



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**CARACTERIZACIÓN DE PLACAS DE ALUMINIO RECUBIERTAS CON
Ni-Au, PARA PLATOS BIPOLARES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ING. ANA GABRIELA GONZÁLEZ GUTIÉRREZ

TUTORES:
DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM - CIE-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ DE TUTOR
DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ - CIE-UNAM
DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO - F.Q.
DR. JUAN MANUEL TADEO SIERRA GRAJEDA - UNACAR
DR. JOEL MOREIRA ACOSTA - UPCH

MÉXICO, D.F. ENERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto

Secretario: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian

Vocal: Dr. Borja Arco Edgar Jesús

1^{er} Suplente: Dr. Sierra Grajeda Juan Manuel Tadeo

2^{do} Suplente: Dr. Moreira Acosta Joel

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA - UNAM

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

FIRMA

Resumen

Una celda de combustible de membrana de intercambio protónico es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica a través de una reacción de óxido-reducción y cuyo único subproducto es agua. Este dispositivo presenta una alta eficiencia de operación, es de carácter modular, baja temperatura de operación (máx. 70 °C), larga vida y cero emisiones. Ante tales ventajas es que resulta un atractivo candidato para aplicaciones en motores de combustión y aplicaciones en equipos electrónicos portátiles. No obstante, esta tecnología aún presenta algunos inconvenientes, principalmente en el costo y peso de las placas o platos bipolares, el cual es uno de los componentes importantes en las celdas de combustible, ésto debido a la fragilidad del grafito, material del que se fabrica. El presente trabajo tuvo como propósito estudiar el aluminio como material alternativo al grafito, para la fabricación de platos bipolares, debido a su maleabilidad (facilitando el proceso de maquinado), impermeabilidad a los gases, estabilidad mecánica, bajo costo, además de su abundancia. Sin embargo, la superficie del aluminio siempre se encuentra oxidada, debido a su afinidad con el oxígeno. Este proceso de oxidación se acelera en una celda de combustible, ya que además del contacto con el oxígeno, también existe un ambiente húmedo, ácido y en ocasiones temperaturas superiores a la del ambiente, todo esto da como resultado un aumento en la resistencia de contacto interfacial, disminuyendo el rendimiento en la celda. Así también, la capa de óxido presente en la superficie del aluminio, complica la adherencia de los recubrimientos, principalmente aquellos realizados por métodos físicos, debido a este problema fue necesario modificar la superficie del aluminio con un recubrimiento de níquel y un tratamiento térmico a 400 °C, para finalmente realizar el depósito de oro con un espesor de 100 nm por la técnica de *sputtering*, con el objetivo de evitar el proceso de corrosión. El recubrimiento de oro con un espesor menor de 2 micras es considerado por algunos investigadores como una alternativa económicamente viable para el grafito; así también, el uso del aluminio puede compensar el costo del oro. El sustrato de aluminio con el recubrimiento de oro fue evaluado físicamente con estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido; el estudio electroquímico fue llevado a cabo mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica, cronoamperometría y potencial a circuito abierto.

Abstract

A proton exchange membrane fuel cell is an electrochemical device that converts the chemical energy of a fuel into electrical energy through a redox reaction with water as the only by-product. A solid electrolyte, a catalyst, a gas diffusion layer, and bipolar plates compose the PEM fuel cell. This particular fuel cell presents high operation efficiency, high energy density, modular character, low operation temperature (max. 70 °C), long useful life and zero emission. All these advantages turn it into an attractive candidate for applications in mobile and portable electronic devices. Nevertheless, this technology still has some drawbacks, such as the weight and the fabrication costs of the bipolar plates, a crucial element in fuel cell. This research proposes aluminum as an alternative to graphite as bipolar plates. The aluminum is a malleable metal, easy to machine, it is impermeable to gases, it has high mechanical stability and wide range of availability. However the aluminum always get oxidized due to its affinity for oxygen, but this phenomenon is accelerated by acid, wet environment above room temperature. The result is an increment the interfacial contact resistance and hence the underperformance of the cell. Hence, a gold coating is necessary to prevent corrosion, but the aluminum oxide layer rejects any coating, mainly physical coatings, so a surface modification was made with a nickel layer and heat treatment at 400 °C, and finally the gold coating by sputtering. The samples were evaluated physically with X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrochemically measurements such as open circuit potential, cyclic voltammetry and chronoamperometry were carried out to evaluate the chemical and electrochemical parameters.

DEDICATORIA

A Dios

A mis padres:

M^a del Carmen Gutiérrez y Salvador González Díaz.

A mis hermanos:

Marlene, Salvador, Carolina y Leticia.

Sin el apoyo de ellos, jamás lo hubiera logrado.

Agradecimientos

Deseo de todo corazón en esta cuartilla expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas e instituciones que de alguna manera tuvieron que ver para que este trabajo fuera posible.

Agradezco a mi ASESOR PRINCIPAL Dr. Sebastián Pathiyamatton Joseph por haberme brindado todas las facilidades para poder realizar este trabajo, así como su gran apoyo personal.

A la Dra. Margarita Miranda Hernández Margarita por su disposición y contribución en la parte electroquímica.

A LOS SINODALES el Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez, Dr. Borja Arco Edgar Jesús, Dr. Moreira Acosta Joel y el Dr. Sierra Grajeda Juan Manuel Tadeo.

A la M. I. Sandoval González Antonia por su apoyo en el manejo del equipo potencióstático y su contribución en las pruebas electroquímicas.

A la Dra. Magallón Cacho Lorena por su contribución en la modificación superficial del aluminio con níquel, así también por la revisión de este trabajo.

Al M.C. José Andrés Alanís por su apoyo en el manejo del Sputtering.

Al Ing. Oscar Gómez Daza por su ayuda en el uso del horno de tubo de cuarzo, para el tratamiento térmico de los depósitos.

A la M.I. María Luisa Ramón Gracias por los estudios de XRD y al M.I. Gildardo por los estudios de SEM y su ayuda en el manejo del Sputtering.

A mis amigos Alma L. Flores, José A. Aranda, Jeniffer Cruz, Cinthya, Salvador, Antonia Sandoval, Lorena Magallón y Andrés Alanis por el gran apoyo personal brindado durante todo el camino de este trabajo.

Asimismo al Centro de Investigación en Energía CIE-UNAM, por las facilidades ofrecidas para la realización de este trabajo.

A CONACYT por su apoyo económico durante los estudios de maestría.

Así también a los proyectos CONACYT 100212 Y PAPPIT 103410.

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Introducción	5
Objetivos del trabajo	11
1. Marco teórico	13
1.1. Tipos de celdas de combustible	14
1.1.1. Celda de combustible de ácido fosfórico, PAFC	15
1.1.2. Celda de combustible alcalina, AFC	16
1.1.3. Celda de combustible de óxido sólido, SOFC	16
1.1.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos, MCFC	16
1.1.5. Celda de combustible de membrana de intercambio protónico, PEMFC	17
1.1.5.1. Componentes de una celda de combustible tipo PEM	18
1.1.5.2. Electrolito	18
1.1.5.3. Electroodos	19
1.1.5.4. Capa difusora de gas	19
1.1.5.5. Canales de flujo/placas bipolares	19
1.1.5.6. Reacciones electroquímicas en la celda de combustible tipo PEM	20
1.1.5.7. Eficiencia de una celda	21
1.1.5.8. Ventajas y aplicaciones de las celdas de combustible tipo PEM	22

2. Antecedentes	25
2.1. Platos bipolares (PB)	26
2.1.1. Funciones de los platos bipolares	27
2.1.2. Características y requerimientos para las platos bipolares	29
2.2. Materiales para las placas bipolares	30
2.2.1. Basados en carbón	31
2.2.1.1. Compuestos de carbón-carbón	32
2.2.1.2. Compuestos de carbón-polímero	33
2.2.2. Metal- grafito	33
2.2.3. Metálicos	34
2.3. Protección contra la corrosión de los PB	36
2.3.1. Recubrimientos metálicos para placas bipolares	37
2.3.1.1. Requerimientos para recubrimiento metálicos	37
2.3.2. Depósito físico en fase vapor	38
2.3.3. Depósitos químicos en fase líquida	39
2.4. Corrosión	39
2.4.1. Evaluación de la corrosión	41
2.4.1.1. Determinación electroquímica de la velocidad de co- rosión	41
2.4.1.2. Resistencia de polarización lineal	44
3. Desarrollo experimental	45
3.1. Diseño Experimental	46
3.1.1. Preparación de electrodos de aluminio 6061	46
3.1.2. Depósitos sobre aluminio	47
3.1.2.1. Depósito de oro	47
3.1.2.2. Depósito de plata	48
3.1.2.3. Electrodeposición de cobre	48
3.1.3. Modificación superficial del aluminio	49
3.1.3.1. Decapado del aluminio	51
3.1.3.2. Tratamiento con cinc sobre el aluminio 6061	51

3.1.3.3.	Electroless sobre aluminio	52
3.1.3.4.	Tratamiento térmico de la capa de níquel	54
3.1.4.	Depósito de oro por Sputtering	55
3.2.	Técnicas de caracterización	58
3.2.1.	Caracterización y estudios de estabilidad de las capas depositadas	58
3.2.1.1.	Pruebas de adherencia de los recubrimientos metálicos	58
3.2.2.	Estudio morfológico	59
3.2.3.	Microscopia electrónica de barrido	59
3.2.4.	Espectrometría dispersiva de energía	60
3.2.5.	Difracción de Rayos X	61
3.2.6.	Pruebas electroquímicas	62
3.2.6.1.	Estabilidad química del aluminio y oro	62
3.2.6.2.	Potencial a circuito abierto	65
3.2.6.3.	Voltamperometría cíclica (VC)	65
3.2.6.4.	Cronoamperometría	67
4.	Resultados y discusiones	69
4.1.	Análisis de la preparación superficial del aluminio	69
4.1.1.	Estudio morfológico de la preparación y modificación del aluminio 6061	69
4.1.1.1.	Aluminio pulido 6061	70
4.1.1.2.	Decapado del aluminio	71
4.1.1.3.	Cincado del aluminio	72
4.1.1.4.	Níquel electroless con y sin tratamiento térmico	72
4.2.	Análisis del depósito de oro	73
4.2.1.	Espesor de la película de oro	74
4.2.2.	Espesor del depósito de níquel	75
4.3.	Caracterización estructural	76
4.3.1.	Difracción de Rayos X	76
4.3.1.1.	Difracción con haz rasante	77
4.4.	Caracterización electroquímica	81

4.4.1. Potencial a circuito abierto	81
4.4.2. Voltamperometría cíclica	82
4.4.3. Ambiente catódico	83
4.4.3.1. Voltamperometria cíclica sobre Al y Al/Ni/Au	83
4.4.3.2. VC en zonas de oxidación/reducción del oro	84
4.4.3.3. Voltamperograma comparativo del Aluminio y Al/Ni/Au	85
4.4.3.4. Cronoamperometría en ambiente catódico	87
4.4.4. Ambiente anódico	87
4.4.4.1. voltamperometría cíclica	88
4.4.4.2. VC en zonas de oxidación/reducción del oro	89
4.4.4.3. Voltamperograma comparativo de Al 6061 y Al/Ni/Au	91
4.4.4.4. Cronoamperometría en condiciones catódicas	92
4.4.5. Curvas de polarización	94
4.4.5.1. Resistencia por polarización	95
4.4.6. Análisis de la estabilidad física de los recubrimientos	96
5. Conclusiones	99
6. Trabajos a futuro	101
7. Anexos	103
A. Níquel electroless	103
B. Sputtering	106
C. Ley de Bragg	108
Bibliografía	114

Introducción

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), son atractivos candidatos para aplicaciones en motores de propulsión y aplicaciones portátiles debido a su alta eficiencia, alta densidad de energía, carácter modular, baja temperatura de operación, larga vida y cero emisiones de CO_2 ^[1]. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustibles (H_2) en energía eléctrica. En general, una celda de combustible está conformada por un ánodo, un cátodo, dos capas difusoras, una membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés) y dos platos colectores de corriente o placas bipolares como se muestra en la figura 1. El combustible que utiliza para su operación es H_2 y O_2 como oxidante.

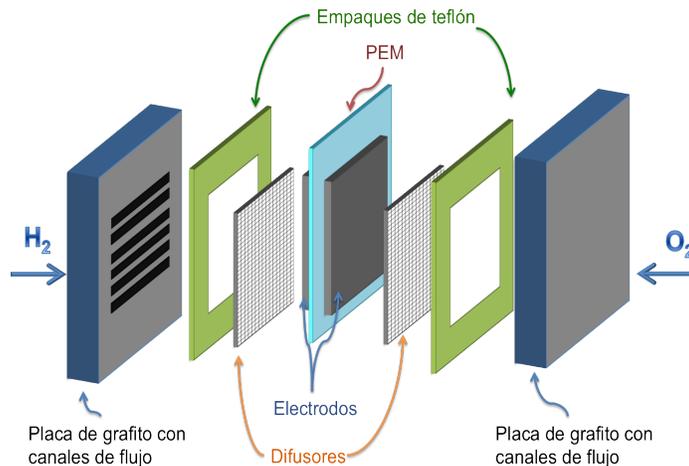
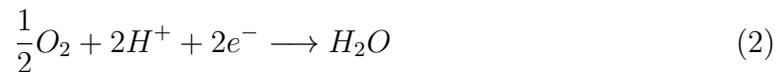


Figura 1. Componentes de una celda de combustible tipo PEM.

En el ánodo es suministrado el H_2 y es difundido por una tela de carbón (difusores) hacia el catalizador, el cual disocia (oxida) al hidrógeno (ecuación 1) dando lugar a la formación de electrones (e^-) y protones (H^+). Cada molécula de hidrógeno libera dos electrones y dos protones, los electrones son colectados por los platos bipolares y transportados a través de un circuito eléctrico hacia el cátodo, mientras que los iones

hidrógeno son transportados a través de la membrana (electrolito) hacia la misma dirección. Por otra parte el oxígeno suministrado por el lado del cátodo, es reducido con los electrones procedentes del ánodo para finalmente formar agua con los iones hidrógeno. Estas reacciones son representadas con las siguientes ecuaciones:



Sin embargo, la tecnología de las celdas de combustible todavía presenta algunos problemas en sus componentes, principalmente con el catalizador y los platos bipolares. La investigación en estos dispositivos esta enfocada principalmente en la mejora de sus materiales o su completa sustitución.

Platos bipolares

Las placas o platos bipolares (PB's) representan uno de los componentes principales de una celda de combustible. Dentro de sus principales funciones se encuentran:

- Conectar eléctricamente las celdas.
- Proveer estructura de soporte a la celda y al stack.
- Conducir eficientemente el calor.
- Distribuir de manera uniforme los gases reactivos.
- Desalojar de manera eficiente el agua del cátodo.
- Proporcionar resistencia mecánica (tensión).
- Ser resistente a la corrosión.

A nivel comercial los platos bipolares están fabricados de grafito ya que son resistentes a la corrosión y buenos conductores eléctricos (no mejor que los metales); sin embargo, presenta algunos inconvenientes principalmente en su manufactura. En una celda de combustible, los PB's representan cerca del 45 % del costo total del stack^[2],

una elevada masa (80 % de la masa total^[3]), a parte el grafito es permeable a los gases, tiene poca resistencia a los impactos y vibraciones, haciéndolos inapropiados para celdas de mayor tamaño; a diferencia de los metales, estos ofrecen mayor estabilidad mecánica, aún si son fabricados muy delgados, así también las opciones para el maquinado de los canales son diversas: fundición, estampado o por control numérico computacional.

Tawfik et al.^[1] en 2007 realizó un estudio comparativo entre dos tipos de celdas de combustible una ensamblada con PB's metálicos (Al-Ni/Cr) y otra con grafito, manteniendo los mismos diseños y condiciones de operación; después de 100 horas de operación a 70 °C no se observó degradación en ninguno de los materiales. Sin embargo, la potencia de salida de las celdas con materiales metálicos fue considerablemente mayor que la de grafito, este hecho fue atribuido tanto a la masa (un área mayor implica mayor resistencia eléctrica) y la resistencia de contacto interfacial (ICR, por sus siglas en inglés) ya que este valor es inferior para los metales. Así también con el uso de PB's metálicos se ahorra un 22 % en el consumo de hidrógeno en comparación con las celdas de grafito, esto debido a la permeabilidad del gas que existe en el grafito y consecuentemente su fuga^[4].

Por todas las ventajas que representan los metales es que últimamente los estudios e investigaciones se han enfocado principalmente a materiales metálicos, en los que se busca combatir la corrosión, eliminar la capa pasiva que provoca un aumento inaceptable en la resistencia de contacto interfacial y evitar la contaminación del catalizador por desprendimiento de material de los recubrimientos; el principal reto se centra en el mejoramiento de la estabilidad química de los materiales, disminución del peso y costo de las celdas.

Existe una gran variedad de metales y aleaciones metálicas que podrían ser candidatos para la fabricación de los platos bipolares, la mayoría suelen ser muy costosos, tal es el caso del acero inoxidable, que no es un material ligero ni barato, la disponibilidad del material es un aspecto importante que debe ser tomado en cuenta.

El grafito es un material que cumple con muchos requerimiento, pero en el residen los problemas más grandes en la tecnología de las celdas de combustibles (el peso y costo de manufactura); por otro lado, los metales son más baratos, maleables y pueden fabricarse menos voluminosos dado que ofrecen una mejor estabilidad mecánica.

De acuerdo con lo anterior la solución estará encaminada en la utilización de materiales metálicos con una adecuada protección contra la corrosión.

Justificación

Las celdas de combustible pueden ser empleadas en una gran variedad de productos, desde dispositivos portátiles hasta vehículos de transporte por lo que deben ser de tamaño pequeño, ligeras y baratas. La tecnología actual todavía no puede satisfacer estos requerimientos provocando un estancamiento en el mercado de este tipo de dispositivos. De hecho, los avances tecnológicos en el desarrollo de las placas bipolares y catalizadores podría dar el siguiente paso a la sustentabilidad de las celdas de combustible. Debido a que en las placas bipolares se concentran dos de los grandes problemas en cuanto al peso y costo; es importante investigar y desarrollar materiales que ayude a que esta tecnología pueda emerger y llegar a ser competentes con otros sistemas de generación de energía. El grafito ha sido el material más usado para la elaboración de placas bipolares debido a su inmunidad a la corrosión y conductividad eléctrica, pero presenta varios problemas y desventajas, principalmente en el costo, maquinado, alta densidad másica, permeabilidad a los gases y fragilidad. El uso de un material metálico con baja densidad de masa, fácil fabricación y alta disponibilidad, sería un buen candidato para la fabricación de placas bipolares. Los platos bipolares metálicos son actualmente los más investigados, debido a su durabilidad y rentabilidad cuando se fabrican en grandes volúmenes, ya que su proceso de fabricación puede realizarse por estampado, fundición o por control numérico computacional. Unos de los metales más prometedores para la aplicación en PB es el aluminio, debido a su baja densidad, relativamente baja toxicidad, bajo costo, buena maleabilidad y su alta resistencia a la corrosión. La estabilidad química del aluminio se debe a la formación de una capa pasiva de óxido en su superficie, que retarda el deterioro del material. Sin embargo, en una celda de combustible, a parte del contacto directo con el oxígeno el ambiente es ácido, húmedo, temperaturas superiores a la del ambiente y operando a cierto valor de potencial, todo esto acelera el proceso de corrosión y lo intensifica. La formación del óxido aumenta la resistencia de contacto interfacial. Los recubrimientos metálicos con materiales más estables químicamente, pueden mejorar las propiedades del sustrato y protegerlo de la corrosión. Una celda de combustible trabaja en un intervalo de potencial muy pequeño (0 a 1.2 V/ENH). El oro es el único material que no reacciona en esos valores, además tiene buena conductividad eléctrica y térmica; la desventaja de este material es su costo, pero si se depositan películas de tan solo unos cuantos nanómetros podría no ser llegar a ser costoso, además el sustrato de aluminio puede compensar el costo.

Objetivos del trabajo

Objetivo general

Caracterizar electrodos de aluminio recubiertos con Ni/Au, como material alternativo al grafito, para su posterior aplicación como platos bipolares en una de celda de combustible tipo PEM.

Objetivos específicos

- Obtener recubrimientos de oro sobre sustratos de aluminio.
- Verificar la adherencia de las películas metálicas depositadas.
- Analizar morfológica y estructuralmente los recubrimientos metálicos.
- Estudiar la estabilidad química de los depósitos mediante técnicas electroquímicas.

Marco teórico

Actualmente existe una gran demanda a nivel mundial en cuanto al consumo de energía se refiere y se mantendrá en aumento, por lo que ha sido necesario satisfacerla consumiendo grandes cantidades de combustibles fósiles, principalmente petróleo, carbón y gas natural, provocando el agotamiento de estos recursos y el deterioro de nuestro hábitat, debido a las emisiones de gases de efecto invernadero producto de la sobreexplotación de estos. En la actualidad las actividades relacionadas con el transporte de personas y mercancías son necesidades básicas que toda sociedad debe satisfacer con mayor eficacia y que adquieren una mayor importancia en las economías modernas.

Alrededor del 25 % de las emisiones mundiales de CO₂ son atribuidas al transporte. El uso de automóviles y camiones representan la mayor parte de estas emisiones. Mientras que el uso de energía en el transporte podría duplicarse para el año 2050, las emisiones asociadas al CO₂ deben reducirse de forma drástica, como parte de una estrategia global en un 50 %^[5].

El transporte representa aproximadamente el 19 % del consumo mundial de energía y es probable que aumente en el futuro. Dadas las tendencias actuales, el uso de transporte, consumo de energía y las emisiones de CO₂ se incrementarán en casi un 50 % en 2030 y más del 80 % en 2050^[5].

Una manera de mantener un desarrollo económico sin afectar el equilibrio entre el medio ambiente y sus recursos naturales, es mediante un modelo de desarrollo sustentable en el cual se aprovechen los recursos renovables para la producción de energía, sin sobrepasar la capacidad de la naturaleza de absorber los contaminantes que se emiten.

Para cambiar sustancialmente las tendencias del transporte será necesario la adopción generalizada de las actuales tecnologías disponibles así como el despliegue de una amplia gama de nuevas tecnologías. También se requerirán políticas sólidas para garantizar una rápida aceptación y utilización de estas tecnologías. En esta transformación tendrán que participar todos los sectores, industria, gobiernos y consumidores.

Una de las alternativas a este problema son las celdas de combustible, dispositivos que generan energía eléctrica de forma directa a partir de reacciones electroquímicas

de un combustible de manera eficiente, representando una manera sustentable de generación de energía.

Aunque todavía hay factores pendientes por resolver para la utilización rentable del hidrógeno, la tendencia parece indicar que este combustible es uno de los más convenientes para mejorar la eficiencia energética y mejorar la conservación del medio ambiente. La solución de los problemas de almacenamiento y transporte del hidrógeno podría estar resuelta en un futuro como consecuencia de su demanda, pero además durante un periodo de transición permitirá un uso más eficiente y menos contaminante que los combustibles fósiles. Los estudios además, sugieren que el uso del hidrógeno puede reducir las emisiones, mejorar la calidad del aire y reducir la contaminación global del medio ambiente.

Si bien queda claro que el hidrógeno es una alternativa energética muy atractiva, los retos a vencer son diversos, una celda de combustible es una tecnología que aún se encuentra en desarrollo, los problemas a resolver están centrados principalmente en el catalizador (platino), que suele ser muy caro; otro gran problema a resolver son los platos bipolares, ya que estos generalmente son fabricados de grafito y la manufactura de éste material es relativamente complicada especialmente para la elaboración de los canales de flujos; se han investigado diversos materiales para sustituir a este, principalmente recubrimientos basados en metales y en carbón, pero la inestabilidad de estos es inevitable, debido al ambiente de trabajo al que están expuestos. Los problemas en las celdas de combustible, repercuten en el precio de las celdas; por lo que el Departamento de Energía de EUA (DOE por sus siglas en inglés), requiere que el costo de un stack (conjunto de monoceldas) debe ser reducido de US\$ 800 a US\$ 35 kW^{-1} para que esta llegue a ser un éxito comercial en el uso automovilístico^[6].

1.1. Tipos de celdas de combustible

Actualmente existe una gran variedad de celdas de combustibles muchas de ellas aún se encuentran en desarrollo e investigación para su mejoramiento, aunque es posible encontrar alguna de ellas en el mercado; las celdas de combustible están clasificadas de acuerdo al tipo de electrolito y su temperatura de operación, tal como se muestra de manera gráfica en la figura 1.1, cabe mencionar que existen otras diferencias entre ellas.

Existen generalmente 5 tipos de celdas de combustibles:

- Ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés)
- Carbonatos fundidos (MCFC, por sus siglas en inglés)

- Alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés)
- Polímero sólido (PEMFC, por sus siglas en inglés)
- Óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés)

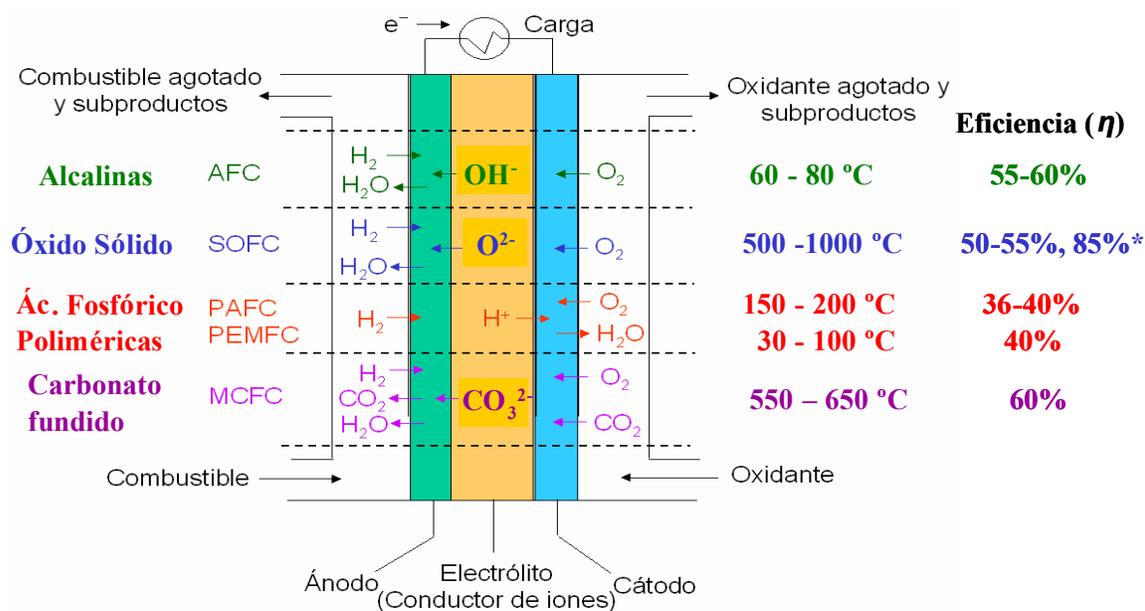


Figura 1.1. Tipos de celdas de combustible

A continuación se describe de manera resumida cada tipo de celda y algunas características de ellas.

1.1.1.1. Celda de combustible de ácido fosfórico, PAFC

Las celdas de combustibles de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés), son de las pocas celdas de combustible disponibles comercialmente, este tipo de celda trabaja con ácido fosfórico como electrolito y usa diversos combustibles reformados (Gas Natural, gas LP, hidrógeno, etc.) o también puede reformarlos durante el proceso. Este tipo celda trabaja de manera similar a la celda de combustible tipo PEM, en donde el platino (Pt) o aleaciones de platino son usados como catalizadores para ambos electrodos. El electrolito de esta celda contiene ácido fosfórico al 100% y es el encargado de la conducción protónica. Las reacciones electroquímicas que ocurren en una PAFC son las mismas que ocurren en las celdas tipo PEM cuando trabaja con hidrógeno como combustible^[7].

1.1.2. Celda de combustible alcalina, AFC

La celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés) es llamada así porque usa una solución acuosa de hidróxido de potasio como electrolito, para este tipo de celda la reducción del oxígeno es más favorable que en las celdas de electrolito ácido, debido a la naturaleza alcalina del electrolito. Las celdas alcalinas funcionan de manera similar a las celdas tipo PEM, consumen hidrógeno y oxígeno, produciendo agua, calor y electricidad. Las soluciones de hidróxido de sodio y de potasio son de bajo costo, altamente solubles y no muy corrosivas, por lo que suelen ser las más usadas como electrolito para este tipo de celdas.^[7]

1.1.3. Celda de combustible de óxido sólido, SOFC

La celda de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), es un tipo de celda que usa un óxido cerámico como conductor iónico, haciendo de este sistema uno de los más simples. El manejo del electrolito es un problema que ocurren en las celdas alcalinas, las tipo PEM y de carbonatos fundidos, en las SOFC no existe este problema debido a las altas temperaturas de operación, a parte no necesita metales preciosos para la electrocatálisis. Al igual que las celdas de carbonatos fundidos, el hidrógeno puede usarse como combustible. La SOFC funciona muy similar a la MCFC ya que un ion de carga negativa es transferido del cátodo al ánodo a través del electrolito y como producto de la reacción se forma agua. Este tipo de celdas son fabricadas con un electrolito compuesto de zirconia estabilizada con pequeños porcentajes de Ytria (Y_2O_3). A temperaturas mayores de 800 °C, el compuesto de zirconia es un conductor de iones oxígeno (O^-), la temperatura de operación de este tipo de celda se encuentra entre 800 y 1100 °C. La temperatura que alcanzan para su funcionamiento este tipo de celda, son las más altas que puede alcanzar cualquier tipo de celda que se conocen. Sin embargo, es una tecnología que también representa muchos retos en cuanto a su construcción y durabilidad así como oportunidades en otras aplicaciones ya que opera a temperaturas muy altas.

El ánodo de las celdas SOFC esta hecho generalmente de la mezcla de un material cerámico y un metal. El componente metálico es níquel, debido a su alta conductividad electrónica y estabilidad química. El níquel es capaz de funcionar como un catalizador para el reformado del combustible en el ánodo. La mayoría de los cátodos son hechos de óxidos o mezclas de conductores electrónicos y conductores iónicos cerámicos.

1.1.4. Celda de combustible de carbonatos fundidos, MCFC

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, por sus siglas en inglés), operan a altas temperaturas entre 650-700 °C, su electrolito esta hecho a base de car-

bonato. En este tipo de celda necesita altas temperaturas de operación para alcanzar una suficiente conductividad iónica, esta característica permite el uso de catalizadores metálicos más baratos para los procesos de oxidación y reducción. Estas celdas son desarrolladas principalmente para plantas de energía que trabajan con gas natural o carbón, y son generalmente fabricadas para aplicaciones militares e industriales así como para algunos equipos eléctricos. El electrolito de una MCFC es una mezcla fundida de carbonatos metálicos alcalinos, generalmente compuesta de una mezcla binaria de litio y sodio, soportados en un matriz cerámica porosa de $LiAlO_2$; los carbonatos alcalinos forman una sal fundida conductora, con iones carbonato CO_3^{2-} quienes permiten la conducción iónica.

La desventaja más importante en este tipo de celda son las altas temperaturas a las que operan y su electrolito altamente corrosivo, lo que provoca el deterioro de sus componentes reduciendo la vida de la celda.

1.1.5. Celda de combustible de membrana de intercambio protónico, PEMFC

Este tipo de celda también es conocida como PEMFC (por sus siglas en inglés), fue desarrollada en 1960 por *General Electric* en EE. UU y usada por la NASA.

Aún cuando ya es posible adquirir este tipo de celda de manera comercial, todavía tiene varios problemas que necesitan ser resueltos, principalmente en la mejora de los materiales. Uno los componentes importantes y característico de una celda tipo PEM es el electrólito, un polímero sólido en el cual es depositado por ambos lados la tinta catalítica (ánodo y cátodo); dando como resultado un ensamble ánodo-electrolito-cátodo, conocido como Ensamble Membrana Electrodo (MEA, por sus siglas en inglés). El ion móvil en el polímero es H^+ , dado que no trabaja con ningún fluido peligroso, este dispositivo es seguro para su uso en vehículos así como para aplicaciones portátiles.

