



Centro de Investigación Científica De Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UN DIFUSOR DE GASES RESISTENTE A
POTENCIALES ANÓDICOS MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE IrO_2 PARA
APLICACIONES EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE REGENERATIVA UNIFICADA**

Tesis que presenta

ING. HENRY MARTÍNEZ ESPINOZA

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Noviembre 2018

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a los miembros de mi comité tutorial, Dr. Luis Carlos Ordoñez López y Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool, a mi codirector de tesis Dr. Julio Cesar Cruz Argüello y a mi directora de tesis Dra. Beatriz Escobar Morales por su tiempo, comprensión y comentarios durante el desarrollo de este proyecto. A la Dra. Danna Lizeth Trejo Arroyo por aceptar con gusto ser revisor externo de última hora. A la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán por aceptar ser revisor interno y en especial estoy agradecido con ella por permitirme hacer uso de todo su material de laboratorio, de su equipo electroquímico y por permitirme hacer uso de sus espacios en el laboratorio.

Agradezco a mis compañeros del CICY; Odette, Gaby, Diana, Lilux y Pacheco por la oportunidad de haberlos conocido durante el periodo de la maestría, su amistad y momentos épicos sin duda quedan plasmados para toda la vida. Un agradecimiento especial a Jimena, por su tiempo y comprensión, su ayuda fue parte fundamental de que pudiera seguir adelante a pesar de las diversas dificultades durante este proyecto, siempre animándome a no dejarlo todo en los momentos más difíciles.

Agradezco al M.C. José Martín Baas López por todo el apoyo brindado en el laboratorio de electroquímica, tanto uso de materiales de laboratorio y del equipo de electroquímica. Además de todo el tiempo dedicado cada que tenía dudas sobre cuestiones electroquímicas.

Agradezco a la Q.I. Tanit Toledano Thompson por el apoyo técnico brindado en la caracterización por SEM y EDX.

Finalmente, agradezco a toda mi familia por el apoyo brindado durante esta etapa de mi desarrollo académico, en especial a mi señora madre Silvia y a mi hermano Edwin quienes han sido mis más grandes pilares y que nunca han dejado de creer en mí.

Esta investigación fue financiada con el proyecto No. 235848 “Estudio y desarrollo de la capa difusora de gas/liquido de una celda de combustible regenerativa unificada”.

Parte de esta investigación fue financiada con el proyecto No. 254667 “Consolidación del Laboratorio de energía renovable del sureste (LENERSE)”.

Esta investigación fue patrocinada por el CONACYT mediante la beca No. 609320. Grandes agradecimientos a cada mexicano que ha aportado su granito de arena para que se nos puedan otorgar estas becas, esperando algún día de la misma manera devolverles en cierta manera por su contribución para el desarrollo de nuestra educación.

Índice

Índice.....	i
Índice de tablas.....	iv
Índice de figuras.....	vi
Resumen.....	x
Abstract.....	xi
Introducción.....	1
CAPITULO 1	3
ANTECEDENTES.....	3
1.1. Electrolizador tipo PEM	3
1.2. Celda de combustible tipo PEM	5
1.3. Celda de combustible regenerativa unificada tipo PEM (URFC-PEM)	6
1.3.1. Componentes de una URFC-PEM	7
1.3.2. Capa difusora de gases	9
1.3.3. Electrocatalizador.....	12
1.4. Corrosión durante la electrólisis	13
1.5. Titanio.....	22
1.5.1. Características del titanio.....	22
1.5.2. Comportamiento de la corrosión del titanio y sus aleaciones.....	24
1.5.3. Electroquímica de la corrosión del titanio.....	26
1.5.4. Región activa y transición de activa pasiva.....	28
1.6. Justificación de la investigación	28
1.7. Hipótesis	29
1.8. Objetivo general y específico	29
1.8.1. Objetivo general	29
1.8.2. Objetivos específicos	29

CAPITULO 2.....	31
METODOLOGIA.....	31
2.1. Ataque químico.....	31
2.2. Depósito de partículas.....	32
2.3. Técnicas de caracterización.....	32
2.3.1. Caracterización fisicoquímica.....	33
2.3.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX).....	33
2.3.1.2. Difracción por Rayos X (XRD).....	33
2.3.2. Caracterización electroquímica.....	34
2.3.2.1. Voltamperometría Cíclica (CV).....	34
2.3.2.2. Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV).....	34
2.3.2.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	35
2.3.2.3.1. Circuitos equivalentes.....	35
2.3.2.4. Cronoamperometría.....	36
CAPITULO 3.....	37
RESULTADOS.....	37
3.1. Caracterización fisicoquímica.....	37
3.1.1. Papel carbono.....	37
3.1.1.1. Difracción por Rayos X.....	37
3.1.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	38
3.1.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX).....	40
3.1.2. Malla de titanio sin protección y protección al 5% y 10% en peso.....	40
3.1.2.1. Difracción por Rayos X.....	40
3.1.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	43
3.1.2.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX).....	45
3.1.2.4. Tamaño del cristal del IrO ₂	48

3.2. Caracterización electroquímica	49
3.2.1. Voltamperometría Cíclica.....	49
3.2.1.1. Papel carbono.....	49
3.2.1.2. Malla de titanio sin protección	51
3.2.1.3. Malla de titanio con protección.....	53
3.2.2. Voltamperometría de Barrido Lineal	54
3.2.2.1. Papel carbono.....	54
3.2.2.2. Malla de titanio sin protección	56
3.2.2.3. Malla de titanio con protección.....	58
3.2.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	60
3.2.3.1. Papel carbono.....	60
3.2.3.2. Malla de titanio sin protección	64
3.2.3.3. Malla de titanio con protección.....	68
3.2.4. Cronoamperometría	72
3.2.4.1. Papel carbono.....	72
3.2.4.2. Malla de titanio sin protección	73
3.2.4.3. Malla de titanio con protección.....	74
CONCLUSIONES	77
BIBLIOGRAFIA.....	81

