simular las atmósferas producidas en las inmediaciones de los electrodos así como desplazar los gases que podrían interferir e incluso contaminar alguno de los elementos del sistema, tal es el caso del los gases de CO y CO<sub>2</sub> los cuales reducen la acción catalítica del contra electrodo de platino.



**Figura 5.5.** Arreglo de los aparatos para realizar el estudio por voltamperometrías en donde (a) representa la válvula de respiración del contenedor, esta debe de permanecer abierta mientras no se desee llenar la celda; (b) Agitador magnético el cual diluye de manera más provechosa los gases; (c) es el respirador del recolector el cual idealmente debe de permanecer siempre abierto. Una vez culminada la experimentación, se permite deslizar el recolector (d) de manera horizontal para que la presión hidrostática del sistema desplace la disolución gastada de la celda por una fresca.

## 5.3.5. Tratamiento previo de la superficie.

Para asegurarnos de que la superficie del electrodo se encuentre totalmente libre de óxidos e impurezas, se realizaron una serie de polarizaciones cíclicas previo a cada experimento; estas series consistían en hacer barrer los el potenciales del sistema desde circuito abierto, hasta un potencial de –350mV vs OCP a una velocidad de barrido de 500mV s<sup>-1</sup> durante 60 segundos.

## 5.4. Definición de condiciones y límites de operación.

Es bien conocido el hecho de que algunos procesos de corrosión requieren de la presencia de una fase acuosa para llevarse a cabo, y dado que la atmósfera dentro de una celda de combustible es por definición un ambiente húmedo debido a la necesidad de mantener hidratada a la membrana de Nafion, los componentes más susceptibles a los ataques de la corrosión son los platos bipolares, estos deben de ser capaces de soportar los embates de la corrosión, usualmente lo logran al generar una delgada, pero resistente capa de óxido la cual impide la evolución de las reacciones de degradación del material e igualmente, debe ser altamente conductor para poder soportar las altas corrientes que se generan en el interior de la celda.

#### 5.4.1. Diseño experimental.

Para evaluar los materiales con elementos comerciales, se siguió un diseño experimental factorial del tipo 2<sup>k</sup> con puntos centrales y aleatoriedad, en donde tanto el electrolito como el gas de saturación fueron definidos como variables. En la Tabla 5.5 se muestran los valores para cada prueba, el orden cronológico en que fueron realizadas y las réplicas experimentales.

Experimento	Repetición	Medio	Atmósfera
1	0	$H_2SO_4$	Deaireada con $N_2$
2	0	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	O <sub>2</sub> burbujeado
3	1	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	O <sub>2</sub> burbujeado
4	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> burbujeado
5	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Deaireada con N <sub>2</sub>
6	0	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	Deaireada con N <sub>2</sub>
7	2	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	O <sub>2</sub> burbujeado
8	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	O <sub>2</sub> burbujeado
9	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	H <sub>2</sub> burbujeado
10	1	$H_2SO_4$	H <sub>2</sub> burbujeado
11	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> burbujeado
12	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	Deaireada con N <sub>2</sub>
13	0	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	H <sub>2</sub> burbujeado
14	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Deaireada con N <sub>2</sub>
15	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> burbujeado
16	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	O <sub>2</sub> burbujeado
17	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	H <sub>2</sub> burbujeado
18	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> burbujeado
19	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	O <sub>2</sub> burbujeado
20	1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	Deaireada con N <sub>2</sub>
21	1	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	H <sub>2</sub> burbujeado
22	2	$H_2SO_4$	O <sub>2</sub> burbujeado
23	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	Deaireada con N <sub>2</sub>
24	2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1]M HF	H <sub>2</sub> burbujeado
25	1	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	Deaireada con $N_2$
26	2	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	Deaireada con N <sub>2</sub>
27	2	$H_2SO_4$ + 2ppm HF	H <sub>2</sub> burbujeado

Este cuadro experimental se obtuvo al hacer uso del paquete JMP 4 el cual es una herramienta de computo para el análisis estadístico.

# 5.4.2. Condiciones de celda.

Bajo condiciones reales de operación, los potenciales de arranque o de inactividad de la celda se encuentran en valores correspondientes al potencial de circuito abierto por lo que se considera pertinente el comenzar las pruebas en estos potenciales, de igual forma, se sugiere que los barridos no excedan del potencial de 1.2V ya que este valor corresponde al voltaje máximo teórico que puede otorgar la celda de combustible cuando se encuentra en operación.

Continuando con la definición de los límites de operación y como primera aproximación, se optó por obtener la caracterización electroquímica de las aleaciones por medio de voltamperometrías cíclicas con velocidades de barrido de 100mV s<sup>-1</sup>, 10 mV s<sup>-1</sup> y 1 mV s<sup>-1</sup>. Al compararlas con las velocidades en las que se desenvuelven los fenómenos de corrosión, las velocidades de barrido elegidas son extremadamente altas, no obstante nos permiten discernir de manera rápida a que materiales se les debe de prestar mayor atención.

## 5.4.2. Instrumentos y mediciones.

Una vez establecida la velocidad de barrido, se da comienzo a las pruebas, iniciando en dirección catódica a partir del potencial de circuito abierto hasta un potencial de 300 mV<sup>[47]</sup> más catódico del OCP, una vez alcanzado dicho limite, el sentido en la dirección del barrido se invierte para dirigirse hacia potenciales anódicos. Dicha operación nos permitirá observar de manera fidedigna los potenciales de corrosión de las aleaciones así como sus distintas zonas de actividad y estabilidad. Para asegurarnos una buena representación de las zonas pasivas y transpasivas<sup>[31]</sup>; así mismo, el sistema fue forzado a evolucionar hasta alcanzar un potencial de 1.2V vs NHE para nuevamente invertir la dirección del barrido y regresar a su potencial de circuito abierto inicial.

Cabe de mencionar que durante todo el proceso, el control del sistema así como la recopilación de los datos se encontraban a cargo del potenciostato Epsilon de la marca BAS; así mismo, todos los potenciales reportados por el equipo son referidos al electrodo Ag/AgCl, KCl (sat´d) modelo RE-5B de la marca Bass.

Una vez terminados los experimentos, los electrodos eran nuevamente pulidos desde lijas grado 600, lavados en ultrasonido, secados y almacenados en seco.

# **CAPITULO VI**

# **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Dentro de esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las voltamperometrías de los materiales siendo éstas re-acondicionadas para poder expresarlas en forma de curvas de polarización. Esta nueva interpretación de los resultados nos permite identificar las propiedades del sistema así como los distintos fenómenos que lo afectan.

#### 6.1. Resultados de estudios para altas velocidades de barrido.

Como ya se ha explicado en el capitulo III, las curvas de polarización permiten identificar los potenciales en los cuales se forma la capa pasiva determinando los intervalos en los cuales se podría operar la celda de combustible sin correr el riesgo de alterar la película protectora del material en cuestión.

En las Figuras 6.1. y 6.2., se observa las curvas de polarización obtenidas a partir de las voltamperometrías cíclicas a velocidades de 1mv s<sup>-1</sup>. en estas graficas se destaca el hecho de que los materiales presentan un intervalo de potencial en donde la corriente generada por el sistema no se ve alterada significativamente, dicho rango es denominado zona pasiva y su presencia se debe a la formación de una capa pasiva sobre la superficie del material. No obstante que todos los materiales presentan esta zona de pasivasión, la diferencia de la estabilidad y el intervalo útil es claro en cada una de las aleaciones, dichas características son ilustradas en la Figura 6.3.; en esta se puede apreciar los intervalos en los cuales se genera la capa pasiva y la comparación en cuanto a las magnitudes de las corrientes generadas por el sistema.



**Figura 6.1.** Voltamperometrías y Curvas de polarización de los aceros inoxidables 304 y 316 así como del Inconel 625 realizadas a velocidades de barrido de 1mv s<sup>-1</sup> y en un medio saturado de nitrógeno.



**Figura 6.2.** Voltamperometrías y Curvas de polarización del Inconel 600, 601 e Incoloy 800H realizadas a velocidades de barrido de 1mv s<sup>-1</sup> y un medio saturado de nitrógeno

Para poder discernir entre los materiales útiles de los que no lo son, nos valemos de la interpretación de la estabilidad de la capa pasiva, dicho de otra manera, de los intervalos de potencial en los que ésta se mantiene adherida a la superficie del electrodo, así mismo hacemos uso de las magnitudes de la corriente en las que se forma esta capa, no obstante, estos datos carecen de sentido real, por lo que se optó por presentar la estabilidad mediante el uso de una velocidad de corrosión la cual expresa la cantidad de material perdido, en centímetros, durante la exposición del material por un período de un año.

La densidad de corriente de corrosión "J<sub>corr</sub>" puede ser expresada en velocidades de corrosión mediante la relación.

$$R_{mm/yr} = 0.0033 \times J_{corr} \frac{Peq}{\rho}$$
(ec. 1)

Donde  $R_{mm/yr}$  es la velocidad de corrosión del metal en milímetro por año;  $J_{corr}$  es la densidad de la corriente de corrosión en mA cm<sup>-2</sup>; Peq es el peso equivalente del metal el cual se encuentra expresado en gramos, y finalmente  $\rho$  que es la densidad del

#### **CAPITULO VI – RESULTADOS EXPERIMENTALES**

material en gr cm<sup>-3</sup>. La constante 0.0033 es un valor de ajuste que involucra la constante de faraday, las cargas transferidas así como la masa afectada por la corrosión. Obtenida a partir de la relación peso equivalente y densidad; dichas operaciones se encuentran desarrolladas en el Apéndice C.