Las celdas de combustible tipo PEM son una alternativa limpia para la generación de energía, ya que tienen un excelente potencial de rentabilidad, durabilidad y eficiencia relativamente alta. Este tipo de celda es reconocido por el Departamento de Energía de los estados unidos (DOE, por sus siglas en inglés) como el principal candidato para remplazar el motor de combustión interna en el sector transporte y dispositivos móviles^[8].

Las características y ventajas de este tipo de celda la hacen una de las principales candidatas para aplicaciones en vehículos, plantas de generación y potencialmente viable para otras aplicaciones en equipos electrónicos pequeños. Este tipo de celda también puede trabajar con otros combustibles, sin embargo, la mayor eficiencia se alcanza usando hidrógeno como combustible; el metanol es uno de los combustibles que puede utilizarse en este tipo de celda. Cuando una celda tipo PEM opera con

metanol es conocida como celda de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés). Las reacciones en una celda de combustible tipo PEM ocurrirán de manera continua mientras se le este suministrando el combustible. En las reacciones de las ecuaciones 1 y 2 se puede ver como los electrones producidos en el ánodo deben pasar a través de un circuito eléctrico hacia al cátodo, al igual que los iones H^+ , pero estos a través del electrolito. Debido al tipo de electrolito de esta celda, es conocida como de “membrana de intercambio protónico”.

Las reacciones muestran que dos moléculas de hidrógeno son necesarias por cada molécula de oxígeno para completar la reacción; por tal razón, en este proceso el H^+ es el factor determinante, donde el oxígeno tiene que esperar que ocurran dos reacciones de oxidación del hidrógeno para que después junto con el oxígeno puedan formar agua^[7]. Es importante aclarar que el electrolito en este tipo de celda debe permitir únicamente el paso de los iones H^+ y no de electrones.

Una celda de combustible es un medio para transformar la energía química en eléctrica, sin combustión y sin contaminar el aire ni el agua, en un proceso continuo y directo. Las celdas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot, por lo que pueden alcanzar una mayor eficiencia en la conversión de energía, en comparación con los procesos de combustión que involucran grandes variaciones de temperatura y más de una etapa, lo que provoca pérdidas excesivas, mientras las celdas de combustible hacen la conversión de energía en una sola etapa.

1.1.5.1. Componentes de una celda de combustible tipo PEM

A continuación se describen las características de cada uno de los elementos que conforman una celda de combustible tipo PEM, los tipos de materiales de fabricación y las funciones de cada uno de los componentes.

1.1.5.2. Electrolito

El electrolito tiene tres funciones principales: conductor iónico, aislante electrónico y separador de los reactivos del ánodo y cátodo; en la membrana los iones deben pasar para mantener el equilibrio de cargas entre el ánodo y el cátodo. Cualquier flujo de corriente o reactivo a través del electrolito se verá reflejada con la disminución en la eficiencia de la celda. La membrana también sirve como soporte para las capas de catalizador (anódicas y catódicas). Los requerimientos son muchos y precisos, incluyendo la alta conductividad protónica, impermeabilidad al flujo de gases, estabilidad térmica y química. Las membranas más usada en las celdas de combustible tipo PEM son las de ácido perfluorosulfónico (PFSA, por sus siglas en inglés), entre ella esta las de Nafion[®], Gore Select[®](GoreTM), Aciple[®] y Flemion[®]. Los estudios en el electro-

lito están enfocados a los mecanismos de degradación de la membrana y fallas en el ambiente de operación de la celda^[9].

1.1.5.3. Electroodos

Las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de los electrodos, el platino (Pt) es el catalizador más utilizado, a veces en combinación con otros metales menos costosos. Este material es el encargado de oxidar al combustible y reducir al agente oxidante. En las celdas de combustible de baja temperatura, es necesario utilizar metales nobles para aumentar la velocidad de las reacciones. El Pt y sus compuestos binarios, ternarios y cuaternarios tales como PtCo, Pt-Cr-Ni y Pt-Ru-Ir-Sn, pueden ser usados como catalizadores, soportados en materiales conductores basados en carbón (Vulcan XC-72, negro Ketjen o perlas Negro BP2000). En todos los casos el Pt está presente y el objetivo es disminuir la cantidad de éste y mantener la eficiencia en las reacciones. Sin embargo, la durabilidad del catalizador y el rendimiento de los materiales en condiciones severas de operación sigue siendo poco satisfactorio. El ambiente de trabajo incluye una alta humedad, bajos valores de pH, temperatura elevada, movimiento iónico en su matriz, todo esto en un ambiente oxidante y reductor^[10].

1.1.5.4. Capa difusora de gas

Las telas o capas difusoras (GDLs, por sus siglas en inglés) se usan únicamente en celdas de combustible de baja temperatura. Son las responsables de la distribución de los reactivos hacia la superficie del electrodo y de eliminar los productos de la reacción (el agua del cátodo). Las GDLs se localizan entre los electrodos y los colectores de corriente, por lo tanto deben ser eléctricamente conductoras. Este componente es fabricado de una mezcla de polvo negro de humo y un agente hidrofóbico.

Los estudios en GDLs se centran en el mejoramiento del diseño para alcanzar un mayor rendimiento de las celdas, la durabilidad también ha sido el punto focal. Hasta la fecha, sólo un número limitado de estudios se han centrado en los mecanismos de degradación de las GDLs o sobre la relación entre las propiedades de las GDLs y el rendimiento de éstas en las celdas^{[11][12]}.

1.1.5.5. Canales de flujo/placas bipolares

Las placas con canales de flujo aseguran la distribución del combustible y del oxidante por toda el área de los electrodos mediante canales grabados, son también las encargadas de conectar eléctricamente las celdas. Según el tipo de celda de combustible

es el tipo de material empleado para su fabricación. El grafito, acero inoxidable y plástico son algunos materiales que se utilizan para la fabricación de platos bipolares de celdas de baja temperatura, mientras que los cerámicos se utilizan para las de alta temperatura^[9]. Las placas bipolares son uno de los componente multifuncionales, por lo que grandes requerimientos y múltiples propiedades son necesarias para la elección de los materiales para las placas bipolares; este componente se describirá con mayor detalle en el siguiente capítulo.

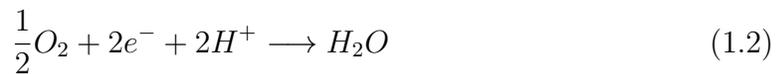
1.1.5.6. Reacciones electroquímicas en la celda de combustible tipo PEM

En una celda de combustible tipo PEM, el hidrógeno se oxida en el ánodo (reacción de oxidación del hidrógeno, ROH) y en en el cátodo ocurre la reacción de reducción del oxígeno (RRO). Existen otros combustibles que pueden ser oxidados en este tipo de celda, tales como metanol, etanol y ácido fórmico, pero como se mencionó la mejor eficiencia se alcanza usando H_2 como combustible, por lo que se explicarán únicamente las reacciones cuando trabaja con H_2 y O_2 .

Las reacciones que ocurren en una celda tipo PEM son:



Cuyo valor de potencial estándar (E°) con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, pos sus siglas en inglés), es de 0 V. Para la reacción catódica el potencial correspondiente es $E^\circ = 1,229V$ vs SHE (en condiciones estándares).



La reacción total de la celda de combustible tipo PEM operando con hidrógeno y oxígeno es entonces:



el valor del potencial a circuito abierto de la celda es de 1.229 V vs SHE. La diferencia de calor de formación entre los reactivos y productos es conocida como calor de reacción. Las reacciones (1.2) y (1.3) son exotérmica, este calor de reacción se calcula restando todos los calores de formación de los reactivos a los productos.

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(h_f)_{O_2} \quad (1.4)$$

Donde h_f es el calor de formación de cada reactivo, por definición el calor de formación de cualquier elemento es cero, mientras que el agua líquida a 25 °C (77 °F) es $-286 \frac{kJ}{mol}$.

1.1.5.7. Eficiencia de una celda

La ley de conservación de energía establece que la energía no puede ser creada ni destruida, así entonces, los sistemas tienen cierta eficiencia en su funcionamiento, la cual es medida por la energía útil de entrada comparada con la energía de salida. La mayoría de los equipos hacen la conversión de energía mediante procesos térmicos, como la combustión, llamadas máquinas térmicas. La eficiencia de una máquina térmica se encuentra limitada por la eficiencia de Carnot, dada por:

$$\eta_{eff} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.5)$$

donde T_2 es la temperatura a la cual el calor es disipado; T_1 (temperatura de operación de la máquina de calor). Esta ecuación no toma en cuenta las pérdidas por fricción, irreversibilidades del proceso, entre otros factores que disminuyen la eficiencia teórica.

Para las celdas de combustible, la energía de entrada es equivalente a la entalpía de la reacción, mientras la energía útil de salida es la energía eléctrica producida. Si toda la energía libre de Gibbs producida fuera convertida en electricidad, entonces la eficiencia termodinámica (η) de una celda de combustible a 25 °C y 1 atm de presión sería el cociente del cambio de la energía libre de Gibbs y el cambio en la entalpía de la reacción de la celda (usando el poder calorífico superior del hidrógeno):

$$\eta = \frac{\Delta G^\circ}{\Delta H^\circ} = \frac{237,1kJ/mol}{286,0kJ/mol} = 83\% \quad (1.6)$$

La eficiencia de una celda real puede ser expresada en términos de potenciales de operación en condiciones ideales de trabajo. El potencial de una celda real es menor que el de una celda ideal debido a las pérdidas por polarización, óhmicas, activación, etc. La ecuación 1.7 muestra la eficiencia térmica de una celda en términos de potenciales reales.

$$\eta = \frac{Energía\ útil}{\Delta H} = \frac{Energía\ útil}{\Delta G/0,83} = \frac{(E_{real})(corriente)}{(E_{ideal})(corriente/0,83)} = \frac{(0,83)(E_{real})}{E_{ideal}} \quad (1.7)$$

El potencial ideal de una celda (E_{cell}) operando con oxígeno e hidrógeno puro a 1 atm de presión y 25 ° es 1.229 V. La eficiencia térmica de una celda real operando a un potencial E_{cell} y con el valor calorífico superior de hidrógeno, estará dada como:

$$\eta_{ideal} = 0,83(E_{cell}/E_{ideal}) = 0,83(E_{cell}/1,229) = 0,675(E_{cell}) \quad (1.8)$$

Una celda de combustible puede operar a diferentes densidades de corrientes, por lo que el potencial es quien determina la eficiencia de la celda de combustible. Una disminución en la densidad de corriente incrementa el potencial de la celda y se aumenta la eficiencia de la celda.

1.1.5.8. Ventajas y aplicaciones de las celdas de combustible tipo PEM

Las celdas de combustibles ya mencionadas anteriormente tienen diferencias significativas en cuanto a los materiales de construcción, técnicas de fabricación, requerimientos de operación, entre otras. Estas diferencias tienen como resultado ventajas y desventajas individuales que gobiernan el rendimiento de cada una de las celdas. La principal desventaja de la mayoría de celdas de combustible en estos tiempos es el alto costo. Sin embargo, hay una variedad de ventajas para este tipo de tecnología, las más importantes son las siguientes:

- *Eficiencia.* Las celdas de combustible son generalmente más eficientes que las máquinas de combustión o las basadas en turbinas y pistones, así también es posible aumentar la eficiencia utilizando el calor generado en algunas de las celdas, en el caso de pequeños sistemas locales de generación.
- *Simplicidad* El funcionamiento de una celda de combustible es muy simple, a diferencia de cualquier máquina o sistema de generación de energía el ensamble de una celda no es complicado, debido a las pocas partes que lo conforman.
- *Baja emisión.* El subproducto principal de las reacciones en las celdas es agua y cero emisiones cuando el combustible es hidrógeno. Esta es la principal ventaja cuando es usada en vehículos. Sin embargo, es importante mencionar que las emisiones de CO₂ son involucradas en la producción de hidrógeno por medios fósiles.
- *Silenciosa.* Las celdas operan de manera silenciosas, aún si estas cuentan con un dispositivo extra de reformado. Esto es muy importante para usos en dispositivos portátiles y plantas locales de generación.
- *Larga vida y poco mantenimiento.* Aunque en las celdas de combustible todavía no se ha comprobado la extensión de su vida útil, probablemente tendrán una vida significativamente más larga que las máquinas que reemplacen.

- *Modularidad* Se puede elaborar las celdas de combustible en cualquier tamaño, tan pequeñas como para impulsar una carretilla de golf o tan grandes como para generar energía para una comunidad entera. Esta modularidad permite aumentar la energía de los sistemas según los crecimientos de la demanda energética, reduciendo drásticamente los costos iniciales.

Considerando que los combustible fósiles se agotarán, el hidrógeno llegaría a ser el mejor combustible; la producción de éste podría llevarse a cabo a través de fuentes renovables, mediante la electrólisis del agua. Así también la economía del hidrógeno posibilitaría una enorme redistribución de combustible. Con el uso del hidrógeno se reduciría drásticamente las emisiones de dióxido de carbono y los efectos del calentamiento global. A parte el hidrógeno es un elemento abundante y existe en todas partes^[7].

Antecedentes

La primera demostración del funcionamiento de una celda de combustible fue hecha por William R. Grove en 1839, mediante un experimento en el cual se electrolizó agua haciendo pasar una corriente eléctrica mediante una fuente de energía, en este proceso el agua fue separada en hidrógeno y oxígeno, figura 2.1 (a). Cuando esta fuente de energía fue reemplazada por un amperímetro, los gases contenidos en los recipientes fueron capaces de generar un pequeño flujo de corriente, figura 2.1 (b). La corriente generada fue consecuencia de la oxidación del hidrógeno sobre el platino, donde los electrones de la reacción sirvieron para reducir al oxígeno, para que finalmente los gases volvieran a recombinarse; en éste proceso la electrolisis fue revertida^[13].

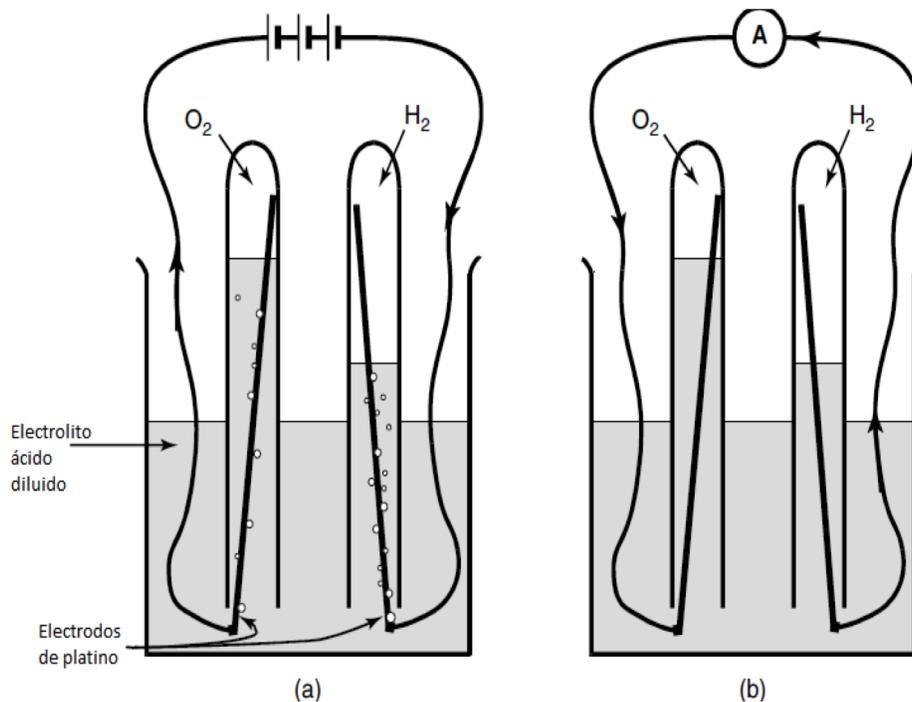


Figura 2.1. Funcionamiento de una celda de combustible según Grove: (a) Proceso de electrolisis del agua; (b) proceso de electrolisis invertida

En 1843 se publicó un primer boceto para fabricar una celda de combustible utilizando materiales similares a los usados hoy en día para la celda de combustible de ácido fosfórico. En 1932 Bacon sustituyó la tela metálica de níquel por la de platino para los electrodos y reemplazó el ácido sulfúrico utilizado como electrolito por potasio, que es menos corrosivo y en 1959 finalmente creó un dispositivo capaz de producir una cantidad considerable de energía, su dispositivo producía 5 kilovatios que sirvió para alimentar una soldadora.

A principios de la década de 1960, la NASA necesitaba una forma de proporcionar electricidad a los vuelos espaciales tripulados, y fueron las celdas de combustible quienes proporcionaron electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo. Eran más seguras que la energía nuclear, más barata que la solar y más liviana que las baterías. Las preocupaciones ambientales sobre el calentamiento global y la necesidad de reducir las emisiones de CO_2 proporcionó el estímulo para buscar formas de mejorar la eficiencia de conversión de energía. Principalmente en la industria automovilística, además la búsqueda de una mayor eficiencia del combustible y el desarrollo de tecnologías capaces de eliminar las emisiones, el objetivo que se persigue es un coche con cero emisiones. Así también las industrias de servicios públicos, están buscando maneras de aumentar su posición competitiva y al mismo tiempo contribuir a la reducción de emisiones al medio ambiente.

2.1. Platos bipolares (PB)

En el experimento de Grove en 1839 mostrado en la figura 2.1, se observa que no existe la necesidad de usar un plato colector de corriente conocido también como plato bipolar, tampoco un difusor de gas, sin embargo en ambas celdas electroquímicas se llevan a cabo las reacciones. La figura 2.2 (a) es un dispositivo hermético que contiene los gases (H_2 y O_2) en contacto con los electrodos y estos últimos conectados entre si para cerrar el circuito. Cuando los gases están en contacto con los electrodos ocurre por un lado la oxidación del hidrógeno (ecuación 1.1) y por el otro lado la reducción del oxígeno (ecuación 1.2), el agua formada como producto de la reacción se acumula en el lado donde ocurre la reducción del oxígeno. Este tipo de configuración presenta una serie de inconvenientes, principalmente una corriente muy pequeña y esto debido a las siguientes razones:

- Deficiente contacto entre el gas, los electrodos y el electrolito.
- Una amplia separación entre los electrodos, aumentando la resistencia al flujo de corriente eléctrica.
- Corrosión de los electrodos por contacto directo con el vapor de agua proveniente del lado catódico.

- Impracticidad del dispositivo
- Un mayor volumen del dispositivo

El mejoramiento de este tipo de tecnología principalmente se basó en el desarrollo y sustitución de sus componentes, con el objetivo de aumentar la eficiencia y practicidad del dispositivo. El resultado fue una celda de combustible como se muestra en la figura 2.2 (b), el electrolito es un polímero muy delgado y sobre el cual se deposita una fina capa de catalizador por ambos lados (ánodo y cátodo), con el uso de una tela de carbón se difunde los gases para asegurar un contacto más homogéneo con el catalizador y finalmente para el suministro del gas y para la colección de la corriente se usan placas generalmente fabricadas de grafito.

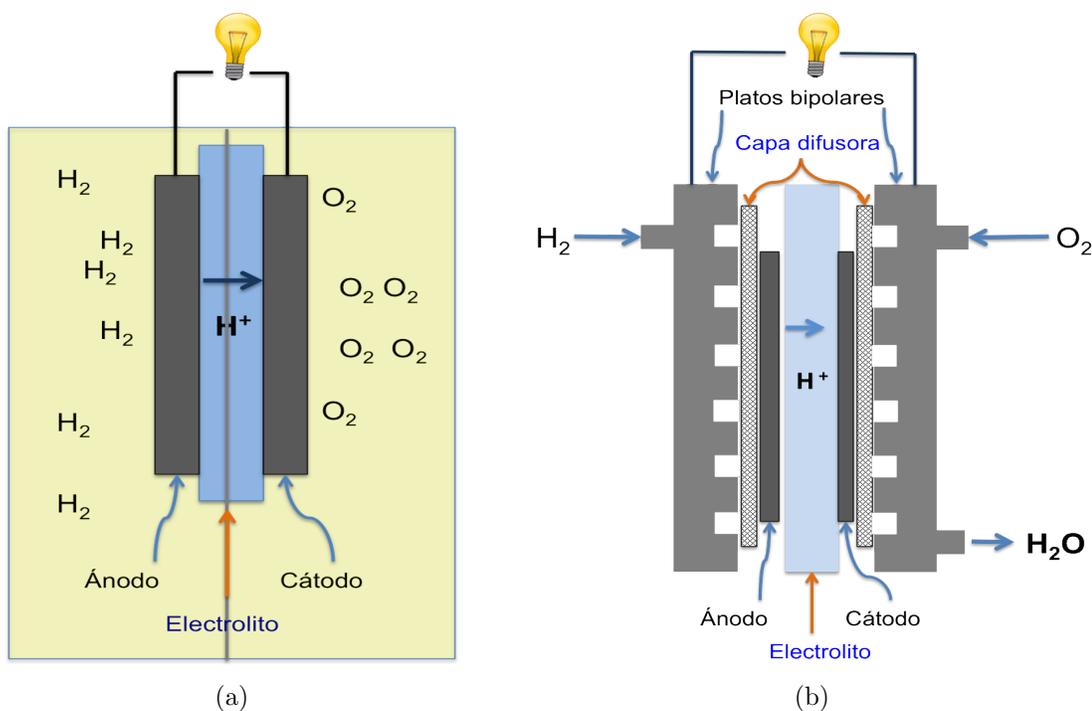


Figura 2.2. Dispositivos electroquímicos (a) Celda de combustible contenida en un recipiente hermético; (b) Celda de combustible comercial.

2.1.1. Funciones de los platos bipolares

El potencial de una celda de combustible es muy pequeño, cerca de 1.23 V (potencial termodinámico), para producir un potencial más grande es necesario conectar más

de una celda, la conexión de un conjunto de celdas es conocida como "stack". La forma más simple de hacer esto es conectando el borde de cada ánodo y cátodo entre cada celda adyacente, como en la figura 2.3 (este diagrama no toma en cuenta el suministro de gas a los electrodos). El problema con este método es que los electrones tienen que fluir a través de la cara del electrodo hasta el borde donde se colectará la corriente, los electrodos pueden ser buenos conductores, pero como ya mencionamos, el potencial de una celda es muy pequeño por lo que una caída de potencial sería muy significativa. Aunque la corriente que fluye es muy pequeña y los electrodos son buenos conductores y pequeños, este método es muy impráctico y no se usa. Un mejor método para la interconexión de las celdas es mediante el uso de platos bipolares, este componente conecta toda la superficie de un ánodo y un cátodo a la siguiente celda, por este hecho es conocido como "plato bipolar", como se ve en la figura 2.2 (b).

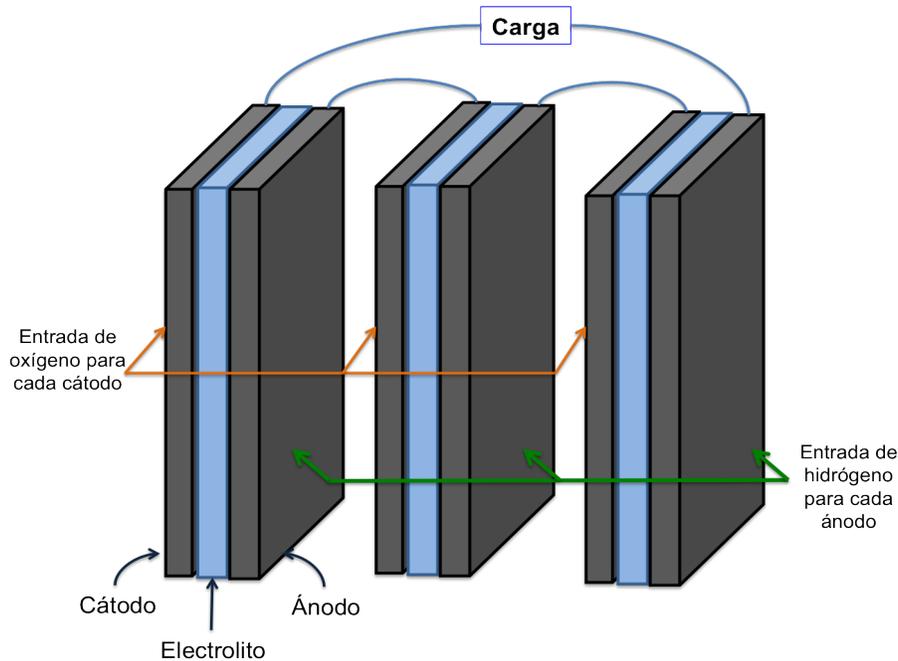


Figura 2.3. Conexión simple de 3 celdas en serie.

Al mismo tiempo, un plato bipolar sirve también para alimentar de oxígeno al cátodo y de hidrógeno al ánodo. La corriente generada en cada celda debe pasar de manera eficiente, casi directa a través de los platos y no recorrer el área del electrodo. Para alcanzar un contacto eléctrico óptimo, los puntos de contacto entre los electrodos y los platos bipolares debería ser lo mas grande posible, cuidando al mismo tiempo el diseño de los canales para un eficiente flujo de los gases, esto provoca que los platos sean más complejos, difíciles y costosos de fabricar. Idealmente, una placa bipolar debe ser tan delgada como sea posible, para minimizar la resistencia eléctrica. Los platos bipolares

tienen un tamaño más grande que los electrodos (ánodo y cátodo), independiente del diseño de éstos. Este componente puede ser fabricado de diversos materiales, el grafito es el material más utilizado, pero su fragilidad complica el maquinado, el problema de corrosión surge cuando se usan materiales metálicos y en cuanto a los materiales cerámicos se utilizan únicamente en las celdas de combustible de alta temperatura; este es uno de los componentes que contribuyen de manera representativa en el costo, peso y eficiencia de las celdas de combustible.

Los platos bipolares son parte fundamental en el funcionamiento de celdas de combustible. Deben llevar el combustible y el oxidante a los respectivos electrodos y dispersarlos de una manera uniforme y controlada, desalojar el exceso de agua; es por esta razón que a menudo es referido como el “pulmón de la celda”. También deben llevar a cabo la conducción eléctrica en cada electrodo, garantizar la completa separación de aire y combustible, proporcionar soporte mecánico al ensamble membrana-electrodo (MEA) y moderar la temperatura de la celda y son también los encargados de mantener el contacto en un *stack*. Los platos bipolares cuentan con canales de flujo que se encuentran en la región central del plato, están en contacto directo con el difusor para proveer el combustible y oxidante al catalizador activo (ánodo y el cátodo). Los canales abiertos son típicamente del orden de 1 mm de diámetro y 1mm de profundidad, aunque esto puede variar dependiendo del tipo de celda y combustible.

Debido las funciones de los platos bipolares, también se estudian diferentes diseños para los canales, con el objetivo de lograr mejoras en el transporte de los reactivos hacia el catalizador, la eliminación de agua, la hidratación interna, estabilidad química y resistencia a la presión, entre otros factores. Los Platos Bipolares (PB) son un factor significativo en la determinación de la densidad de energía gravimétrica y volumétrica de una celda de combustible, este componente representa más del 80 % del la masa total de una celda^[3] cuando son elaborados de grafito. Así también, el precio de la materia prima y la fabricación de platos bipolares lo convierte en el componente más caro de la celda. Se estima que el costo está entre 12 % y 68 % del costo total del stack^[14], los platos bipolares no pueden exceder más del 33 % del costo de la celda para aplicaciones automotrices (menos de US\$ 10/kW o aproximadamente US\$ 2 por plato)^[14]. El reto es, por lo tanto, reducir el peso, tamaño y costo de los platos bipolares para fabricar celdas rentables, sin disminuir la eficiencia en la celda .

2.1.2. Características y requerimientos para las platos bipolares

Las múltiples funciones de la placa bipolar y el medio ambiente desafiante en el que opera, significa que el material del que está hecho debe poseer un conjunto de propiedades.

El material ideal debería cumplir las siguientes características:

- Alta conductividad eléctrica, valores de 100 S/cm ^[15] ha sido fijado por el Departamento de Energía de EE.UU. (DOE).
- Buena conductividad térmica. La eliminación eficiente de calor de los electrodos es importante para mantener una distribución uniforme de la temperatura y evitar puntos calientes ($>10 \text{ W(mK)}^{-1}$)^[16].
- Estabilidad Térmica. La operación a altas temperatura ($\approx 200 \text{ °C}$ pone restricciones a ciertos polímeros).
- Impermeabilidad a los gases ($<2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{cm}^2 \text{s})^{-1}$)^[15].
- Resistencia a la corrosión. Los platos bipolares son expuestos a un ambiente cálido y húmedo al mismo tiempo que se exponen al oxígeno e hidrógeno mientras opera a cierto potencial^[15].
- Resistencia a la lixiviación de iones. La liberación de iones metálicos de los platos, podrían contaminar la membrana y bajar la conductividad iónica^[16].
- Delgado y ligero. La estabilidad mecánica debe mantener valores $> 41 \text{ MPa}$ y tener el espacio para los canales de flujo.
- Resistencia a la flexión con valores $> 59 \text{ MPa}$ ^[16].
- Bajo costo y facilidad de fabricación.
- Amigable con el ambiente. El reciclado es una preocupación particular.

Estos requisitos son un reto para cualquier clase de material, y ninguno encaja en el perfil exactamente.

2.2. Materiales para las placas bipolares

Actualmente, el grafito se considera el material estándar para los platos bipolares, debido a su alta resistencia a la corrosión, alta conductividad eléctrica y baja densidad^[17].

En cuanto a los metales estos ofrecen una mayor resistencia mecánica, durabilidad a los golpes y a la vibración, no son permeables a los gases y la capacidad de fabricación y rentabilidad es mayor cuando se compara con los materiales basados en

carbón (carbón-carbón y compuestos de carbón-polímero). Sin embargo, el principal problema con los metales es la corrosión. El duro ambiente ácido y húmedo en la celda de combustible tipo PEM provoca la formación de óxidos superficiales en los platos. Varios estudios realizados con metales nobles, aceros inoxidable y diversos materiales recubiertos con aleaciones de nitruro y carburo para mejorar la resistencia a la corrosión, procurando mantener una buena conductividad eléctrica, baja resistencia de contacto así como una buena rentabilidad. El titanio recubierto con oro y niobio fueron materiales utilizados por General Electric^[18], pero aunque su costo sea alto, son presentados como alternativas viables.

En la figura 2.4 se puede observar dos tipos de ensambles para una celda de combustible tipo PEM, la figura 2.4 (a) es una celda con platos bipolares de grafito y la figura 2.4 (b) fue un ensamblado con platos bipolares de titanio recubiertos con oro. El tamaño, que es uno de los grandes problemas fue resuelto, así también disminuyeron la resistencia de contacto interfacial, este material alternativo presentó mayor densidad de energía gravimétrica y volumétrica, por lo que es considerado una opción viable para su uso en equipos portátiles.^{[19][20]}

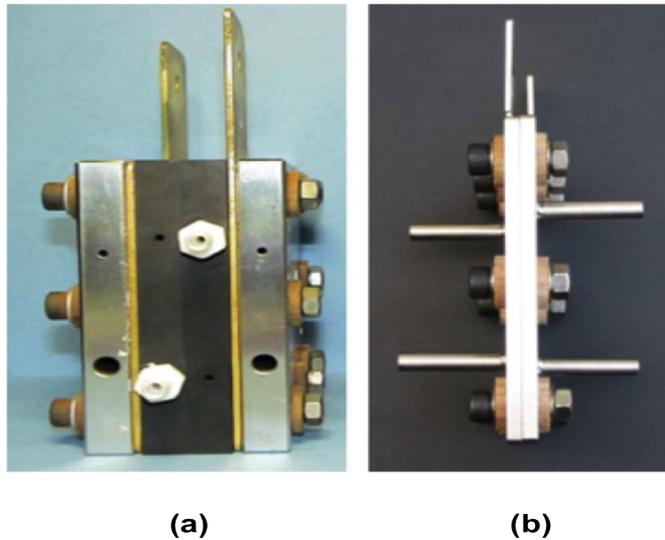


Figura 2.4. Prototipo de celdas de combustible tipo PEM (a) ensamble con platos bipolares de grafito (b) ensamble con platos bipolares de titanio.