Índice de tablas

Tabla 1.1 - Difusores de gas comúnmente utilizados para URFC	12
Tabla 1.2 - Elementos presentes en titanio metálico de acuerdo a su grado de pureza	23
Tabla 1.3 - Resistencia de la corrosión del titanio en diferentes medios químicos.....	25
Tabla 3.1 - Nomenclatura correspondiente a las muestras	37
Tabla 3.2 - Índices de Miller del carbono, PTFE y grafito	38
Tabla 3.3 - Cuantificación del análisis químico de la muestra CPO.....	40
Tabla 3.4 - Índices de Miller del titanio, iridio y óxido de iridio	41
Tabla 3.5 - Análisis químico de las muestras TO, TAlr-5S, TAlr-10S, TA-5SR, TAlr-5SR, TAlr-5B	48
Tabla 3.6 - Tamaño del cristalito en la muestra TAlr-5B	49
Tabla 3.7 - Parámetros de las pruebas electroquímicas empleadas	49
Tabla 3.8 - Valores de E_{CORR} e I_{CORR} de la muestra CPO de 1 a 1000 ciclos	55
Tabla 3.9 - Valores de E_{CORR} e I_{CORR} de la muestra TO de 1 a 1000 ciclos	57
Tabla 3.10 - Valores de E_{CORR} e I_{CORR} de la muestra TAlr-5B de 1 a 1000 ciclos.....	59
Tabla 3.11 - Valores de resistencia del sistema a 550 mV.....	60
Tabla 3.12 - Valores de capacitancia, R_S , R_{CT} y R_{Ω} a 1200 mV	62
Tabla 3.13 - Parámetros del circuito equivalente propuesto para la simulación en Z Sim	63
Tabla 3.14 - Valores de resistencia del sistema a 550 mV.....	64
Tabla 3.15 - Valores de C_D , R_S , R_{CT} y R_{Ω} a 1200 mV	66
Tabla 3.16 - Parámetros del circuito equivalente propuesto para la simulación en Z Sim	67
Tabla 3.17 - Valores de resistencia del sistema a 550 mV.....	68

Tabla 3.18 - Valores de C_D , R_S , R_{CT} y R_Ω a 1200 mV	70
Tabla 3.19 - Parámetros del circuito equivalente propuesto para la simulación en Z Sim	71
Tabla 3.20 - Análisis químico de la muestra CPO antes y después de la CA	73
Tabla 3.21 - Análisis químico de la muestra TAlr-5B antes y después de la CA.....	75

Índice de figuras

Figura 1.1 - Batería de gas de William Grove, lado izquierdo una monocelda y lado derecho un apilamiento de cuatro celdas conectadas a un electrolizador	4
Figura 1.2 - Partes principales de un electrolizador tipo PEM.....	4
Figura 1.3 - Esquema interno y proceso de generación de energía eléctrica a partir de una celda tipo PEM.....	6
Figura 1.4 - Principales componentes de una URFC; a) plato monopolar (ánodo), b) sello de silicón, c) malla de titanio, d) ensamble membrana electrodo, e) difusor de carbono, f) malla de titanio, g) sello de silicón y h) plato monopolar (cátodo).....	8
Figura 1.5 - Reacciones que ocurren dentro de una celda de combustible	10
Figura 1.6 - Diagrama de Pourbaix del carbono a 298 K	14
Figura 1.7 - Micrografías de GDL de carbón a) MPL sin oxidación b) MPL después de oxidación por 72 h c) MPL después de oxidación por 120 h d) micrografía transversal del GDL sin oxidación e) micrografía transversal del GDL después de 72 h y f) micrografía transversal del GDL después de 120 h.....	15
Figura 1.8 – Micrografías SEM superficiales de la GDL a) antes de oxidación y después de oxidación durante 96 h b) 1.0 V vs. SCE, c) 1.2 V vs. SCE, d) 1.4 V vs. SCE. Micrografías transversales e) antes de oxidación y después de oxidación durante 96 h f) 1.0 V vs. SCE, g) 1.2 V vs. SCE, h) 1.4 V vs. SCE.....	16
Figura 1.9 - Descomposición térmica de precursores de óxidos metálicos preciosos	18
Figura 1.10 - Desempeño de una URFC con placas bipolares de Ti y Pt/Ti; a) modo FC y b) modo WE	19
Figura 1.11 - Desempeño de una monocelda después de operar por 1 h a 2 V cada día; a) placa monopolar a base de carbono y b) placa monopolar de titanio con depósito de platino ..	20
Figura 1.12 - Voltamperograma cíclico del ánodo con 50 wt. % IrO ₂ /Ti e IrO ₂ a 25°C con velocidades de medición de 20 mV s ⁻¹ ; las cargas de IrO ₂ para ambos electrodos fue de 0.3 mg cm ⁻²	22

Figura 1.13 - Estructura cristalina del titanio, a) HCP (fase α), b) BCC (fase β).....	23
Figura 1.14 - Diagrama de Pourbaix para un sistema de Ti-H ₂ O a 25 °C	25
Figura 1.15 - Diagrama esquemático de una curva de polarización anódica del titanio.....	27
Figura 1.16 - Diagrama esquemático de Evans: reacción anódica (rojo) y tres tipos de reacción catódica (azul), velocidad baja (1), velocidad moderada (2) y velocidad alta (3)	27
Figura 2.1 - FWHM para un pico típico en un patrón de rayos X	34
Figura 3.1 - Difractograma de la muestra CPO.....	38
Figura 3.2 - Micrografías de la muestra CPO antes de las pruebas electroquímicas [a (50X) y b (5000X)], después de las pruebas electroquímicas [c (50X) y d (5000X)] y después de la cronoamperometría [e (50X) y f (3000X)].....	39
Figura 3.3 - a) Difractograma de las muestras IrO ₂ , TA-5SR y TAlr-5SR y b) difractograma de las muestras IrO ₂ , TA-5SR y TAlr-5SR con acercamiento entre 25 a 40°	41
Figura 3.4 - a) Difractograma de las muestras IrO ₂ , TO y TAlr-5B y b) difractograma de las muestras IrO ₂ , TO y TAlr-5B con acercamiento entre 24 a 40°	42
Figura 3.5 - Micrografías de la muestra TO antes de las pruebas electroquímicas [a (100X) y b (1000X)], después de las pruebas electroquímicas [c (50X) y d (1000X)] y después de la cronoamperometría [e (100X) y f (1000X)]	43
Figura 3.6 - Micrografía de la muestra TAlr-5SR antes de las pruebas electroquímicas; a) 50X, b) 500X, c) 2000X.....	44
Figura 3.7 - Micrografía de la muestra TAlr-5B antes de las pruebas electroquímicas [a (100X) y b (3000X)], después de las pruebas electroquímicas [c (100X) y d (3000X)] y después de la cronoamperometría [e (100X) y f (3000X)]	45
Figura 3.8 - Mapeo químico de las muestras TAlr-5S, TAlr-10S, TAlr-5SR y TAlr-5B.....	48
Figura 3.9 - Voltamperograma de la muestra CPO en H ₂ SO ₄ 0.5 M como electrolito a temperatura ambiente y una velocidad de escaneo de 50 mV s ⁻¹ para los siguientes ciclos: 1, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000.....	51