Dicha expresión describe la velocidad de corrosión para un metal puro y homogéneo, no obstante, debido a que nuestros materiales se encuentran aleados con distintos elementos, los cuales les dan su características de resistencia tanto química como mecánica; la razón de los valores de Peq y  $\rho$  es siempre la misma para cada aleación, debido a esto, se ha optado por simplificar la relación de peso equivalente, densidad y la constante de 0.003 en un solo término obteniendo la ecuación:

$$R_{mm/yr} = K \times J_{corr.}$$
 (ec.2)

Donde K adopta el nombre de *"Factor de Corrosión"* siendo este reportado de manera extensa en diversas fuentes y bases de datos para cada aleación. En la Tabla 6.1 se da a conocer los valores de los factores de corrosión para las aleaciones que se utilizaron.

Aleación	Peso Equivalente gr mol <sup>-1</sup>	Densidad gr cm⁻³	Factor de Corrosión
Acero 304			0.01346
Acero 316			0.01397
Inconel 600	57.21879	8.43	0.02244
Inconel 601	57.86136	8.11	0.02354
Inconel 625	61.8143	8.44	0.02417
Incoloy 800H	55.72588	7.95	0.02313

Tabla 6.1. Datos relevantes en el cálculo de factores de corrosión.

Dado que los aceros inoxidables 304 y 316 son comunes en el uso de materiales resistentes a la corrosión, los valores de sus factores de corrosión son publicados frecuentemente en distintas fuentes y literaturas<sup>[47]</sup>.

#### **CAPITULO VI – RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Como se observa en la Tabla 6.1., todos los factores de corrosión se encuentran en el mismo orden de magnitud e incluso son muy aproximados entre si, por lo que se entiende que los distintos comportamientos de los materiales ante la corrosión se debe únicamente a la naturaleza cristalográfica del material siendo ésta reflejada con valores de densidad de corriente de corrosión del material.

En la Figura 6.3 se observa que el níquel puro presenta una zona pasiva ubicada en valores de corriente de corrosión tan altos que imposibilitan su uso como material de construcción para platos bipolares. Esta misma figura demuestra que, aunque tienen una excelente estabilidad, los potenciales en los cuales se forma la capa pasiva en el Inconel 600 e Incoloy 800H presentan corrientes tan elevadas que se podría correr el riesgo de disolver el material contaminando la membrana y finalmente afectando el rendimiento de la celda de combustible.



**Figura 6.3.** Recopilación de curvas de polarización de los materiales estudiados a una velocidad de barrido de 1mv s<sup>-1</sup>. en atmósfera saturada de nitrógeno.

#### 6.2. Resultados de estudios para bajas velocidades de barrido.

Finalmente tenemos el caso de los aceros inoxidables 304, 316 e Inconel 625 los cuales poseen corrientes de corrosión significativamente menores a las de sus homónimos; estos materiales fueron nuevamente sometidos a las curvas de polarización a velocidades de barrido de 0.333mV s<sup>-1</sup> de acuerdo a la norma ASTM G102-89<sup>[41]</sup> la cual establece los procedimientos para la determinación de la velocidad de corrosión para aleaciones con base en hierro-níquel-cromo. Dichas pruebas fueron realizadas en un potenciostato marca Volta lab(tm) modelo PGZ-301.

Las Figuras 6.4 - 6.6 muestran el comportamiento electroquímico a 0.333mV s<sup>-1</sup> de las aleaciones 304, 316 e inconel saturando el electrolito con (a) hidrógeno y (b) oxígeno.

Como se puede observar en la Figura 6.4, el comportamiento del acero 304 no varia significativamente ya sea que se encuentre en ácido sulfúrico 1M o en condiciones de celda combustible; no obstante, al aumentar de manera significativa la concentración de ácido fluorhídrico, se observa que la estabilidad de la zona pasiva decae aumentando así la cantidad de material disuelto por la solución y promoviendo las picaduras.



**Figura 6.4.** Curvas de polarización del acero inoxidable 304 realizadas a velocidades de barrido de 0.333mv s<sup>-1</sup> siendo sometido a un burbujeado de 20 minutos de gases de (a) Hidrógeno y (b) Oxígeno.

Adicionalmente podemos observar la aparición de un tercer pico de corrosión el cual se encuentran sobre un potencial de 180mV vs NHE aproximadamente; no obstante, podemos observar que la aparición de este pico no repercute en la formación de la capa pasiva pues al parecer, inmediatamente después de generarse, promueve la generación de una nueva capa pasiva, la cual se prolonga hasta potenciales de 1160mV. Los datos de corrosión de esta especie se encuentran reportados en las Tablas 6.2. y 6.3.

**Tabla 6.2.** Parámetros de polarización para el acero 304 en medio saturado de hidrógeno.

Electrolite	E <sub>corr</sub>	$J_{p}$	Ep	Et	Rango de
Electronito	[V]	-2 [A cm ]	[٧]	[٧]	Pasivación
$H_2SO_4$	-0.112	1.48488 x10 <sup>-5</sup>	0.2571	1.167	0.9099
$H_2SO_4$ + 2ppm HF	-0.151	9.91427 x10 <sup>-6</sup>	0.2678	1.144	0.8762
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1M] HF	-0.115	1.89684 x10 <sup>-5</sup>	-0.037	0.73	0.767

**Tabla 6.3.** Parámetros de polarización para el acero 304 en medio saturado de oxígeno.

Electrolite	E <sub>corr</sub>	J <sub>p</sub>	Ep	Et	Rango
Electronito	[V]	[A cm <sup>-2</sup> ]	[V]	[V]	Pasivación
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.093	1.15214 x10 <sup>-5</sup>	0.316	1.143	0.827
$H_2SO_4$ + 2ppm HF	-0.079	1.15214 x10 <sup>-5</sup>	0.373	1.143	0.77
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1M] HF	-0.076	1.86741 x10 <sup>-5</sup>	-0.012	0.756	0.768

El caso del acero 316 es bastante interesante pues de acuerdo a las Figuras 6.5 (a) y (b) este material es capaz de soportar, de manera sorprendente, los embates de la corrosión al formar una capa pasiva aun más estable que la del acero 304. Así mismo, se contempla que, debido al hecho de haber permanecido sumergida en una atmósfera corrosiva de ácido sulfúrico y 2ppm de ácido fluorhídrico, esta aleación genera una capa pasiva más estable que sus equivalentes generadas en soluciones de ácido sulfúrico 1M. De igual forma, se observó que al ser saturado el electrolito con oxígeno,

los potenciales de corrosión y de pasivación se elevan reduciendo así el rango de potenciales útiles para el uso del material como plato bipolar.



**Figura 6.5.** Curvas de polarización del acero inoxidables 316 realizadas a velocidades de barrido de 0.333mv s<sup>-1</sup> siendo sometido a un burbujeado de 20 min de gases de (a) Hidrógeno y (b) Oxígeno.

No obstante, y al igual que el acero 304 al incrementar las concentraciones de ácido fluorhídrico, la estabilidad de la capa pasiva se ve drásticamente perturbada haciendo que el material sufra corrosión por picaduras de manera extensiva.

Electrolite	E <sub>corr</sub>	J <sub>p</sub>	Ep	Et	Rango de
Electrolito	[٧]	-2 [A cm ]	[٧]	[٧]	Pasivación
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.11617	1.38137x10 <sup>-5</sup>	-0.04096	1.17379	1.21475
$H_2SO_4$ + 2ppm HF	-0.08995	9.24937 x10 <sup>-6</sup>	-0.01529	1.16767	1.18296
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1M] HF	-0.07537	3.28098 x10 <sup>-5</sup>	0.06259	0.66616	0.60358

**Tabla 6.4.** Parámetros de polarización para el acero 316 en medio saturado de hidrógeno.

Tabla 6.5	5. Parámetros	de polariz	zación para	a el acero	o 316 er	n medio	saturado
de oxíger	າ໐.						

Electrolito	E <sub>corr</sub>	$J_{p}$	Ep	Et	Rango de
	[V]	-2 [A cm ]	[٧]	[V]	Pasivación
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04918	1.13955 x10 <sup>-5</sup>	0.30406	1.15887	0.85481
$H_2SO_4$ + 2ppm HF	0.0638	1.42513 x10 <sup>-5</sup>	0.28903	1.18513	0.8961
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1M] HF	-0.01828	3.20712 x10 <sup>-5</sup>	0.2593	0.70162	0.44233

Al observar las Figuras 6.6 (a) y (b) se logra apreciar que al ser sumergido el inconel 625 tanto en disoluciones de ácido sulfúrico 1M como en la disoluciones que simulan las atmósferas corrosivas dentro de una celda de combustible, los rangos de potenciales de pasivación, así como su corriente de corrosión, no se vieron afectados; no obstante, al igual que los aceros inoxidables, se observa que el inconel 625 al ser expuesto a una solución de ácido sulfúrico y fluorhídrico, ambos a concentraciones de 1M, el material comienza a disolverse después de haber superado el potencial de 450mv.