2.2.1. Basados en carbón

Diversas placas bipolares han sido fabricadas a partir de carbón impregnado con resina o mediante impregnación pirolítica (tratamiento térmico que sella los poros a una

profundidad de ≈ 7 micrómetros en la superficie del grafito) para hacerlos impermeables a los gases^[21], están disponible comercialmente ofreciendo buena conductividad eléctrica y térmica, baja resistencia de contacto, son resistentes a la corrosión y de fácil mecanizado. El grafito flexible se hace por “expansión” del grafito natural con la ayuda de un agente intercalante y un tratamiento térmico, que aumenta la distancia entre los planos de la estructura del grafito aproximadamente en 80 veces. En este proceso primero se comprime a la densidad deseada y se presiona para formar la placa bipolar. El grafito flexible se ajusta a los objetivos básicos de costos y tiene una muy baja resistencia de contacto y densidad ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$). También tiene excelentes características de sellado. Las desventajas de este tipo de material es su baja estabilidad mecánica, comparada con otros materiales para placas bipolares y tiene una permeabilidad al gas relativamente elevada.

2.2.1.1. Compuestos de carbón-carbón

Este tipo de material fue originalmente desarrollado por el programa espacial Apolo, sin embargo hoy se utilizan en otras aplicaciones, como en los frenos de aeronaves y rotores de las turbinas, donde la resistencia y compatibilidad con alta temperatura de operación son esenciales. Esas mismas características están siendo explotados en placas bipolares, mediante la combinación de fuerza, baja densidad, estabilidad química, eléctrica y térmica, alta conductividad y la capacidad de operar a temperaturas superiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ haciendo del carbón-carbón una tecnología prometedora en desarrollo. En 2001, por ejemplo, Cell Porvair Fuel Inc. (Carolina del Norte, EE.UU.) autorizó el desarrollo de esta tecnología con la ayuda de DOE, para ampliar su proceso de producción y poder fabricar más de 300 platos por hora.

Los compuestos de carbón-carbón se basan en una matriz de carbón reforzada con fibras de carbón, las placas de este material pueden operar a altas temperaturas superiores a los compuestos de carbón-polímero. Estos tienen una baja densidad ($\approx 1.2 - 1.3 \text{ gcm}^{-3}$) también son significativamente más fuertes y eléctricamente más conductores que los compuestos de carbón-polímero. El principal problema es la pérdida dimensional, ya que este se contrae en el proceso de moldeo, las mejoras en la fabricación han logrado un valor de $\pm 0,013 \text{ mm}$ en la uniformidad del espesor y de $\pm 0,13 \text{ mm}$ en longitud y anchura (dependiendo del tamaño y el diseño de la placa). La precisión del espesor de la placa bipolar es particularmente importante, puesto que los errores en cada plato se acumulan lo que pudiera ocasionar fugas. La principal desventaja de los compuestos carbón-carbón es el largo tiempo del proceso, su alta temperatura para su fabricación, lo que hacen de este compuesto un producto caro^[14].

2.2.1.2. Compuestos de carbón-polímero

Los compuestos de polímero-carbón se hacen mediante la incorporación de material carbonoso en un aglutinante polimérico, dando como resultado una pasta, con la que es muy fácil fabricar piezas por inyección o moldeo por compresión. Las placas bipolares de este material son de bajo costo, ligeras y maleables, permite que los diseños de canales de flujo puedan ser moldeados directamente de la mezcla. Sin embargo, el desempeño de este material, tiende a ser inferior a otros compuestos, en gran parte debido a su baja conductividad eléctrica. La mejora en la conductividad se conseguiría aumentando la cantidad de carbón en el material tanto como sea posible, sin afectar la plasticidad. En este sentido, la conductividad eléctrica se ha incrementado en tan sólo $2,4 \text{ Scm}^{-1}$ añadiendo carbón negro comparado con 300 Scm^{-1} para compuestos de grafito con cargas tan altas como 93% (reportado por Gas Technology Institute). Vale la pena señalar que las planchas de carbón-polímero pueden ser fabricadas en hojas más delgadas que las placas de compuestos de carbón-carbón o platos de grafito, así también tienen menores resistencias de contacto que las placas metálicas, compensando su baja conductividad eléctrica. La elección y la proporción del carbón, polímero aglomerante, disolventes, condiciones de proceso y otros componentes mecánicos para mejorar de la conductividad son vitales para lograr las propiedades deseadas de la placa.

El material carbonoso puede ser grafito natural o sintéticos. La carga de grafito en este compuesto es de aproximadamente 60-80% con un tamaño de partículas cerca de 50-200 μm los cuales tienen un efecto directo sobre las propiedades eléctricas y térmicas.

El polímero aglutinante es generalmente un termoplástico, un plástico que se ablanda cuando se calienta y se endurece cuando se enfría. Este puede ser una resina termoestable (un plástico que sufre un cambio químico permanente durante el calentamiento) o una resina curada. El compuesto también puede tener componentes extras que ayuden a reforzar la estructura y mejorar la resistencia mecánica, por ejemplo vidrio, fibras de grafito, etc. Los componentes también pueden ser añadidos para modificar las propiedades hidrofóbicas / hidrofílicas de los compuestos para mejorar la eliminación del agua dentro de los canales de flujo^[14].

2.2.2. Metal- grafito

Un material que tenga buena estabilidad mecánica, eléctrica, térmica y a parte resistente a la corrosión tendría que ser una combinación de un material metálico con grafito. Diversos estudios han utilizado un metal como sustrato recubierto con grafito o viceversa, en el primer caso (metal recubierto con grafito) se busca una buena estabilidad mecánica y resistencia a la corrosión, en el segundo caso (grafito recubierto

con un metal) se busca evitar la permeabilidad de los gases. N. Bahlawane^[22] realizó el depósito de óxido de silicio sobre muestras de grafito con éxito, utilizando la técnica de depósito por vapor químico. El recubrimiento con óxido de silicio se llevó a cabo a una temperatura de 1400 °C y usando nitrógeno como gas, debido a la superficie del grafito y el método de depósito, la superficie resultante fue muy rugosa. La desventaja de estos tipos de recubrimientos es la alta temperatura de depósito, costo de manufactura del grafito y dificultad en el proceso de elaboración de canales. Por otra parte, un equipo de trabajo de Inrs Energie Materiaux Et Telecommunications (INRS) y la Universidad McGill en Canada han estudiado un método para depositar una capa protectora de grafito directamente sobre acero inoxidable^[23]. El recubrimiento que realizado se compone de tres capas, la capa intermedia es de grafito depositada por spray, la capas superior e inferior son de un polímero con un alto contenido de carbón, mediante pirólisis, depositado a 750 °C con un espesor de 70 - 100 μm consiguiendo valores de resistencia eléctrica y a la corrosión similares a la del grafito.

En Europa, la empresa TIMCALTM (Suiza) esta usando distintos métodos de dispersiones de grafito en forma acuosa para realizar recubrimientos de fácil aplicación sobre placas metálicas. La compañía afirma que estas capas se adhieren fuertemente a la superficie manteniendo una alta conductividad eléctrica y buena resistencia a la corrosión.

2.2.3. Metálicos

Una gran cantidad de platos bipolares metálicos para stack's han sido fabricados y se siguen investigando ya que estos ofrecen grandes ventajas, tienen una alta conductividad eléctrica, impermeabilidad a los gases y llegan a ser más baratos que el grafito. Probablemente el beneficio más importante, sin embargo, es que un stack puede ser más pequeño y más ligero comparado con uno de grafito debido a que es posible utilizar hojas muy delgadas de metal manteniendo un buen soporte. Intelligent Energy (UK) ha demostrado densidades de potencia excepcional mayores de 2.5 kW/h con placas metálicas bipolares con un espesor de 0.5 mm.

La principal desventaja de las placas metálicas es que tienden a corroerse en el ambiente ácido de las celdas de combustible. Esto es perjudicial para el rendimiento por varias razones:

- La formación de óxidos superficiales, aumenta significativamente la resistencia de contacto entre la placa y la capa difusora de gas
- La corrosión produce cambios en la morfología de la superficie que podría reducir el área de contacto con la capa difusora.

- La corrosión conlleva a la liberación de cationes que degradan el rendimiento de la membrana.

El costo, alta resistencia a la corrosión, facilidad de fabricación y baja resistencia de contacto son aspectos claves para un buen rendimiento y factibilidad del material metálico. A pesar de que varios metales han sido evaluados, sólo un número relativamente pequeño puede cumplir con los objetivos de costo.

Metales con mayor potencial

- **El titanio.** Tiene una baja densidad y al igual que el aluminio exhibe una excelente resistencia a la corrosión, debido a la formación de una película de óxido en su superficie. Permite el diseño de campos de flujo complicados. El principal inconveniente de este metal es su costo, el cual es mayor que aluminio y el acero inoxidable.
- **El níquel.** Este material no forma una película de óxido, pero el ambiente de trabajo de una celda de combustible podría corroerlo severamente. Por lo que debe ser aleado con cromo o sometido a tratamientos superficiales para poder llegar a ser una opción viable.
- **Acero inoxidable.** Es una aleación de acero con cromo en diferentes proporciones, tiene una alta resistencia mecánica y a la corrosión. Es uno de los materiales más estudiados, comúnmente se pueden encontrar en diversas aplicaciones donde la corrosión sigue siendo un problema, principalmente para aceros inoxidables bajos en cromo. Sin embargo, diversas aleaciones de aceros inoxidables, han dado resultados prometedores. El Instituto de Tecnología de Gas (Illinois, EE.UU.) ha reportado más de 20 000 horas de operación de una aleación austenítica patentado, pero su velocidad de corrosión es inferior a los requerimientos determinados por el Departamento de Energía. Diferentes aleaciones de acero inoxidable se ha investigado en el Laboratorio Nacional de energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés) en Colorado, EE.UU, encontrando que la resistencia de contacto y la corriente de corrosión decrece con el incremento en el contenido de cromo; una de las aleaciones más prometedoras es la SS349. En términos generales, el uso de acero inoxidable sin recubrimiento puede ser considerado una opción viable, especialmente si el contacto directo con la membrana puede ser evitado así también manteniendo niveles de pH neutros. El problema del acero inoxidable con alto contenido en cromo es su costo, de hecho la alternativa de recubrimientos metálicos promete ser más rentable. En este sentido, se está trabajando en el desarrollo de recubrimientos que eviten

o disminuyan la lixiviación de iones, eviten la corrosión, mejoraren la resistencia de contacto y extiendan la vida útil de las placas metálicas.

- **Aluminio** Una de las ventajas del aluminio es su baja densidad, bajo costo y maleabilidad. Sin embargo, su resistencia a la corrosión tiene como resultado la formación de una superficie pasivada que reduce la conductividad de la superficie y consecuentemente incrementa la resistencia de contacto interfacial (ICR), descartando al aluminio como material para PB's a menos de ser tratados con algún recubrimiento adecuado.

Uno de los aspectos importantes para la elección de un material, es su disponibilidad, ya que eso influirá directamente en el costo final del producto. El aluminio es uno de los principales componentes de la corteza terrestre, en una proporción de 8.13 % superior a la del hierro con aproximadamente 5 % y superada solamente por el silicio con 26.5 %. El aluminio no se encuentra puro en la naturaleza, sino formando parte de algunos minerales, como la bauxitas, compuesta de un 62-65 % de alúmina (Al_2O_3), 28 % de óxido de hierro (Fe_2O_3), 12-30 % de agua de hidratación (H_2O) y hasta un 8 % de sílice (SiO_2). El aluminio es un metal blanco brillante, que pulido se asemeja a la plata y cristaliza en red cúbica centrada en las caras (FCC).

Tiene una densidad de 2.699 gcm^{-3} , es decir, casi 1/3 del hierro (7.87 gcm^{-3}), el único material más ligero que el aluminio es el magnesio con un peso específico de 1.74 gcm^{-3} . Su conductividad eléctrica ($37.8 \times 10 \text{ Sm}^{-1}$) es un 60 % de la del cobre y 3.5 veces mayor a la del hierro. Su punto de fusión es de $660 \text{ }^\circ\text{C}$ y el de ebullición $2450 \text{ }^\circ\text{C}$. Este punto de fusión relativamente bajo, unido a su punto de ebullición bastante alto, facilita su fusión y moldeo. El aluminio es un material muy dúctil y maleable lo cual permite forjarlo, trefilarlo en hilos delgados y laminas tan finas como las del oro.

Una de las propiedades químicas más destacadas del aluminio es su gran afinidad con el oxígeno; a pesar de esto, el aluminio es completamente inalterable al aire, pues se recubre de una delgada capa de óxido, de una centésimas de micra que protege el resto de la masa de la oxidación. Debido a esta película protectora, resiste también la acción del vapor del agua, ácido nítrico concentrado y muchos otros compuestos químicos; sólo puede ser atacado por ácido sulfúrico, clorhídrico, nítrico diluido y soluciones salinas.

2.3. Protección contra la corrosión de los PB

Algo más importante que la configuración de las platos bipolares, es la estabilidad que tiene cuando esta expuesto al ambiente ácido ($\text{pH} = 2-3$) y en algunos casos podría

operar a altas temperaturas (80 °C), ante este problema se han buscado maneras de proteger las placas bipolares mediante recubrimientos, con materiales más resistentes a la corrosión, cuando los platos son a base de un material diferente al grafito. El depósito o recubrimiento de películas delgadas pueden ser formadas por diversas técnicas; entre los más usados son los depósitos físicos como "Sputtering", electrodepositos, depósitos por inmersión, entre otros; los cuales son realizados con la finalidad de proteger la superficie de la corrosión. Una de las ventajas de usar técnicas de depósito físico para recubrimientos es la posibilidad de mantener las propiedades del material con solo unos nanómetros de espesor. A continuación explicaremos algunas técnicas de recubrimientos.

2.3.1. Recubrimientos metálicos para placas bipolares

Para mejorar las características de las placas bipolares metálicas, varios recubrimientos y tratamientos superficiales se han utilizado.

2.3.1.1. Requerimientos para recubrimiento metálicos

- Alta conductividad eléctrica y baja resistencia de contacto con la capa difusora de gas (GDL, por sus siglas en inglés).
- Buena resistencia a la corrosión.
- Fuerte adherencia al sustrato y resistencia a la formación de grietas.
- Resistencia a la lixiviación de iones del recubrimiento.
- Valores cercanos de coeficientes de expansión térmica (TEC, por sus siglas en inglés) entre el recubrimiento y el sustrato, para evitar delaminación de la película
- Bajo costo y simple fabricación^[14].

Diversos metales se han estudiado para proponerlos como materiales alternativos para la fabricación de platos bipolares, por ejemplo el recubrimiento con oro del acero inoxidable, a pesar del costo que implica, el oro con un espesor menor de 2 micras es considerado por algunos investigadores como una alternativa económicamente viable para el grafito. El principal problema de los recubrimientos metálicos es el desprendimiento de la película, causado por un desajuste en el TEC. Una manera de evitar este problema es mediante el depósito de una serie de capas de distintos metales con valores cercanos del TEC para asegurar la estabilidad de los depósitos.

Los recubrimientos metálicos deben realizarse tomando en cuenta muchos aspectos, para evitar la formación de grietas en los recubrimientos que podrían promover la corrosión del sustrato y consecuentemente la disolución de algún material que posteriormente pueda contaminar la membrana con iones liberados. Este problema puede ser evitado utilizando materiales con valores de potenciales de oxidación muy cercano. Esta propuesta ha sido investigada en Ciencias Físicas Inc. (Massachusetts, EE.UU.), donde utilizan una serie de capas de recubrimientos, seleccionados según el ordenamiento de la serie electroquímica^[24].

Otros tipos de recubrimientos son los crecimientos de nitruros sobre ciertos metales para proporcionar una alta conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión. Algunas empresa como NREL y Oak Ridge National Laboratory (ORNL, Tennessee, EE.UU.) desarrollaron un método de nitruración térmica que producen un recubrimiento con alta resistencia a la corrosión diseñado para una rápida y barata manufactura^[25]. El proceso consiste en calentar previamente las placas bipolares metálicas a 1100 °C en atmósfera de nitrógeno de 1-2 h, el nitruro se forma directamente sobre el titanio. La aleación Ni-50Cr, fue probada y se observó una capa muy compacta, el óxido formado fue insignificante y no mostró lixiviación de iones, así también la resistencia de contacto tuvo mejor resultado en comparación con el metal sin recubrimiento. Las aleaciones con alto contenido de cromo suelen ser demasiadas caras para aplicaciones en celdas de combustible, sin embargo un bajo contenido de Cr (como SS348) no muestran el mismo comportamiento y el grado de protección contra la corrosión es menor. Gencell Corporation (Connecticut, EE.UU.), NREL y ORNL proponen aplicar el proceso de nitruración a las aleaciones comerciales. Los costos por placa fabricadas con este proceso están en US\$ 0.1-1 el cual podría variar dependiendo del tamaño, forma y cantidad. La empresa INEOS en Reino Unido ha desarrollado platos bipolares para celdas tipo PEM recubiertas con distintos tipos de materiales resistentes a la corrosión, así también tratamientos superficiales para el níquel, titanio y acero inoxidable. El proceso para el acero inoxidable SS316 y 316L son de bajo costo y el problema de fracturas de los recubrimientos es evitado por que los depósitos son hechos mediante modificaciones de las superficies en lugar de un simple procedimiento de revestimiento. Tratamientos de Ni/Ti han demostrado resultados prometedores en condiciones reales de operación de más de 10 000 h y de 7000 h para el acero inoxidable sin disminución del rendimiento.

2.3.2. Depósito físico en fase vapor

En este tipo de recubrimientos intervienen procesos físicos tales como evaporación y erosión para el crecimiento de películas; entre los más comunes se encuentran los depósitos por evaporación térmica, por haces de iones, electrones o moleculares; erosión catódica por corriente directa o por corriente de radiofrecuencia; ablación láser,

por mencionar algunas. En este tipo de depósitos son realizados en vacío, para evitar la contaminación o incorporación de material no deseado sobre las películas. El hecho de utilizar vacío en el depósito de películas delgadas, permite obtener películas de alta pureza.

2.3.3. Depósitos químicos en fase líquida

Este tipo de técnica involucra reacciones químicas para el crecimiento de películas, las cuales se llevan a cabo utilizando un material precursor a partir del cual se forma el material. Entre este tipo de técnicas se encuentran el depósito por vapores químicos a presión atmosférica (CVD, por sus siglas en inglés) y a baja presión (LPCVD, por sus siglas en inglés), rocío pirolítico, solgel, etc. En estos tipos de depósitos pueden ocurrir tres fases principales durante el proceso:

- Formación del material antes del contacto con el sustrato, de tal forma que cuando éste llega al sustrato ya está formado y únicamente se deposita.
- El material es formado en el camino hacia el sustrato y termina de formarse al llegar a la superficie del sustrato.
- El reactivo depende tanto de las condiciones de la superficie del sustrato como de las características de éste.

Los procesos de depósito químico son muy complejos y muchas veces pueden ocurrir varias fases mencionadas en un solo tipo de depósito.

2.4. Corrosión

La corrosión es un proceso destructivo que ocasiona el deterioro de un material como resultado de un ataque químico provocado por el medio ambiente en el que se encuentra expuesto^[26]. Durante la corrosión ocurren reacciones de oxidación y reducción simultáneamente sobre la superficie del material liberando electrones en las áreas anódicas, mientras la reacción de reducción consume electrones sobre las áreas catódicas^[9].

La corrosión acuosa es un fenómeno de naturaleza electroquímica y su característica principal es que ocurre en presencia de un electrolito. En las placas bipolares se pueden dar diversas formas de corrosión, principalmente cuando se trata de sustratos metálicos o de recubrimientos metálicos. Existen varios criterios para clasificar los procesos de corrosión, los más importantes son los basados en la morfología y en el mecanismo que lo produce.

La corrosión electroquímica es un proceso que denota siempre la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos. En este fenómeno es posible la formación de una multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica.

Formas de corrosión

- Corrosión uniforme: Aquella en la que se tiene pérdida regular de la superficie del material
- Corrosión galvánica: Es producida cuando un metal es conectado eléctricamente a otro distinto.
- Corrosión por picadura: Es un forma de ataque localizado y se concentra en zonas muy pequeñas de la superficie del material.
- Corrosión por hendidura: Ocurre por la existencia de ranuras delgadas o hendiduras propias del metal.
- Corrosión intergranular: Es una forma de corrosión que ocurre en los límites de grano o zonas adyacentes a los límites del grano del metal.
- Disolución selectiva: Corrosión en la que uno o mas componentes de la aleación es atacada, donde el material con menor potencial estándar de oxidación se disolverá más rápido.
- Corrosión por erosión: Deterioro del metal o aleación debido al movimiento relativo entre este y un fluido corrosivo.
- Corrosión bajo tensiones: Son producidos por tensiones y la acción de un agente corrosivo.

La velocidad oxidación está ligada al grado de agresividad del electrolito o medio ambiente y puede ser medido o estimado si se conoce el potencial de disolución del metal (potencial estándar), el pH del medio y el intervalo de potencial al que estará expuesto, entre otras variantes.

Es importante medir la velocidad de corrosión para cuantificar la magnitud de daños ocasionados y poder conocer la utilidad de los tratamientos y hasta que condiciones ayudan a retardar el proceso de corrosión. Las pruebas se realizan durante un largo periodo de tiempo en condiciones aceleradas.

2.4.1. Evaluación de la corrosión

Las técnicas electroquímicas permiten conocer el comportamiento corrosivo de un material bajo condiciones controladas con el fin de obtener información, tales como:

- Velocidad de corrosión.
- Tendencia a la pasivación.
- Formación de picaduras.
- Comportamiento electroquímico.

Técnicas electroquímicas para estudios de corrosión:

- Resistencia a la polarización.
- Voltamperometría lineal.
- Voltamperometría cíclica.
- Cronoamperometría.
- Entre otras.

Dependiendo del objetivo de estudio serán las técnicas utilizadas y las condiciones. En cada sistema es importante tomar en cuenta todos los factores que provocan dicho procesos.

2.4.1.1. Determinación electroquímica de la velocidad de corrosión

Cuando un metal está en contacto con un electrolito, inmediatamente se produce en su superficie semirreacciones anódicas y catódicas, hasta alcanzar un estado de equilibrio, donde los potenciales de cada semirreacción son polarizados, en estas condiciones la corriente anódica (I_{anod}) y catódica (I_{cat}) se encuentran en equilibrio. La variación del potencial a partir del potencial de equilibrio se le conoce como polarización (η).

$$I_{cat} = I_{anod} \quad (2.1)$$

El cálculo de la corriente de corrosión I_{corr} mediante técnicas electroquímicas no puede ser determinadas de manera directa, debido a la dificultad para determinar un flujo de corriente neta, ya que en condiciones de equilibrio $I_{cat} = I_{anod}$, la corriente neta sería igual a cero.

$$i_{(neta)} = i_{cat} = i_{anod} = 0$$

La corrosión electroquímica se produce como consecuencia de procesos de polarización simultáneas en las zonas anódica y catódica de un sistema electroquímico, provocando variaciones de los potenciales hasta alcanzar una condición de equilibrio del sistema conocido como potencial de corrosión (E_{corr}). En estas condiciones, existe una corriente de electrones que fluye al interior de la muestra sometida a corrosión, que se conoce como corriente de corrosión i_{corr} , este valor de corriente no es posible medirla de manera directa sin alterar las condiciones de equilibrio del sistema. Para que este valor pueda ser determinando de manera indirecta, es necesario someter la muestra a pequeñas polarizaciones forzadas (sobrepotenciales). La aplicación de un sobrepotencial tiene una respuesta determinada de corriente en el sistema, por lo que durante la polarización anódica, la velocidad neta del proceso de oxidación es:

$$i_{a(neto)} = i_{cat} - i_{anod}$$

El investigador Julius Tafel (1862-1918), a principios del siglo XX, encontró una forma experimental, que relaciona la polarización con la corriente neta:

$$\eta = a + b \log i_{neta}$$

donde η es el valor del sobre potencial; a y b son los valores de las pendientes en la curva de polarización. La relación entre el potencial de polarización y la corriente generada se conoce como curvas de Tafel. Por convención, cuando la desviación de potencial de equilibrio es positiva ($+\eta$) el proceso es anódico, si la desviación es negativa ($-\eta$) el proceso es catódico. La ecuación de Tafel describe el comportamiento de una reacción aislada. Si se construye las curvas de tafel anódicas y catódicas del sistema, la determinación de la i_{corr} se realizará intersectando las líneas tangentes de ambas curvas (líneas verdes de la figura 2.5). El punto de intersección dará como resultado el E_{corr} y la I_{corr} del sistema, como se muestra en la figura 2.5.

Las ecuaciones de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas en un sistema de reacciones electroquímicas, se pueden combinar para generar la ecuación de Butler-Volmer^[27].

$$I = I_{corr}(\exp(2,303(E - E_{corr})/\beta a) - \exp(-2,303(E - E_{corr})/\beta c)) \quad (2.2)$$

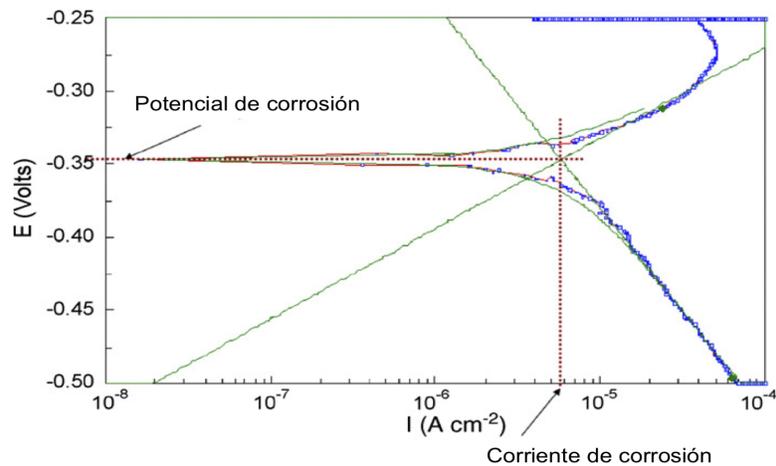


Figura 2.5. Extrapolación del gráfico de Tafel para evaluar la corriente y potencial de corrosión

Donde:

I = Es la corriente medida en la celda electroquímica en Amperes.

I_{corr} = Es la corriente de la corrosión en Amperes.

E = Es el potencial de electrodo voltz (V).

E_{corr} = Es el potencial de corrosión en V.

β_a = Es la constante denominada pendiente de Tafel anódica en V/década

β_c = Es la constante denominada pendiente de Tafel catódica en V/década

Experimentalmente pueden presentarse varios fenómenos en la determinación de la velocidad de corrosión tales como:

- Polarización por concentración: Se produce una polarización del sistema como consecuencia de la deficiencia en el abastecimiento de una de las especies durante el proceso de corrosión.
- Polarización por activación: Este fenómeno es controlado por la energía libre o potencial de fuerza electromotriz de la superficie del electrodo.
- Formación de una película superficial producto de la corrosión, la cual puede o no conducir a la pasivación, alternando la superficie de la muestra y las constantes de la ecuación.
- La disolución de microconstituyentes cuando se trata de una aleación (disolución de material de la muestra).
- Polarización por control mixto: Se produce por la existencia de más de una reacción catódica o anódica.

La velocidad de corrosión de un proceso (i_{corr}) puede verse fuertemente influenciada por varios factores que modifiquen su magnitud:

- La densidad de corriente de intercambio (i_o)
- La diferencia de potencial de la reacción
- El valor de la pendiente de Tafel, que representa la facilidad o dificultad de transferir cargas cuando se aleja del potencial de equilibrio.

2.4.1.2. Resistencia de polarización lineal

La resistencia a la polarización (R_p) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en el ámbito de la ingeniería de la corrosión; que relaciona la aproximación lineal cerca del potencial de corrosión^[28]. Basado en la aproximación de Stern-Geary, la corriente de polarización es el cambio lineal de la corriente con el cambio de potencial y se presenta de la siguiente manera:

$$i_{corr} = B/R_p \quad (2.3)$$

donde:

$$B = (\beta_a\beta_c)/[2,303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.4)$$

La ecuación de Stern Geary (ecuación 2.3) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación es análoga a la Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos da como resultado un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia. La constante B en la ecuación 2.4 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y así también presenta la relación con las pendientes de Tafel. Los términos de la ecuación 2.3 obligan a que debe existir un comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicada. La técnica electroquímica de Resistencia a la polarización es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo, se debe plicar solamente cuando existe control activacional o por transferencia.

Desarrollo experimental

Este capítulo se divide en dos secciones, en la primera parte se describen los tipos de recubrimientos realizados sobre el aluminio 6061 usando diferentes técnica de depósito, se observó la estabilidad de cada depósito y después se determinó una metodología y las condiciones para lograr un buen recubrimiento. La segunda sección contiene todas las técnicas y los estudios de caracterización realizados sobre los sustratos con y sin recubrimiento.

Fue elegida una aleación de Aluminio 6061 para ser usada como sustrato para la fabricación de platos bipolares de una celda de combustible tipo PEM. La composición química de este tipo de aluminio se muestra en la tabla 3.1^[29].

Tabla 3.1. Composición química del aluminio 6061.

Composición química (% en masa)								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Zn	Al
0.02-2	0.7	0.1-2.0	0.4-1.5	0.2-1.5	0.05	0.1	0.2-0.25	el resto

El aluminio es un material que presenta atractivas ventajas, entre las que destacan su baja densidad y maleabilidad, lo que hace posible la fabricación de placas bipolares ligeras y rígidas; así también, cuenta con una baja toxicidad y alta resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa pasiva de óxido superficial, aunque para la aplicación requerida, esta última característica no es favorable ya que aumenta su resistencia de contacto interfacial (ISR, por sus siglas en inglés). Los platos bipolares aparte del contacto directo con los gases (hidrógeno y oxígeno) tienen que soportar un ambiente de trabajo ácido, húmedo y en ocasiones temperaturas superiores a las del ambiente, por lo que el aluminio sin ningún tratamiento superficial se se corroe de manera acelerada incrementando su ISR y consecuentemente disminuyendo la eficiencia de la celda; por lo que es importante proteger la superficie del aluminio.

3.1. Diseño Experimental

Primera parte

- Preparación de los electrodos de aluminio.
- Depósitos sobre los electrodos.
- Modificación superficial del aluminio con níquel.
- Depósito de oro.

Segunda parte

- Prueba de adherencia.
- Estudio morfológico.
- Análisis estructural.
- Estudios de corrosión.

3.1.1. Preparación de electrodos de aluminio 6061

Todas las muestras fueron preparadas antes de cada recubrimiento con la finalidad de conseguir una superficie uniforme y homogénea; se utilizaron electrodos de aluminio 6061 con un área expuesta de 1x1 cm para facilitar futuros cálculos, así también las piezas contaban con un alambre de cobre el cual serviría como contacto eléctrico de los electrodos.

La metodología de limpieza fue la siguiente

1. *Preparación de la muestra:* Primeramente, las piezas de aluminio fueron desbastadas con papeles abrasivos de SiC (lijas) con diferente número de granos, en el siguiente orden 600, 800, 1000, 1500 y 2000 en una pulidora MetaServ[®]3000 de la marca BUEHLER con flujo constante de agua y finalmente lavadas con acetona para un secado más rápido y desengrasado.
2. *Delimitación de área:* Los electrodos de aluminio fueron encapsulados con una resina tipo cristal y algunas con un polímero (ABS) como se muestra en la figura 3.1, para que únicamente estuviera expuesta una cara de los electrodos y tener el control de un área conocida (1cm²), los contactos también fueron aislados con teflón para evitar alguna reacción o contaminación de la solución.



Figura 3.1. Electrodo aluminio (a) encapsulado con resina tipo cristal sin recubrimiento; (b) Encapsulado con polímero ABS con recubrimiento de Ni/Au.