Figura 3.10 - Voltamperograma de la muestra TO en H_2SO_4 0.5 M como electrolito a temperatura ambiente y una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} para los siguientes ciclos: 1,10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000.....	52
Figura 3.11 - Voltamperograma de la muestra TAlr-5B en H_2SO_4 0.5 M como electrolito a temperatura ambiente y una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} para los siguientes ciclos: 1,10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000.....	54
Figura 3.12 - Curvas de polarización Tafel (vs. Hg/Hg ₂ SO ₄) para la corrosión del carbono (CPO) en 0.5 M H_2SO_4 como electrolito a temperatura ambiente	55
Figura 3.13 - Curvas de polarización Tafel (vs. Hg/Hg ₂ SO ₄) para la corrosión del titanio grado 1 (TO) en 0.5 M H_2SO_4 como electrolito a temperatura ambiente.....	57
Figura 3.14 - Curvas de polarización Tafel (vs. Hg/Hg ₂ SO ₄) para la corrosión de la muestra TAlr-5B en 0.5 M H_2SO_4 como electrolito a temperatura ambiente	59
Figura 3.15 - Diagrama de Nyquist del electrodo CPO a 550 mV en 0.5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz	60
Figura 3.16 - Diagrama de Nyquist del electrodo CPO a 1200 mV en 0.5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz.....	62
Figura 3.17 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Nyquist para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azules), ajuste experimental (línea continua roja)	63
Figura 3.18 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Bode para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azul y rojo), ajuste experimental (línea continua verde y morada).....	63
Figura 3.19 - Diagrama de Nyquist del electrodo TO a 550 mV en 0.5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz	64
Figura 3.20 - Diagrama de Nyquist del electrodo TO a 1200 mV en 0.5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 100 mHz - 1 MHz	66

Figura 3.21 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Nyquist para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azules), ajuste experimental (línea continua roja) 67

Figura 3.22 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Bode para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azul y rojo), ajuste experimental (línea continua verde y morada)..... 67

Figura 3.23 - Diagrama de Nyquist del electrodo TAlr-5B a 550 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz..... 68

Figura 3.24 - Diagrama de Nyquist del electrodo TAlr-5B a 1200 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz..... 70

Figura 3.25 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Nyquist para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azules), ajuste experimental (línea continua roja) 71

Figura 3.26 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Bode para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azul y rojo), ajuste experimental (línea continua verde y morada)..... 71

Figura 3.27 - Cronoamperograma de la muestra CPO a un potencial de 1.36V vs. Hg/Hg₂SO₄ durante 24 h en ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente 73

Figura 3.28 - Cronoamperograma de la muestra TO a un potencial de 1.36V vs. Hg/Hg₂SO₄ durante 24 h en ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente 74

Figura 3.29 - Cronoamperograma de la muestra TAlr-5B a un potencial de 1.36V vs. Hg/Hg₂SO₄ durante 24 h en ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente 75

Figura 3.30 - Resultados de la a) VC, b) LSV y c) EIS antes y después de la prueba de cronoamperometría por 24 h 76

Resumen

En la presente investigación se ha modificado una capa difusora de gases (GDL) de titanio (grado 1) mediante la técnica de pintado con brocha (*painting*) y oxidación térmica para obtener un GDL con nanopartículas de IrO₂ (IrO₂/Ti) a partir de la sal precursora IrCl₃ al 5% wt. La GDL tendrá la capacidad de ser resistente a la corrosión durante la electrólisis en una celda de combustible regenerativa unificada (URFC). La estructura y morfología superficial del GDL modificado se caracterizó mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX) y Difracción por Rayos X (XRD). El desempeño electroquímico del GDL modificado se caracterizó mediante Voltamperometría Cíclica (CV), Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Cronoamperometría (CA). Los resultados obtenidos se compararon con un GDL de carbono y el GDL sin el depósito de IrO₂. Los resultados obtenidos mediante XRD indican la presencia de iridio amorfo en su fase oxidada (IrO₂) sobre la malla de titanio. La respuesta electroquímica del GDL modificado se vio incrementada significativamente en comparación al GDL sin depósito y el GDL de carbono. La impedancia electroquímica indica una reducción significativa de la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) a 1200 mV, 87.23 K Ω cm² para el GDL sin depósito y 1.94 Ω cm² para el GDL con depósito de IrO₂ al finalizar los 1000 ciclos de trabajo. En la cronoamperometría el GDL con depósito de iridio obtuvo el mejor desempeño de los tres GDLs durante las 24 horas.

Abstract

In the present work a titanium (grade 1) gas diffusion layer (GDL) has been modified by painting technique with a brush and thermal oxidation in order to obtain a GDL with IrO₂ nanoparticles (IrO₂/Ti) from IrCl₃ metallic salt at 5% wt.. The GDL will have the ability to withstand corrosion during electrolysis in a unitized regenerative fuel cell (URFC). The structure and surface morphology of the modified GDL was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and X-Ray Diffraction (XRD). The electrochemical performance of the modified GDL was characterized by Cyclic Voltammetry (CV), Linear Sweep Voltammetry (LSV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Chronoamperometry (CA). Results were compared with a carbon GDL and the support GDL without the IrO₂. The results obtained by XRD indicate the presence of amorphous iridium in its oxide phase (IrO₂) on the titanium mesh. The electrochemical performance of the GDL modified was increased significantly in comparison with the GDL without the deposit and the carbon GDL. The electrochemical impedance indicate a significant reduction in the charge transfer resistance (R_{CT}) at 1200 mV, 87.23 K Ω cm² for the GDL without deposit and 1.94 Ω cm² for the GDL with the IrO₂ deposit at the end of the 1000 cycles. In the chronoamperometry the GDL with the iridium deposit showed better performance than the other GDLs over a 24 hours period time.

Introducción

Se estima que la demanda energética mundial incrementa drásticamente en los próximos años por lo que su generación es considerada uno de los mayores retos, el uso sin control de tecnologías convencionales basadas en combustibles fósiles para su generación ha tenido como consecuencia la liberación de gases de efecto invernadero, fenómeno considerado como la causa principal del cambio climático en el mundo.

Las fuentes de energía renovables tales como la solar, eólica, hidráulica, geotérmica, representan una opción viable para disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, sin embargo aún sigue siendo un reto científico y tecnológico encontrar una fuente energética que responda a necesidades específicas con alta densidad de corriente, ligera y amigable con el medio ambiente al momento de generar energía eléctrica. Después de la crisis del petróleo en el año 1970, se concibió la idea de un sistema basado en hidrógeno, *General Motors* fue el primero en introducir el término “economía del hidrógeno” para el suministro de combustible en el sector del transporte [1]. Su primer auge data del año 1990, cuando se desarrolló la primera celda de combustible (FC) para uso en automóviles [1]. No obstante, se vio limitado por la producción del hidrógeno para abastecer la demanda, un requerimiento básico para su implementación en el transporte a base de hidrógeno. Las FC fueron desarrolladas a partir del descubrimiento por Sir. William Grove en 1839, este dispositivo tiene la capacidad de producir energía a partir de la combinación del hidrógeno y del oxígeno sin emisiones de contaminantes, desde entonces las celdas de combustible han sido investigadas continuamente alrededor del mundo. La obtención del hidrógeno se realiza a través de diversas fuentes como el agua, carbón mineral, gas natural, biomasa, sulfuro de hidrógeno, hidruros de boro, entre otras, esto mediante procesos térmicos, electrolíticos o fotolíticos. En la actualidad, alrededor de 50 millones de toneladas de hidrógeno son producidas anualmente en el mundo [2] y se estima que al menos un 95% o más del hidrógeno producido provenga de combustibles fósiles o mediante el uso de estos para su producción [3].