**Figura 6.6.** Curvas de polarización del Inconel 625 realizadas a velocidades de barrido de 0.333mv s<sup>-1</sup> siendo sometido a un burbujeado de 20 minutos de gases de (a) Hidrógeno y (b) Oxígeno.

#### **CAPITULO VI – RESULTADOS EXPERIMENTALES**

No obstante del deterioro de la capa pasiva en la solución con alta concentración de iones fluoruro, se logra observar que la estabilidad de dicha zona pasiva es relativamente mayor que la presentada por los aceros inoxidables lo cual nos permite tener una zona de trabajo a potenciales cercanos a 500mV vs NHE. Como en los anteriores casos, los datos referentes a los fenómenos de corrosión del inconel 625 son mostrados en las Tablas 6.6 y 6.7.

 Tabla 6.6. Parámetros de polarización para el inconel 625 en medio saturado de hidrógeno.

Electrolito	E <sub>corr</sub>	J <sub>p</sub>	Ep	Et	Rango de
	[V]	[A cm <sup>-2</sup> ]	[V]	[V]	Pasivasión
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.02063	1.03114 x10 <sup>-5</sup>	0.01937	1.16759	1.14821
$H_2SO_4$ + 2ppm HF	-0.0126	1.00017 x10 <sup>-5</sup>	0.03143	1.16551	1.13408
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1M] HF	-0.00959	5.99603 x10 <sup>-5</sup>	0.05022	1.1141	1.06388

**Tabla 6.7.** Parámetros de polarización para el inconel 625 en medio saturado de oxígeno.

Electrolito	E <sub>corr</sub>	$J_p$	Ep	Et	Rango de
	[V]	-2 [A cm ]	[V]	[V]	Pasivasión
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06111	1.00516x10 <sup>-5</sup>	0.12117	1.17558	1.05441
$H_2SO_4$ + 2ppm HF	0.02093	1.00516 x10 <sup>-5</sup>	0.08657	1.17558	1.08901
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + [1M] HF	0.20719	7.83535 x10 <sup>-5</sup>	0.22857	1.15599	0.92742

## 6.3. Evaluación de la corrosión.

Finalmente y con los datos obtenidos de las curvas de polarización se logra generar la Tabla 6.8. la cual relaciona las velocidades de corrosión de los aceros inoxidables 304, 316 e inconel 625 con los distintos medios en los cuales se llevó a cabo el experimento. Como podemos observar, la tabla se encuentra dividida en "mejor caso", obtenidos con los valores mínimos de la corriente en la zona pasiva, y "peor caso", el

cual se obtuvo con los valores más bajos de la corriente de la zona pasiva, los cuales fueron obtenidos con la ecuación 2 a partir de las corrientes de polarización obtenidas.

H <sub>2</sub> SO4 1M +	Acero 304		Acer	o 316	Inconel 625	
1.2004	Mejor caso	Peor caso	Mejor caso	Peor caso	Mejor caso	Peor caso
H <sub>2</sub>	0.045274	0.199864	0.034087	0.192977	0.180550	0.249227
O <sub>2</sub>	0.039571	0.155078	0.085161	0.159195	0.126167	0.242947
H <sub>2</sub> + 2ppm HF	0.045274	0.133446	0.074460	0.129214	0.154446	0.24174
O <sub>2</sub> + 2ppm HF	0.051148	0.155078	0.035344	0.19909	0.126167	0.242947
H <sub>2</sub> + [1M] HF	0.186673	0.255315	0.440055	0.458352	0.258619	1.44924
O <sub>2</sub> + [1M] HF	0.173634	0.251354	0.330041	0.448034	0.160005	1.8938

Tabla 6.8. Velocidades de corrosión R <sub>mm</sub> /
---

Para complementar los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización, nos dimos a la tarea de realizar una serie de cronoamperometrías las cuales determinan, tanto el tiempo de estabilización del sistema así como las corrientes generadas por éste una vez formada la capa pasiva a un potencial definido. Dichas pruebas fueron realizadas mediante el uso de un potenciostato BAS modelo Epsilon.

Las condiciones de operación fueron definidas al transponer las curvas de polarización obtenidas en la sección 4.1 con las curvas teóricas para la descarga de un electrodo, Figura 6.7. Ésta acción nos permitió observar la relación existente entre la curva de polarización de los aceros 304 y 316 así como del inconel 625 en las mismas condiciones, se eligió un potencial de 634mV el cual se ubica en la zona de mayor estabilidad concerniente a los tres materiales, comprobando con la parte (a) de la Figura 4.1. que se encuentra dentro de los límites de operación permitidos para un cátodo.



**Figura 6.7.** Relación existente entre el rendimiento de los electrodos al ser utilizados en una celda combustible, con las curvas de polarización de los aceros inoxidables 304 y 316 e inconel 625. A la izquierda, la curva teórica del potencial de los electrodos de la celda combustible<sup>[1]</sup>

Los resultados mostrados en las Figura 6.8 y 6.9 muestran que el sistema forma la mayor cantidad de capa pasiva en los primeros 30 minutos de operación, seguido de un lapso de estabilización de la misma no menor a 4 horas.



**Figura 6.8.** Prueba electrolítica de los aceros 304 y 316 así como del inconel 625 bajo condiciones de celda manteniendo un potencial de 634mV y burbujeando oxígeno; en esta gráfica se representa la densidad de corriente en función del tiempo. Se observa que durante los primeros 20 minutos la corriente decae debido a la formación y maduración de la capa pasiva.



**Figura 6.9.** Prueba electrolítica de los aceros 304 y 316 así como del inconel 625 bajo condiciones de celda combustible manteniendo un potencial de 634mV y burbujeando oxígeno; A diferencia de la Figura 6.8. se observa que la capa pasiva no solo se genera durante los primeros 20 minutos de operación sino que se extiende por un periodo de hasta 4.5hrs.

De manera complementaria, la velocidad de corrosión se determinó mediante el uso de la carga eléctrica obtenida en las cronoamperometrías, Tabla 6.9; calculando el material disuelto durante el transcurso del experimento mediante la ley de faraday.

Q=nFM

(ec. 3)



**Figura 6.10.** Muestra la evolución de carga de los aceros 304 y 316 así como del inconel 625 al ser operados bajo condiciones de celda combustible y siendo mantenido un potencial de 634mV y una alimentación de oxígeno constante.

Tabla 6.9. (	Carda v	masa totales v	v por	· unidad	de áre	a generadas	por los	experimentos.
	Jaiga j	mada totaloo	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	annaaa	40 410	a gonoradao	p01 100	0,00,00,0000

Aleación	Carga total generada [C]	Densidad de carga generada [C cm²]	Masa total perdida. [gr]	Masa perdida por unidad de área [gr cm <sup>-2</sup> ]
Acero 304	5.5562x10 <sup>-7</sup>	1.0382x10 <sup>-6</sup>	3.16737x10 <sup>-10</sup>	5.91837x10 <sup>-10</sup>
Acero 316	2.0256x10 <sup>-7</sup>	4.2865x10 <sup>-7</sup>	1.1808x10 <sup>-10</sup>	2.49877x10 <sup>-10</sup>
Inconel 625	5.2734x10 <sup>-7</sup>	1.0715x10 <sup>-6</sup>	3.37794x10 <sup>-10</sup>	6.86363x10 <sup>-10</sup>

## 6.4. Superficie de los electrodos.

Una vez finalizadas las pruebas, se obtuvieron imágenes de la morfología de las superficies de los electrodos mediante un Microscopio Electrónico de Barrido JMS-5400LV<sup>™</sup>, marca JEOL equipado con Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Mostrándonos de manera visual el daño generado a la superficie de los electrodos, Figuras 6.10. – 6.12.



**Figura 6.11.** Superficie del Acero inoxidable 304 aumentado 1000 veces (a) antes de ser expuesto a condiciones de celda de combustible. (b) Después de 5hrs de permanecer en 634mV vs NHE sumergido en una disolución [ 1M ] H2SO4 + 2ppm HF y Oxígeno.



**Figura 6.12.** Superficie del Acero inoxidable 316 aumentado 1000 veces (a) antes de ser expuesto a condiciones de celda de combustible. (b) Después de 5hrs de permanecer en 634mV vs NHE sumergido en una disolución [ 1M ] H2SO4 + 2ppm HF y Oxígeno.



**Figura 6.13.** Superficie del Inconel 625 aumentado 1000 veces (a) antes de ser expuesto a condiciones de celda de combustible. (b) Después de 5hrs de permanecer en 634mV vs NHE sumergido en una disolución [ 1M ] H2SO4 + 2ppm HF y Oxígeno.

## 6.5. Estimación del daño por tiempo de uso.

Ajustando los datos a la función de aproximación sigmoidal de Weibull, descrita en el Apéndice B, podemos generar una ecuación la cual nos describe la evolución de la carga con respecto al tiempo

$$O(t) = A - (A - B)e^{-(kt)^d}$$
 (ec. 4)

Donde estas constantes adoptan los valores según el análisis realizado al comportamiento de la Figura 6.10.