3.1.2. Depósitos sobre aluminio

Se realizaron diferentes recubrimientos con diferentes técnicas sobre aluminio, para conocer el comportamiento de estos, así como la estabilidad de las películas, y como ya se menciona, esto fue hecho con la finalidad de determinar una metodología que garantice la adherencia del depósito de oro; dentro de los depósitos y las técnicas que se utilizaron están:

- Aluminio/oro (Sputtering de oro)
- Aluminio/plata (Depósito por Evaporación física)
- Aluminio/Cobre (Electrodepósito de cobre)

Para el caso del depósito de oro y plata fueron llevados a cabo en un mismo equipo de depósito, BAE250 de la marca BALZER, en el cual es posible hacer depósitos físicos de dos formas distintas: por evaporación y sputtering. Para el caso del electrodepósito de cobre se utilizó un potencióstato de la marca Solartron.

3.1.2.1. Depósito de oro

Dado que lo que se pretende es proteger la superficie del aluminio contra la corrosión, se realizó el depósito de oro sobre la superficie de aluminio previamente pulida, usando la técnica de depósito físico conocida como sputtering. Las condiciones del depósito fueron las siguientes:

Tabla 3.2. Condiciones del depósito de oro por sputtering.

Condiciones del depósito de oro	
Sustrato	Aluminio 1 cm ²
Vacío de la cámara	1.6 x 10 ⁻⁴ mBar
Gas	Argón
Tiempo de depósito	3 minutos
Presión del gas para el depósito	5.4 x 10 ⁻² mBar
Corriente del depósito	60 mA

3.1.2.2. Depósito de plata

Se evaporó plata sobre los electrodos de aluminio, en el mismo equipo de sputtering (BAE250), en el cual se colocó 58.3 gr de plata sobre una chalupa de tungsteno, haciéndole pasar corriente para fundir el metal y después evaporarlo sobre los electrodos de aluminio, las condiciones de evaporación fueron las siguientes:

Tabla 3.3. Condiciones del depósito de plata por evaporación.

Condiciones de depósito de plata	
Sustrato	Aluminio 1 cm ²
Vacío de la cámara	1.4 x 10 ⁻⁴ mBar
Cantidad de plata	58.3 mg

Después de cada depósito se comprobaba la adherencia de los recubrimientos con una prueba sencilla, la cual consistía en pegar sobre el recubrimiento una cinta adhesiva y ver cuanto material se desprendía de los electrodos. Se observó una mala adherencia tanto para las películas depositadas con oro y plata.

3.1.2.3. Electrodeposición de cobre

Usando la técnica de electrodeposición se realizaron 3 recubrimientos, en los que la variable fue la corriente aplicada sobre la superficies de aluminio, esto se hizo con la finalidad de conocer el comportamiento de los recubrimientos cuando son depositados mediante la aplicación de una corriente. Las condiciones de electrodeposición se muestran en la tabla 3.4.

Con una corriente de -0.3 A se depositó una capa muy gruesa en un tiempo muy corto (aprox. 30 s), la cual no tuvo adherencia y pudo ser removida muy fácilmente

Tabla 3.4. Condiciones del electrodepósito de cobre.

Electrodepósito de cobre	
Sustrato	Aluminio de 1 cm ²
Solución	175 ml de Sulfato de cobre 0.5 M
Contraelectrodo	Placa de cobre con 100 cm ²
Electrodo de ref.	Hg/HgSO ₄ / H ₂ SO ₄ (0.5 M)
Corriente	-0.3, -0.2A y -0.15A
Tiempo	3 minutos
Equipo	Solartron

del aluminio. Con una corriente de -0,2 A el depósito se dio de manera más lenta y la película tenía una apariencia más compacta, pero también pudo ser removida. Con una corriente de -0.15 A se consiguió un depósito más homogéneo, la película mostró mejor resultado que las anteriores, pero también pudo ser desprendida.

Con los resultados anteriores se observó que los depósitos físicos directamente sobre el aluminio no tienen adherencia, aunque las muestras estuvieran pulidas. Para el caso del electrodepósito de cobre tampoco se observó adherencia, pero en este caso no se puede generalizar que todos los electrodepósitos sobre aluminio no funcionan, ya que solo se probó con el de cobre. Finalmente se concluyó que era necesario realizar cierta modificación a la superficie del aluminio para conseguir mejores resultados de adherencia.

3.1.3. Modificación superficial del aluminio

Debido a la mala adherencia de los depósitos, fue necesario realizar un tratamiento a la superficie del aluminio para obtener un depósito de oro con buenas características mecánicas. La modificación superficial del aluminio consistió en el depósito de una capa de níquel y un tratamiento térmico a 410 ± 10 °C para promover la formación de una solución sólida de níquel/aluminio por difusión.

Cualquier recubrimiento debe cumplir con ciertos requisitos para garantizar la estabilidad de los depósitos, principalmente un coeficiente de expansión térmica muy cercano entre cada recubrimiento y una fuerte adherencia de la película al sustrato. En la tabla 3.5 se muestran los coeficientes de dilatación de los metales usados en este trabajo y como se puede ver, los valores son muy cercanos y del mismo orden de magnitud.

La modificación del aluminio consistió en el depósito de una capa de níquel mediante la técnica de electroless. Para obtener un recubrimiento homogéneo de níquel se realizaron varias pruebas (cada etapa del proceso se retomará más adelante), en las

Tabla 3.5. Coeficientes de dilatación de algunos metales.

Material	Coef. de dilatación α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Aluminio puro	23.6×10^{-6}
Aluminio aleación	22.5×10^{-6}
Níquel	13.3×10^{-6}
Plata	19.0×10^{-6}
Oro	15.0×10^{-6}

cuales se varió el tiempo de inmersión en cada baño, las condiciones finales fueron la siguientes:

- Pulido y limpieza del aluminio.
- Decapado del Aluminio (solución NaOH 0.3 M por 3 minutos).
- Tratamiento con cinc ($\text{ZnO } 10 \text{ gl}^{-1}$, $100 \text{ gl}^{-1}\text{NaOH}$ por 3 minutos).
- Níquel electroless sobre aluminio (10 minutos).
- Tratamiento térmico del depósito de Níquel (1 hora en atmósfera de N_2).

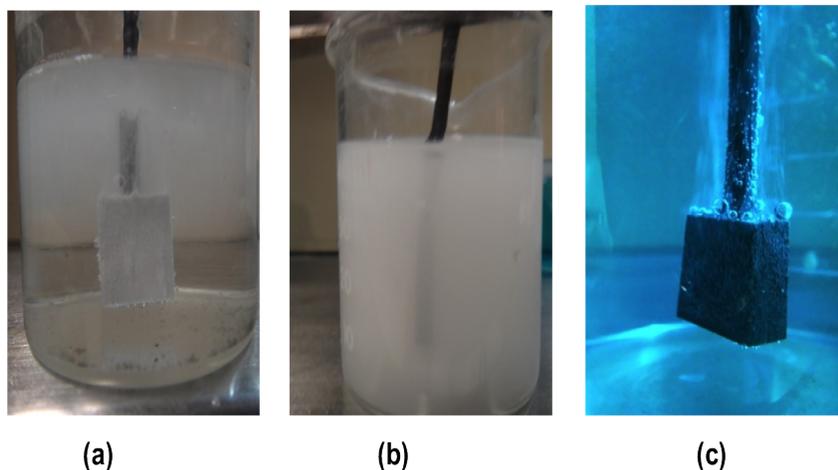


Figura 3.2. Proceso de depósito níquel electroless: (a) Tratamiento con NaOH 0.3 M, 3 min; (b) Tratamiento con $\text{ZnO } 10 \text{ gl}^{-1}$, 100 gl^{-1} NaOH, 3min; (c) Níquel electroless, 10 min.

Una vez depositada y garantizada la adherencia de la capa de níquel se procedió al depósito de oro por sputtering.

Antes del depósito de níquel las piezas de aluminio fueron pulidas con la metodología antes mencionada (sección 3.1.1). El proceso de recubrimiento de níquel electroless consistió en un proceso continuo de inmersión de la muestra en los distintos baños; los 3 baños utilizados para el depósito de níquel se muestra de manera ordenada en la figura 3.2.

A continuación se describe una explicación más detallada de cada uno de los pasos en la modificación del aluminio.

3.1.3.1. Decapado del aluminio

El contacto de los metales con el medio ambiente provoca la formación de óxidos en la superficie de estos, para el caso del aluminio, la capa de oxido complica el depósito de cualquier material en su superficie. El decapado con ácido se utiliza para eliminar impurezas y óxidos a través de un ataque químico, estos pueden ser ácidos concentrados, diluidos, solos o mezclados, frecuentemente se aplica después de un lavado alcalino. Pero para el caso del aluminio, el decapado consistió únicamente en un baño alcalino, debido a la mala adherencia que presentaba el depósito de níquel cuando los sustratos era sumergido en una solución de ácido nítrico al 50 %.

Así que una vez que la superficie del aluminio fueran pulidas, los electrodos de aluminio fueron introducidos en una solución de hidróxido de sodio (NaOH 0.3 M) por 3 minutos y lavadas con agua destilada. Con este proceso se pretende conseguir una rugosidad homogénea sobre la superficie y que los depósitos posteriores puedan anclarse, la rugosidad requerida debe ser a una escala muy pequeña, por lo que fue necesario emplear métodos químicos agresivos. La reacción que se lleva a cabo en este proceso sobre el aluminio es la siguiente:



La reacción en un inicio es muy lenta pero una vez disuelta la capa de óxido la reacción es acelerada y así se mantiene así hasta que la muestra es retirada de la solución.

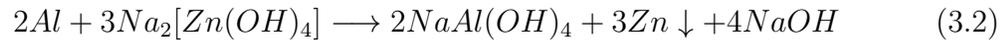
Se ha demostrado que cuanto más rugosa es la superficie de cualquier sustrato, mayor es la cantidad de poros que se forman que favorecen la adherencia de los depósitos posteriores^[30].

3.1.3.2. Tratamiento con cinc sobre el aluminio 6061

Una vez homogeneizada la superficie del aluminio y eliminada la capa de óxido, los electrodos fueron sumergidos inmediatamente en una solución saturada de óxido de

zinc por tres minutos y lavadas nuevamente con agua destilada. Este tratamiento es conocido como cincado y fue llevado a cabo a temperatura ambiente por inmersión. Este baño alcalino de zinc fue preparadado con $10 \text{ gl}^{-1} \text{ ZnO}$ y $100 \text{ gl}^{-1} \text{ NaOH}$. En este proceso el aluminio es disuelto en la solución (reacción anódica) liberando electrones, mientras el cinc es reducida en la superficie como es mostrada en la ecuación 3.2.

Para obtener el depósito de un metal por el método electroless se requiere de una superficie activada, la cual fue proporcionada por el baño de cinc. Es importante mencionar que la morfología de la capa de cinc tiene un impacto directo con la calidad de la capa de níquel. La presencia de una capa de oxido protege, como ya dijimos, la corrosión del aluminio, sin embargo también evita una buena adhesión de los recubrimientos. Dado que con el tratamiento con cinc se lleva a cabo en una solución alcalina, el oxido de aluminio es primeramente disuelto como se observa en la ecuación 3.1. Una vez que la superficie metálica queda expuesta, es posible llevar a cabo el recubrimiento con cinc mediante una reacción de desplazamiento.



Debido a que la capa de oxido del aluminio se forma muy rápida, el proceso de depósito de cinc es llevada a cabo en una solución alcalina, en la cual se sigue eliminando la capa de oxido mientras se deposita el cinc sobre el aluminio. La capa de cinc tiene dos propósito: proteger al aluminio y evitar que se siga oxidando, también sirve para activar la superficie del aluminio y poder llevar a cabo el recubrimiento de níquel.

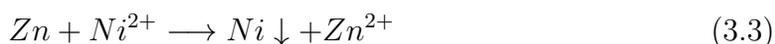
3.1.3.3. Electroless sobre aluminio

Después de la activación de la superficie con cinc, las muestras fueron sumergidas en una solución de níquel por diez minuto, lavadas con agua destilada y colocadas sobre papel absorbente para su secado. Se realizaron varios depósitos a distintos tiempos y a los 10 minutos se observo un depósito uniforme y homogéneo.

El depósito electroless es un proceso no electrolítico para recubrimientos metálicos, a partir de una reacción autocatalítica; donde no es necesario emplear corriente eléctrica para forzar el depósito de material.

Los componentes necesarios para un recubrimiento electroless son: una sal metálica y una agente reductor o activador. Cuando el níquel se ha depositado al sustrato debido a la presencia de una superficie activada, el recubrimiento de níquel se convierte en el agente activador para que los iones se sigan reduciendo, este proceso también conocido como autocatalítico donde el mismo metal depositado se convierte en el

agente activador^[31]. El activado de la superficie con cinc es un paso primordial ya que es el encargado de promover el depósito de níquel, si este paso es omitido es imposible realizar el depósito de níquel con el método de electroless.



Cuando la muestra recubierta con cinc es inmersa en una solución ácida de níquel, el cinc se disuelve para llevarse a cabo el depósito de níquel, este proceso es mostrado en la ecuación 3.3.

La técnica de depósito electroless es utilizada comúnmente en el recubrimiento de materiales principalmente para aplicaciones petrolíferas y equipamiento de pozo. El depósito Níquel Electroless (NE) constituye una alternativa económica frente al uso de aleaciones metálicas de alto costo y de inhibidores de corrosión. Tienen una excelente resistencia a la erosión, abrasión, medios que contienen cloruros, H₂S y CO₂. El método de depósito electroless consiste en la reducción selectiva de iones metálicos sobre la superficie de un sustrato catalítico, inmerso en una solución acuosa con iones metálicos^[32].

Componentes del baño Níquel Electroless

El recubrimiento Níquel Electroless (NE) es indudablemente uno de los procesos catalítico más importantes usado comercial e industrialmente. Las propiedades físicas y químicas del recubrimiento dependerán de su composición, formulación y condiciones del baño. Típicamente una solución para NE consiste en:

- Una fuente de iones de níquel.
- Un agente reductor.
- Un agente complejante.
- Un estabilizador/inhibidor.
- Energía calorífica.

La energía para llevar a cabo un recubrimiento NE, puede ser suministrada en forma de calor, aunque es posible llevar a cabo el depósito a temperatura ambiente. La fuente de cationes de níquel se obtiene a partir de una sal, como por ejemplo del sulfato de níquel, acetato de níquel o cloruro de níquel, este último es usado para aplicaciones muy limitadas, debido a que los iones del cloruro pueden deteriorar el

sustrato principalmente cuando se trata de aluminio y aleaciones ferrosas. La fuente ideal de iones níquel es una sal de níquel en ácido hipofosforoso ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$) con el uso de esta solución es posible eliminación de iones sulfatos y mantener una menor acumulación de iones metálicos alcalinos mientras se compensa el reactante consumido durante el depósito del metal.

Los reactivos usados como agentes complejantes en las soluciones para NE pueden ser de dos tipos: ácido orgánicos o sales del mismo depósito, con dos excepciones: compuesto inorgánico de iones pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) usado exclusivamente en baños NE alcalinos y los iones amonio (NH_4^+); estos usualmente son añadidos para controlar y mantener el pH.

Las tres principales funciones de los agentes complejantes en un recubrimiento NE son:

- Ejercer una acción reguladora para prevenir la disminución del pH.
- Evitar la precipitación de la sal de níquel (sal básica o fosfito).
- Evitar que la concentración de iones níquel disminuya.

Para más detalles sobre el depósito NE ver el Apéndice A.

3.1.3.4. Tratamiento térmico de la capa de níquel

Para mejorar la adherencia del depósito de níquel, los electrodos de aluminio con el recubrimiento de níquel fueron sometidos a 410°C por una hora en un horno tubular de cuarzo en atmósfera de nitrógeno (N_2), para evitar la formación de óxido o adherencia de algún contaminante sobre la superficie de las muestras. Las muestras se mantuvieron en el horno con un flujo constante de nitrógeno y fueron retiradas del horno hasta que llegaron a temperatura ambiente. El propósito del tratamiento térmico fue para promover la formación de una aleación Ni/Al por difusión, evitando la formación de óxidos y conseguir que el depósito físico de oro tuviera una mejor adherencia.

Esta temperatura fue elegida debido a resultados de estudios anteriores sobre un tipo de modificación a la superficie del aluminio 5052 con una solución de Ni-Mo-Po y Ni-P vía electrolitos, en dicho estudio los sustratos de aluminio con los recubrimientos fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C ^[33]. La modificación del aluminio 5052 con Ni-Mo-P y Ni-P se llevó a cabo para mejorar la estabilidad química del aluminio, para posteriormente usarlo como material alternativo al grafito para la fabricación de platos bipolares. Los resultados de este estudio mostraron mejora en la resistencia a la corrosión.

3.1.4. Depósito de oro por Sputtering

La técnica de sputtering fue usada para el depósito de oro sobre la superficie del aluminio modificada con níquel. Esta forma de depósito también es conocida como Deposito Físico en Fase de Vapor (PVD, por sus siglas en inglés) o Erosión catódica. Se habla de un depósito físico cuando el material conocido como blanco (o fuente) se transfiere o deposita en un sustrato sin sufrir cambios. La calidad del depósito, esta directamente relacionado con el tipo de material que se depositará y la energía de enlace que exhiben las partículas de este. Esta técnicas de depósito es muy usada en la actualidad, tiene aplicación en medios de grabación, industria automotriz, recubrimientos decorativos, fotolitografía de circuitos, etc. Esto se debe a las siguientes ventajas:

- Simplicidad en los procesos involucrados.
- Buena uniformidad de la capa depositada.
- Suavidad de la superficie.
- Depósito de la capa con propiedades similares al material en volumen.
- Buena adherencia.
- Depósito de un gran número de materiales.

Este tipo de depósito ocurre en una cámara en alto vacío, donde se inyecta un gas inerte (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) cuyos átomos incidirán sobre la fuente del material, con tal fuerza que desprenderán parte de este, para depositarse sobre un sustrato. Una parte importante de la técnica de Sputtering lo constituyen el plasma, que es una descarga luminosa, un plasma ideal se define como un conjunto de partículas cargadas y a la vez neutras, en el cual la densidad de las partículas cargadas negativamente (electrones e iones negativos) es igual a las partículas cargadas positivamente (iones positivos). De todos los fenómenos que ocurren en un plasma, el más relevante es la colisión de electrones del material con los iones energéticos del gas inerte. Esta colisión son de alta energía y los átomos neutros del gas son capaces de producir disociación, ionización o excitación de los átomos del material. Los tipos de plasma en los sistemas de deposición se llevan a cabo con gases parcialmente ionizados a una presión inferior a la atmosférica.

La diferencia entre los diversos sistemas de depósito por Sputtering radica en la forma para generar el plasma, ya que pueden ser:

1. Sputtering DC con diodos

2. Sputtering por Radio frecuencia (R.F)
3. Sputering Magnetron

Las propiedades de la película, empleando cualquiera de los diferentes sistemas de depósito por sputtering pueden ser controladas ajustando los siguientes parámetros:

- La presión en la cámara.- Determina el camino medio libre para el material erosionado, que es proporcional a $1/\text{presión}$. Si la distancia del blanco al sustrato se fija, entonces la presión es la encargada de controlar el número de colisiones que sufren las partículas en el camino del blanco hacia el sustrato, contribuyendo también directamente en la cristalinidad y en la textura de la película^[9].
- La temperatura del sustrato.- También influye en la cristalinidad.
- La potencia de radio frecuencia.- Determina la máxima energía con la cual las partículas colisionadas pueden desprenderse del blanco (cuando se trata del sputtering por R.F.).

Para más detalles ver Apéndice B.

Características del sistema de depósito.

El sistema BAE 250 de la marca BALZER fue utilizado en este trabajo para el depósito de oro, el cual consiste básicamente en una cámara de vacío con sistema de bombeo, un cuadro de control de medición y un blanco (fuente de material para el depósito). Los parámetros y variables manejados en este equipo se describen a continuación.

a) Cámara de vacío, sistema de bombeo y control de la presión.

Antes de llevar a cabo el depósito de cualquier material es importante limpiar el ambiente en el que se encuentra la muestra, para evitar cualquier tipo de contaminación que pueda adherirse durante el depósito. Uno de los parámetros determinantes para un recubrimiento de buena calidad es el vacío en la cámara, el cual fue determinado después de varios depósitos, donde se obtuvo mejores resultados cuando se alcanzaba un vacío de 7.4×10^{-5} mBar para lo cual llevaba un tiempo de 2.5 horas.

b) Distancia.

La distancia entre la fuente y el sustrato influye principalmente en el espesor del recubrimiento, mientras más alejado se encuentren estos dos elementos menor es la densidad del plasma y por lo tanto menor material se depositará. Después de varios experimentos, se observó que los recubrimientos fueron más uniformes a una distancia de 2.5 cm.

c) Forma del cátodo.

La forma del cátodo para el tipo de equipo utilizado fue circular con un diámetro de

2" fabricado a base de aluminio, sobre el cual fue colocado el blanco de oro de igual tamaño.

d) Espesor de la película.

El sistema de Sputtering BAE 250 cuenta con un sistema de control para el tiempo de depósito, siendo esta la única manera de controlar el espesor de los recubrimientos, cuando todas las demás variables ya han sido fijadas. El espesor puede ser medido posteriormente con el uso de un perfilómetro.

El depósito de oro fue realizado sobre la superficie de aluminio modificada con níquel. Se realizaron varios depósitos de oro y con las siguientes condiciones se consiguió una mejor adherencia y uniformidad.

Tabla 3.6. Condiciones del depósito de oro por sputtering.

Depósito de oro	
Sustrato	Aluminio 1x1 cm ² modificado
Vacío de la cámara	1.6 x 10 ⁻⁴ mBar
Gas	Argón
Tiempo de depósito	3 minutos
Presión del gas para el depósito	5.4 x 10 ⁻² mBar
Corriente del depósito	60 mA

3.2. Técnicas de caracterización

En esta sección se describirán las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. Primeramente serán tratadas las técnicas de caracterización estructural y morfológicas: Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Dispersión de Energía (SEM/EDS, por sus siglas en inglés); finalmente se explicaran las técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica, potencial a circuito abierto (PCA) y cronoamperometría.

3.2.1. Caracterización y estudios de estabilidad de las capas depositadas

La finalidad de los recubrimientos son proteger de la corrosión y mejorar las características químicas y térmicas del sustrato, por lo que es muy importante la estabilidad de las películas para que se cumpla con el objetivo.

3.2.1.1. Pruebas de adherencia de los recubrimientos metálicos

Para cada uno de los recubrimientos y tratamientos, se realizaron pruebas de adherencia. Para este tipo de prueba existe a nivel comercial una método conocido como *prueba scotch*, en el cual se usa una cinta adherente y unas cuchillas. Dado que no se contaba con el sistema para realizar dicha prueba, se realizó de manera improvisada, con el uso de una cinta masking tape, como se observa en la figura 3.3, en las que es posible observar algunos depósitos de plata y oro en distintas condiciones de depósito, mencionadas en la sección 3.1.2. Esta fue una de las pruebas determinantes, ya que si no existía una buena estabilidad y adherencia de las películas tampoco tendrían buen resultado en los estudios posteriores, principalmente los electroquímicos. Para todas las muestras se siguió la siguiente metodología, para conocer la adherencia de los recubrimientos.

1. Primeramente, las piezas con el recubrimiento eran colocada en una superficie fija.
2. Se cortaba en cada prueba aproximadamente 5 cm de cinta adherente, cuidando de no tocar la parte que se pegaría al recubrimiento y así evitar que disminuya su adherencia.
3. La parte media de la cinta fue pegada sobre el recubrimiento y con la ayuda de una bolígrafo (parte posterior) se aseguraba y reforzaba la adherencia de la cinta al sustrato.

4. Finalmente la cinta fue retirada en un sólo paso y de manera rápida.

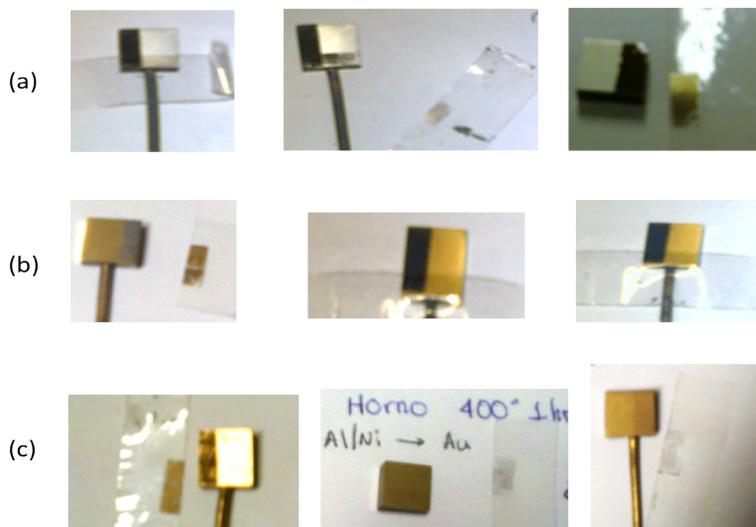


Figura 3.3. Imágenes de las pruebas de adherencia realizados a sustratos de aluminio con diferentes recubrimiento: metálicos: (a) Al/Ni/Ag; (b) Al/Ni/Au; (c) Al/Ni/Au (Níquel con tratamiento térmico).

Se observó que para todos los recubrimientos, la película de níquel nunca se desprendió, esta siempre fue una película muy estable y compatible con el aluminio.

3.2.2. Estudio morfológico

La pieza final se obtuvo a partir de varias etapas, por lo que es muy importante conocer los cambios en dicho proceso, esto es posible a través de estudios morfológicos. Los cuales se llevaron a cabo como se describe a continuación.

3.2.3. Microscopia electrónica de barrido

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta importante para conocer y analizar la morfología superficial de una muestra, la única condición que se debe cumplir es que las muestras cuenten con una superficie conductora o semiconductor.

Este tipo de microscopio hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, los cuales emiten una señal que puede registrarse en una pantalla

mediante un tubo de rayos catódicos, con la utilización de un detector especial se registran las emisiones de electrones para obtener imágenes superficiales de alta resolución (Goodhew y Humphreys(1975)). Las partes principales de este tipo de dispositivo son el inyector de electrones, el sistema de vacío y los lentes condensadores. Las imágenes obtenidas de la muestra son amplificadas y se utilizan para estudiar la morfología superficial de la muestra.

Requerimientos y preparación de las muestras:

Es importante que las muestras estén libres de cualquier contaminación que puedan obstruir o alterar los resultados, así también debe cumplir con los siguientes requerimientos.

- La muestra tiene que ser conductora.
- Las muestras no conductoras deben que ser recubiertas con una película delgada de un material conductor (C, Au, Cr), aunque existe posibilidad de perder información al recubrir la superficie de la muestra.

Las características más importantes de sistema de SEM son: un alto poder de resolución, profundidad del campo y contraste.

El poder de resolución del microscopio electrónico de barrido depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra antes de la emisión de los electrones secundarios y la corriente estabilizada de la lente. La dimensión del haz puede reducirse de muchas formas, ampliando los filamentos apuntados o usando un elevado potencial; por ejemplo con una potencia de 1 kV, la resolución es de 140 nm, mientras que a 30 kV, la resolución es de 20 nm (200 Å). Se puede prevenir la difusión del haz de electrones en la muestra, aumentando la intensidad de la corriente.

Mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido se realizaron estudios morfológicos en cada una de las etapas del proceso de modificación del aluminio y del depósito de oro. Este estudio fue llevado a cabo en un equipo de microscopía electrónica de barrido, modelo S-5500 de la marca HITACHI.

3.2.4. Espectrometría dispersiva de energía

Un sistema de microscopía electrónica de barrido/espectrometría de energía dispersiva (SEM/EDS, por sus siglas en inglés) tienen el mismo principio de funcionamiento que un microscopio electrónico de barrido (SEM), muestra la morfología de una muestra,

pero además cuenta con una sonda de microanálisis de energía dispersa de rayos X, que hace posible una caracterización cualitativa - semicuantitativa de los elementos químicos que constituyen la muestra en análisis, debido a su alta resolución y su gran alcance es posible una visualización tridimensional que permite observar las capas de recubrimientos, en caso de existir, y hacer una estimación de los espesores. Con el uso de esta técnica se determino el espesor del recubrimiento de níquel.

3.2.5. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para analizar aspectos relacionados con la estructura de los materiales que van desde la constante de red, estructura cristalina, identificación de materiales, orientación de los monocristales, orientación preferencial de los policristales y partículas cristalinas en fases amorfas. Los rayos X en el espectro electromagnético se encuentra a una longitud de onda entre 0.1 y 100 Å, cuando los rayos X interactúan con la materia dan lugar a ciertos fenómenos, tales como la dispersión. Esta respuesta puede ser relacionada con la distancia entre los átomos, que son los centros de dispersión y tienen el mismo orden de magnitud de onda que los haces dispersados^[34]. Entonces cuando un haz de rayos X incide sobre un material, parte de este es dispersado en distintas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayecto. Este fenómeno solo ocurre en materiales cristalinos, lo que significa que existe una disposición ordenada de sus átomos, para estos materiales se cumple la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo de haz difractado es de muy baja intensidad.

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (3.4)$$

La ecuación 3.4 es conocida como la ley de Bragg (ver apéndice C), y puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos se sumaran en fase para dar una haz reflejado intenso, ya que si todos los planos fuesen reflectores perfectos, solo el primer plano vería la radiación y se reflejaría cualquier longitud de onda.

Todas las muestras fueron analizadas en cada etapa del proceso. Para poder distinguir la modificación de los sustratos y de los recubrimiento, se prepararon varias muestras una en cada etapa del proceso. Este estudio fue realizado en un equipo de Difracción de Rayos X de la marca Rigaku DMAX/2200, con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ en un intervalo de 10° a 80° en 2θ y 10° a 78° en haz rasante.

3.2.6. Pruebas electroquímicas

Se realizó sobre las muestras de aluminio con y sin recubrimientos diversas pruebas electroquímicas simulando el ambiente de trabajo de los platos bipolares, para conocer la estabilidad y comportamiento químico de los recubrimientos.

Se usa este tipo de pruebas ya que que uno de los mayores problema en los platos bipolares es la corrosión y consecuentemente su degradación. Con el uso de estas técnicas es posible controlar algunas variables (por ejemplo la corriente o el potencial) y la respuesta obtenida puede ser analizada según el mecanismo que predomine.

En una celda tipo PEM los ione H^+ son transportados mediante un electrolito sólido y ácido, cuando se llevan a cabo la reacción de oxidación del H_2 , dando como resultado una diferencia de potencial en la celda, formación de agua y calor. Todos estos factores podrían ser causantes de la degradación de los platos bipolares, por lo que es importante garantizar una buena resistencia química y poder mantener un buen rendimiento en la celda. Diferentes ambientes son usados para evaluar la resistencia a la corrosión de los PBs, por ejemplo:(1) 3.5 % m/V agua salada, (2) H_2SO_4 0.5 M ó (3) H_2SO_4 0,5M+ 10 ppm HF. El valor del pH en una celda de combustible se encuentra entre 0 y 3.5 y el fenómeno de intercambio protónico ocurre en un medio ácido equivalente a un H_2SO_4 1 M, dado que la membrana no tiene un contacto directo con los platos bipolares, es posible llevar a cabo las pruebas a una menor concentración. Las muestras fueron analizadas en sistema electrolítico con H_2SO_4 0.5 M ; saturando con H_2 para simular un ambiente anódico y con O_2 para un ambiente catódico, este estudio fue llevado a cabo temperatura ambiente usando un potencióstato de la marca SOLARTRON, empleando una celda electroquímica de tres electrodos como se muestra en la figura 3.5. Con este sistema se observo la evolución del potencial a circuito abierto se obtuvieron también los resultados de volamperometría cíclica, cronoamperometría y curvas de polarización.

Para realizar este tipo de pruebas, existen diversas especificaciones y normas, que determinan los parámetros operativos con el fin de obtener resultados reproducibles y comparativos, como la ASTM B-117 o UNE 112-17-92 y las normas EN-ISO 4540, EN-ISO 1462, UNE-EN 12329 para la valoración de los resultados^[35]. En este trabajo se utilizó la norma ASTM G5-94^[35] la cual ha sido utilizada ampliamente para estudios de corrosión en platos bipolares.