Existen diversos tipos de FC en la actualidad y la mayoría se basan en el mismo principio de funcionamiento al momento de producir la energía, cuentan con grandes similitudes y la mayor diferencia radica en el electrolito que emplean. Cabe mencionar que las FC

tienen la desventaja de requerir de un suministro continuo externo de los reactantes (combustibles) para aplicaciones móviles o aisladas. Por lo que se ha investigado el uso de una Celda de Combustible Regenerativa Unificada (URFC) tipo PEM, estas celdas hacen uso de hidrógeno y oxígeno como combustible y una membrana de intercambio protónico como electrolito. La ventaja de utilizar una URFC radica en la posibilidad de crear un sistema cerrado ya que a diferencia de las otras variantes de celdas, las URFC puede funcionar como un electrolizador o como una FC. En modo electrolizador es alimentada por una fuente eléctrica externa (fotovoltaica o eólica) y de esta manera genera hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) mediante la electrólisis del agua. Cuando se alterna en modo FC, los gases de H_2 y O_2 son introducidos al dispositivo para producir energía eléctrica a través de un proceso electroquímico, esta configuración tiene el potencial de crear un suministro de energía con menores emisiones durante el proceso de generación y disminuir la energía requerida para la producción de sus componentes [4]. Este tipo de celdas ha demostrado un gran potencial de aplicación en las áreas de aviación, industria aeroespacial, almacenamiento de energía renovable intermitente (solar y eólica) y transporte. Los beneficios relacionados a su uso incluyen la alta energía específica del H_2 , habilidad de ciclo profundo, capacidad de almacenamiento de energía desacoplado y potencial nominal [5]. Además, por ser un sistema compacto, el costo final tiende a ser menor, el mantenimiento del dispositivo es reducido y lo más importante el impacto ambiental es menor [6].

Las URFC son una opción viable para disminuir la dependencia de fuentes no renovables, no obstante, teniendo en cuenta la gran ventaja al hacer uso de una URFC, estas se ven obstaculizadas por las siguientes razones: por lo general tienen una eficiencia de ida y vuelta relativamente baja comparado con las baterías convencionales, el costo de los materiales para su producción en masa sigue siendo un reto, enfrentan problemas de corrosión de ciertos metales utilizados para su funcionamiento y finalmente se ven limitadas por problemas de seguridad relacionados al almacenamiento apropiado del hidrógeno [5].

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

En este apartado se describe el funcionamiento y las partes principales que conforman un electrolizador tipo PEM (Proton Exchange Membrane, PEM), una celda de combustible tipo PEM y una celda de combustible regenerativa unificada tipo PEM (Proton Exchange Membrane Unitized Regenerative Fuel Cell, URFC-PEM). Se describen los procesos de corrosión del carbono durante la electrólisis, las propiedades del titanio y su aplicación como difusor de una URFC.

1.1. Electrolizador tipo PEM

En 1800 William Nicholson y Anthony Carlisle descubrieron la descomposición del agua en sus moléculas que la conforman mediante un proceso electrolítico en un electrolizador. Los electrolizadores son dispositivos capaces de producir hidrógeno y oxígeno mediante un proceso denominado electrólisis. Este proceso se lleva a cabo al aplicar una corriente eléctrica a través de dos conductores en una sustancia conductora o un electrolito provocando una reacción no espontánea de reducción-oxidación. A cierto voltaje aplicado, conocido como voltaje crítico, los gases de hidrógeno y oxígeno se producen en forma de burbujas en ambos electrodos. El hidrógeno es producido en el electrodo con carga negativa (reacción de reducción) mientras que el oxígeno se produce en el electrodo con carga positiva (reacción de oxidación). Las reacciones derivadas de este proceso permiten desasociar el agua que se introduce al dispositivo en moléculas de hidrógeno y oxígeno [7, 8].

El origen de esta tecnología data del año 1839 en Inglaterra, cuando Sir. William Grove realizaba un experimento donde ocurría una reacción de electrólisis de ácido sulfúrico diluido en agua y que al aplicar una corriente a través de electrodos de platino se producían gases de hidrógeno y oxígeno, a este dispositivo lo llamo “batería de gas” (Figura 1.1). Grove noto que al desconectar la fuente, las burbujas de hidrógeno y oxígeno que se habían generado se unían nuevamente en los electrodos de platino y al mismo tiempo se producía un voltaje cercano a 1 V [8, 9].

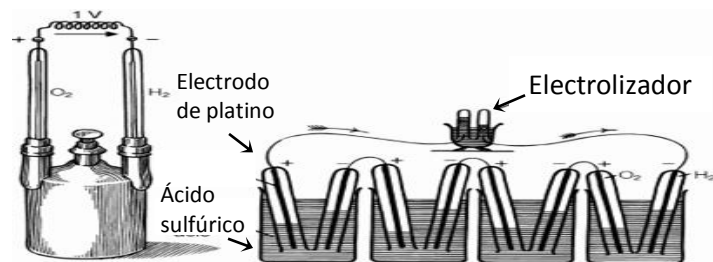


Figura 1.1 - Batería de gas de William Grove, lado izquierdo una monocelda y lado derecho un apilamiento de cuatro celdas conectadas a un electrolizador [10].

Los electrolizadores tipo PEM son denominados así por que utilizan una membrana polimérica de intercambio protónico (PEM) como electrolito que separa el ánodo del cátodo. En la Figura 1.2 se observan las partes que conforman a un mono-electrolizador, comúnmente: carcasas para el ánodo y cátodo donde se encuentran los canales de flujos, posteriormente los sellos, mallas conductoras para distribuir uniformemente la corriente proveniente de la fuente hacia el dispositivo y el ensamble membrana electrodo (Membrane Exchange Assembly, MEA) [8].