Aleación	Α	В	k	D	R²
Acero 304	3.5306x10 <sup>-6</sup>	5.192x10 <sup>-8</sup>	0.0231	0.52016	0.99797
Acero 316	1.3337x10 <sup>-6</sup>	3.7902x10 <sup>-8</sup>	0.023	0.47973	0.99838
Inconel 625	4.7068x10 <sup>-6</sup>	1.4949x10 <sup>-7</sup>	0.02341	0.70024	0.99867

 Tabla 6.10.
 Valores de ajuste para el modelo de Weibull.

Usando la ecuación 3 y 4 es posible predecir la cantidad de masa consumida por la degradación de la aleación por la corrosión, dichas predicción son mostradas en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Predicción de la masa perdida mediante el modelo de Weibull y la ley deFaraday.

Aleación	WL en un día [gr cm <sup>-2</sup> ]	WL en un mes [gr cm <sup>-2</sup> ]	WL en un año [gr cm <sup>-2</sup> ]	WL en 10 años [gr cm.2]
Acero 304	1.0625x10 <sup>-09</sup>	1.9862x10 <sup>-09</sup>	2.0127x10 <sup>-09</sup>	2.0127x10 <sup>-09</sup>
Acero 316	4.2136x10 <sup>-10</sup>	7.613x10 <sup>-10</sup>	7.7746x10 <sup>-10</sup>	7.7747x10 <sup>-10</sup>
Inconel 625	1.518x10 <sup>-09</sup>	3.0129x10 <sup>-09</sup>	3.015x10 <sup>-09</sup>	3.015x10 <sup>-09</sup>

Finalmente, recopilando la información generada por los experimentos, los resultados obtenidos por las predicciones de la tabla 6.11, las estimaciones de la tabla 6.8. y de las curvas de polarización de las Figuras 6.4, 6.5 y 6.6. así como el análisis de las imágenes de las Figuras 6.11 – 6.13, podemos concluir que el material más resistente a las condiciones de celda es el acero 316 seguido por el acero 304 y finalmente el inconel 625.

# **CAPITULO VII**

# **CONCLUSIONES & RECOMENDACIONES**

#### 7.1. Conclusiones.

El níquel puro es un mal material para construir platos bipolares, ya que genera altas corrientes de corrosión haciéndolo susceptible a fenómenos de desgaste en medios ácidos, independientemente de ser utilizado como cátodo o ánodo; no obstante al ser combinado con otros elementos, las aleaciones con base en níquel, como lo son la familia de los inconeles y los aceros inoxidables, resultan ser muy resistiente a los ataques generados por el electrolito.

En la experimentación, los resultados arrojados por curvas de polarización a 0.333 mV s<sup>-1</sup> establecen que las muestras evaluadas presentan una resistencia a la corrosión aceptable, y que éstas conllevan comportamientos semejantes ante los fenómenos de corrosión a los cuales se les sometió.

Al estudiar los casos en donde los electrodos se encontraban sometidos bajo potenciales los cuales variaban de 0 a 100 mV vs NHE, se observó que en esta zona, los materiales se encuentran en su fase activa por lo que no se recomienda utilizarlos como ánodos.

Al considerar un enfoque de evaluación basado en la versatilidad de los materiales para operar dentro de una gama de potenciales, se obtiene que las aleaciones estudiadas presentan rangos de potenciales y estabilidad de corrientes propicias conforme al orden: **Inconel 625 > Acero 316 > Acero 304** > Inconel 600 > Incoloy 800H > Inconel 601. No obstante que el inconel 625 utilizarlo como cátodo presenta un mayor rango de potenciales útiles, de aproximadamente 220mV; sus densidades de corriente se encuentran por debajo de las de los aceros inoxidables lo cual se traduce en un menor tiempo de vida para nuestros platos así como en un aumento del material contaminante disuelto en la membrana. Mediante un criterio de tiempo de vida, densidades de corriente, las tendencia de las virtudes de los materiales se modifican de manera que: **Acero 316 > Acero 304 > Inconel 625 > Inconel 601 >** Inconel 600 > Incoloy 800H; por lo tanto se considera que el acero 316 es el mejor candidato para ser usado como cátodo de la celda de combustible.

#### CAPITULO VII – CONCLUSIONES & RECOMENDACIONES.

Mediante el uso de cronoamperometrías, se observó que el inconel 625 se comporta de manera semejante a los aceros 304 y 316 en presencia de fluoruros, sin embargo es severamente atacado al encontrarse bajo altas concentraciones de iones fluoruro aumentando su velocidad de disolución de la capa pasiva hasta en un 400% más rápido con respecto al acero 304 y 316.

Las pruebas electroquímicas, curvas de polarización y cronoamperometrías, nos permiten concluir que el mejor candidato para la elaboración de platos bipolares que funcionen como cátodos será el acero 316, y en el caso de la cara anódica no existe ninguno. Así mismo, en apariencia, la sola presencia del Níquel no es un factor importante para la protección de los materiales contra la corrosión bajo ambientes de celda de combustible, sino la concentración de Cromo y Molibdeno, siendo que este último no ha sido considerado en la literatura como aleante importante.

## 7.2. Recomendación para trabajos futuros.

La experiencia de este trabajo ha proporcionado ideas las cuales pueden ser desarrolladas en un futuro cercano por investigadores dedicados a esta tecnología, entre las ideas más relevantes se encuentran.

## 7.2.1. Estudio de aleaciones con alto contenido de cromo y molibdeno.

Comenzando desde la hipótesis de que estas aleaciones soportaran los ataques de la corrosión gracias a la presencia, de entre 15 y 25%, de cromo y molibdeno en sus estructuras cristalinas; así mismo, se recomienda el estudio de aleaciones de acero inoxidable super-austeníticos y del acero 317.

## 7.2.2. Diseño y construcción de celdas de combustible cilíndricas.

Mediante la primicia que el hidrógeno es un gas muy difícil de almacenar, se sugiere el diseño de celdas de combustibles cilíndricas tomando como base la estructura física de la operación de separación mediante ósmosis, y los conceptos de las celdas metal aire<sup>[Cap. 2.2.7]</sup>.

## 7.2.3. Diseño de canales Interdigitados para platos bipolares.

Tomando como base que los platos bipolares con diseño de canales interdigitados no permite un tiempo prolongado de residencia de los gases combustibles, este diseño es ideal para evitar el sobrecalentamiento de la celda de combustible [ApéndiceE]

## 7.2.4. Uso de deflectores en el diseño de los canales.

El uso de los deflectores dentro de los canales de los platos bipolares permitirán retener de manera mecánica el agua condensada por cada uno de los platos eliminando de esta manera los problemas de inundación. Para logra un mejor rendimiento para esta estrategia, es recomendable la instalación de un sistema de purgado en la celda de combustible<sup>[Apéndice E]</sup>.

## REFERENCIAS

- 1. Juan A. López Sastre, J. Israel Díaz Garcia, Christina Romero-Ávila Garcia, La pila de combustible, Universidad de Valladolid. 2004.
- Jonathan Margalit, Ph.D., Product Manager, H.C. Starck, Inc., Newton, Mass.; Joerg Laube, Ph.D., Project Manager, Inorganic Materials Development, H.C. Starck, Laufenburg, Germany; and Helmut Feuer, Ph.D., Sales Manager, H.C. Starck - Ceramics, Selb, Germany, Powerful Powders, <u>http://www.ceramicindustry.com/CDA/BNPHomePage/1,2703,,00.html</u>, accesado abril 2005.
- 3. Fuel Cell Handbook, 5<sup>th</sup> Ed., EG&G Services Parsons, Inc., 2000.
- 4. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons., 2003.
- 5. Gregor Hoogers, Fuel cell technology handbook, CRC press LLC. 2003
- S. V. Rivas, M. E. Hernández, A. A. Ortiz, E. Castaño, H. Ruiz, G. Orozco, Desarrollo de platos bipolares de acero inoxidable para una celda de combustible tipo PEM, Memorias del XIX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Artículo C-6, Sociedad Mexicana de Electroquímica, San Luis Potosí, SLP, México, 2004.
- 7. Sandra V. Rivas, Tesis de maestría, Diseño y construcción de un Stack de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, Departamento de electroquímica, CIDETEQ, 2004.
- 8. A national vision of america's transition to a hydrogen economy to 2030 and beyond, United States Department of Energy, Febrero 2003, <u>http://www.eere.energy.gov/vision\_doc.pdf</u>, accesado Diciembre 2005.
- Dr. Geoffrey E.H. Ballard, Hydrogen Fuel and Electricity in Transportation, WNA Annual Symposium 2002 Hydrogen Fuel and Electricity in Transportation, World Nuclear Association, <u>http://www.world-nuclear.org</u>, accesado Agosto 2005.