3.2.6.1. Estabilidad química del aluminio y oro

Los electrodos analizados con el uso de las técnicas electroquímicas fueron aluminio y aluminio/níquel/oro. El objetivo de este estudio fue conocer el comportamiento de estos materiales bajo ciertos potenciales y en un medio ácido, siendo estas una de las

variables más importantes en los procesos de corrosión. Con la ayuda de los diagramas de Pourbaix, fue posible conocer el comportamiento termodinámico en condiciones estándares del aluminio y del oro. Esta herramienta resume para propósitos prácticos la termodinámica de corrosión en sistemas acuosos de diversos materiales y proporciona una primera información de un material. Este diagrama relaciona la energía libre de Gibbs de formación iónica de especies y sus fases, prestando principal importancia a la combinación del pH (abscisa) y el potencial redox (ordenada), en el cual pueden distinguirse las condiciones de corrosión, pasividad e inmunidad de los metales.

En un sistema los cambios de pH y potencial pueden ocasionar variaciones de los resultados en los procesos redox, provocando la formación de especies químicas, como cationes simples, polihidroxocaciones, hidruros, aniones, oxoaniones, oxoácidos, hidróxidos, óxidos, o especies en estado elemental.

En los diagramas de Pourbaix las líneas punteadas representan los límites de estabilidad, para cada estado (corrosión, inmunidad o pasividad) del material. Sin embargo, en la práctica los procesos químicos usualmente pueden desarrollarse un poco fuera de estos límites^[36].

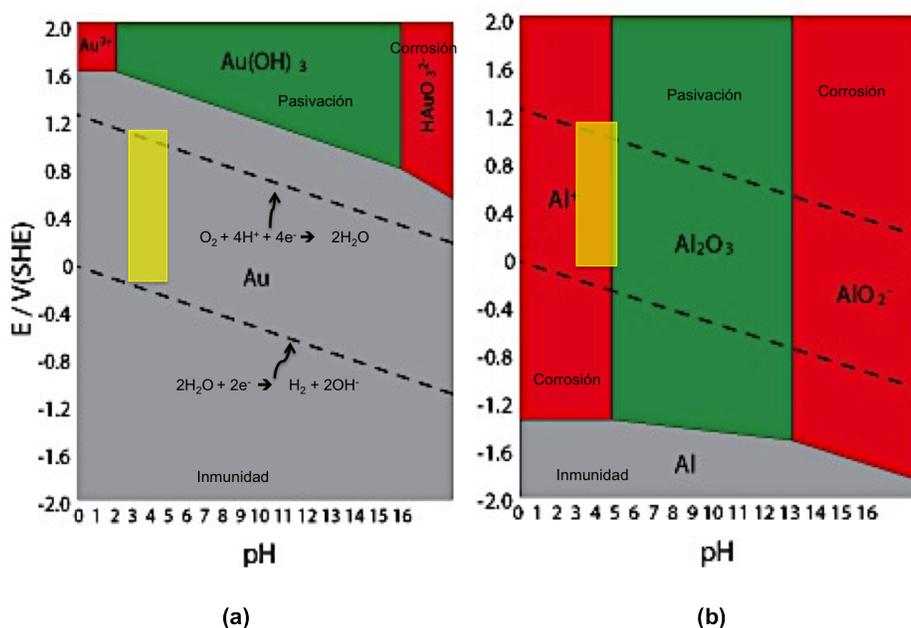


Figura 3.4. Diagramas de Pourbaix a 25° (a) Oro y (b) Aluminio (El potencial de operación y de pH de una celda tipo PEM son señalados con amarillo).

En la figura 3.4 se muestran los diagramas de Pourbaix, en los cuales se señalan con amarillo las regiones en las que opera una celda de combustible tipo PEM. El potencial

de trabajo de la celda se encuentra entre 0 - 1.2 V/ENH y un pH entre 3 y 5. En estas condiciones el aluminio figura 3.4b, se encuentra en dos zonas: corrosión y pasivación, las cuales no son favorables; una superficie que este reaccionando constantemente podría liberar iones y contaminar la membrana. Así también, una superficie que no tenga buenas propiedades eléctrica no recibirá con eficiencia los electrones liberados en la reacción de la celda. El diagrama del oro (figura 3.4a) muestra un material con una gran estabilidad en las condiciones de operación de una celda, ya que su región de inmunidad es muy amplia comparada con la del aluminio. Estos diagramas muestran el comportamiento de 2 materiales (Al y Au) bajo ciertas condiciones, pero una celda no trabaja en condiciones ideales. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en condiciones muy similares a las de una celda de combustible. A continuación describiremos cada una de las pruebas electroquímicos utilizadas en este trabajo.



Figura 3.5. Sistema de caracterización para pruebas electroquímicas.

El estudio electroquímico consistió en 3 etapas:

- La primera etapa fue conocer la evolución del potencial a circuito abierto con respecto al tiempo, del sistema antes descrito, con el objetivo de conocer la estabilidad de los electrodos durante 4 horas.
- La segunda etapa fue la aplicación de la técnica de voltamperometría cíclica (en dos ambientes diferentes).
- La tercera etapa fue someter las muestras a distintos potenciales y ver el comportamiento de la corriente en dos distintos ambientes (saturando con H_2 u O_2).

Se estudiaron 2 tipos de electrodos (Al sin recubrimiento y Al/Ni/Au) en 2 ambientes distintos: un solución saturada con oxígeno y otra saturada con hidrógeno.

3.2.6.2. Potencial a circuito abierto

Se define como potencial de circuito abierto $E_{(pca)}$, aquel potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito^[26]. Los valores de E_{pca} de un material tienden a cambiar con el tiempo cuando se expone a la acción de un electrolito, debido a la interacción de este con los elementos del mismo material y con la solución. La transformación puede ser de tipo protectora (como, por ejemplo la formación de una capa pasiva), con lo que el valor de E_{pca} aumenta con el tiempo, pero si tiene lugar un proceso de degradación (como por ejemplo la formación de una capa de óxido porosa), el valor del potencial disminuye con el tiempo.

Se aplicó esta técnica en el sistema antes mencionado bajo las siguientes condiciones:

Tabla 3.7. Electrodo y condiciones de prueba.

Muestra	Condiciones de prueba
Aluminio	Saturado con O ₂
aluminio	Saturado con H ₂
Aluminio/níquel/oro	Saturado con O ₂
Aluminio/níquel/oro	Saturado con H ₂

Se observó la evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto durante cuatro horas en una solución de H₂SO₄ 0.5 M (saturando con hidrógeno u oxígeno), tal como se muestra en la tabla 3.7.

3.2.6.3. Voltamperometría cíclica (VC)

La técnica de voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica transitoria de corriente directa y se basa en aplicar un barrido de potencial a una velocidad determinada. Las velocidades de barrido pueden variar desde unos cuantos milivolts por segundo hasta cientos de volts por segundo, la cual dependerá del objetivo de estudio, para el caso de estudios de corrosión suelen usarse barridos de potencial tan lentos (1 a 10 *mv/s*). Esta perturbación o señal de excitación tiene una forma triangular en dirección de ida y vuelta, entre dos valores designados de potencial (E_1 y E_2), el ciclo se cierra cuando regresa al potencial de inicio, tal como se muestra en la figura 3.6. El barrido inverso regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo, figura 3.6 (b). Cabe mencionar que no siempre se cierra un ciclo con el mismo valor del potencial de inicio.

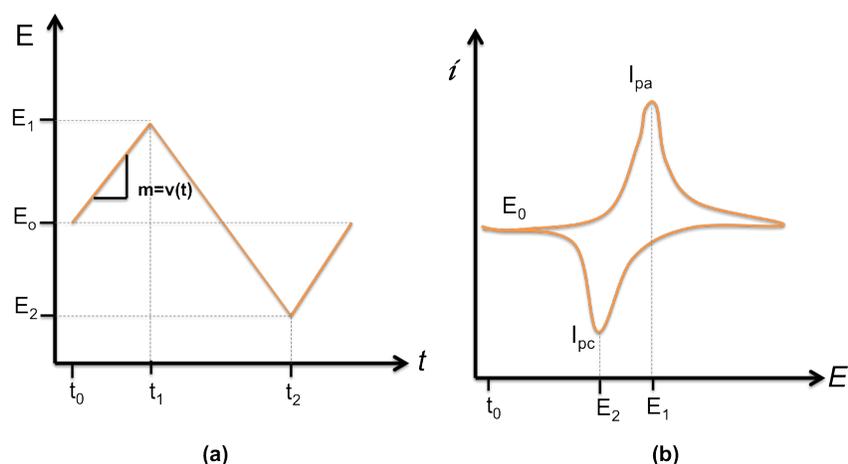


Figura 3.6. Voltamperometría cíclica (a) Perturbación; (b) Respuesta.

Este barrido puede iniciar en dirección anódica o catódica según el objetivo de estudio y es posible repetir un ciclo las veces que sea necesarias, por lo cual es conocida como voltamperometría cíclica. Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, estudios de corrosión, etc. La efectividad de la VC resulta de su rápida capacidad de respuesta para la observación de los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial.

La técnica de VC consiste fundamentalmente en ciclos de potenciales sobre un electrodo, inmerso en una solución sin movimiento, en el que se mide la corriente o potencial resultante según sea la perturbación aplicada, como respuesta se obtiene una curva I vs E ; el potencial del electrodo de trabajo es controlado por un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar para cerrar el circuito.^[37] En este trabajo se empleó esta técnica para los estudios de corrosión.

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos para llevar a cabo los estudio electroquímico, como electrodo de referencia se empleó $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ M})$, conocido como ESM, con un $E^\circ=0.68 \text{ V}$ vs EHN, una barra de grafito fue utilizada como contra electrodo y como electrodo de trabajo se manejaron muestras con un área expuesta de 1 cm^2 .

Antes de cada prueba la solución fue burbujeada con nitrógeno por 15 min para desplazar el oxígeno del sistema, la importancia de desplazar el oxígeno de la solución, es por que este se encuentra formando cadenas más estables, que podrían alterar los resultados; con el burbujeo de N_2 también se desplaza el CO_2 de la solución.

Un plato bipolar es conocido con este nombre porque es capaz de trabajar en un ambientes tanto anódico como catódico. Para conocer el comportamiento de un plato

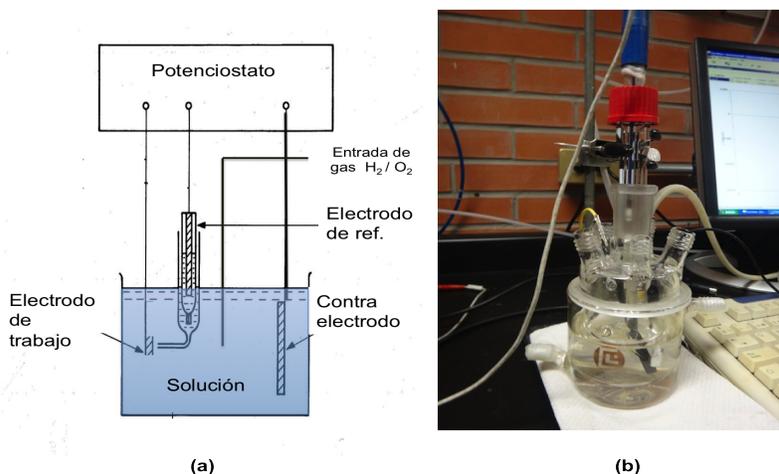


Figura 3.7. Celda electroquímica de tres electrodos: (a) Representación esquemática (b) Celda utilizada durante la caracterización de las muestras.

bipolar en un ambiente anódico, la solución fue saturada con H_2 y el barrido de potencial fue iniciado en dirección anódica para favorecer este proceso, a una velocidad de 2 mVs^{-1} por 3 ciclos, en una ventana de potencial de -1 a 1 V vs ESM iniciando y terminando con el potencial a circuito abierto.

Para conocer el comportamiento del material en el ambiente catódico, el barrido de potencial se llevo a cabo en dirección catódica (hacia la izquierda a partir del E_{pca}), a una velocidad de 2 mvs^{-1} por 3 ciclos y saturando la solución con oxígeno durante toda la medición, en una ventana de potencial de 1 a -1 V vs ESM iniciando y terminando con el potencial a circuito abierto.

3.2.6.4. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica no estacionaria, la cual se basa simplemente en someter al electrodo de trabajo a un potencial durante un determinado tiempo, la respuesta de la perturbación aplicada es una curva que muestra la variación de la corriente en función del tiempo. En la figura 3.8 se muestra el sistema básico experimental de perturbación y respuesta.

Esta técnica es comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y sus mecanismos y es de gran utilidad para análisis cuantitativo de sistemas electroquímicos, también permite realizar más de un pulso de potencial sobre un mismo electrodo de trabajo. La respuesta de corriente *vs* tiempo se conoce como cronoamperometría de pulso sencillo y contiene información sobre la difusión de las

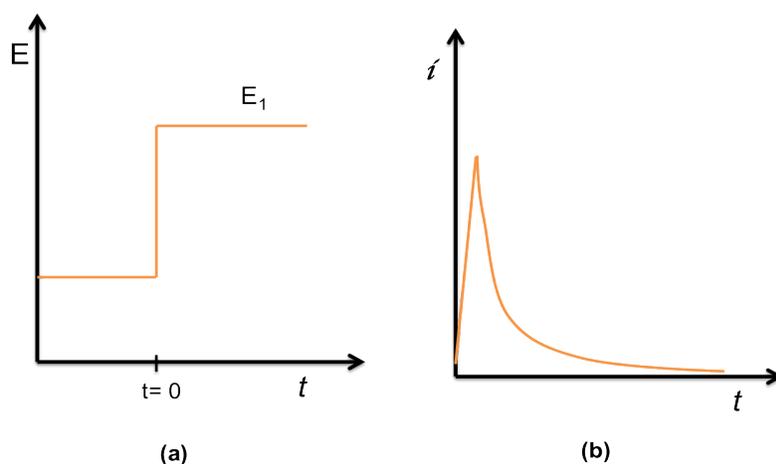


Figura 3.8. Cronoamperometría (a) Perturbación - Pulso de potencial E_1 en un tiempo t ; (b) Respuesta - Densidad de corriente vs tiempo.

especies que se forman sobre el electrodo de trabajo.

Dentro de algunas aplicaciones de esta técnica esta la evaluación de la eficiencia de inhibidores de corrosión, que son controlados por difusión, formando capas que obstaculiza el contacto de especies con un metal;

En este caso se uso para simular situaciones de una celda de combustible tales como adsorción de combustible, encendido y apagado del sistema. Una celda de combustible trabaja a cierto potencial y se espera una rápida estabilización de la corriente.

Se aplico la técnica de cronoamperometría, empleando el sistema antes mencionado y fue llevada a cabo una vez que se terminaba con la VC de cada muestra. Se aplicaron pulsos de potencial de 0.1, 0.5 y 0.8 V/ENH durante 2 horas saturado la solución con hidrógeno y para cuando la solución fue saturada con oxígeno, se aplicaron pulsos de potencial de 1.2, 1.4 y 1.6 V/ENH durante 2 horas.

Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de los experimentos descritos en el capítulo 3, para un mejor entendimiento y análisis de resultados se presentaran en dos partes.

Primera parte:

- Análisis de la preparación y modificación superficial del aluminio.

Segunda parte:

- Análisis de la película de oro.

Estos resultados incluyen los estudios físicos realizados con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD). Dentro de los estudios electroquímicos se realizaron pruebas electroquímicas de potencial a circuito abierto (PCA) por 4 horas, voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

4.1. Análisis de la preparación superficial del aluminio

Para poder depositar oro sobre aluminio fue necesario modificar la superficie del aluminio. La modificación superficial, como se menciona detalladamente en el capítulo anterior, consistió en el depósito de una capa de níquel y un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno por 1 hora.

4.1.1. Estudio morfológico de la preparación y modificación del aluminio 6061

A continuación se muestran y describen los resultados obtenidos en los estudios realizados en cada una de las etapas del proceso de modificación de los sustratos y los depósitos.

4.1.1.1. Aluminio pulido 6061

En la figura 4.1 se muestra la superficie del aluminio, sin ningún tratamiento químico. La superficie fue observada con una fuente de 4 y 5 kV. El desbastado fue realizado con la finalidad de eliminar los defectos superficiales y tener una superficie más homogénea. En las micrografías en la figura 4.1 (a) y (b) se observan algunas rayas

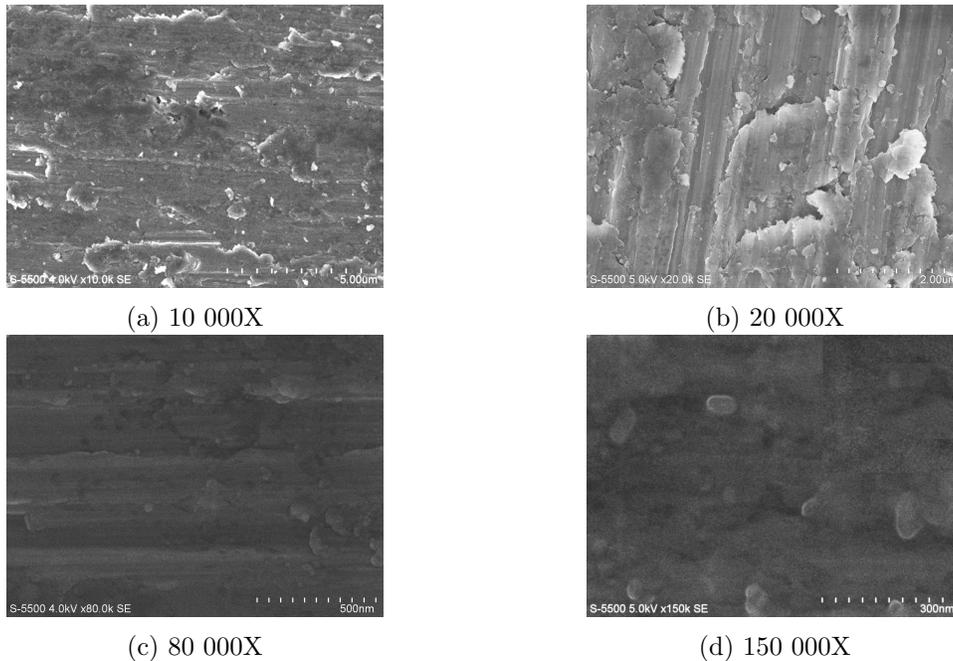


Figura 4.1. Micrografía de la superficie del Al 6061 con pulido mecánico a diferentes magnitudes

provocada por la lija durante el desbastado, aunque estas fueron pulidas con una lija de granos finos ($2000 \text{ granos}/\mu^2$) es difícil conseguir una superficie homogénea y sin ninguna raya. Para lograr un pulido fino del aluminio, es necesario emplear óxido de cerio, óxido de cromo, óxido de magnesio o pasta diamante para un pulido final^[38], los cuales no fueron utilizados; ya que el procedimiento siguiente homogeneizaría la superficie, así también los materiales antes mencionados son caros, lo cual incrementaría el costo en la preparación de las muestras. Dado que se trataba de un aluminio de alta pureza, no se esperaba observar otros elementos en este estudio, el máximo alcance que pudo observarse fue de 150 000 X mostrados en la figura 4.1 (c) y (d).

4.1.1.2. Decapado del aluminio

Una vez pulido el aluminio, fue necesario homogeneizar la superficie, este proceso fue llevado a cabo por inmersión en una solución alcalina. Debido a la alta afinidad que tiene el aluminio con el oxígeno, su superficie siempre estará recubierta de una capa de oxido. La inmersión en la solución de hidróxido de sodio ayudó a limpiar el sustrato y homogeneizar la superficie. Tanto el aluminio de alta pureza como las aleaciones presentan una gran resistencia a la corrosión, debido a la formación de una capa de oxido muy fina (~ 4 y $5 \mu\text{m}$ de espesor); esta capa constituye una película impermeable que impide la difusión del oxígeno hacia el metal base, deteniendo el proceso de corrosión. Debido a la dificultad para eliminar la capa de oxido mecánicamente (pulido) y conseguir una superficie homogénea, es necesario llevarlo a cabo químicamente. En la figura 4.2 puede observarse la modificación en diferentes resoluciones, después de haber sumergido al aluminio durante 3 minutos en una solución de NaOH 0.3 M (Hidróxido de sodio).

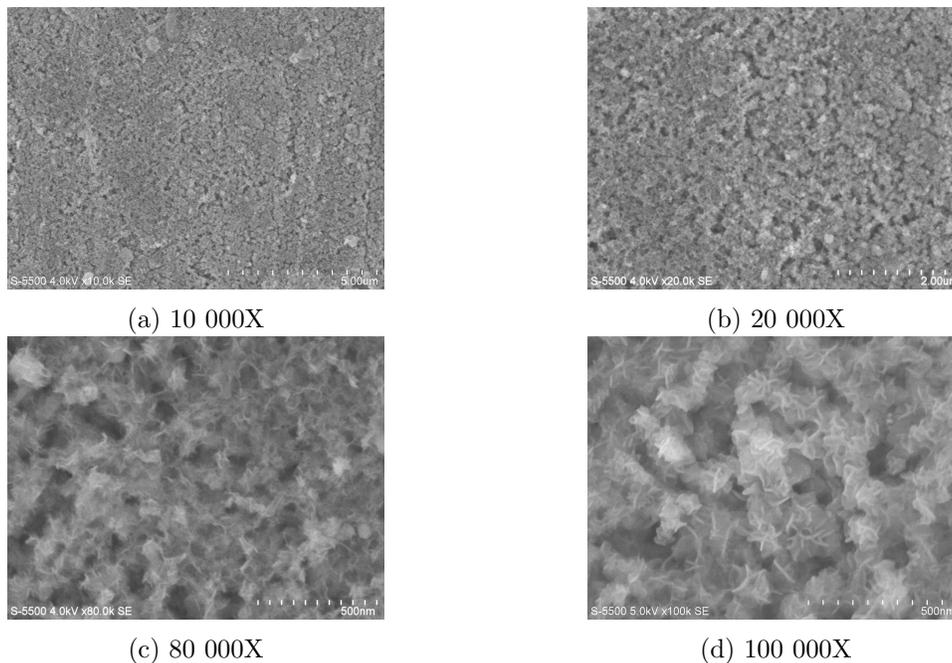


Figura 4.2. Micrografía de la superficie de Al 6061 con pulido mecánico y posterior decapado con NaOH 0.3 M, 3 minutos; a diferentes magnitudes

Las micrografías en la figura 4.2 se puede observar una morfología porosa y homogénea, siendo muy benéfica para futuros depósitos, en los que se espera mejor adherencia y un crecimiento similar.

4.1.1.3. Cincado del aluminio

Este procedimiento fue aplicado en diferentes intervalos de tiempo (de 1 a 5 minutos), el mejor resultado se obtuvo con un tiempo de 3 minutos. Este tratamiento fue llevado a cabo en una solución de 10 gl^{-1} ZnO y 100 gl^{-1} NaOH, después de la inmersión en NaOH 0.3 M (paso anterior). La figura 4.3 nos muestra la morfología de la superficie del aluminio cubierta con cinc, observándose una superficie homogénea conformada por capas de finos granos, los cuales pueden ser confirmados por trabajos reportados^[39]. Este recubrimiento como ya se mencionó, activaría la superficie para

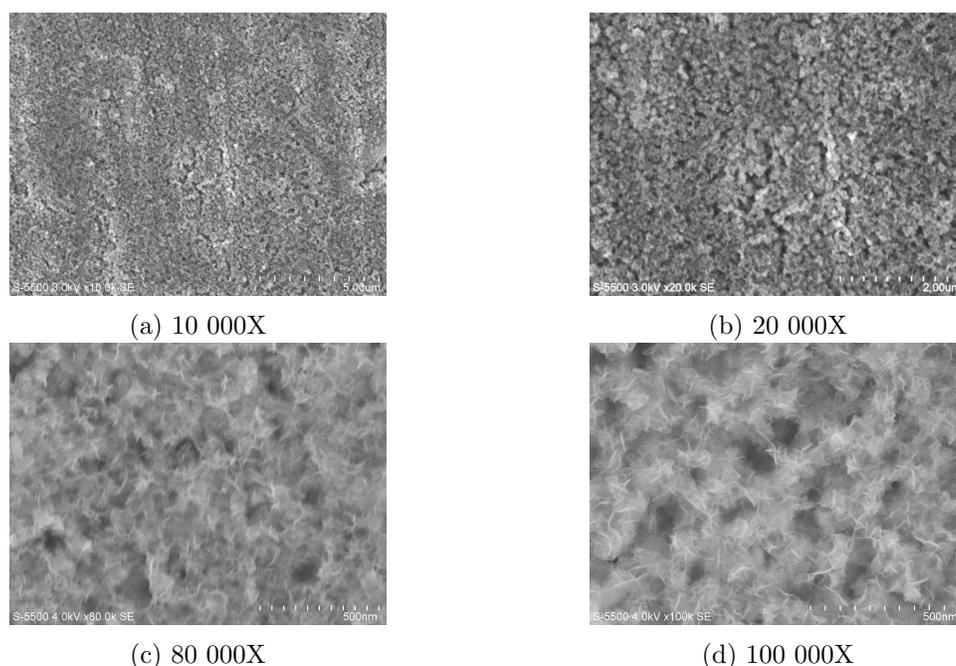


Figura 4.3. Micrografía de la superficie del Al 6061 después del cincado por inmersión en un baño de 10 gl^{-1} ZnO, 100 gl^{-1} NaOH por 3 minutos. Antes las piezas fueron pulidas e inmersas en una solución de NaOH 0.3 M, 3 minutos.

promover el depósito de níquel, así también evitaría la formación de óxido de aluminio. La morfología del depósito de cinc resultó como se esperaba, se obtuvo una superficie homogénea y mantuvo la misma morfología que en el decapado.

4.1.1.4. Níquel electroless con y sin tratamiento térmico

La figura 4.4 (a) y 4.4 (b) muestra el depósito de níquel electroless sin tratamiento térmico y en las micrografías 4.4 (c) y 4.4 (d) se puede observar el recubrimiento de níquel electroless con tratamiento térmico. El recubrimiento de níquel fue llevado

a cabo por inmersión durante 10 minutos sobre la superficie de aluminio con cinc. El tratamiento térmico tuvo una duración de 1 hora en atmósfera de nitrógeno, la morfología de este depósito fue determinante, ya que sobre esta superficie se depositaría la película de oro. Las micrografías de níquel con tratamiento muestran una alta porosidad pero periódica, este resultado es favorable ya que mejoraría el anclaje de los depósitos posteriores.

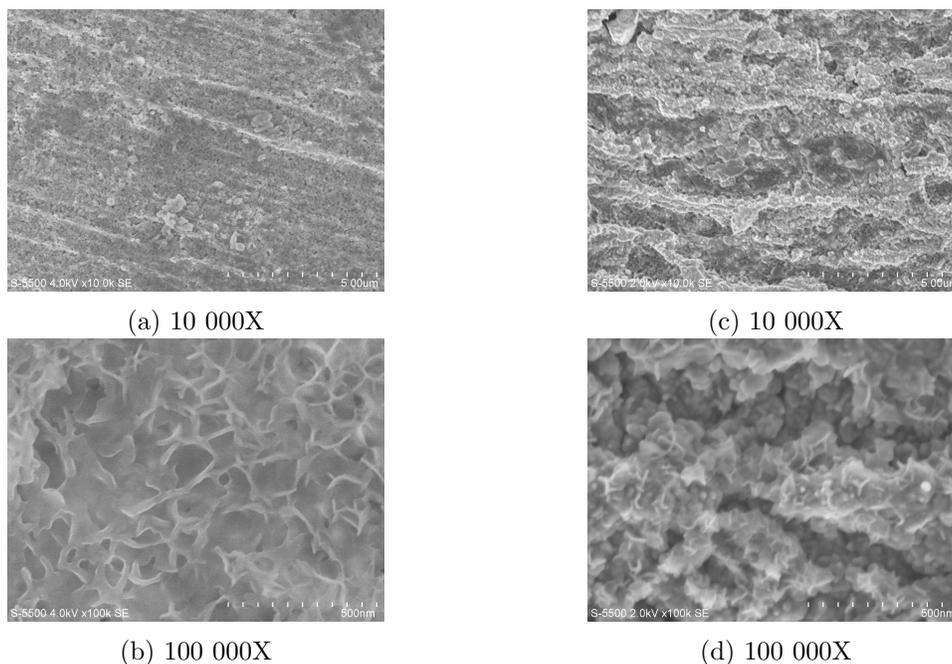


Figura 4.4. Micrografía de la superficie del aluminio 6061 con recubrimiento de níquel por electroless. Antes la muestra fue pulida, inmersas en NaOH 0.3 M por 3 minutos y 10g l^{-1} ZnO y 100g l^{-1} NaOH, 3 minutos. Sin tratamiento térmico (a) y (b) ; con tratamiento térmico (c) y (d)

Con el tratamiento térmico se consiguió mejorar la adherencia del níquel al aluminio, el cambio en la morfología fue muy notable, esto es debido a la difusión de los materiales promovido durante el tratamiento térmico a $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. Así también, es posible que se haya formado óxido de níquel cuando las muestras fueron manejadas y expuestas a la intemperie.

4.2. Análisis del depósito de oro

Una vez que la superficie de aluminio fue preparada con el depósito de níquel y el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno. El siguiente paso fue el depósito

físico de oro, la figura 4.5 muestran un recubrimiento uniforme y homogéneo de oro, las superficies oscuras observadas pueden ser un efecto de sombra en la medición. Una de las ventajas que tienen los depósitos físicos, principalmente el de sputtering, es la capacidad de cubrir todos los espacios cuando se trata de superficies irregulares, mientras más tiempo dure el depósito mejor será el alcance hacia todos los rincones del sustrato, también se observó que el tamaño de las partículas depositadas son más grandes que las de níquel, lo cual mejoraría el recubrimiento ocupando todas las áreas expuestas del sustrato.

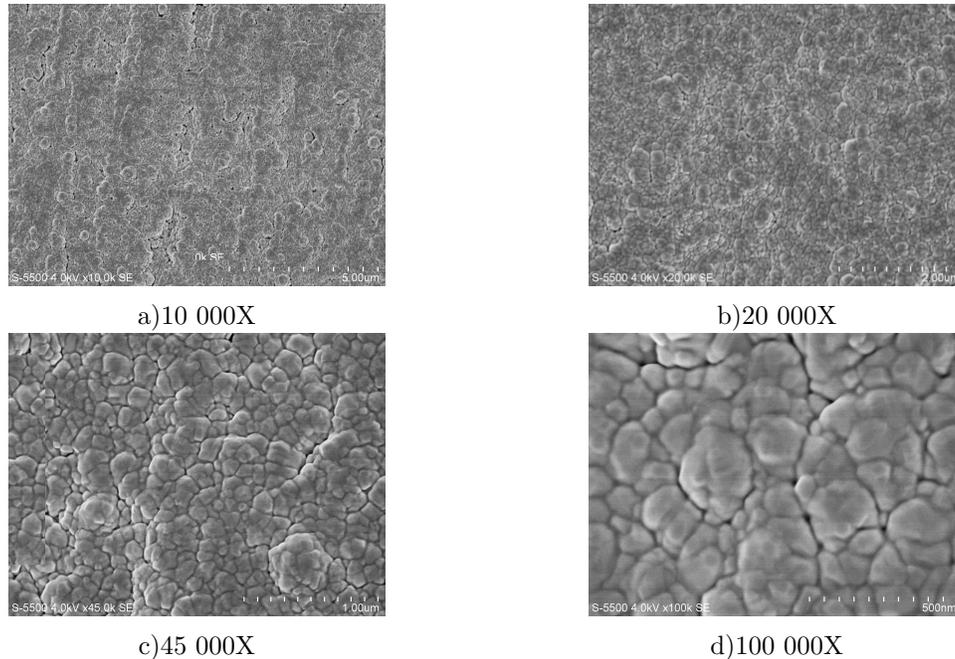


Figura 4.5. Micrografía del depósito del oro sobre el sustrato de Al 6061 con un recubrimiento de níquel electroless (Al/Ni/Au).

Cualquier recubrimiento que esté expuesto a un ambiente corrosivo, como es el caso de una celda de combustible, es importante que la película sea uniforme para evitar que se inicie algún proceso de corrosión.