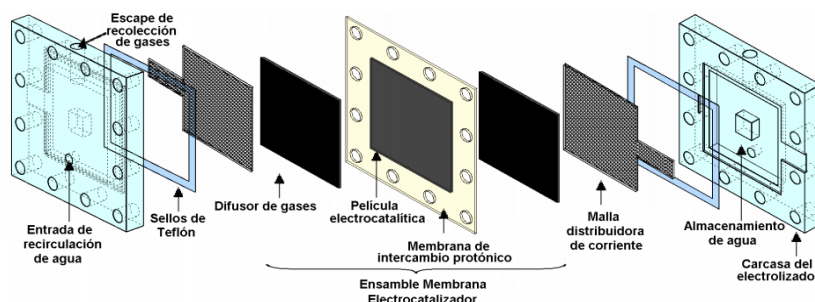
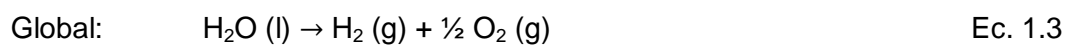
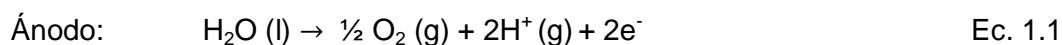


Figura 1.2 - Partes principales de un electrolizador tipo PEM [11].

Las reacciones que ocurren en un electrolizador tipo PEM se describen en las siguientes ecuaciones [12, 13]:



1.2. Celda de combustible tipo PEM

Una celda de combustible utiliza la energía química del hidrógeno y oxígeno para producir energía eléctrica prácticamente libre de emisiones y de manera eficiente. Pueden suministrar energía de manera continua siempre y cuando se les suministre el combustible (H_2 y O_2) para la reacción. Pueden proveer de energía a gran escala (ej.: sistema de potencia) o a pequeña escala (ej.: computadora portátil). Estos dispositivos tienen ciertas ventajas sobre los sistemas de combustión interna convencionales ya que no son afectados por la eficiencia límite que impone el ciclo de Carnot. Su eficiencia teórica puede alcanzar alrededor del 60% comparado al ~15% que se obtiene de los motores de combustión. Las celdas de combustible son consideradas como una tecnología prometedora para el almacenamiento y abastecimiento de energía, además de que no sufren de una fase de agotamiento total como es el caso de las baterías convencionales y teóricamente tienen mayor densidad de energía [14]. Por otra parte su uso no implica un riesgo para la salud o el ambiente debido a que no emiten dióxido de carbono u algún otro gas tóxico, el único residuo o producto después de la reacción es vapor de agua y calor. Son dispositivos estáticos y silenciosos durante su operación [8].

Las celdas tipo PEM denominadas así porque en su centro se encuentra la membrana polimérica, comúnmente alguna variante de Nafion[®] que es un electrolito sólido compuesto por un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno (PTFE) que actúa como un conductor protónico, permite el paso de iones H^+ y es impermeable al resto de sustancias por lo que es conocido comúnmente como membrana de intercambio protónico. Una celda tipo PEM consiste de varios elementos que al ser ensamblados son capaces de producir una diferencia de potencial entre sus terminales. En el caso de un apilamiento de celdas, cada monocelda está constituida por ciertos elementos ensamblados en serie: placas de flujo bipolares, colectores de corriente, sellos, capas difusoras, ensamble membrana electrodo y dos conexiones o terminales, una dedicada para el ánodo (negativo) y otra para el cátodo (positivo) [8]. En la Figura 1.3 se puede apreciar el proceso de generación de energía eléctrica y las partes que componen una celda de combustible tipo PEM.

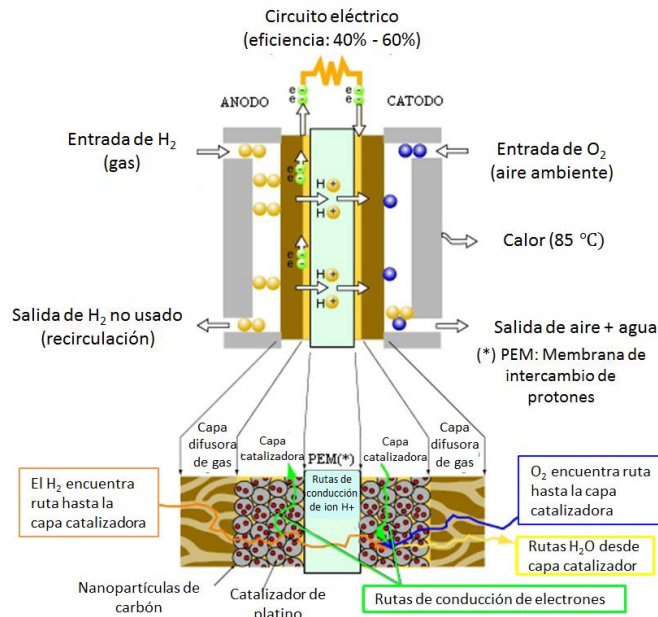


Figura 1.3 - Esquema interno y proceso de generación de energía eléctrica a partir de una celda tipo PEM [15].

Las reacciones que ocurren en una celda de combustible están dadas por las ecuaciones 1.4-1.6 [16]:



1.3. Celda de combustible regenerativa unificada tipo PEM (URFC-PEM)

Una celda de combustible regenerativa unificada tipo PEM (URFC-PEM) es un dispositivo electroquímico que combina un electrolizador tipo PEM (WE-PEM) y una celda de combustible tipo PEM (FC-PEM) en la misma unidad [17, 18]. Este tipo de tecnología permite convertir la energía química almacenada en los gases de H₂ y O₂ en energía eléctrica (modo FC) y viceversa, de energía eléctrica a química (modo WE)

alternadamente. En modo WE se aplica un potencial a las terminales del dispositivo para separar las moléculas del agua introducida en el lado del ánodo y obtener gases de H_2 y O_2 , en modo FC los gases de hidrógeno y oxígeno son reintroducidos al dispositivo para generar energía eléctrica [19, 20]. La electrólisis del agua es un proceso capaz de producir hidrógeno y oxígeno de alta pureza ($\approx 99.99\%$), representa la mejor opción libre de otras especies contaminantes durante su producción [21]. Algunas aplicaciones de las URFC se centran en dispositivos de larga duración como exploraciones espaciales, fuentes de energía para satélites, dispositivos militares, almacenamiento y suministro de energía en el sitio para compensación de cargas en sistemas interconectados de potencia o para erradicar la intermitencia de las diversas fuentes de energías renovables [17].