- Fuel cells, a technological overview, Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT gGmbH Duisburg (*Center for Fuel Cell Technology*) - Carl-Benz-Straße 201 (Universitätscampus) - D-47057 Duisburg - Germany - <u>http://www.zbtduisburg.de</u>, accesado Marzo 2006.
- Benefits of a Hydrogen Economy, U. S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, <u>http://www.eere.energy.gov</u>, accesado Noviembre 2004.
- 12. Lawrence Livermore National Laboratory, The Unitized Regenerative Fuel Cell. <u>http://www.llnl.gov/str/Mitlit.html</u>, accesado Noviembre 2005.
- Lawrence Livermore National Laboratory. "Getting along without Gasoline, The Move to Hydrogen Fuel," Science & Technology Review, UCRL-52000-96-3 (March 1996), pp. 28-31. <u>http://www.llnl.gov/str/03.96.html.</u>, accesado Noviembre 2005.
- 14. Fuel Cells Applications, Renewable Energy Policy Project, <u>www.repp.org/applications.html</u>, accesado Noviembre 2005.
- 15. LLNL, F. Mitlitsky, N. J. Colella, and B. Myers, Unitized Regenerative Fuel Cells for Solar Rechargeable Aircraft and Zero Emission Vehicles, LLNL, Livermore, California, UCRL-JC-117130. Septiembre 1994.
- 16. Dr. Tsepin Tsai, Aluminum Air Fuel Cell/Battery With High Specific Energy, eVionyx, Inc./Reveo, Inc., <u>http://www.evionyx.com/metal\_fuel.html</u>, acesado Febrero 2006.
- 17. SRI International Presents Novel Direct Carbon Fuel Cell Technology at Industry Event, Press release, <u>http://technorati.com/blogs/fuel+cells</u>, Noviembre del 2005.
- 18. Allen, R.M. and Bennetto, H.P. 1993. Microbial fuel cells, Electricity production from carbohydrates. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 39/40, pp. 27–40.
- 19. Richard Masel, Formic Acid Fuel Cell, University of Illinois at Urbana-Champaign., <u>http://en.wikipedia.com/wiki/formic\_acid\_fuel\_cell</u>, acesado Abril 2006.
- 20. Austrian Strategy Proposal. Fuel Cell Research, Development and Marketing in Mobile (Transport) Applications., <u>http://fuelcells.kettering.edu/documents/Doc\_2003\_Fuel\_Cell\_Vehicles.pdf</u>, acesado Marzo 2006.
- 21. R.P.H. Gasser, An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals, Oxford Science Publications, New York, 1985.

- Newsom, H.E., Composition of the Solar System, Planets, Meteorites, and Major Terrestrial Reservoirs. in: Global Earth Physics: A Handbook of Physical Constants. AGU Reference Shelf 1 (eds: T.J. Ahrens), Cambridge University Press, pp 159- 189, 1995.
- 23. L. Ma, S. Warthesen and D.A. Shores, J. New Materials Electrochemical Systems, Vol. 3, pp 221, 2000.
- 24. Wolf Vielstich, Arnold Lamm y Hubert A. Gasteiger, HandBook of Fuel Cells Fundamentals Technology an Applications, Vol 1, Ed. John Wiley, 2003.
- 25. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell System Explained, John Wiler & Sons, 2000.
- 26. Boucherit, N.; Hugot-Le Goff, A., Joiret, S., Influence of nickel, molybdenum, and chromium on pitting corrosion of steels studied by Raman spectroscopy, Corrosion 48 (7), pp 569-79, 1992.
- Boucherit Nadir, Hugot-Le Goff, Anne., Localized corrosion processes in iron and steels studied by in situ Raman spectroscopy, Faraday Discussions, No. 94 pp 137-47, 1992.
- 28. R. Hornung, G. Kappelt, Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells, J. Power Sources 72, pp 20-21, 1998.
- 29. D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen, Stainless steel as a bipolar palte material for solid polymer fuel cells, J. Power Sources 86, pp 237-242, 2000.
- 30. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen. J. App Electrochem, 30, pp 101 105, 2000.
- H. Wang, M.A. Sweikart, J. A. Turner, Stainless steel as a bipolar plate material for polymer electrolyte membrana fuel cells, J. Power Sources 115, pp 243-251, 2003.
- 32. ASTM G5 94 (2004), Standard referente Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- ASTM G 102 89, Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- ASTM G 157 98, Standar Guide for Evaluating the Corrosion Properties of Wrought Iron and Nickel-Based Corrosion Resistant Alloys for the Chemical Process Industries.
- 35. J. Wind, R. Späh, W. Kaiser, G. Böhm, Metallic bipolar plat for PEM fuel cells, J. Power Sources 105, pp 256-260, 2002.

- 36. S. Lee, C. Huang, J. Lai, Y. Chen, Corrosion-resistant component for PEM fuel cells, J. Power Sources 131, pp 162-168, 2004.
- Mou Cheng Li, C. L. Zeng, H. C. Lin, C. N. Cao, Electrochemical corrosion behaviour of type 316 stainless steel in acid media containing fluoride ions, British Corrosion J. 36 No 3, pp 179-183, 2001.
- 38. R. C. Makkus, A. H. H. Janssen, F. A. DeBruijn, and R. K. A. M. Mallant, Journal of Power Sources, Vol 29, pp 129, 1999.
- 39. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, Capitulo 5, 1996.
- 40. John Sedriks, Corrosion of stainless steels 2nd Ed., John Wiley & Sons, inc. 1996.
- 41. J. A. Turner The corrosion of Metallic components in fuel cells. Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review. NREL/CP-570-28890. <u>http://www.eere.energy.gov/ hydrogenandfuelcells/pdf/28890vv.pdf</u>, accesado Septiembre 2004.
- 42. Pat L. Mangonon, Ciencia de Materiales Selección y Diseño, Pearson Education, México, 2001.
- 43. D. A. Shores, G. A. Deluga, Handbook of Fuell Cell Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3 Capitulo 23, 2003.
- 44. C. Zawodzinski, M.S. Wilson and S. Gottesfeld, "Metal Screen and Foil Hardware for Polymer Electrolyte Fuel Cells", en "Proton Conducting Membranes Fuel Cells II", Electrochemical Society, PV98-27, pp 446-456, 1998.
- 45. Fuel Cell Handbook, 5<sup>th</sup> Ed., EG&G Services Parsons, Inc. 2000.
- 46. S. Simard, M. Odziemkowski, D. E. Irish, In situ micro-Raman Spectroscopy to investigate pitting corrosion product of 1024 mild steel in phosphate an bicarbonate solutions containining chloride and sulfate ions. Journal of applied Electrochmistri no. 31, pp 913 – 920, 2001.
- 47. A. John Sedriks, Corrosion of stainless steels Second Edition, Jhon Wiley & Sons, Inc . 1996.
- 48. D. K. Gosser, "Cyclic Voltammetry Simulation and Análisis of Reaction Mechanisms" Wiley- VCH, New York, 1994.
- 49. A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd edition., John Wiley & Sons, New York, 2001.

- 50. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts, Electrochemistry for chemists, segunda edición, pp 68-78 y 216-219 John Wiley & Sons, New York, 1995.
- 51. Olaf Bunke, Bernd Droge and JÄorg Polzehl ,Model Selection, Transformations and Variance Estimation in Nonlinear Regression, Humboldt-University Berlin and Weierstra/Institute of Applied Analysis and Stochastics.
- 52. Theses and Dissertations, <u>http://www.writing.eng.vt.edu</u>, accesado Enero 2006.
REFERENCIAS

#### A.1. Cronoamperometría.

Como su nombre lo indica, la cronoamperometría es una técnica en la cual se mide las variaciones de la corriente con respecto al tiempo al demandarle a un sistema un potencial determinado. Llevando a cabo esta prueba en una serie de experimentos en los cuales se varíe el potencial, es posible definir las características cinéticas, a partir de un grafico de log( $i_F$ ) vs  $\eta$ , tales como las constantes de Tafel ( $\alpha$ ) e  $i_o$ .

Así mismo, existen distintas maneras de evaluar las corrientes Faradaicas, correspondientes al control difusional, el cual afectara la corriente a tiempos mayores a aquellos a "D" en la Figura A1.1. La manera más simple, aunque no la más sofisticada, para calcular  $i_F$  es estimando su valor mediante la ecuación 5.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_F} + \frac{1}{i_L}$$
(Ec. 5)

No obstante:

$$i_L = \frac{DzFc_i}{\delta}$$
(Ec. 6)

Dado que:

$$\delta_t = \sqrt{\pi D t} \tag{Ec. 7}$$

Se puede observar que:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_F} + \kappa t^{\frac{1}{2}}$$
(Ec. 8)

Un grafico de  $\frac{1}{i}vs t^{\frac{1}{2}}$ , siendo extrapolado a t = 0, debería de dar el valor de i<sub>F</sub>.



**Figura A1.1.** Cronoamperometría. En este tipo de técnica electroquímica, el potencial es previamente definido dentro del potenciostato el cual mantendrá constante dicho valor sobre el electrodo de trabajo. La corriente generada desde el punto A hasta el B corresponde a la carga de la doble capa y culmina una vez polarizado el electrodo en el potencial definido en el potenciostato. En la región de B a C, la corriente decae debido a que ésta, además de ser utilizada para la carga de la doble capa, es empleado para transferir los electrones a través de la interfase y hacia el electrodo, la cual suele ser una tarea aun más agobiante que la mera carga de la doble capa. En la región comprendida de C a D, la doble capa se encuentra casi cargada en su totalidad dando como resultado una variación mínima en la corriente la cual tiende a adoptar un valor constante. Una vez se haya excedido el punto D los efectos difusionales comenzaran a hacerse presentes de manera predominante haciendo posible su cálculo usando la ecuación de cottrell.