4.2.1. Espesor de la película de oro

Una de las características importantes del depósito de películas delgadas es la posibilidad de conseguir y mantener las propiedades de un material con tan solo unos pocos nanómetros de espesor. El recubrimiento de oro en este trabajo sirvió para retardar el proceso de corrosión y mantener una buena conductividad eléctrica y térmica del material, con la menor cantidad de material posible.

Durante el depósito de oro sobre los sustratos de Al/Ni, se colocaron al mismo tiempo sustratos de vidrio para poder medir el espesor del depósito. Esta medición se realizó con el uso de un perfilómetro XP200 de la marca AMBIOS TECHNOLOGY. Se observó un espesor de 100 ± 10 nm, como se muestra en la figura 4.6.

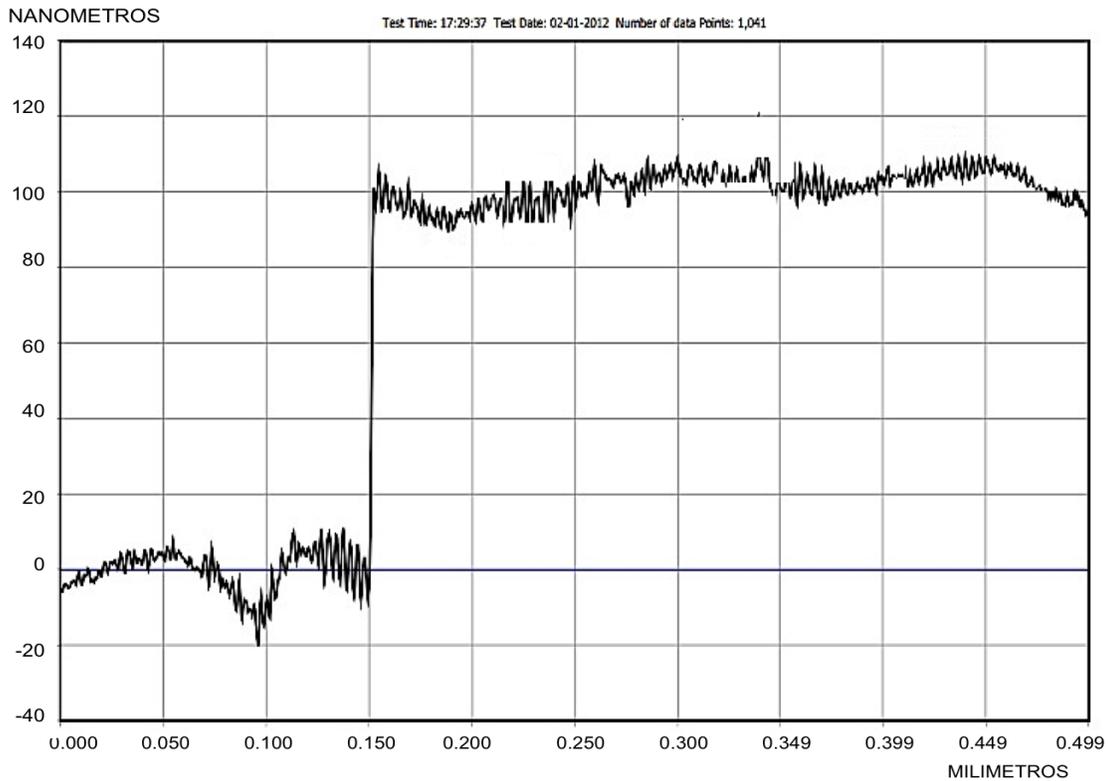


Figura 4.6. Perfil topográfico y espesor del depósito de oro por sputtering, 2.5 minutos sobre vidrio.

4.2.2. Espesor del depósito de níquel

Se realizó un corte transversal a la muestra de aluminio con el recubrimiento de níquel y el depósito de oro para poder poder estimar el espesor del recubrimiento de níquel, mediante el uso de una sonda de microanálisis en un sistema EDS-SEM. La figura 4.7 (a) muestra de izquierda a derecha cada uno de los recubrimientos, primero se observa la película de oro, seguida del depósito de níquel y finalmente el sustrato de aluminio. La figura 4.7 (b) y 4.7c muestran únicamente el recubrimiento de níquel, con el cual pudo estimarse el espesor de la película.

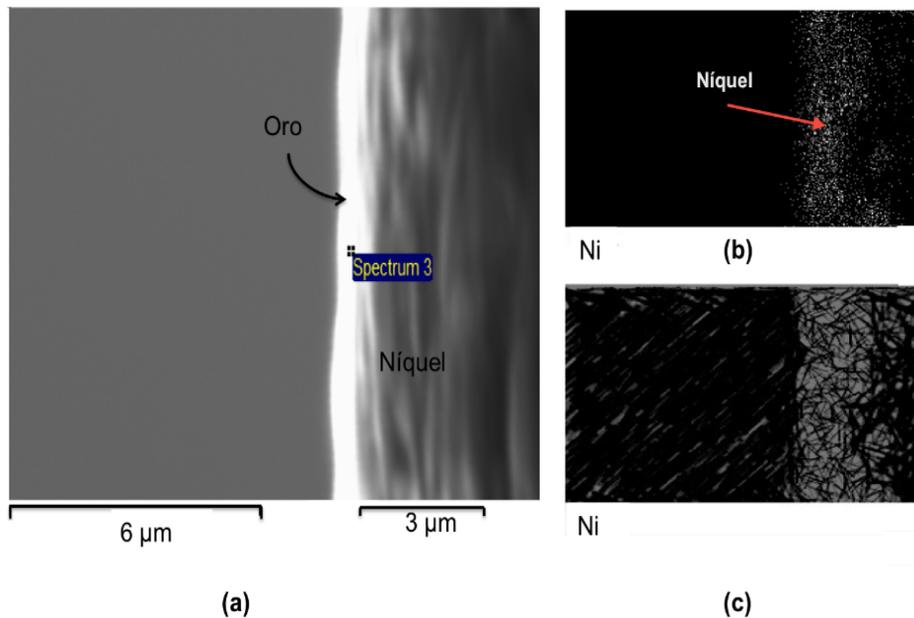


Figura 4.7. Micrografía en corte transversal de Al/Ni/Au 6061: (a) Vista general; (b) Detección del depósito de níquel y (c) detención del depósito de níquel con filtro.

El espesor de la capa deposita de níquel electroless (10 minutos) sobre la superficie de aluminio modificada fue de $\simeq 2.8 - 3 \mu\text{m}$.

4.3. Caracterización estructural

La identificación de las fases, estructuras cristalinas y formación de algunas soluciones sólidas, fueron determinados y analizados con el uso de un equipo de Difracción de Rayos X, de la marca Rigaku DMAX/2200; con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ en un rango de 10° a 80° en 2θ y 10° a 78° en haz rasante. Los difractogramas fueron analizados con el software Rigaku y los patrones de difracción fueron identificados con la base de datos Jade 6.5.

4.3.1. Difracción de Rayos X

A continuación se muestran los espectros de difracción de rayos X en cada una de las etapas del proceso de modificación y depósitos sobre el sustrato de aluminio. Debido a que los materiales utilizados en este trabajo son todos metales y cristalinos, coincidió que tanto el sustrato así como los recubrimientos tuvieran la misma estructura

crystalina y difractarán en los mismos índices de miller y ángulos de difracción muy cercanos. Dado que se trataba de recubrimientos con películas delgadas, los cambios se observaron mejor con la modalidad de haz rasante en un ángulo de 0.5° .

Los ángulos de difracción para el caso de la muestra recubierta con oro, pueden ser diferenciados de las demás, debido a que los átomos del oro son mucho más grande que los del aluminio, por lo que difracta con mayor intensidad.

Como ya se menciona, que tanto el sustrato como los recubrimientos tienen características y valores muy cercanos, en la tabla 4.2 se presentan algunos datos cristalográficos de los materiales utilizados en este trabajo.

Tabla 4.1. Información estructural de algunos metales.

Datos			
	Aluminio	Oro	Níquel
Estructura cristalina	FCC	FCC	FCC
Ángulos de difracción	38.472°	38.182°	39.1°
	44.738°	44.392°	41.53°
	65.133°	64.576°	44.52°
	78.227°	77.547°	58.42°
Radio atómico(calc.) (Radio de Bohr)	118pm	174pm	149pm

Los resultados de XRD corroboraron la información acerca del aluminio, el difractograma que se muestra en la figura 4.8 es posible observar el patrón de difracción del aluminio 6061, el cual coincidió con la tarjeta #04-0787 de la base de datos Jade 6.5, los picos/planos para este material se dieron a $38.472^\circ / (1\ 1\ 1)$, $44.738^\circ / (2\ 0\ 0)$, $65.133^\circ / (2\ 2\ 0)$ y $78.227^\circ / (3\ 1\ 1)$.

4.3.1.1. Difracción con haz rasante

Para un mejor análisis estructural de los recubrimientos, se utilizó una de las modalidades de operación del equipo de difracción de rayos X, en el cual se fija el tubo de rayos X a un ángulo, para este análisis el valor del ángulo θ fue de 0.5° , este ángulo es formado entre el plano de la muestra y el haz de rayos X. El difractograma obtenido en haz rasante se puede observar en la figura 4.8, aunque siguen predominando los picos de difracción del aluminio en cada uno de las etapas, debido a que se trata de un material muy cristalinos y representa un volumen mayor comparado con los recubrimiento. Así también, el aluminio mostró los picos de mayor intensidad esto complicó comparar los resultados en un solo gráfico. Por lo que fue necesario analizar

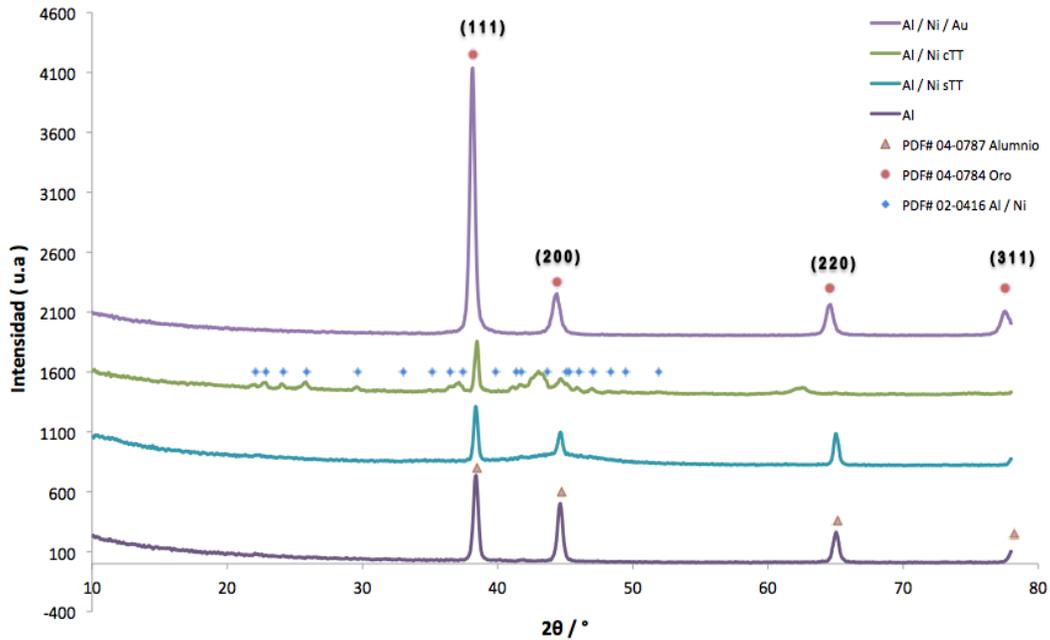


Figura 4.8. Espectro de Difracción de Rayos X con haz rasante a 0.5° de la modificación superficial del aluminio, en sus diferentes etapas.

los difractogramas por separado.

Difractogramas de níquel electroless con y sin tratamiento térmico

En la figura 4.9 se observan los difractogramas de los recubrimientos de níquel sobre el aluminio. El difractograma en color verde corresponde al aluminio con el recubrimiento de níquel sin tratamiento térmico, en que se pueden observar los picos del aluminio, pero con menos intensidad, esto es debido a que el níquel en esta fase es amorfo, provocando una disminución en la intensidad de los picos así como un aumento a lo ancho de cada pico. El difractograma color naranja corresponde al aluminio/níquel con tratamiento térmico, en el que se puede ver la aparición de nuevos picos, comparado con el difractograma de níquel sin tratamiento térmico, estos nuevos picos no son muy intensos, ya que esta formado por dos materiales: uno amorfo (níquel) y uno muy cristalino (aluminio); de acuerdo a la tarjeta #02-416 se trata de una solución sólida (aleación) de níquel/aluminio, con una estructura cristalina ortorombica, de acuerdo a la base de datos del equipo ya mencionado.

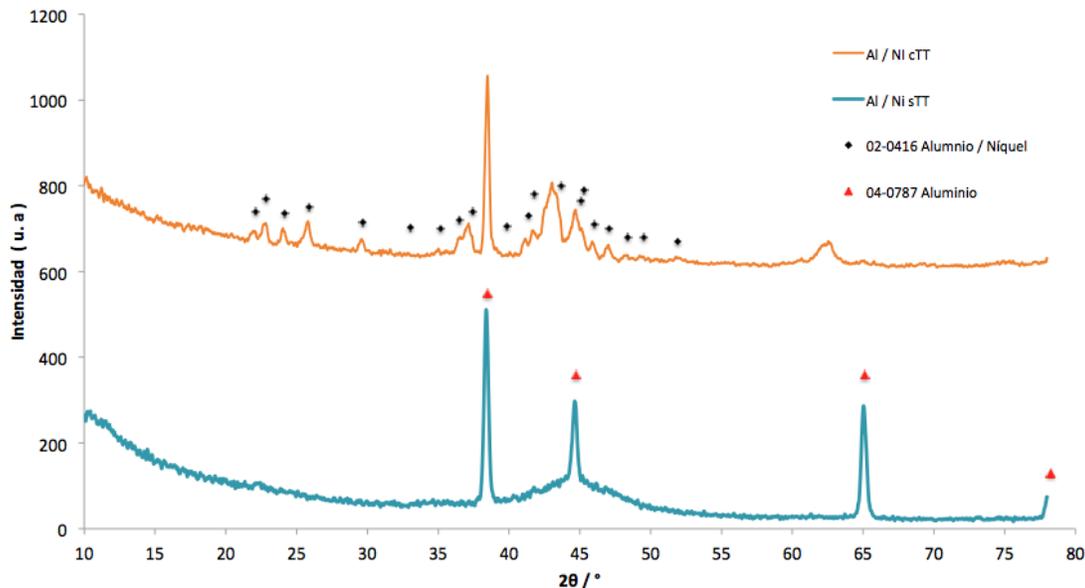


Figura 4.9. Espectro de Difracción de Rayos X con haz rasante a 0.5° del recubrimiento níquel electroless con y sin tratamiento térmico.

Análisis del tratamiento térmico níquel electroless

El tratamiento térmico fue llevado a cabo en atmósfera inerte (atm. de N_2) para evitar la formación de óxidos. Las muestras estuvieron expuestas al ambiente de oxígeno después del tratamiento térmico, lo cual podría provocar la formación de óxidos durante su manejo. Debido a que el único material expuesto después del tratamiento es el recubrimiento de níquel, los óxidos que pudieran formarse, serían únicamente de este material. Es muy complicado mantener completamente aisladas las muestras del ambiente, por lo que se analizaron los posibles óxidos que pudieran formarse en el proceso térmico.

En la figura 4.10 se analizaron las tarjetas de los dos óxidos que pudieran formarse durante el proceso, las marcas color verde en forma de círculos muestran los picos de que deberían aparecer en caso de existir óxido de aluminio, el cual se descarta, ya únicamente coinciden dos picos, a parte estos picos se traslapan con la aleación de níquel/aluminio.

Las marcas de color rojo en forma de cruz o tache corresponden a la difracción del óxido de níquel, para el caso de este material existe una mejor coincidencia con alguno de los patrones de difracción del aluminio/níquel, aunque los resultados del estudio arrojan muy poca existencia de este tipo de óxido. Estos resultados demuestran que

se tiene una superficie con cantidades muy insignificantes de óxidos, siendo esto muy favorable, para el depósito de oro.

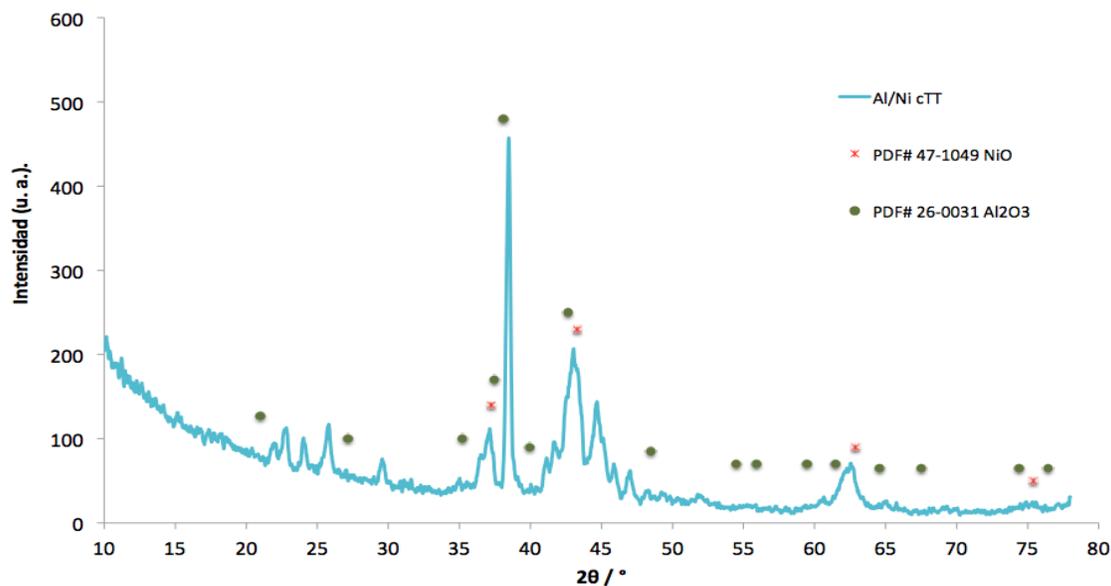


Figura 4.10. Espectro de Difracción de Rayos X con haz rasante a 0.5° del recubrimiento níquel electroless sobre aluminio con tratamiento térmico y patrones de difracción del óxido de aluminio y de níquel.

Es importante mencionar que se analizaron otras tarjetas de los materiales utilizados y los que pudieran formarse y las que se eligieron fueron las que mejor se ajustaron.

4.4. Caracterización electroquímica

A continuación se mostrarán y explicaran los resultados obtenidos durante los estudio electroquímicos realizado sobre los electrodos de Al y Al /Ni /Au. En estos estudios se simuló el ambiente de trabajo de una celda de combustible tipo PEM, para probar la estabilidad química de cada muestras, esto se llevo a cabo mediante pruebas aceleradas.

4.4.1. Potencial a circuito abierto

La medida del potencial de circuito abierto (PCA) muestra la estabilidad de un material cuando esta sometido a la acción de un electrolito. El cambio del potencial de un material significa que sus superficie esta sufriendo algún cambio. En la figura 4.11 presenta las curvas de la evolución del potencial a circuito abierto durante cuatro horas, en una solución de H_2SO_4 0.5 M a temperatura ambiente, en dos diferentes medios: 1) saturando con oxígeno y 2) saturando con hidrógeno.

El resultado de la evolución del potencial a circuito abierto en el tiempo, mostró un buen resultado en todos los casos, ya que la estabilización del potencial fue relativamente rápida, en la cual no se observaron caídas ni aumentos drásticos del potencial, tanto para las muestras de aluminio sin recubrimientos como las que tenían la película de oro.

Por naturaleza los materiales siempre tenderán a un estado más estable (estado natural), esto significa que podrían formar óxidos o algún compuestos (como es el caso del aluminio). En las curvas obtenidas se observa un mismo comportamiento para todas las muestras, en un principio el potencial empieza a incrementar y pasado un tiempo se estabiliza.

Como era de esperarse los potenciales más positivos correspondían a las muestras que tenían el recubrimiento de oro; esto puede deberse a la naturaleza del material, ya que en ambos ambientes (saturando con H_2 y O_2) se observo el mismo comportamiento. El oro tiene un potencial estándar más alto comparado con el aluminio y es más resistente a la corrosión.

Como se puede ver en la figura 4.11 las curvas muestran un incremento en el potencial durante los primeros 10 minutos, estabilizándose pasado ese tiempo, esto es debido a la interacción que ocurre al inicio entre la superficie de los electrodos y el electrolito. Las muestra que estuvieron expuestas al electrolito saturado con oxígeno presentaron más ruido en la medición comparada con la solución saturada con H_2 , esto puede deberse al burbujeo de la solución, aún así las curvas fueron estables. Se observo un potencial mayor para el caso donde la solución era saturada con oxígeno, esto puede deberse a que en el lado anódico (saturando con H_2) se adhirieron moléculas de H_2

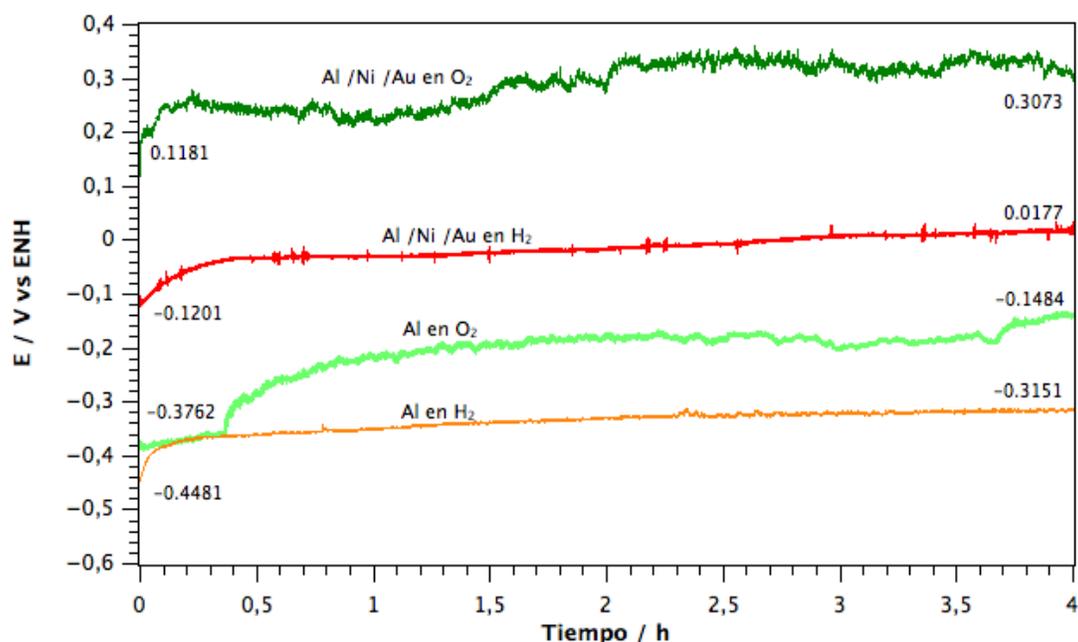


Figura 4.11. Evolución del potencial a circuito abierto durante cuatro horas, en una solución de H_2SO_4 0.5 M a temperatura ambiente, sobre aluminio y aluminio/níquel/oro en dos ambientes diferentes (saturando con O_2 u H_2).

sobre la superficie del electrodo, las cuales ocupaban áreas sobre electrodo y consecuentemente disminuían el área activa, una de las ventajas que tiene el oro es que no reacciona ni absorbe el hidrógeno pero si se observó que las moléculas se adsorben sobre las superficies de los electrodos.

Los potenciales de las muestras en un ambiente saturado con O_2 tuvieron una diferencia de potencial entre ellos de 0.5 V/ENH. Para las muestra en un ambiente saturadas con H_2 tuvieron una diferencia entre ellos de 0.34 V/ENH.

Los potenciales de las muestras con recubrimiento fueron más altos y estables, comparada con las muestras sin recubrimiento, estos resultados indican compacidad, homogeneidad e inexistencia de porosidad interconectada en las muestras con recubrimiento^[40].

4.4.2. Voltamperometría cíclica

Con el uso de esta técnica electroquímica se analizó el comportamiento de las muestras en un intervalo de potencial más amplio a los de una celda de combustible, esto con la finalidad de conocer la estabilidad o las reacciones de dicho material en condiciones

aceleradas. Teóricamente el oro es un material muy estable en los potenciales de trabajo de un celda de combustible tipo PEM, aunque se encuentra en los límites, en los cuales se lleva a cabo la oxidación/reducción del agua^[36]. A continuación se muestran los resultados obtenidos aplicando la técnica de VC.

4.4.3. Ambiente catódico

Se analizaron y estudiaron las muestras en un ambiente catódico, saturando con oxígeno la solución de H_2SO_4 0.5 M. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo sobre las muestras de aluminio y aluminio con recubrimiento

4.4.3.1. Voltamperometría cíclica sobre Al y Al/Ni/Au

Se aplicó la técnica de voltamperometrías cíclica (VC) en muestras de Al /Ni /Au y Al sin recubrimiento, saturando la solución con oxígeno para simular el ambiente catódico de un plato bipolar, a una velocidad de 2 mVs^{-1} , en un sistema de H_2SO_4 0.5 M. Para un mejor análisis se tomó únicamente el primer ciclo de 3 de la VC. Mediante un acercamiento del voltamperograma de la figura 4.12 es posible observar detalladamente las reacciones que se llevan a cabo así como las zonas de estabilidad. El barrido fue realizado en dirección catódica (de derecha a izquierda) iniciando en el potencial a circuito abierto. A un potencial de -0.17 V/ENH se observa el primer aumento en la densidad de corriente debido a la evolución del H_2 alcanzando un valor de corriente límite de -0.05 A/cm^2 , teóricamente esta reacción debería empezar a 0 V/ENH (en condiciones estándares), cuando se alcanza un potencial de -0.32 mVs^{-1} la curva regresa por la misma trayectoria trazada de ida, lo cual es evidencia de la estabilidad del material, después de la reacción del H_2 no se observó algún otro pico de oxidación o reducción en un intervalo de -0.17 hasta 1.35 V/ENH . En un potencial de 1.35 V/ENH se observa un pico no muy intenso correspondiente a la oxidación del oro, donde pasa de $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^{+3}$ este proceso ocurre en un intervalo de potencial muy corto de 0.05 V . Una vez que la oxidación de oro ha ocurrido se mantiene la curva estable hasta un potencial de 1.7 V/ENH , una vez pasado este valor de potencial la corriente empieza a crecer debido a la evolución del O_2 en el cual el agua se descompone $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, el barrido regresa en 1.82 V/ENH , posteriormente se lleva a cabo la reducción del oro en 1.15 V/ENH , la curva termina en el potencial de inicio y el ciclo es cerrado.

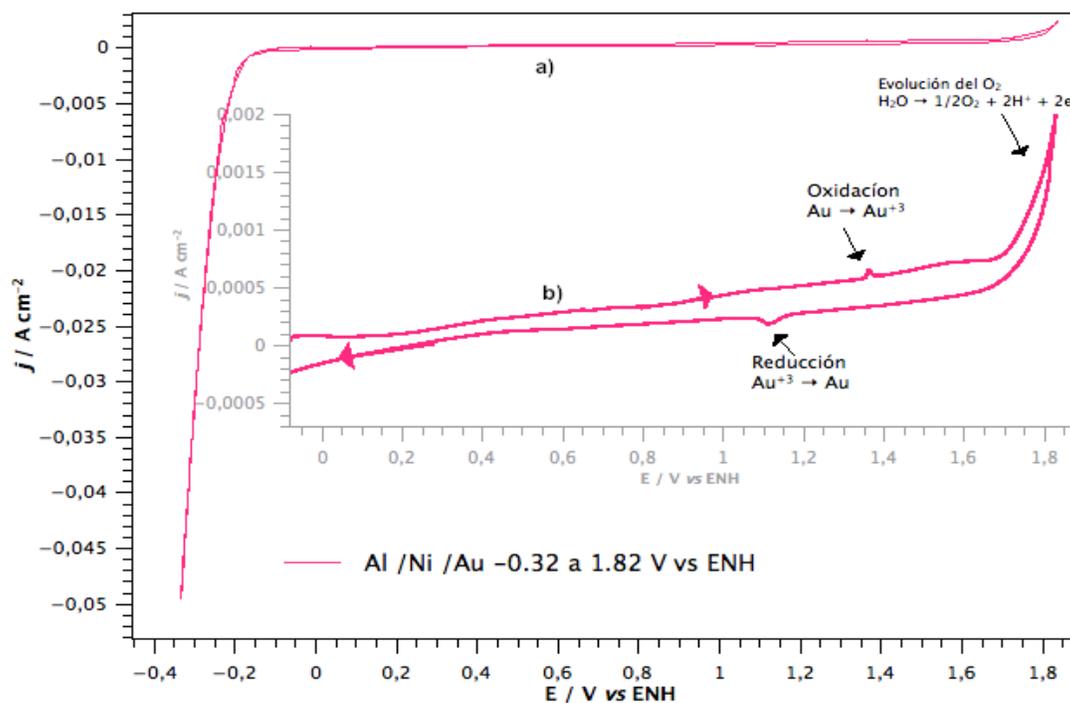


Figura 4.12. a) Voltamperograma del sistema H_2SO_4 0.5 M a 2 mVs^{-1} , sobre Al/Ni/Au en un dominio de -0.32 a 1.82 V/ENH b) acercamiento del voltamperograma con los picos de oxidación y reducción del oro.

4.4.3.2. VC en zonas de oxidación/reducción del oro

El voltamperograma de la figura 4.12 nos muestra los potenciales en los que ocurre la oxidación y reducción del oro, una vez conocidos estos valores de potenciales se estudió las zonas en las cuales ocurren dichas reacciones. Se aplicó la técnica de VC en 3 diferentes ventanas de potencial con tres ciclos cada uno, en sentido catódico iniciando en el potencial a circuito abierto, en el sistema antes mencionado. Este procedimiento es conocido como potenciales lambda (\mathbf{E}_λ).

Los primeros 3 barridos se realizaron en una ventana de potencial de 0.98 a 1.43 V/ENH en el cual se puede observar la oxidación del oro, correspondientes a las curvas (a) del voltamperograma 4.13, en este ciclo no se observa la reducción del oro. El voltamperograma del (b) se realizó en una ventana de 0.98 a 1.53 V/ENH en el que se pudo notar la oxidación del oro en un intervalo de potencial de 1.365 a 1.52 V/ENH , en estos ciclos también se observó la reducción del oro en un potencial del 1.18 V/ENH , el pico de oxidación alcanzó una densidad de corriente de 0.00005 A cm^2 . Para las curvas del (c) los ciclos se realizaron en una ventana de potencial de 0.98 a 1.68 V/ENH en este intervalo es posible observar 3 procesos, primeramente

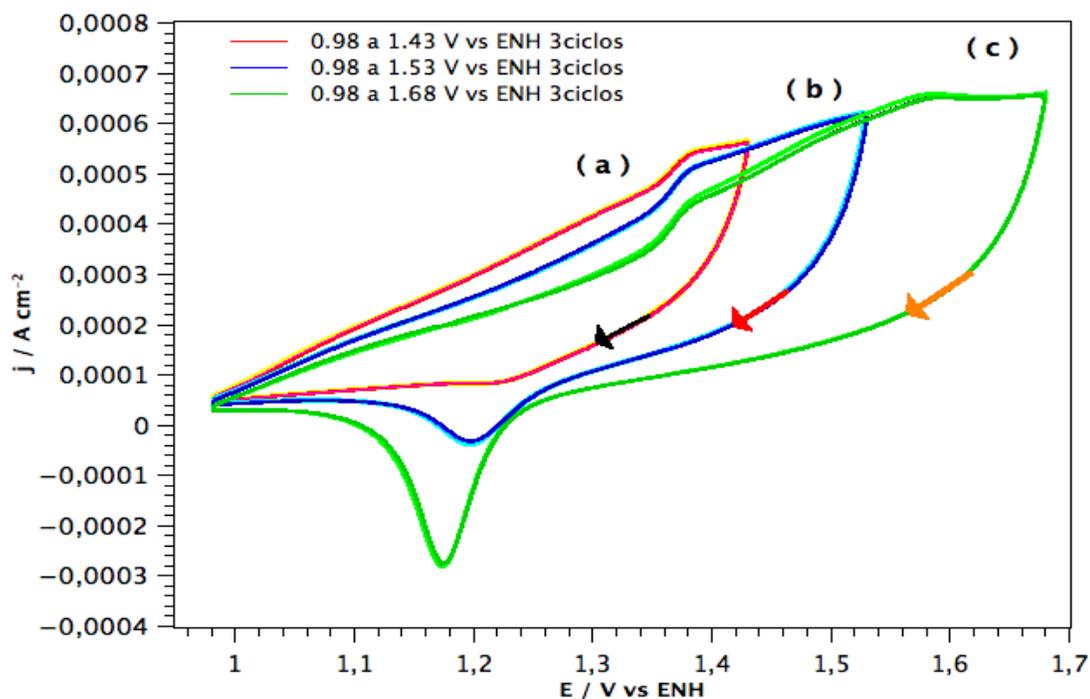


Figura 4.13. VC en zonas de oxidación y reducción del oro en H_2 0.5 M, sobre Al/Ni/Au saturando con oxígeno en tres dominios de potencial (a) 0.98-1.43 V, (b) 0.98-1.53 V y (c) 0.98-1.68 V/ENH a 2 mV s^{-1} con tres ciclos.

la oxidación del oro que inicia a un potencial de 1.36V y termina en 1.62 V/ENH, cuando la reacción de reducción ocurre se observa un pico poco pronunciado, dado que a 1.64 V/ENH empieza la evolución del oxígeno, cuando el ciclo esta de regreso se puede ver la oxidación del oro a 1.165 V/ENH con un pico muy definido alcanzando una densidad de corriente de 0.0003 A cm^2 .