En el caso de las celdas de combustible tipo PEM, el carbono es el soporte electrocatalítico más usado por su gran área superficial, alta conductividad eléctrica y estructura porosa bien desarrollada, sin embargo, en el caso de una URFC no se considera un material adecuado debido a que tiende a corroerse por los altos potenciales positivos utilizados (> 1.5 V) cuando opera en modo electrolizador [18, 19]. Las URFC aún se encuentran en etapa de desarrollo debido a varias limitantes, incluyendo (a) rendimiento y estabilidad del electrodo bifuncional de oxígeno (Bifunctional oxygen electrode, BOE), (b) corrosión del soporte de carbono y (c) corrosión de la capa difusora de gases y placas bipolares [18]. La clave en el desarrollo de esta tecnología radica en la fabricación de electrocatalizadores activos en el ensamble membrana electrodo con altos rendimientos tanto en la reacción de reducción de oxígeno (Oxygen Reduction Reaction, ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (Oxygen Evolution Reaction, OER) [20]. Por lo que el electrodo bifuncional de oxígeno deberá ser muy resistente a la corrosión anódica durante la electrólisis. Estudios realizados indican el uso de metales nobles y óxidos metálicos como posibles electrocatalizadores para una URFC, incluyendo al $PtIrO_2$ y $PtRuO_2$ para el electrodo dual de oxígeno [22].

1.3.1. Componentes de una URFC-PEM

Una URFC-PEM está constituida por una serie de elementos los cuales deben estar diseñados y optimizados para favorecer el desarrollo de los fenómenos físicos y químicos

del sistema [5, 16, 22, 23]. En un *stack* (apilamiento) cada monocelda está compuesta por dos secciones, una sección corresponde al compartimiento del electrodo dual de oxígeno y la otra sección al compartimiento del electrodo dual de hidrógeno. El ensamble está constituido de la siguiente manera: placas de flujo, sellos, mallas colectoras de corriente, difusor de gas anódico, electrodo del ánodo, membrana electrolítica (usualmente Nafion 115), electrodo del cátodo, difusor de gas catódico, malla colectora de corriente, sello y placa de flujo (Figura 1.4). Para el ánodo se tiene una placa colectora donde fluirán los gases reactantes y los líquidos (normalmente una placa metálica), un sello que se encargara de evitar fugas de gas y líquidos dentro del ensamble (normalmente fabricado de silicona, se han reportado de igual manera el uso de sellos de teflón), una malla colectora de corriente que permitirá obtener una mayor captación y distribución de la corriente a través del sistema (usualmente una malla de titanio con algún recubrimiento de algún material precioso para incrementar su conductividad), un difusor de gas que se encarga del transporte de los gases y los electrones entre la placa de flujo y el electrodo, es un material poroso y conductor (para el electrodo dual de oxígeno en una URFC usualmente se hace uso de un difusor de titanio con recubrimiento de platino), el electrodo del ánodo que es un electrocatalizador y su función es acelerar la reacción de los procesos electroquímicos, un electrolito para el intercambio de los iones (usualmente es un polímero sólido y comúnmente se emplea una membrana de Nafion 115 para las URFC). Para el electrodo dual de hidrógeno se emplea en su mayoría los mismos componentes mencionados anteriormente con la diferencia de que el electrodo del cátodo usualmente está formado por una película de Pt/C y el difusor del cátodo es una tela de carbono o papel carbono [8].

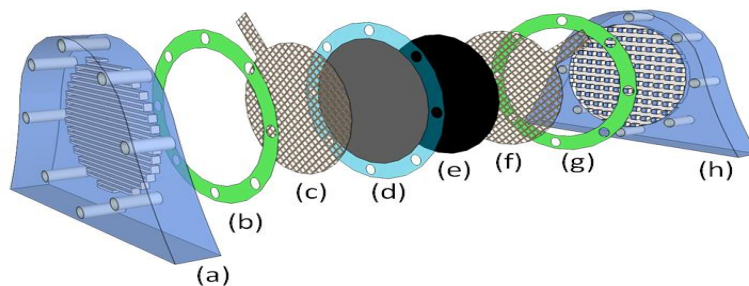


Figura 1.4 - Principales componentes de una URFC; a) plato monopolar (ánodo), b) sello de silicona, c) malla de titanio, d) ensamble membrana electrodo, e) difusor de carbono, f) malla de titanio, g) sello de silicona y h) plato monopolar (cátodo).

Las URFC permiten disminuir el peso total de los sistemas portátiles debido a su característica de ser un dispositivo dual, comúnmente la mayor contribución de peso en un sistema de celda-electrolizador por separado se atribuye al peso de los apilamientos, adicionalmente esta configuración permite disminuir la cantidad de tuberías, cableado y otros componentes auxiliares. Una desventaja de este arreglo es que las eficiencias no se comparan cuando se tiene un electrolizador o una celda de combustible por separado. La eficiencia de conversión de una URFC es relativamente baja al momento de convertir el agua en gases durante la fase de electrolizador, de acuerdo a la literatura se estima que una URFC tiene una eficiencia de conversión (eléctrica–química–eléctrica) de 30% a 60%. Su ventaja en comparación a otros tipos de almacenamiento como las baterías convencionales radica en la cantidad de masa energética almacenada, energía por kilogramo y su capacidad de conmutación [8, 24].

1.3.2. Capa difusora de gases

La capa de difusión de gases (Gas Diffusion Layer, GDL) que está en contacto con la capa del electrocatalizador es uno de los componentes principales en una URFC, tiene la habilidad de influir en el rendimiento del sistema porque su función básica es el transporte de los gases reactantes provenientes de los canales de flujo hacia la capa electrocatalítica, el drenado del agua generada en la capa electrocatalítica hacia los canales de flujo y conducción de electrones a bajas resistencias al igual que mantener la membrana humectada. Aunque existen varios tipos de GDLs y nuevos que se encuentran en desarrollo, el GDL comúnmente utilizado está fabricado típicamente de fibras de carbono y consiste de substratos macro-porosos llamados soporte de difusor de gases (GDB) y una capa micro-porosa (MPL) cubierta sobre la GDB, la GDB provee de soporte al substrato y canales de gas para el electrodo, mientras que la MPL ayuda en la gestión del agua y transporte de masas mediante la modificación de la estructura de poros de la GDB. En algunos casos, el electrocatalizador se deposita sobre la GDL para obtener un electrodo de difusión de gas (GDE) [5, 25]. La Figura 1.5 muestra las reacciones que ocurren en el centro de una celda de combustible, más específicamente sobre el GDL.

El GDL requiere cumplir con ciertas características [26]:

- Suficientemente poroso para permitir el flujo de los reactantes.
- Conductor eléctrico y térmico.
- No debe tener un espesor tan grande debido al tamaño pequeño de las partículas del electrocatalizador.
- Debe ser lo suficientemente rígido para dar soporte a la MEA, pero también ligeramente flexible para mantener un buen contacto eléctrico entre los componentes adjuntos.