#### A.2. Voltamperometría de Barrido Lineal y Voltamperometría Cíclica.

La técnica de voltamperometría de barrido lineal (VBL), consiste en aplicar a la interfase electrodo-disolución un potencial E, el cual es modificado de manera lineal con respecto al tiempo desde un valor inicial de E<sub>i</sub> hasta un valor final E<sub>f</sub>. El arreglo ocupado para realizar las voltamperometrías de barrido lineal es similar al empleado para realizar las pruebas potencio-estáticas, la diferencia entre ambos métodos radica principalmente en que el potencial variara de manera uniforme a través de un rango de valores definido por el experimentador. Este cambio en el potencial es conocido como velocidad de barrido v [V s<sup>-1</sup>] y es caracterizado debido a que la corriente se encuentra controlada únicamente por la difusión de las especies electro activas<sup>[48]</sup>, La Figura A2.1. ilustra de manera simple la variación lo antes dicho.



**Figura A2.1.** (a) Barrido lineal del potencial empezando en  $E_i$  y hasta  $E_f$ , la pendiente generada corresponde a la velocidad de barrido del experimento; (b) Respuesta del barrido lineal del potencial.

En esta técnica, el potencial suele ser incrementado en sentido positivo, no necesariamente en dirección anódica, o llegar a ser disminuido en sentido negativo. Si en la disolución solo existe la especie reducida (A), al comenzar el barrido en un potencial menos positivo que el potencial formal (E<sup>o</sup>) del par óxido / reducción, solamente existirán, durante este lapso de tiempo, flujos de corriente no faradáica. Cuando el potencial de electrodo se encuentre cerca del valor de E<sup>o</sup>, se darán lugar los procesos de oxidación por lo que comenzará el flujo de corriente; conforme el potencial sigua aumentando hacia valores más positivos, la concentración de la especie oxidada

cercana al electrodo decaerá, por lo que se incrementará el flujo de material hacia la superficie del electrodo proporcionando nuevo material e incrementando así la corriente. Una vez el potencial haya pasado por E<sup>o</sup>, las concentraciones cercanas al electrodo de las especies electroactivas decaerán a valores cercanos a cero, por lo que la transferencia de masa de las especies alcanzarán una velocidad máxima para después decaer por efecto de un agotamiento de las mismas<sup>[49]</sup>, la respuesta observada es un curva corriente-potencial ilustrada por la Figura A2.2. Para el caso de la voltamperometría cíclica, una vez alcanzado el potencial E<sub>f</sub>, se obligar al sistema a continuar con la prueba no sin antes invertir el sentido de la velocidad.





- (a) Barrido de potencial cíclico donde se muestra el tiempo de inversión del potencial  $\lambda$ .
- (b) Respuesta del voltamperograma cíclico reversible.

A diferencia de las técnicas potencio-estáticas, en donde uno de los parámetros ya sea la corriente o el potencial se mantenía como constante, la voltamperometría cíclica es capaz de percibir las sutiles variaciones de corriente que genera el sistema al variar el potencial linealmente con respecto al tiempo.

En los voltamperogramas, los máximos en la curva describen reacciones de oxidación y los mínimos representan reacciones de reducción, los parámetros importantes son las magnitudes de los picos de corriente y los potenciales a los cuales ocurren. La manera numérica de describir estos picos se efectúa mediante la ecuación de Randles-Sevcik<sup>[50]</sup>

$$i_p = 2.69 x 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}$$
 (Ec. 9.)

Donde  $i_p[A]$  es la corriente de pico, n es el numero de electrones intercambiables, "A" es el área del electrodo dado en [cm<sup>2</sup>], "D" es el coeficiente de difusión en [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>], "C" la concentración de la especie electro-activa en la disolución en [mol cm<sup>-3</sup>] y "v" es la velocidad de barrido en la cual se realizó la prueba y se la cual se encuentra dada en [V s<sup>-1</sup>].

Un método para medir la corriente de pico es mediante la extrapolación de una línea base de corriente la cual se ilustra en la Figura A2.3., en ésta se muestra la corriente resultante correspondiente a un sistema reversible. La curva característica presentada en la curva destaca el potencial de media onda el cual decae entre el valor máximo relativo,  $E_{p/0.5}$  el cual puede ser estimado en base a una curva corriente-potencial de barrido lineal, y el potencial máximo absoluto,  $E_p$ . La parte descendente de la curva sigue una dependencia de  $t_{1/2}^{-1}$  de manera que en los casos en donde las velocidades de barrido sean altas, la corriente contará con un tiempo más corto para su disminución por lo que la curva decaerá menos que con un barrido más lento. Así mismo, la altura máxima cambiara en proporción a la concentración de las especies electro-activas cercanas a los electrodos.



**Figura A2.3.** Estructura de un barrido potenciodinámico. Al comienzo, la corriente es generada principalmente por la transferencia de electrones de los procesos faradaicos. Conforme transcurre el tiempo, la  $i_L$  decrece lo cual afecta la cantidad de corriente producida por el sistema. En los valores máximo de corriente, tanto la  $i_F$  como la  $i_L$  contribuyen en el comportamiento de la corriente total del sistema. Para finalmente, a tiempos mayores, el comportamiento de la curva se ve controlado por el control de difusión.

En donde el pico se encuentra definido por:

$$E_{p} = E^{o'} - \frac{0.029}{n}$$
(Ec. 10)

 $E^{\circ}$  representa al potencial formal corregido con respecto al electrodo de referencia utilizado. De esta manera, el análisis de los potenciales de pico nos permite conocer la reversibilidad del sistema. Para un sistema reversible, los picos de corriente deben encontrarse separados por aproximadamente 60 mV con un número de electrones intercambiados igual a uno definiendo, de esta manera, el esquema para la relación:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0.059}{n} \tag{Ec. 11}$$

Las dos pequeñas transiciones verticales que ocurren en los potenciales iniciales y finales representan la contribución de la corriente de carga, la cual es definida como:

$$i_{c \operatorname{arg} a} = C \frac{\partial E}{\partial t} = C_{dl} A \upsilon$$
 (Ec. 12)

Donde " $C_{dl}$ " es la capacitancía de la doble capa y "A" es el área del electrodo.

Al final del barrido, el valor de v cambia súbitamente a -v y se observa un salto de corriente de dos veces la corriente de carga. El cambio suele ser más pronunciado a velocidades de barrido elevadas.

# **APÉNDICE B**

### FUNCIÓN DE APROXIMACIÓN SIGMOIDAL DE WEIBULL.

#### B.1. Método de análisis<sup>[51]</sup>.

Dada cualquier función g(x) = 0 e incrementándola monótonamente hasta el infinito mientras x tiende al infinito, podemos definir una función acumulativa de:

$$F(t) = 1 - e^{-g(x)}$$
 (Ec. 13)

Obviamente, esta probabilidad será 0 a t = 0 y se incrementara monótonamente hasta un valor 1.0 cuando t tienda a infinito. La distribución correspondiente f(t) es derivada de esta.

$$f(t) = g'(t)e^{-g(t)}$$
 (Ec. 14)

La "velocidad" de ocurrencia para una distribución dada es:

$$R(t) = \frac{f(t)}{1 - F(t)}$$
 (Ec. 15)

De tal forma que la velocidad de predicción para la función f(t) es:

$$R(t) = \frac{g'(t)e^{-g(t)}}{1 - (1 - e^{-g(t)})} = g'(t)$$
 (Ec. 16)

Esto nos permite el definir una distribución probabilística a cualquier función velocidad R(t). Una familia útil, de dos parámetros, de funciones de velocidad es dada por:

APÉNDICE B - FUNCIÓN DE APROXIMACIÓN SIGMOIDAL DE WEIBULL.

$$R(t) = \frac{B}{A} \left(\frac{t}{A}\right)^{B-1}$$
(Ec. 17)

Donde "A" y "B" son constantes. Las cuales suelen ser llamadas "Familia de distribución de Weibull". De manera independiente, la constante "A" recibe el nombre de *parámetro de escala*, debido a que eleva a una potencia la variable "t"; mientras que "B" recibe el nombre de *parámetro de forma*. Esto se debe a que esta constante determina la forma de la función de velocidad. Usualmente la variable "t"es substituida por la expresión "t- $\gamma$ ", donde " $\gamma$ " es un tercer parámetro el cual especifica un punto en el origen para la función.

Si "B" es mayor que 1, la velocidad se incrementa a la par de "t"; si "B" es menor que 1, la velocidad decrece al incrementarse "t"; mientras que B=1, la velocidad de la función permanecerá constante, en cuyo caso la distribución de Weibull igualara la distribución exponencial clásica. La forma de la función de velocidad para la familia de distribuciones de Weibull es ilustrada en la Figura B.1.



Figura B.1. Representación grafica de las distribuciones de Weibull.

Dado que R(t) es igualado por g'(t), integramos estas funciones para obtener:

$$g(t) = \left(\frac{t}{A}\right)^{B}$$
 (Ec. 18)

En cualquier valor posible para "A" y "B", la función g(t) aumentara desde 0 hasta infinito, siempre y cuando "t" aumente de 0 a infinito. por lo que conlleva a una expresión acumulativa dada por:

$$F(t) = 1 - e^{-(t/A)^{B}}$$
 (Ec. 19)

Obsérvese que para A=1 esta función es la exponencial, es decir la función exponencial es una particularización de la función más general de Weibull.