Las VC realizadas en diferentes valores de potencial, nos muestran los potenciales en el que este material es más susceptible a oxidarse y/o reducirse, también se puede observar que en una ventana donde la reacción de reducción no se lleva a cabo completamente, no ocurre la oxidación del oro y conforme esta ventana se amplía el pico de oxidación se va haciendo notar, como es el caso de la ventana de potencial más amplia (c) donde se puede ver claramente los dos procesos, ya que el dominio del barrido del potencial permite que se lleven a cabo los dos procesos.

4.4.3.3. Voltamperograma comparativo del Aluminio y Al/Ni/Au

Para poder comparar el comportamiento del aluminio con y sin recubrimiento fue necesario analizar ambos materiales en las mismas condiciones. La figura 4.14 muestra

el voltamperograma del aluminio con y sin recubrimiento en una ventana de potencial de 0.32 a 1.68 V/ENH.

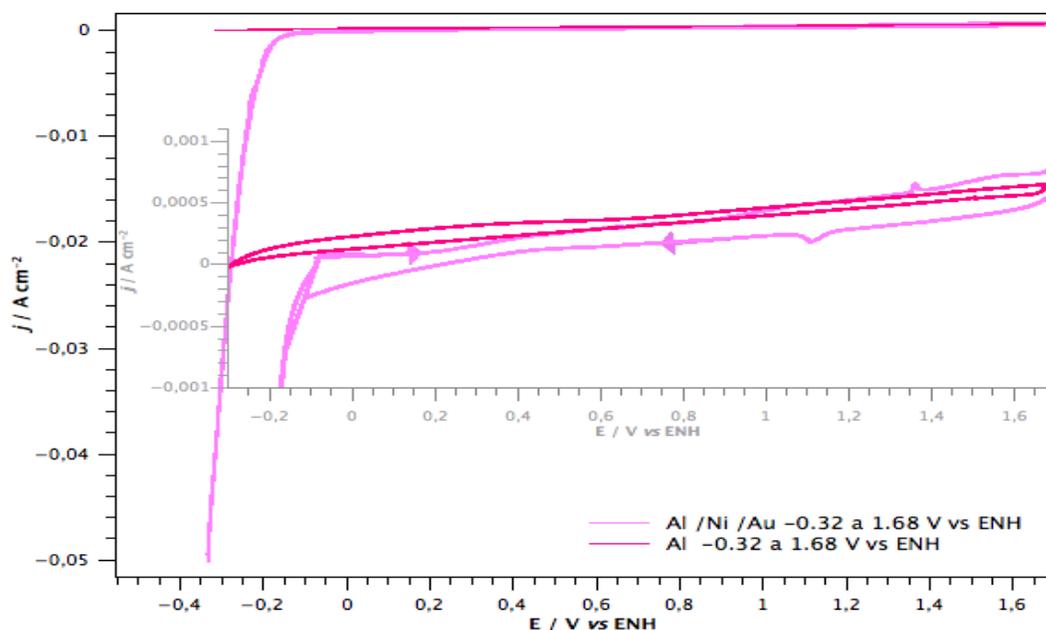


Figura 4.14. Voltamperograma completo y con un acercamiento del Al y Al/Ni/Au en una ventana de potencial de -0.32 a 1.68 V/ENH a 2 mVs^{-1} en un sistema de H_2SO_4 0.5 M, en un ambiente saturado con oxígeno.

Ambas curvas no presentan picos referentes a alguna reacción en un intervalo de potencial de -0.1 a 1.15 V/ENH. El oro es un material más estable y conductor ($4.55 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$) que el aluminio. Las propiedades del oro provoca la evolución del hidrógeno en su superficie, siendo evidenciado con el aumento en la densidad de corriente. El aluminio es también un material conductor ($3.78 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$) pero los barridos de potencial aplicados incrementaron el espesor de su capa de oxido, esto fue observado después de retirar las muestras de la solución. El comportamiento del oro mostró una amplia estabilidad, dado que las reacciones de oxidación y reducción del oro se da a potenciales muy altos principalmente la reducción (1.35 V/ENH), la reacción de oxidación esta en los límites de trabajo de una celda (1.5 V/ENH). Las reacciones que se llevan acabo sobre los electrodos recubiertos con oro no modifican la superficie, a diferencia del aluminio donde la su capa de oxido crece durante la exposición a los barridos de potencial.

Los datos de los voltamperogramas de la figura 4.14 pueden ser graficados con el logaritmo de la densidad de corriente en función del potencial para poder analizar las pendiente de Tafel. Esto fue posible debido a que los barridos fueron iniciados con el potencial a circuito abierto.

Las curvas de Tafel o de polarización son perturbaciones que se aplican cerca del potencial de equilibrio (E_{pca}) del sistema. Los datos obtenidos son analizados más adelante (sección 4.4.5).

4.4.3.4. Cronoamperometría en ambiente catódico

Se aplicaron tres pulsos de potencial 1.2, 1.4 y 1.6 V/ENH por dos horas sobre Al 6061 y Al/Ni/Au en un ambiente saturado con oxígeno. Este tipo de pruebas electroquímicas simulan condiciones operación, de apagado, encendido, interrupción del apagado o encendido, etc. Es importante saber que típicamente el potencial en una celda de combustible para el lado catódico es cercano a 0.8 V/ENH. Sin embargo, el potencial de los electrodos pueden alcanzar valores más altos, por lo que estas pruebas se realizan a potenciales mayores a 0.8 V/ENH garantizando la resistencia del material. Este tipo de experimentos representan un funcionamiento más cercano a la realidad de un celda de combustible, mientras que en una VC el potencial cambia a cierta velocidad en un intervalo fijo por varios ciclos, en una cronoamperometría se aplica un solo valor de potencial durante cierto tiempo. Una carga demanda cierta potencia y tiene que ser proporcionada lo más estable y constante.

La figura 4.15 muestran los resultados obtenidos con las condiciones ya mencionadas, es importante que las curvas no presenten variaciones significativas y altas densidad de corriente. Siendo el oro un material muy conductor, se esperan valores de corriente mayores a los del aluminio. Sin embargo los potenciales aplicados de 1.6 y 1.4 V/ENH caen en la zona donde ocurre la oxidación del oro, por lo que se observan altos valores de corriente. Para el caso del aluminio las densidades de corrientes son más pequeñas comparada a las del oro dado que se trata de un material menos conductor y en dichos potenciales no se lleva a cabo ninguna reacción.

Los valores de corrientes obtenidas se muestran en la siguiente tabla:

Potencial (V/ENH)	Al/Ni/Au (A μcm^{-2})	Al 6061 (A μcm^{-2})
1.6	540	265
1.4	480	240
1.2	440	223

4.4.4. Ambiente anódico

De la misma manera que se estudiaron las muestras en un ambiente catódico, se analizaron para el caso anódico. En este experimento la solución de H_2SO_4 0.5 M

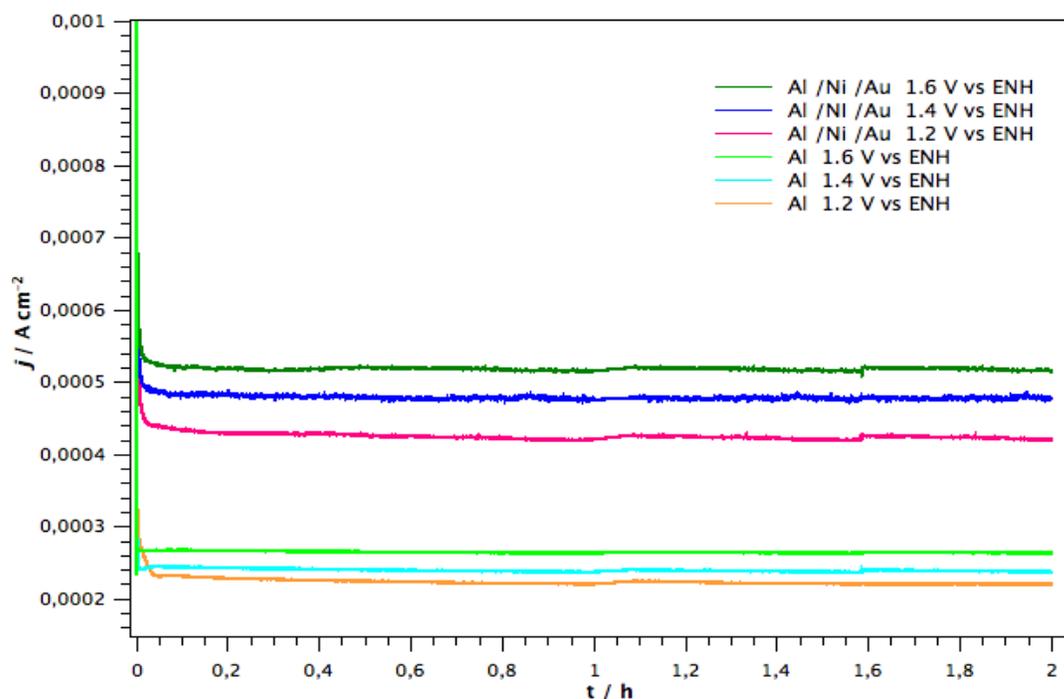


Figura 4.15. Cronoamperometría en un sistema de H_2SO_4 0.5 M sobre Al y Al/Ni/Au saturando el ambiente con oxígeno, aplicando pulsos de potencial 1.2, 1.4 y 1.6 V/ENH por un tiempo de 2 horas.

fue saturada con hidrógeno. A continuación se muestran los resultados obtenidos de cronoamperometría, VC, VC en las zonas de oxidación y reducción del oro que se realizaron sobre las muestras de Al/Ni/Au y Al 6061 sin recubrimiento.

4.4.4.1. voltamperometría cíclica

Se utilizó la técnica de VC a una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} sobre las muestras de Al/Ni/Au y Al sin recubrimiento, en un sistema de H_2SO_4 0.5 M saturando la solución con hidrógeno durante todo el experimento, con la finalidad de simular el ambiente anódico de un plato bipolar. Se realizaron 3 ciclos en una ventana de potencial de -0.32 a 1.68 V/ENH. El voltamperograma de la figura 4.16 corresponde al primer ciclo de la VC, donde es posible observar la oxidación y reducción del oro en los mismos potenciales que en el ambiente catódico (saturando con oxígeno), 1.35 V/ENH la oxidación y 1.15 V/ENH la reducción del oro. En este voltamperograma la curva fue más inclinada comparada con la curva saturada con oxígeno, alcanzando valores de densidad de corriente más altas. Este comportamiento puede deberse a que la solución estaba siendo saturada con hidrógeno, lo cual promovía la evolución del

hidrógeno.

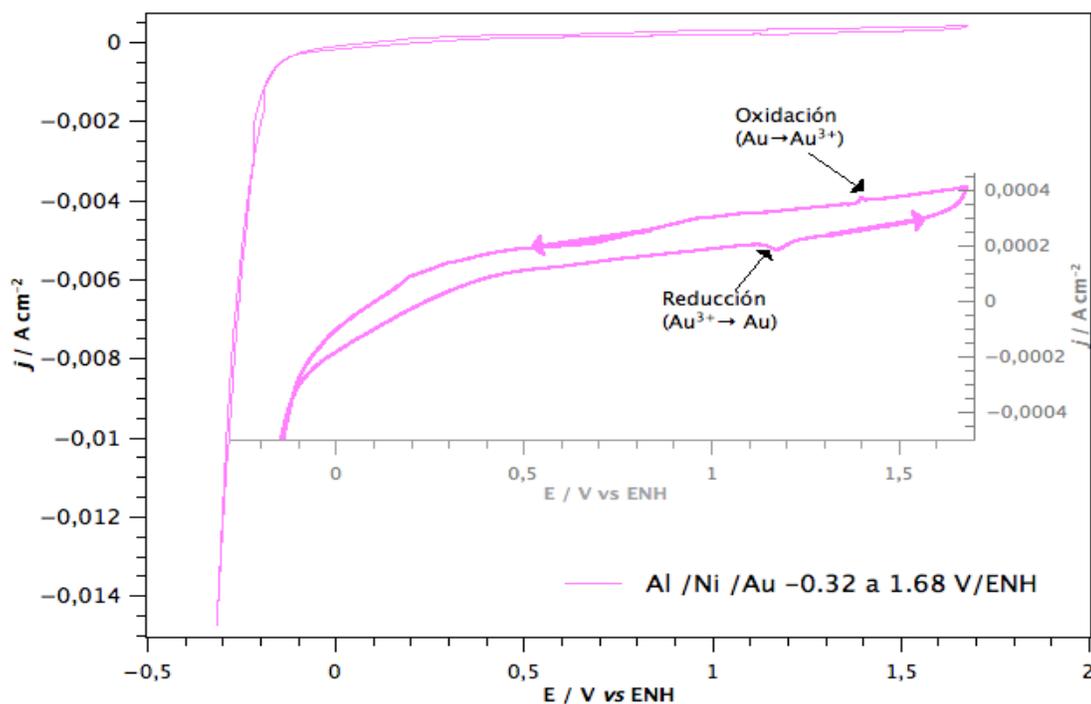


Figura 4.16. Voltamperograma del Al/Ni/Au en una ventana de potencial de -0.32 a 1.68 V/ENH a 2 mVs^{-1} en un sistema de H_2SO_4 0.5 M saturado con hidrógeno.

La zona comprendida entre 0.1 V/ENH y 1.1 V/ENH, el oro es inmune por lo que no deben aparecer picos de alguna reacción, sin embargo se puede observar un comportamiento fadaradaico en esta región.

4.4.4.2. VC en zonas de oxidación/reducción del oro

En el voltamperograma de la figura 4.16 se observaron los potenciales en los cuales ocurren las reacciones de oxidación y reducción del oro así como la zona de estabilidad. Para conocer mejor este proceso se aplicó la técnica de VC en las zonas de oxidación y reducción del oro en un ambiente saturado con H_2 .

Termodinámicamente la oxidación del oro ($\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+3}$) ocurre a un potencial estándar reversible de 1.457 V/ENH si el producto es óxido hidratado y a 1.511 V/ENH si el producto es un óxido anhídrido^[41]. En este sistema la oxidación del oro ocurrió a 1.35 V/ENH y la reducción a 1.15 V/ENH, ya que no se trabajó en condiciones ideales además el sistema está siendo saturado con H_2 ; otra razón es la actividad del material, ya que la superficie del electrodo es muy activa (película de oro), lo que provoca la

adsorción electrostática de moléculas de agua en la superficie y consecuentemente la oxidación a potenciales más bajos de lo señalado termodinámicamente.

Se realizaron 4 distintos barridos con 2 ciclos cada uno en las siguientes ventanas de potencial:

- a) 0.98 a 1.43 V/ENH
- b) 1.18 a 1.43 V/ENH
- c) 1.58 a 0.98 V/ENH
- b) 0.98 a 1.58 V/ENH

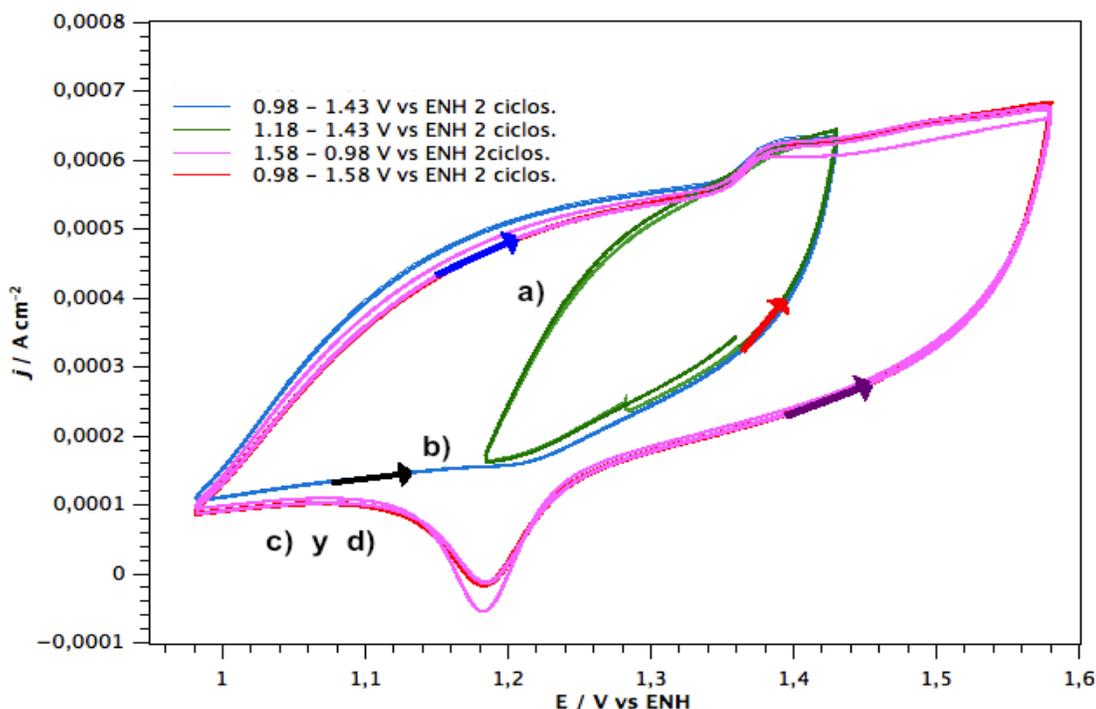


Figura 4.17. VC en zonas de oxidación y reducción del oro en una solución de H_2SO_4 0.5 M, saturando con hidrógeno sobre Al/Ni/Au en cuatro intervalos de potenciales a) 0.98 a 1.43 V, b) 1.18 a 1.43 V, c) 1.58 a 0.98 V y d) 0.98 a 1.58 V/ENH a 2 mV s^{-1} cada uno con 2 ciclos.

En los barridos de potencial de la figura 4.17 los voltamperogramas a) y b) muestran únicamente la oxidación del oro el cual inicia en 1.35 V/ENH . El tercero y cuarto barrido c) y d) fueron ciclos en una misma ventana de potencial, pero en direcciones opuestas, observando el mismo comportamiento; lo cual indica que independientemente del sentido del barrido de potencial las reacciones se llevan a cabo en los mismos valores y con la misma intensidad en los picos. En estos dos últimos barridos es interesante notar que la curva donde inicia la oxidación del oro (1.35 V/ENH) se mantienen

constante sin mostrar un pico pronunciado, mientras que para la reducción se muestra un pico bien definido en 1.18 V/ENH. Una celda de combustible en la práctica trabaja en un intervalo de potencial de 0 a 1.2 V/ENH y como ya pudimos observar los potenciales en los que se lleva a cabo la reducción y oxidación del oro es 1.15 y 1.35 V/ENH respectivamente, por lo que la única reacción que podría ocurrir sería la reducción, aunque esta no es llevada a cabo si primero no ocurre la reducción, por lo que se puede decir que es un material estable en condiciones de operación de un celda de combustible.

4.4.4.3. Voltamperograma comparativo de Al 6061 y Al/Ni/Au

Para poder comparar el comportamiento de las muestras con recubrimiento y sin recubrimiento fue necesario someter las muestras a las mismas condiciones. Se realizó un barrido de potencial de -0.32 a 1.68 V/ENH a 2 mVs^{-1} en dirección anódica (izquierda a derecha) a partir del potencial a circuito abierto.

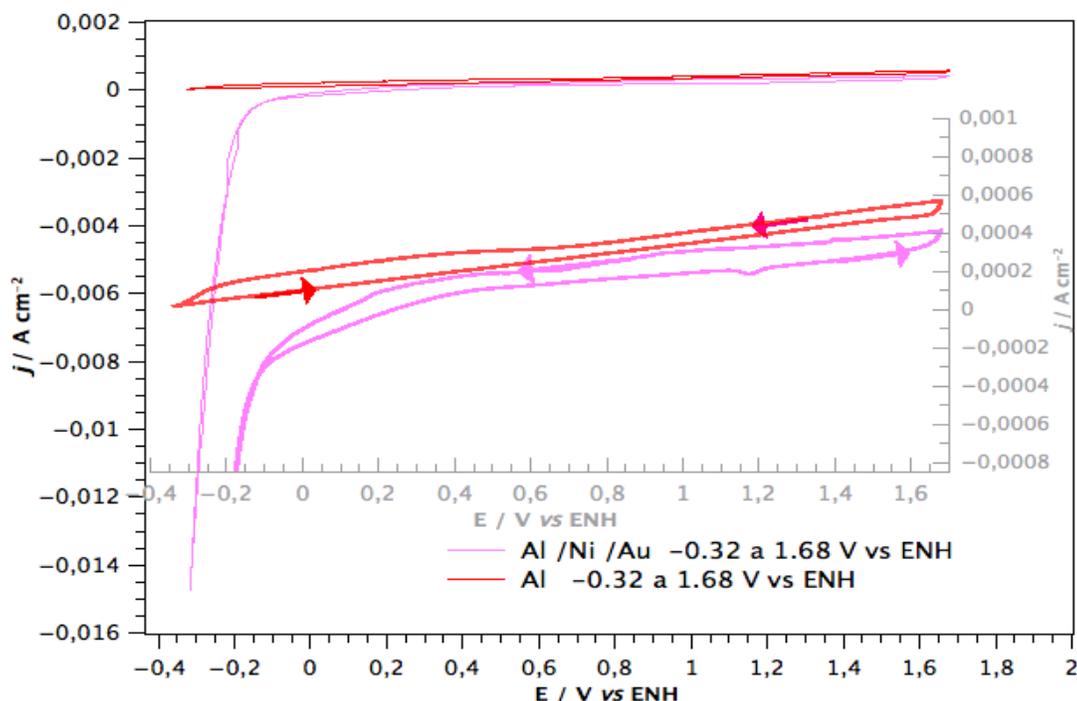


Figura 4.18. Voltamperograma completo y con un acercamiento del Al 6061 y Al/Ni/Au en una ventana de potencial de -0.32 a 1.68 V/ENH a 2 mVs^{-1} en un sistema con H_2SO_4 0.5 M saturado con hidrógeno.

En la figura 4.18 se pueden observar los voltamperogramas del Al y Al/Ni/Au en las mismas condiciones de estudio. Para el caso del aluminio sin recubrimiento no

apareció algún pico que pueda indicar que se este llevando alguna reacción, para la muestra con recubrimiento se pueden ver los picos el oxidación y de reducción del oro, así como la evolución del hidrógeno. Sin embargo, el voltamperograma de ambos materiales mostraron un comportamiento más resistivo y capacitivo (comparado con las curvas en condiciones catódicas), ya que ambas curvas están más inclinadas y amplias. Esto puede ser consecuencia de la adsorción del hidrógeno sobre la superficie de los electrodos. El área ocupada por las moléculas de H_2 provoca la aparición de una curva más resistiva, ya que la superficie expuesta de los electrodos queda ocupada por dichas moléculas. El aluminio como ya se menciona no es tan conductor como el oro, además sus propiedades no promueven ninguna reacción, por lo que no aparecen picos de oxidación o reducción de alguna especie o evolución de algún componte de la solución principalmente de H_2 , ya que la solución estaba saturada de este gas. La oxidación del hidrógeno se lleva acabo a 0 V/ENH en algunos metales, como por ejemplo sobre el platino (Pt), debido a que el Pt es capas de romper el enlace H-H por quimiadsorción disociativa. Sin embargo, el oro no es capaz de romper dicha molécula de H_2 , pero si mantenerlas adheridas a su superficie. Para que la evolución del hidrógeno se lleve a cabo es necesario forzar la reacción aplicando un potencial. La evolución del hidrógeno es estas condiciones se observó a partir -0.1 V/ENH, una celda de combustible trabaja a potenciales mayores a 0 V/ENH, por lo que no se observará esta reacción.

De las curvas obtenidas en la VC en un ambiente saturado con hidrógeno fue posible graficar el logaritmo de la densidad de corriente contra el potencial, con el objetivo de observar las pendiente de Tafel y determinar los valores de corriente y potencial de corrosión de las muestras de aluminio y aluminio con recubrimiento, que más adelante son explicados (sección 4.4.5). Las curvas de polarización son gráficas que muestran el comportamiento de un material muy cerca de su potencial de equilibrio.

4.4.4.4. Cronoamperometría en condiciones catódicas

A continuación se muestran los resultados obtenidos al aplicar 3 pulsos de potencial (0.1, 0.5 y 0.8 V/ENH) con una duración de dos horas cada uno, sobre las muestras de aluminio 6061 y Al/Ni/Au, en una solución de H_2SO_4 0.5 M saturada con hidrógeno.

Estas pruebas muestran la respuesta del material cuando se le imponen cambios repentinos de potenciales (apagado, encendido e interrupciones de apagado o encendido) o condiciones de trabajo a potenciales constantes.

Los potenciales aplicados para el lado anódico fueron más pequeños que para el lado catódico, debido a que en este ambiente un plato bipolar trabaja a un potencial cercano a 0 V/ENH. Como se puede observar en las gráficas de la figura 4.19 todas las curvas tardaron más tiempo en estabilizarse comparadas con las muestras saturadas con oxígeno, así también las corrientes que se obtuvieron fueron mayores. El potencial

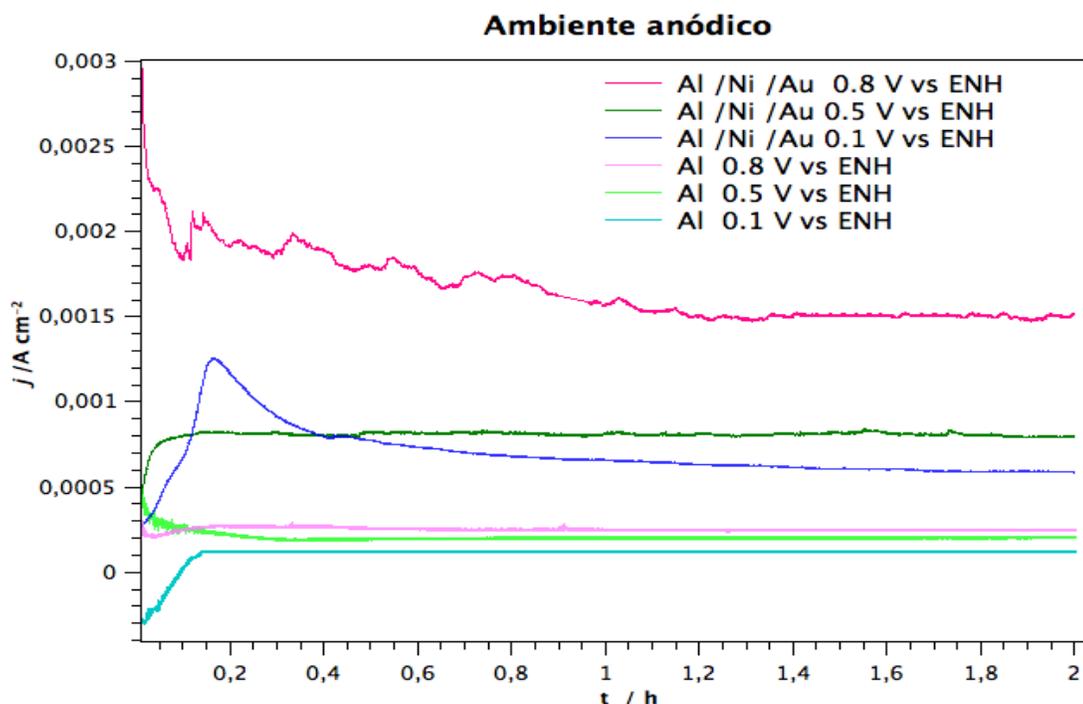


Figura 4.19. Cronoamperometría en un sistema de H_2SO_4 0.5 M sobre Al 6061 y Al/Ni/Au saturando con hidrógeno, aplicando pulsos de potencial de 0.8, 0.5 y 0.1 V/ENH por un tiempo 2 horas.

que más tarde en estabilizarse fue con 0.8 V/ENH, este potencial está muy alejado a 0 V/ENH pero fue aplicado con la finalidad de someter las muestras a pruebas más drásticas y estudiar su estabilidad.

A un potencial de 0.1 V/ENH la estabilización se alcanzó a los 20 minutos, en el cual apareció un pico a los 12 minutos. Con la información del voltamperograma de la figura 4.18 se pudo observar que a este potencial el material se encuentra en una zona de activación, lo cual podría ser la razón de dicho pico. Durante las pruebas se observó que a diferencia del oxígeno, los átomos del hidrógeno se adhieren a la superficie y pasado un tiempo las moléculas desaparecen. El pico que aparece a los 12 minutos en el pulso de potencial de 0.1 V/ENH indica el tiempo que le toma (\approx 20 minutos) a la superficie del electrodo en quedar limpia. Los pulsos de potencial fueron aplicados en orden ascendente (0.1, 0.5 y 0.8 V/ENH), por lo únicamente a 0.1 V/ENH podría notarse este fenómeno.

Para el caso del aluminio, se repitió el comportamiento con el potencial de 0.1 V/ENH aunque a este solo le tomó cerca de 8 minutos en alcanzar un valor constante de corriente, para los casos de 0.8 y 0.5 V/ENH la estabilidad fue casi inmediata y los

valores de corriente fueron muy pequeños comparados con los del Al/Ni/Au.