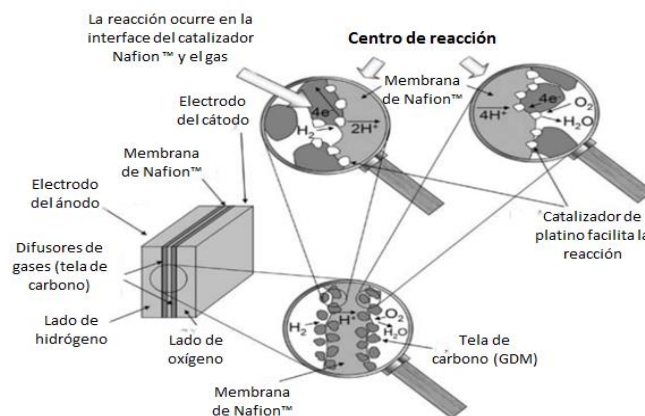


Figura 1.5 - Reacciones que ocurren dentro de una celda de combustible [9].

Es de suma importancia tener en cuenta que un GDL de papel carbono o de tela de carbono no puede ser utilizado en el electrodo dual de oxígeno de una URFC debido a que estos materiales tienden a corroerse a altos potenciales durante la electrólisis [14, 27–31]. En este sentido, materiales como el titanio ofrecen excelentes características como dureza, baja resistividad inicial, alta conductividad térmica, baja permeabilidad y su capacidad de ser un material resistente a la corrosión cuando es sometido a altos potenciales y medios ácidos. Por lo tanto es un buen candidato para ser utilizado como un difusor de gas en una URFC [5, 21, 32].

En los últimos años se han realizado esfuerzos significativos en la investigación y desarrollo de las URFC, tratando de demostrar que esta tecnología es sujeta de importante atención por la comunidad científica. Para mejorar el desempeño ante la

corrosión, se emplean electrodos de titanio porosos que son discos sinterizados hechos de polvo de titanio prensado en caliente, fieltros de titanio sinterizado o mallas expandidas. Siendo las de fieltro y mallas las más utilizadas por su menor costo de fabricación. En el lado del cátodo el uso de estos materiales se ve afectado por fragilización debido a la presencia de hidrógeno, especialmente a presiones elevadas [33].

T.loroi *et al.* [34] reportaron el uso del titanio (Ti) como un GDL para una URFC por ser un material resistente a la corrosión en ambientes altamente ácidos.

Huang *et al.* [18] demostraron que es posible hacer uso de nanopartículas de nitruro de titanio (TiN) como MPL en la preparación de un GDL de una URFC, los resultados obtenidos demostraron un desempeño superior a las MPL convencionales a base de carbono en términos de estabilidad y durabilidad. El TiN tiene una mayor conductividad eléctrica, oxidación excepcional y una resistencia a la corrosión en medios ácidos mayor que la del carbono [35].

Grigoriev *et al.* [36] con el fin de obtener un mejor desempeño en el transporte de masa reportaron que el tamaño óptimo de poro del GDL en un electrolizador tipo PEM es de 12-13 μm , este valor fue determinado al utilizar una placa de polvo de titanio sinterizado como GDL. Hwang *et al.* [27, 37] indican que el desempeño de la electrólisis en una URFC no se ve significativamente afectado por el contenido de PTFE (politetrafluoroetileno) en el GDL o por la porosidad del GDL, siempre y cuando el diámetro de porosidad del GDL del electrodo de oxígeno (fieltro de titanio) sea menor a 30 μm , si es mayor de 40-80 μm , el desempeño se ve reducido a altas densidades de corriente. De igual manera investigaron el efecto de la estructura modificada en los poros de una GDL de fieltro de titanio (electrodo de oxígeno) empleando diversas cargas de polvo de titanio y PTFE. El desempeño fue investigado tanto en modo FC como en modo WE. Los resultados indicaron que en modo WE la curva de polarización característica se mantuvo relativamente igual sin ser afectada por la carga de polvo de Ti en el GDL. En modo FC encontraron que el incremento en volumen de tamaño de meso-poros (0.05-7 μm) e hidrofobicidad debido a la carga del polvo de Ti, ayudaron a prevenir efectivamente la inundación por agua y aumentó el desempeño de la celda bajo condiciones totalmente húmedas (humedad relativa, RH = 100%), pero no tanto en condiciones secas (humedad relativa, RH = 66%) debido al transporte de masa en diferentes condiciones (tasa entre

vapor y fase líquida) de agua producida. En la Tabla 1.1 se describen algunos de los GDLs comúnmente utilizados para el ánodo de una URFC.

Tabla 1.1 - Difusores de gas comúnmente utilizados para URFC [5].

Autor	GDL		Descripción
	GDB	MPL	
Ioroi et al. [34]	Fibra de titanio		Obtuvieron una operación estable cuando aplicaron la cantidad de carga apropiada de PTFE sobre el GDB
Wittstadt et al. [38]	Esponja de titanio		Capa de PTFE sobre la esponja de Ti dio como resultado una mejor estabilidad que la esponja sin tratamiento
Ito et al. [39]	Fieltro de titanio		Notaron que las fibras de un gran tamaño de diámetro afectaban al funcionamiento en electrolizador pero mejora el rendimiento en modo celda de combustible
Ito et al. [40]	Fieltro de titanio	Polvo de titanio	La MPL no tuvo un efecto tan significativo en el desempeño en modo electrolizador, pero mejoro el desempeño en modo celda bajo condiciones de humectación completa.
Hwang et al. [37]	Fieltro de titanio		La mejor eficiencia obtenida fue con el fieltro de titanio con un diámetro de fibra de 80 μm a una temperatura de 80°C.
Hwang et al. [27]	Fieltro de titanio	Polvo de titanio	La MPL no tuvo un efecto tan significativo en el desempeño en modo electrolizador, sin embargo mejoro el desempeño en modo celda en condiciones de humectación completa.
Song et al. [14]	Papel carbono	IrO ₂ /Ti	El desempeño en modo celda fue muy similar que un GDL de papel carbono convencional, pero el desempeño en modo electrolizador fue mucho mejor.

1.3.3. Electrocatalizador

El electrocatalizador se encarga de acelerar las reacciones electroquímicas de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno. Es necesario que un electrocatalizador cuente con un gran número de sitios activos, así como de una alta actividad intrínseca de los sitios activos para que sea capaz de superar los sobrepotenciales de reacción anódica y catódica, las resistencias óhmicas y el transporte de masa [8, 16].

Actualmente, la mayoría de los electrocatalizadores utilizados en URFC son metales nobles con una combinación de platino (Pt), rutenio (Ru), iridio (Ir) y sus óxidos. Para la ORR es preferido el Pt, sin embargo no es muy apto para la OER, mientras que los

electrocatalizadores preferidos para la OER como el Ru, Ir y sus óxidos no son tan buenos para la ORR. Por lo tanto, una combinación de Pt y Ru, Ir o sus óxidos son buenos candidatos como catalizador en el BOE [5].