Cuya distribución correspondiente es:

$$f(t) = \frac{B}{A} \left(\frac{t}{A}\right)^{B^{-1}} e^{-\left(\frac{t}{A}\right)^{B}}$$
(Ec. 20)

APÉNDICE B - FUNCIÓN DE APROXIMACIÓN SIGMOIDAL DE WEIBULL.

# **APÉNDICE C**

# DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

Como se había explicado en el Capitulo VI, la velocidad de corrosión puede ser media mediante la formula:

$$R_{mm/yr} = 0.0033 \times Jcorr \frac{Peq}{\rho}$$
(Ec. 21)

La cual nos pide que la densidad de corriente se encuentre en  $\mu$ A/cm<sup>-2 [33, 39, 40]</sup>

Haciendo un análisis de unidades obtenemos que para una velocidad de corrosión expresada en mm/año.

Por tanto, para cumplir la coherencia de unidades, es necesario que el factor a involucre las unidades

$$a\approx \frac{mol}{\mu C}$$

Así como factores los cuales nos permitan convertir las unidades de distancia a milímetros y las de tiempo en años

1 año	365.25 días	24hrs	3600 seg.
	Año	Día	hr.

Por lo que 1 año tiene 31557600 segundos. Además sabemos que un centímetro posee 10milimetros.

Observando las unidades de la constante a, identificamos que el inverso de la constante de faraday cumple perfectamente con el análisis por lo que se propone el

$$a = \frac{1}{F} \times \frac{C}{1 \times 10^6 \,\mu C} \times \frac{31557600 seg}{hr} \times \frac{10mm}{cm} = 0.00327021 \frac{\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}}{\mu \text{C} \cdot \text{hr} \cdot \text{cm}}$$

Lo cual se aproxima a la cantidad propuesta por la literatura.

## **Apéndice D**

## Normas ASTM

#### D1. Norma ASTM G5-94.

# Standar Reference Test Meted for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements<sup>[32]</sup>.

La norma ASTM G5, siendo reaprobada el año 2004, explica de manera concisa los procedimientos para acreditar la obtención de datos en técnicas potenciodinámicas y potencio estáticas abarcando temas desde la elaboración de los instrumentos de prueba hasta las características mínimas que deben de cumplir los instrumentos utilizados en la medición de los experimentos.

Entre los contenidos más importantes de este documento podemos encontrar:

#### D1.1. Procedimientos para la elaboración y preparación de los aparatos.

- Preparación y requisitos mínimos del potenciostato.
- Requisitos mínimos de los instrumentos para la medición y registro de los potenciales así como de las corrientes obtenidas.
- Modo de preparación de los sujetadores de electrodos.
- Preparación de los electrodos utilizados
- Esquemas de insta lación de los electrodos.

#### D1.2. Procedimientos Experimentales

- Preparación de la solución.
- Instalación de puentes salinos.
- Rangos de temperatura del sistema.
- Especies desaireadoras así como los tiempos de burbujeo de estas.
- Tiempos de preparación de la superficies de los electrodos.
- Montado de los electrodos.
- Tiempo de estabilización del OCP.
- Velocidades de barrido.

#### D1.3. Procedimientos para realizar gráficos de referencia estándares.

- Forma de presentar los resultados.
- Reproducibilidad.
- Variaciones típicas entre pruebas.
- Desviaciones típicas entre pruebas.

#### D2. Norma ASTM G 102 - 89

# Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements<sup>[33]</sup>.

La norma ASTM G 102 provee una guía practica para la interpretación de los datos obtenidos a partir de una medición electroquímica a velocidades de corrosión, velocidad promedio de penetración, perdidas de masa y finalmente tiempo de vida de la muestra. Así mismo, y como esquema de comparación, la norma provee una serie de datos obtenidos experimentalmente y tratados por los mismos autores.

Entre los puntos más relevantes de esta norma, podemos encontrar:

#### D2.1. El significado de la velocidad de corrosión y su uso.

#### D2.2. Cálculo de la densidad de corriente de corrosión.

- Formulas para el calculo de J<sub>corr</sub>
- Tablas de comparación de distintos materiales.
- Ejemplos de calculo de J<sub>corr</sub>.

#### D2.3. Resistencia a la Polarización.

- Uso de la constante de Faraday en el cálculo de la velocidad de corrosión.
- Cálculo de la constante de Stern-Geary.
- Comportamiento tafeliano y pendientes de Tafel.

#### D3. Norma ASTM G 157 – 98

# Standar Guide for Evaluating the Corrosion Properties of Wrought Iron and Nickel-Based Corrosion Resistant Alloys for the Chemical Process Industries<sup>[34]</sup>.

La norma ASTM G 157 provee un método de evaluación diseñado para comparar las propiedades de los aceros inoxidables y las aleaciones a base níquel con respecto a su resistencia a la corrosión. Así como de métodos para la evaluación de estos.

Entre los puntos más importantes del documento, se encuentran:

#### D3.1. Resistencia a la corrosión generalizada.

- Pruebas químicas propuestas para la evaluación de la resistencia del material a la corrosión generalizada.
- Elaboración de medios corrosivos.
- Aparatos recomendados así como su montado.
- Velocidades de Corrosión.
- Modo de presentar los datos.
- Resistencia a la corrosión en soluciones con cloruros.

#### D3.2. Resistencia a la corrosión por stress en medios con cloruros.

- Evaluación de la resistencia a la corrosión mediante Cracking.
- Medios Acidificados.
- Ambientes conteniendo sales abrasivas.

#### D3.3. Resistencia a la corrosión por temperatura en medios con cloruros

- Tiempos de exposición.
- Ambientes para la evaluación de la resistencia a la corrosión generalizada.

# **APÉNDICE E**

# **DISEÑOS DE PLATOS BIPOLARES**

#### E.1. Platos Bipolares

Es bien sabido que los platos bipolares son los encargados de transportar los gases combustibles hasta al interior de las celdas de combustible y hasta llegar a las MEAs de esta. Durante el periodo de desarrollo de esta tesis de maestría, se diseñaron distintas geometrías las cuales se piensa pueden contribuir en el avance de del diseño de estas tecnologías.

Entre los distintos diseños se encuentran:

#### Referencias.

- Serpentín Sencillo.
- Serpentín Doble
- Paralelo.

#### Diseños innovadores.

- Interdigitado con base en el arreglo en serpentín
- Interdigitado con base en el arreglo en paralelo.

Así mismo, los nuevos diseños incluyen deflectores los cuales tiene como intención el reducir la energía de los gases de combustión de manera mecánica para así poder condensarlos en puntos específicos dentro de los platos donde no interrumpan la reacción electroquímica; para finalmente colectarlos mediante el uso de la gravedad y purgarlos del sistema.

#### E.2. Serpentín Sencillo.



**Figura E.1.** Diseño de plato bipolar con arreglo en serpentín sencillo. Su justificación radicaba en ser utilizado como punto de comparación para el desempeño de los diseños interdigitados de platos bipolares.

E.3. Serpentín Doble.



**Figura E.2.** Diseño de plato bipolar con arreglo en serpentín doble. Al igual que el diseño de serpentín sencillo, su función principal seria como punto de comparación para los diseños interdigitados.

#### E.4. Paralelo.



**Figura E.3.** Diseño de plato bipolar con arreglo en paralelo. De igual forma que los modelos en serpentín, el diseño en paralelo fungiría como punto de comparación para la evaluación del desempeño de los diseños interdigitados.



#### E.5. Interdigitado con base en el arreglo en serpentín.

Figura E.4. Platos bipolares interdigitados con base en el arreglo en serpentín. Este diseño permite un rápido desplazamiento tanto de los gases combustibles como de los residuales, al reducir el tiempo de residencia de estos dentro de la celda se piensa podría ayudar a evitar el sobrecalentamiento y así el desgaste de la membrana.

APÉNDICE E - DISEÑOS DE PLATOS BIPOLARES.



E.6. Interdigitado con base en el arreglo en paralelo.

**Figura E.5.** Platos bipolares interdigitados con base en el arreglo en paralelo. Al igual que el diseño en serpentín, los canales de este diseño se encuentran conectados de manera que estos permitan un tiempo de residencia corto al transportar los gases combustibles.

# **APÉNDICE F**

# **DEFINICIÓN DE CUADRO EXPERIMENTAL**

#### F.1. Definición de cuadro experimental mediante el programa JMP 4.

JMP 4 es una herramienta de computo para el análisis estadístico el cual integra las herramientas necesarias para realizar controles y arreglos de los datos en una plataforma grafica. En este paquete se utilizó un diseño experimental factorial del tipo 2<sup>k</sup>, los cuales son ampliamente empleados en el diseño de experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. El diseño 2<sup>k</sup> proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo. Por tanto, estos diseños son utilizados ampliamente en experimentos tipo tamiz, los cuales analizan o buscan entre varios factores para encontrar aquellos que tienen mayor efecto en el experimento. Cuando se realiza un experimento factorial de dos niveles, el alto y el bajo, por lo general se supone un ajuste de modelo de primer orden, pero podría suceder que un modelo de segundo orden se ajustara mejor, la adición de puntos centrales es un método para hacer una réplica de ciertos puntos en un diseño factorial 2<sup>k</sup> que ofrece protección contra la curvatura de los efectos de segundo orden a la vez que permite una estimación independiente del error que va a obtenerse. Cabe aclarar que cuando se agregan puntos centrales se supone que los k factores son cuantitativos.