4.4.5. Curvas de polarización

El potencial y corriente de corrosión fueron estimados mediante curvas de polarización, por extrapolación en las regiones de Tafel; estas curvas son capaces de indicar la resistencia y comportamiento de corrosión de un material. Un alto potencial de corrosión (E_{corr}) y baja corriente de corrosión (I_{corr}) indican que se trata de un material resistente a la corrosión^[27]. Las curvas de polarización de la figura 4.20 mues-

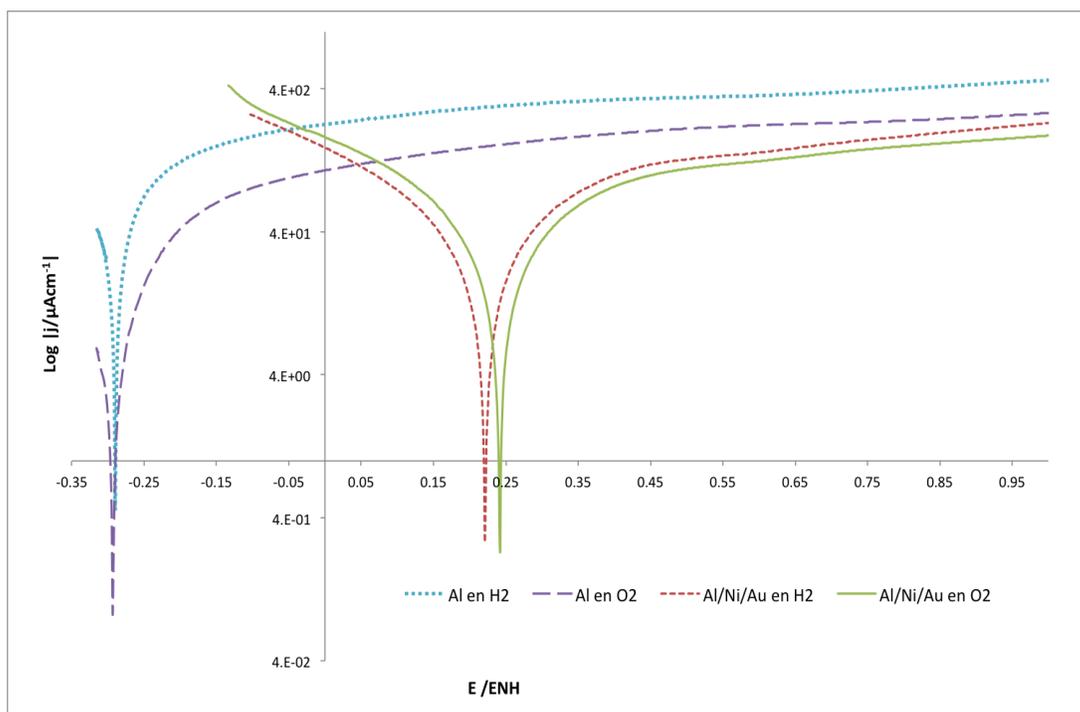


Figura 4.20. Curvas de polarización de las muestras de Al 6061 y Al/Ni/Au en una solución de H_2SO_4 0.5 M en dos diferentes medios 1) saturado con hidrógeno y 2) saturado con oxígeno.

tra menores valores de corriente para las muestras con recubrimiento, así también un considerable desplazamiento del potencial, de manera cualitativa se puede decir que los recubrimiento ayudaron a mejorar la resistencia a la corrosión. Estas gráficas son capaces de mostrar información que no es posible de analizar en un voltamperograma de I vs E .

Los valores de I_{corr} y E_{corr} se obtuvieron en las regiones que mostraban un comportamiento lineal y fueron evaluados de la intersección de las ramas anódicas y catódicas

de las curvas de polarización, este procedimiento se llevó a cabo sobre las muestras de Al/Ni/Au y Al en un sistema de H_2SO_4 0.5 M, en dos ambientes diferentes 1) saturando con oxígeno y 2) saturando con hidrógeno, estos datos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.2. Valores de corriente y potencial de corrosión sobre Al y Al/Ni/Au.

Con O_2	I_{corr} μA	E_{corr} V
Al 6061	0.63469	-0.2972
Al/Ni/Au	0.33383	0.22213
Con H_2		
Al 6061	0.37447	-0.2961
Al/Ni/Au	0.11957	0.2402

Wonseok Yoon et al^[42] realizaron recubrimientos con oro de 2 y 10 nm sobre SS 316, en el que se encontró que 2 nm de oro no mostraban un mejoramiento considerable en la corriente de corrosión aunque si se mejoraba ligeramente el potencial de corrosión. Cuando el recubrimiento fue de 10 nm se logró mejorar el potencial y la corriente de corrosión, cuanto más gruesa sea la capa de oro mayor es la resistencia a la corrosión y a potenciales más altos. Esto nos permite decir que el grosor del recubrimiento es un factor importante. En este trabajo se utilizó una capa de 100 nm, logrando un mejoramiento considerable en el potencial y la corriente de corrosión.

4.4.5.1. Resistencia por polarización

La resistencia de polarización, R_p puede ser usada como un parámetro cuantitativo para determinar la resistencia de corrosión de las muestras. Una alta resistencia de polarización significa una alta resistencia a la corrosión y una baja R_p implica una baja resistencia de corrosión^[43]. El primer paso para determinar la curva de polarización es aplicar la técnica de VC o Voltamperometría lineal (VL), cerca del potencial a circuito abierto y posteriormente graficar el potencial *vs* Logaritmo de la densidad de corriente ($\text{Log } |A/\text{cm}^2|$), como se ve en los voltamperogramas de las figuras 4.18 y 4.14. Aplicando la ecuación 4.1 de Stern-Geary, con los valores de las pendientes anódicas (β_a) y catódicas (β_c) de las curvas de polarización se calcularon los valores de R_p para cada muestra, los cuales son mostrados en la tabla 4.3 :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,31 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (4.1)$$

Tabla 4.3. Resultados de la prueba de corrosión en dos distintos ambientes.

Electrodos (V/ENH)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p Ωcm^2
Al/Ni/Au (ambiente con H ₂)	84.126	93.84	1.75E5
Al (ambiente con H ₂)	53.815	70.631	3.53E4
Al/Ni/Au (ambiente con O ₂)	109.4	68.43	6.62E4
Al (ambiente con O ₂)	68.43	92.942	2.69E4

Los valores encontrados de las pendiente fueron cercanos a los ya reportados, sobre algunos materiales (acero inoxidable recubierto con TiN) trabajando en las mismas condiciones^[44]. Este resultado nos muestra de manera cuantitativas, el cambio y el mejoramiento del material, es importante mencionar que ya se han hecho prototipos de materiales recubiertos con oro para platos bipolares (usando como sustrato el titanio y diversos aceros inoxidables), en los cuales se vieron mejorados varios aspectos: la resistencia a la corrosión, la densidad de energía gravimétrica y volumetrica comparada con los PB's de grafito, disminución de la resistencia de contacto interfacial y un aprovechamiento mayor del combustible, ya que los metales no son permeables a los gases^[20].

4.4.6. Análisis de la estabilidad física de los recubrimientos

A continuación se muestran los resultados de los recubrimientos una vez que las muestras fueran sometidas a pruebas electroquímicas (potencial a circuito abierto, voltamperometría cíclica y cronoamperometría).

Como se puede observar en las imágenes de SEM de la figura 4.21 las muestras de Al 6061/Au en el ambiente catódico presentaron una mejor estabilidad, que las que fueron saturadas con H₂. Aunque el hidrógeno no reacciona con el hidrógeno, las moléculas de este se adherían a la superficie del oro y se quitaban una vez que pasado un tiempo de 30 minutos aproximadamente y como se puede ver este fenómeno si dañaba la película, aunque la película no muestras daños tan drásticos, si es muy notable la diferencia de daños entre cada ambiente.

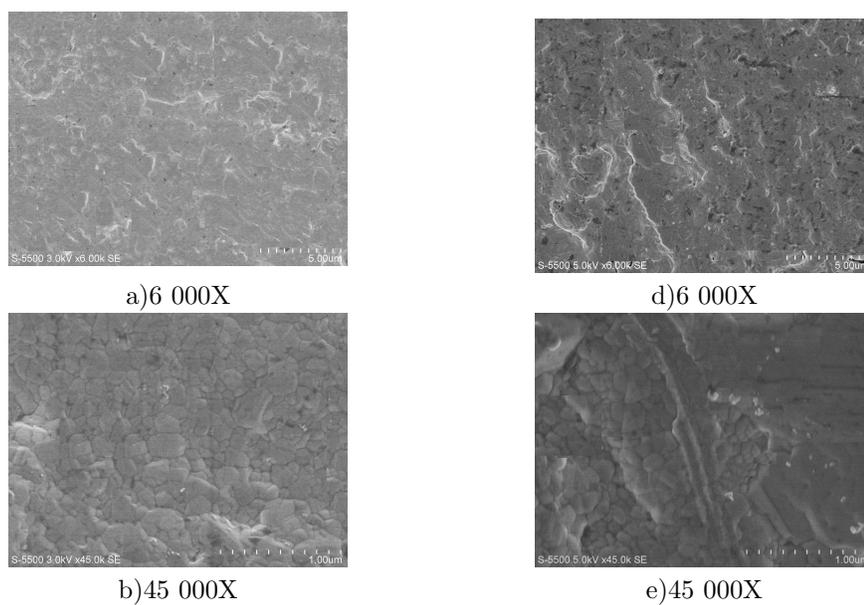


Figura 4.21. Imágenes de SEM con resoluciones de 6, 45 y 120 K para las muestras de Al/Ni/Au después de las pruebas electroquímicas, en dos ambientes: saturando con oxígeno (a,b y c) y saturando con hidrógeno (d,e y f)

Conclusiones

A través de un análisis detallado se eligió trabajar con aluminio como material alternativo al grafito, para su aplicación en platos bipolares en una celdas de combustible tipo PEM; ya que es un material que presenta mejores características que el grafito.

Fue posible modificar la superficie del aluminio, a través de un recubrimiento de níquel vía electroless y un tratamiento térmico a 400 °C en atmósfera de nitrógeno, para garantizar depósitos estables y con adherencia. Se depositó sobre la superficie de aluminio modificada una película de oro de 100 nm con la técnica de sputtering mejorando la conductividad y resistencia a la corrosión del sustrato.

La difracción de rayos X mostró en el material una aleación del níquel-aluminio, lo cual permitió que la adherencia del oro a la superficie modificada fuera estable y tolerante al medio de trabajo. A través de los resultados de microscopía electrónica de barrido se observó un depósito homogéneo y sin deformaciones que pudieran dar inicio a algún proceso de corrosión.

El material también fue analizado mediante técnicas electroquímicas; en las cuales se encontró que el aluminio recubierto con níquel y oro mostró estabilidad en condiciones de trabajo de una celda de combustible tipo PEM, en presencia de hidrógeno y de oxígeno. Los resultados de VC mostraron los potenciales de oxidación y reducción del oro a 1.15 y 1.35 V/ENH respectivamente para ambos ambientes.

Los voltamperogramas en las zonas de oxidación y reducción del oro, mostraron que si la reducción del oro no es llevada a cabo (1.35 V/ENH) el proceso de la oxidación del oro no ocurre (1.15 V/ENH). Una celda de combustible no alcanza potenciales mayores a 1.2 V/ENH, por lo que se puede decir que el recubrimiento no reaccionaría.

Asimismo, los resultados de cronoamperometría mostraron mejores resultados para las muestras en presencia de oxígeno, alcanzando valores de corriente más pequeñas y su estabilización en menor tiempo.

De manera general se puede concluir que el aluminio 6061 con una superficie modificada con níquel y oro, es una alternativa para la fabricación de platos bipolares, debido a la estabilidad que presenta en condiciones de operación de una celda de combustibles.

Trabajos a futuro

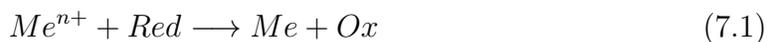
- Estudios de recubrimientos de plata por sputtering o evaporación sobre la superficie de aluminio modificada, ya que es un material más barato que el oro y dado que no existe contacto con cloruros podría ser un material muy estable.
- Estudio de diferentes tipos de aluminios desde los de alta pureza hasta los reciclados para aplicaciones en PB's con y sin tratamientos.

Anexos

A. Níquel electroless

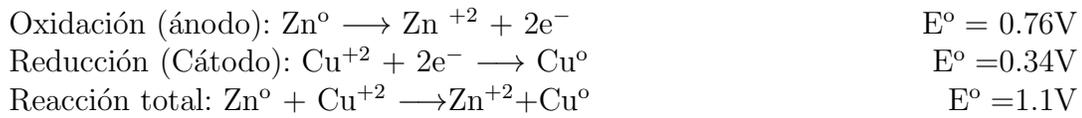
El termino de electroless fue originalmente adoptado por Brenner and Riddell^[45] para describir un método de recubrimiento metálico con níquel o aleaciones de cobalto sin necesidad de una fuente de corriente eléctrica. El método de electroless es caracterizado por la reducción selectiva de iones metálicos sobre la superficie de un sustrato catalítico inmerso en una solución acuosa con iones metálicos mediante un depósito continuo sobre el sustrato mediante una reacción catalítica^[32]. Dado que en el depósito se cataliza la reacción de reducción, termino autocatalítico es también utilizado para describir este proceso de recubrimiento.

El depósito químico de un metal a partir de una solución salina acuosa como es sabido involucra mecanismos electroquímicos de oxidación y reducción (REDOX), donde existe transferencia de electrones de las especies de la reacción química. La oxidación de un sustancia es caracterizada por la pérdida de electrones, mientras la reducción es distinguida por la ganancia de electrones como es mostrada en la ecuación (7.1).



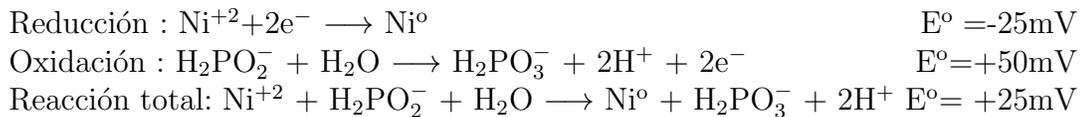
Para este tipo de depósito existe dos maneras de llevarse a cabo, en el primero caso el sustrato es disuelto (oxidación del sustrato) y un material disuelto en una solución es depositado (Reducción), en el segundo caso se emplea otro material diferente al sustrato que se oxide, la reducción se lleve a cabo sobre el material evitando la oxidación del material, los cuales describiremos brevemente a continuación.

1. Esta es la formas más simple de recubrimiento químico es también conocido como *reacción de desplazamiento metálico*. Un ejemplo simple de este proceso es el deposito de cobre sobre cinc, donde los átomos de cinc metálico(el cual es menos noble) es disuelto y es espontáneamente remplazado por los átomos del cobre de la solución. Estas reacciones son representadas de la siguiente manera:



La reacción de desplazamiento inicia hasta cubrir con cobre por completo toda la superficie, para este punto, la oxidación (disolución) del cinc se termina, así también el depósito de cobre. Este tipo de depósito químico por desplazamiento está limitado a únicamente a unas pocas micras de grosor entre 1-3 μm , para continuar un depósito con mayor espesor implicaría seguir con la disolución del sustrato.

- Una alternativa para evitar la disolución del material podría ser empleando otro material distinto al sustrato para que se oxide. La reacción de deposición debe ocurrir inicialmente y exclusivamente sobre el sustrato y continuar el depósito sobre el depósito inicial. El potencial redox para este tipo de proceso es más positivo que en el proceso por inmersión (proceso anterior). El depósito químico del níquel metálico por hipofosfito ocurre ambos a un potencial crítico de oxidación y reducción sin cambios en la masa del sustrato. Como se muestra en las siguientes reacciones:



Esta reacción no representa la verdadera reacción del depósito, dado que este proceso está también acompañado por la evolución de hidrógeno. La siguiente gráfica 7.1 muestra la diferencia entre los dos tipos de depósitos inmersión y electroless así como el grosor del depósito contra el tiempo.

Componentes del baño Níquel Electroless

El recubrimiento Níquel Electroless (EN) es indudablemente uno de los procesos catalítico más importante usado comercial e industrialmente. Las propiedades físicas y químicas del recubrimiento dependerán de su composición, formulación y condiciones del baño. Típicamente una solución para un recubrimiento Níquel Electroless consiste en:

- Una fuente de iones de níquel
- Un agente reductor
- Un adecuado agente complejante

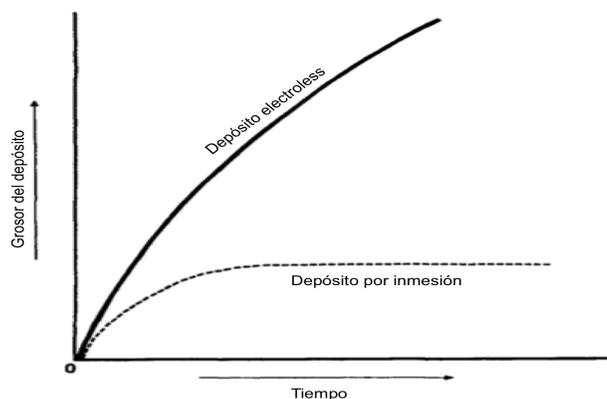


Figura 7.1. Grosor vs tiempo, comparación entre el depósito por inmersión y electroless

- Un estabilizador/ inhibidor
- Energía

La reacción catalítica de níquel electroless requiere de energía, la cual puede ser suministrada en forma de calor, aunque es posible llevar a cabo el depósito a temperatura ambiente. La fuente de cationes de níquel es mediante sulfato de níquel; así también algunas sales de níquel como cloruro de níquel y acetato de níquel son usadas para aplicaciones aunque muy limitadas, debido a que los iones de cloruro pueden actuar deteriorando el sustrato cuando el baño del recubrimiento EN es usado en sustratos de aluminio o cuando se trata de aleaciones ferrosas en aplicaciones expuestas a ambientes corrosivo. La fuente ideal de iones níquel es mediante una sal de níquel de ácido hipofosforoso, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, con el uso de esta solución es posible eliminación de iones sulfatos y mantener una menor acumulación de iones metálicos alcalinos mientras se compensa el reactante consumido durante la deposición del metal, como ya se mencionó en el párrafo anterior.

Los agentes complejantes mencionados en este tipo de depósito pueden ser de dos tipos: ácido orgánicos o las sales del mismo depósito, en ambos casos hay aniones de pirofosfato, los cuales son exclusivamente en soluciones alcalinas de EN, y se usa ion antimonio en los baños en recubrimientos para mantener o controlar el PH.

Las tres principales funciones de los agentes complejantes en un recubrimiento EN:

- Ejerce una acción reguladora que previene una disminución muy rápida del PH.
- Previene la precipitación de la sal del níquel(sal básica o fosfito)
- Evitar la reducción en la concentración de iones níquel

B. Sputtering

Dado que esta fue la técnica usada para el depósito de oro en este trabajo, se explicara a continuación su funcionamiento. Esta técnica es conocida también como Deposición Física a partir de las Fase de Vapor o PVD (por sus siglas en inglés) o también Erosión Catódica. Se habla de un deposito físico cuando el material que forma la capa se transfiriere de un blanco (fuente) hacia el material a recubrir.

El rendimiento de flujo de Sputtering esta directamente relacionado con el tipo de material del blanco y de la energía de enlace que exhiben sus partículas. Es por ello que es una de las técnicas de deposición de películas que más se usan en la actualidad, por lo que es de gran interés para la tecnología moderna usada para medios de grabación, industria automotriz, recubrimientos decorativos, fotolitografía de circuitos, etc. Esto se debe a una serie de ventajas:

- Simplicidad en los procesos involucrados
- Buena uniformidad de la capa depositada
- Suavidad de la superficie
- Depósito de la capa con propiedades similares al material en volumen
- Buena adherencia
- Depósito de un gran número de materiales.

Este tipo de deposición ocurre en una cámara en alto vacío, donde se inyecta un gas inerte (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) cuyos átomos o partículas de harán incidir sobre el blanco. Una parte importante de la técnica de Sputtering lo constituyen el plasma de la descarga luminosa. Un plasma ideal se define como un conjunto de partículas cargadas y neutras en el cual la densidad de las particular cargadas negativamente (electrones e iones negativos) es igual a la de partículas cargadas positivamente (iones positivos). De todos los fenómenos que ocurren en un plasma, el más relevante es el de la colisión de electrones con los átomos o moléculas del gas inerte usado en el proceso de crecimiento. Esta colisión entre electrones de alta energía y átomos neutros de gasa puede producir disociación, ionización o excitación. Los tipos de plasma que encontramos en técnicas y sistemas de deposición de capas delgadas están típicamente formando por gases parcialmente ionizados a una presión inferior a la atmosférica. La diferencia entre los diversos sistemas para deposición por Sputtering (Erosión Catódica) esta en la forma de generar el plasma, que pueden ser:

1. Sputtering DC con diodos

2. Sputtering por R.F.
3. Sputtering Magnetron

El principio físico en el cual se basa esta técnica es transferencia de momentum; esto es, la vaporización de algún material mediante el bombardeo con átomos e iones de alta energía, a gran velocidad sobre un material determinado usado como blanco. El impacto de la partícula con la superficie desprende cinéticamente uno o más átomos del blanco, estos átomos se condensan sobre el sustrato, ubicado cerca del blanco. Dado que en este trabajo se utilizó un equipo de Sputtering D.C. con diodos, se dará una breve explicación de este tipo de Sputtering

Sputtering D.C.

El sistema para hacer Sputtering D.C. con diodos es el más sencillo de todos, y esta constituido por dos electrodos(uno de los electrodos es el ánodo y otro el cátodo) inmersos en un gas(generalmente argón) a cierta presión en los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma un campo eléctrico $E = V/d$. Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas en el proceso. En esta configuración el campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevado, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente una región próxima a la superficie del cátodo. En esta zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos como la emisión de iones secundarios, con carga positiva o negativa, el incremento de la temperatura, la emisión de la radiación, la emisión de electrones secundarios, la implantación de iones, etc. Parte de los electrones se recombinan con iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por lo tanto provoca que el bombardeo sea más intenso; este proceso tiene lugar en una cámara de vacío, por una parte para evitar que el gas residual genere una contaminación del recubrimiento depositado, y por otra parte para aumentar el recorrido libre medio de las partículas a depositar y alcancen el sustrato con la suficiente energía. La densidad del gas no debe ser muy baja ni muy elevada. En el caso de densidades muy bajas, el electrón simplemente viajaría del cátodo al ánodo sin colisionar con ningún átomo y si la densidad es muy elevada el electrón no es capaz de ganar suficiente energía como para ionizar un átomo^[10]. El proceso de deposición se mantiene mediante el bombardeo y aporte continuo de gas en proceso como es mostrado en la figura 7.2.

Esta técnica se utilizó una vez modificada la superficie, se procedió a depositar la película de oro inmediatamente, para evitar la formación de óxido o contaminación de las muestras.

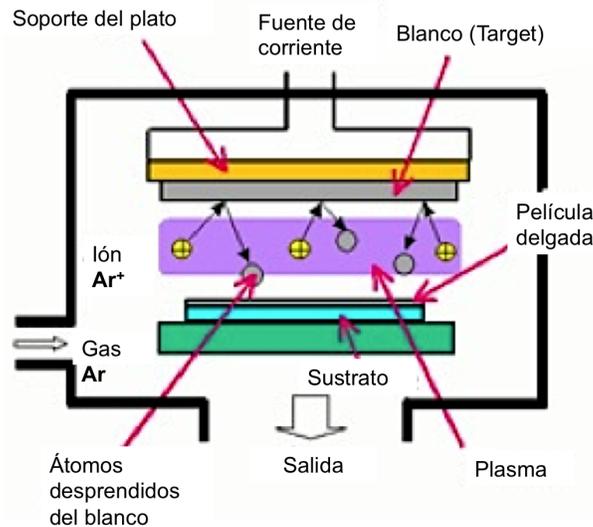


Figura 7.2. Elementos que constituye un depósito por Sputtering

C. Ley de Bragg

La técnica de difracción de Rayos X se utiliza en materiales cristalinos los cuales cuentan con una disposición ordenada de átomos, para estos materiales se cumple la ley de Bragg.

Las variables que juegan un papel importante en esta ley son la distancia entre los planos del cristal d , la longitud de onda λ y el ángulo θ al que se pertenece la difracción y n es un número entero que toma cierto número de capas. La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones, la difracción dependerá de la estructura del cristal y de la longitud de onda. En el caso de longitudes de onda de tipo óptico, como las de 5000 Å, la superposición de ondas dispersadas elásticamente por los átomos aislados de un cristal da origen a la difracción óptica ordinaria. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de red, pueden aparecer haces difractados, cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente, como se muestra en la figura 7.3. Considerando la dispersión elástica, en la que no varía la energía de los rayos X en la reflexión. Si se consideran los planos paralelos de la red con una distancia de separación d entre ellos, la radiación incidente estará contenida en el plano del papel. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en el plano adyacentes es $2d \sin \theta$, midiendo θ a partir del plano. Se produce entonces la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ , de modo que:

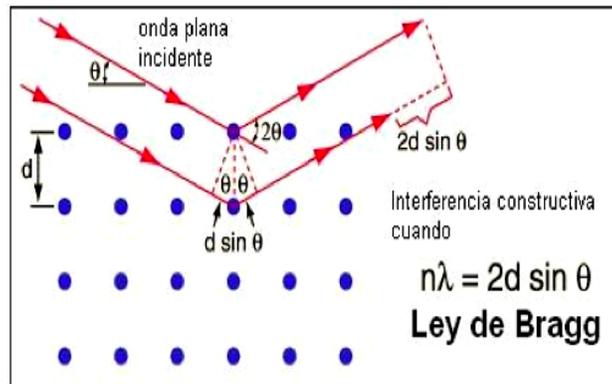


Figura 7.3. Deducción de la ley de Bragg

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \tag{7.2}$$

La ecuación (7.2) es conocida como la ley de Bragg, y puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Aunque la reflexión en cada plano es especular, sólo para ciertos valores de θ las reflexiones procedentes de todos los planos se sumaran en fase para dar una haz reflejado intenso, ya que si todos los planos fuesen reflectores perfectos, solo el primero de cada conjunto de planos paralelos vería la radiación y se reflejaría cualquier longitud de onda. Pero cada plano refleja de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente, de forma que en un cristal perfecto pueden contribuir a la formación del haz reflejado según Bragg de 10^3 a 10^5 planos. La Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red, esta ley no hace referencia a la composición de la base de átomos asociada con cada punto de la red, no obstante, la composición de la base determina la intensidad relativa de los diversos ordenes de difracción procedentes de un conjunto determinado de planos paralelos^[34].

Bibliografía

- [1] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review. *Journal of Power Sources*, 163(2):755–767, January 2007.
- [2] H. Tsuchiya and O. Kobayashi. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29:985–990, 2004.
- [3] T.L. Dhama Priyanka H. Maheshwari, R.B. Mathur. Fabrication of high strength and a low weight composite bipolar plate for fuel cell applications. *J. Power Sources*, 173:394–403, 2007.
- [4] H. Tawfik Y. Hung, K.M. El-Khatib. Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of pem fuel cells operating at 70 °c. *J. Power Sources*, 163:509–513, 2006.
- [5] International Energy Agency IEA. Moving toward sustainability. *TRANSPORT, ENERGY AND CO2*, 2009.
- [6] Hua Zhoufa Yuan Runzhang Shen Chunhui, Pan Mu. Aluminate cement/graphite conductive composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. *JPS*, 166:419–423, 2007.
- [7] Andrew Dicks. Wiley James LArminie. Fuel cell system explained. *Fuel Cell System Explained*, 2001.
- [8] T. Zawodzinski S. Gottesfeld. *Nt. Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, 1997.
- [9] Jonathan J. Martina Haijiang Wanga Jiujuun Zhanga Jun Shena Shaohong Wua Walter Jinfeng Wua, Xiao Zi Yuana. A review of pem fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources*, 2008.
- [10] N. Glass L. Zhang J. Zhang D. Song Z. Liu H. Wang J. Shen X. Cheng, Z. Shi. •. *J. Power Sources*, 2007.
- [11] U. Kronenwett M. Kreideweis M. Zedda M. Oszcipok, D. Riemann. *Nt. JPS*, 2005.

- [12] J. J. St-Pierre, N. Jia. New mater. electrochem. syst. *NM*, 5:263–271, 2002.
- [13] Supramaniam Srinivasan. *Fuel Cell. From Fundamentals to Applications*. Springer, November 2006.
- [14] High-temperature membranes APUs for the trucking industry. The fuel cell review. *Bipolar plates: materials matter*, 2005.
- [15] Department of Energy (DOE) and V. Trapp K. Roßberg. Technology and applications. *Handbook of Fuel Cells— Fundamentals*, 2003.
- [16] C.M. Carlstrom-J.I.L. Zemsky D.N. Busick M.S. Wilson J.G. Clulow, F.E. Zapitelli. Fundamentals, technology and applications. *Spring National Meeting*, 2002.
- [17] J.M. Moore G.O. Mepsted. Fundamentals, technology and applications. *Handbook of Fuel Cells*, 2003.
- [18] S. Srinivasan P. Costamagna. Fuel cells and hydrogen storage. *J. Power Sources*, page 253–269, 2001.
- [19] Szu-Hua Wang, Jinchyau Peng, and Wai-Bun Lui. Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(1):485–489, September 2006.
- [20] Szu-Hua Wang, Jinchyau Peng, Wai-Bun Lui, and Jin-Sheng Zhang. Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162(1):486–491, November 2006.
- [21] K Roßberg and V Trapp. Graphite-based bipolar plates handbook of fuel cells— fundamentals, technology and applications. *J. Power Sources*, page 253–269, 2003.
- [22] N Bahlawane. A high-temperature oxidation-resistant coating, for graphite, prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Thin solid film*, 394:298–303, 2001.
- [23] J P Dodelet Y Meng A R Hill N Cunningham, D Guay and A S Hay. Electrochem. soc. *Electrochem. Soc.*, 2002.
- [24] K D Jayne A S Woodman, E B Anderson and M C Kimble. Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates. *Proceedings of the American Electroplaters and Surface Finishers Society*, 621, 1999.

- [25] G Teeter J A Turner H Wang, M P Brady. Thermally nitrated stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates. *J. Power Sources*, 138(86), 2004.
- [26] Carla Bobadilla y Alejandro Madrid Vera Rosa. Behavior of sacrifice anodes in the aluminium nv-5083 protection in seawater. *Valparaíso bay. Invest. Mar.*, 34:63–69, 2006.
- [27] Neil G. Thompson and Joe H. Payer Barry C. Syrett. *DC Electrochemical test methods*. DC Electrochemical test methods, 1998.
- [28] Francisco Javier, Rodríguez Gómez, Depto Ing Metalúrgica, and Facultad Química. [2 . 303 (. 303(1):1–9.
- [29] K. L. Burzynska, E. Rudnik. Electrodeposition of ni/sic composite coating on aluminium. *Archives of metallurgy and materials*, 54(3), 2009.
- [30] B.D. Barker A.H. Nahlé, C. Kerr and F.C Walsh. Nm. *Trasactions of the Institute of Metal Finishing*, 79:29–33, 1988.
- [31] *Eletroplating of Plastics: Handbook of theory and practice*. primera edición, 1997.
- [32] Glenn O. Mallory y Juan B. Hajdu. Electroless plating fundamentals y aplicaciones. *v.,n.,*, pages 1–56, 1997.
- [33] Ching-Yuan Bai, Yu-Hsien Chou, Chu-Lung Chao, Shuo-Jen Lee, and Ming-Der Ger. Surface modifications of aluminum alloy 5052 for bipolar plates using an electroless deposition process. *Journal of Power Sources*, 183(1):174–181, August 2008.
- [34] Lilia Martines Pérez. Fabricación y caracterización óptica, estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxido de estaño, circonio y zinc. Master's thesis, Centro de Investigación en Energía, 2005.
- [35] Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Astm g5-94. N.
- [36] Scientia et Technica Año XIII. Diagramas de predominancia de frost y de pourbaix: tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido-reducción. *Universidad Tecnológica de Pereira*, (34), Mayo 2007.
- [37] William R. Heineman Peter T. Kissinger. Cyclic volammetry. *Journal of Chemical Education*, 1983.
- [38] Kenny y Jeffrey. Introducción a la metalurgia física. *capitulo 1*, 1999.

-
- [39] T. Pearson, J Enam Khan, C. F. Oduoza. Surface characterization of zincated aluminium and selected alloys at the early stage of the autocatalytic electroless nickel immersion process. *Appl Electrochem*, pages 1375–1381, 2007.
- [40] T. Han K. Wu y J. Xue W.M. Zhao, Y. Wang. Surf. coat tech. *JPS*, 2004.
- [41] P.F. Nugent L.D. Burke. Gold bull. *JPS*, 1997.
- [42] Wonseok Yoon, Xinyu Huang, Paul Fazzino, Kenneth L. Reifsnider, and Michael a. Akkaoui. Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 179(1):265–273, April 2008.
- [43] Antonio Lozano Ana M.lopez Vicente Roda JesúsMartin Mario Maza gonzalo G. Fuentes Eluxka Almandoz José Barranco, Félix Barreras. Cr and zr/cr nitride cae-pvd coated aluminum bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *JPS*, 2010.
- [44] Yan Wang and Derek O. Northwood. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(1):293–298, February 2007.
- [45] A. Brenner and J. Res. G. Riddell. Nm. *Nat. Bur. Std.*, 31, 1946.