APÉNDICE F - DEFINICIÓN DE CUADRO EXPERIMENTAL

#### **GLOSARIO**

#### Terminología empleada.

- Aceros austeníticos: Los aceros más importantes de este grupo son los aceros cromo-níquel inoxidables y también el acero de 12 % de manganeso. En estos aceros al ser enfriados desde elevada temperatura, la mayor parte de la austenita queda sin transformar
- Aleación: Se denomina aleación a la mezcla de dos o más materiales, de los cuales uno al menos es un metal, para obtener una sustancia con diferentes propiedades
- Alumina: Hace referencia al Oxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Ánodo: Es el electrodo donde se lleva acabo la oxidación (pérdida de electrones). Mientras el sistema se encuentra descargado carga eléctrica, es el electrodo que adopta carga negativa; mientras el sistema se encuentre cargado, el electrodo adquirirá carga positiva.
- **Batería:** Dos o más celdas electroquímicas, eléctricamente interconectadas, cada una de estas contienen dos electrodos y un electrolito. Las reacciones de oxido reducción que ocurren sobre los electrodos convierten la energía electroquímica de las especies a electricidad.
- **Cátodo:** Es el electrodo donde se da lugar la reducción (ganancia de electrones). Mientras el sistema se encuentra descargado carga eléctrica, es el electrodo que adopta carga positiva; mientras el sistema se encuentre cargado, el electrodo adquirirá carga negativa.
- **Celda electroquímica:** Es un sistema electroquímico conformado por un ánodo, un cátodo y una referencia, todos conectados eléctricamente e inmersos en un electrolito.
- Ciclo de Carnot: Se define como un proceso cíclico reversible que utiliza un gas perfecto, y que consta de dos transformaciones isotérmicas y dos adiabáticas

- **Circuito Externo:** Son los cables, las conexiones, acopladores, dispositivos de medición, fuentes de poder, y otros elementos, que son usados para establecer o medir las condiciones eléctricas en el interior de la celda.
- **Combustible fósil:** son mezclas de compuestos orgánicos que se extraen del subsuelo con el objeto de producir energía por combustión. Se consideran combustibles fósiles al carbón, procedente de bosques del periodo carbonífero, y al petróleo y el gas natural procedente de otros organismos.
- **Contra electrodo:** Es el electrodo en una celda electroquímica empleado para transferir la corriente hacia un electrodo de prueba.
- **Corriente:** es la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de una sección en una unidad de tiempo. La unidad en el Sistema internacional de unidades es el amperio.
- **Corrosión:** Es la reacción química o electroquímica que ocurre entre un material, usualmente un metal, con su entorno. Dicha reacción deteriora el material y sus propiedades.
- **Cronoamperometría:** Técnica donde se emplea un potencial constante y se mide la intensidad respecto al tiempo.
- **Curva de descarga:** Es un gráfico el cual involucra el voltaje de la celda a través del tiempo al ser esta descargada, a temperatura y corriente constantes.
- **Densidad de corriente:** Es la corriente eléctrica transferida sobre el área de un electrodo.
- **Descarga:** Es la conversión de la energía química de la celda a energía eléctrica, la cual puede ser empleada para dar potencia a otro sistema.
- **Electrodo de referencia:** Posee un potencial estable y reproducible, es usado para la comparación de los potenciales de otros electrodos.
- Electrodo de trabajo: Es el electrodo de prueba en una celda electroquímica.
- **Electrolisis:** es un método de separación de los elementos que conforman un compuesto aplicando electricidad: en primer lugar la descomposición en iones, seguido de diversos efectos o reacciones secundarios según los casos concretos.
- Electrolito: Provee el medio por el cual se trasportan los iones hacia el cátodo y el ánodo de la celda.
- **Electrones:** es una partícula subatómica con una carga eléctrica de una unidad fundamental negativa (-1.602 x 10<sup>-19</sup> culombios).

- **Espécimen:** Una porción preparada de una muestra a la cual se le pretende hacer una prueba.
- **Factor de corrosión:** Es una constante usada para determinar la velocidad de corrosión de un metal considerando la densidad de éste y su peso molecular.
- **Galvanostato:** Dispositivo capaz de transferir una corriente constante a través de una celda electroquímica para de esta manera, medir los cambios de potencial de la misma.
- **MEA:** Acrónimo en ingles de Membrane Electrode Arrechment. Es la disposición de Cátodo-Membrana-Ánodo la cual se encuentra en el centro de cada mono-celda y es considerada el corazón de la misma.
- **Membrana:** Cuerpo con forma de lámina, generalmente blando, más o menos deformable y flexible.
- **Multimetro:** también denominado tester, es un instrumento electrónico de medida que combina varias funciones en una sola unidad. Las más comunes son las de voltímetro, amperímetro y óhmetro.
- **Nafion:** Es un copolímero tetrafluoretileno sulfonado, los cuales son los primeros tipos de polímeros sintéticos con propiedades iónicas.
- NASA: Por su acrónimo en ingles de "National Aeronautics and Space Administration", la Agencia Nacional de Administración Aero-Espacial (NASA) es el organismo americano para el control de tráfico estratosférico e investigación espacial.
- **Oxidación:** Es la perdida de electrones de un elemento debido a una reacción química; también se refiere a la corrosión de un metal.
- **Pasivación:** Es el proceso en la corrosión metálica en el cual los metales se vuelven pasivos.
- **Pasivo:** Es el estado de la superficie de un metal caracterizado por sus bajas velocidades de corrosión en una región de potenciales que es fuertemente oxidante para un metal.
- **PH:** Acrónimo de potencial de hidrógeno. El pH nos informa cuán ácida se encuentra una solución acuosa. Este es definido como el logaritmo negativo de la actividad de los iones hidrógeno.
- **Polarización Catódica:** Es el cambio en el potencial del electrodo hacia direcciones más reductoras (negativas).

- **Polarización:** Es el cambio del potencial de circuito abierto de un electrodo como resultado del paso de la corriente sobre éste.
- **Potencia:** Es descrito como la energía emitida por unidad de tiempo: P[Watts]=E/t. Dado que E=Vit =qV
- **Potencial de Circuito Abierto:** Es el potencial de un electrodo, medido con respecto a un electrodo de referencia u otro electrodo al no haber transferencia de corriente sobre su superficie.
- **Potencial de corrosión:** Es el potencial de una superficie propensa a la corrosión que se encuentra sumergida en un electrolito. Dicho potencial se encuentra referido a un electrodo de referencia.
- **Potencial de Transpasivación:** Es el potencial menos noble donde la corrosión por picadura o localizada, o ambas, comienza a propagarse.
- **Potenciodinámico:** Se refiere a la técnica en donde el potencial de un electrodo es variado a una velocidad especificada con respecto a un electrodo de referencia mediante la aplicación a través del electrodo de una corriente.
- **Potenciostato:** Es un instrumento para mantener a un electrodo inmerso en un electrolito a un potencial constante o a uno controlado con respecto a un electrodo de referencia.
- **Protones:** es una partícula subatómica con una carga eléctrica de una unidad fundamental positiva (1.602 x 10<sup>-19</sup> culombios) y una masa de 938.3 MeV/c<sup>2</sup> (1.6726 x 10<sup>-27</sup> kg), en éste trabajo se define protón como el ion positivo del hidrógeno.

#### Punto de quiebre:

- **Raman:** Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su identificación.
- **Reducción:** Es la ganancia de electrones por una especie debido a una reacción química.
- **Reformado:** un proceso químico utilizado en la refinación del petróleo. Es fundamental en la producción de gasolina. Su objetivo es aumentar el número de octano de la nafta pesada obtenida en la destilación atmosférica del crudo. Esto se consigue mediante la transformación de hidrocarburos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. Estas reacciones producen también hidrógeno, un subproducto valioso que se aprovecha en otros procesos de refinado(www.wikipedia.com).

- **Región transpasiva:** Es la región posterior a la zona de pasivación de una curva de polarización anódica, se caracteriza por el súbito aumento en la corriente al dirigirse a potenciales más positivos.
- **Sobrepotencial:** Es la diferencia de carga existente entre el potencial del electrodo y su valor en su estado de equilibrio cuando se le aplica una corriente.
- **Stack:** En el idioma inglés, Stack adopta el significado de pila en el sentido de "apilar cosas", y no de batería eléctrica.
- **Syngas:** Es el nombre que se le da a los distintos gases generados de la gasificación del carbón y de algunos sistemas generadores de energía cuyos insumos son los desperdicios de otras compañías.
- **SynMet:** Sistema de almacenamiento de energía eléctrica mediante baterías de oxido de zinc.
- **Teflon:** Es un fluoropolimero descubierto y comercializado por Dupont. Caracterizado por su baja fricción y reactividad.
- Velocidad de corrosión: Es la cantidad de corrosión que ocurre por unidad de tiempo.
- Vernier: Es un instrumento para medir dimensiones de objetos relativamente pequeños. Consta de una "regla" con una escuadra en un extremo, sobre la cual desliza otra destinada a indicar la medida en una escala.
- **Voltaje:** El voltaje, tensión o diferencia de potencial es la diferencia entre dos puntos en el potencial eléctrico.
- Voltamograma/Voltamperograma: Gráfico donde se representa la corriente en función del potencial aplicado.

GLOSARIO