Song *et al.* [14] aplicaron una capa protectora microporosa de IrO₂/Ti para ser utilizada sobre un GDL, de esta manera el GDL sería resistente a la corrosión en una URFC. El iridio y el óxido de iridio pueden catalizar las especies activas de oxígeno rápidamente para formar oxígeno y reducir la corrosión del GDL de carbono en modo electrolizador. Huang *et al.* [18] realizaron la síntesis de un electrocatalizador de platino e iridio soportados en óxido de titanio (Pt/TiO₂ e Ir/TiO₂), de igual manera desarrollaron un electrodo noble [41] bifuncional de oxígeno haciendo uso del TiO₂ para el soporte en un electrocatalizador e Ir-TiN como capa microporosa resistente a la corrosión. Los resultados demostraron una mejora en la eficiencia de ida y vuelta para el Pt-Ir/TiO₂ de 42.2% comparado al 29.8% obtenido con Pt-Ir *Black* sin soporte. Resultados previos demostraron que el electrocatalizador de platino soportado en TiO₂ (Pt/TiO₂) exhibió rendimientos altos en modo celda de combustible acompañado de una gran estabilidad a potenciales positivos elevados [42]. Liu *et al.* [43] propusieron un compuesto anódico con la aplicación de una capa extra de catalizador sobre el GDL, sus resultados indicaron una mejora en la estabilidad de la URFC en ambos modos de operación, sin embargo sus resultados están limitados por la cantidad de ciclos ejecutados de su experimento (< 25 ciclos).

1.4. Corrosión durante la electrólisis

El hidrógeno es considerado como la opción libre de emisiones de carbono y como un portador energético eficiente. Respectivamente la electrólisis es considerada como el proceso más viable para abastecer el hidrógeno de manera inmediata y de manera limpia mediante la separación del agua y con la utilización de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables.

La desventaja de la electrólisis radica en el uso de los metales del grupo del platino (PGM) como electrocatalizadores. La razón del uso de estos metales es debido al ambiente ácido

que se presenta durante la electrólisis ocasionado por la membrana de ácido perfluorosulfónico (Perfluorosulfonic acid, PFSA) que en el caso de las FC tipo PEM, la membrana de Nafion® es la que se utiliza comúnmente y la acidez puede ser equivalente a una solución acuosa de H_2SO_4 0.5 M [31]. Solo este grupo de metales puede soportar el ambiente agresivo específicamente cuando se trabaja a densidades de corriente elevadas y a potenciales superiores a 1.2 V. Para reducir las cargas elevadas de estos metales, se han empleado soportes con el fin de dispersar las nanopartículas sobre la superficie del soporte, reduciendo la probabilidad de aglomeración de partículas del electrocatalizador y favoreciendo el desarrollo de una mayor área superficial activa. En las FC la carga del electrocatalizador se ha logrado disminuir mediante el uso de soportes carbonosos como polvos de carbono, nanofibras de carbono o nanotubos de carbono. Sin embargo, en el caso de la electrólisis debido a los altos potenciales anódicos de operación mayor a 1.5V vs. electrodo reversible de hidrógeno (RHE) el uso de estos materiales como soporte daría como resultado un deterioro severo inmediato por la oxidación del carbono a dióxido de carbono de acuerdo a la reacción $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ a un potencial superior a 0.206V vs. RHE [31]. En el diagrama de Pourbaix del carbono (Figura 1.6) se muestra la estabilidad limitada en diversos rangos de potencial y pH [44].

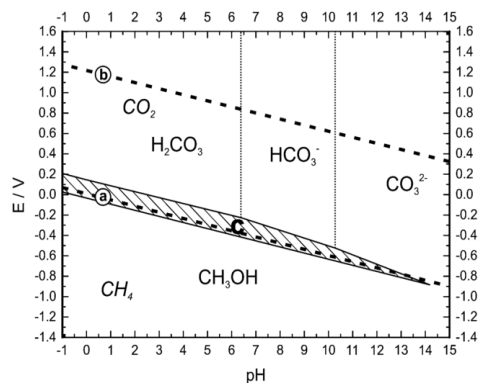


Figura 1.6 - Diagrama de Pourbaix del carbono a 298 K [44].

La oxidación del carbono fue comprobada por S. Yu *et al.* [45] quienes realizaron pruebas de oxidación acelerada a un GDL de carbono a un potencial fijo de 1.25 V con diferentes horas de oxidación en una celda de tres electrodos y un electrolito de 0.5 M H_2SO_4 a 70°C con saturación de N_2 durante el experimento. Mediante SEM caracterizaron la morfología

del electrodo de trabajo con respecto al tiempo de oxidación, sus resultados se presentan en la Figura 1.7 a-f y se observa un cambio significativo a medida que ha transcurrido el tiempo, presentando un incremento de huecos y grietas después de 120 h de oxidación.

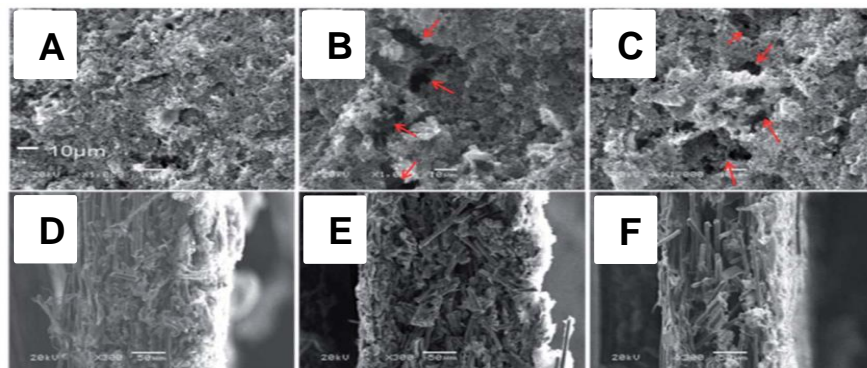


Figura 1.7 - Micrografías de GDL de carbón a) MPL sin oxidación b) MPL después de oxidación por 72 h c) MPL después de oxidación por 120 h d) micrografía transversal del GDL sin oxidación e) micrografía transversal del GDL después de 72 h y f) micrografía transversal del GDL después de 120 h [45].

Otro estudio realizado a la corrosión del carbono en los GDLs fue realizado por G. Chen *et al.* [46] en una celda de tres electrodos con 0.5 M H₂SO₄ como electrolito, la celda fue sumergida en un contenedor de agua a 80°C. Las pruebas de corrosión fueron realizadas durante un tiempo de 96 h con diferentes potenciales aplicados al GDL que variaron de 1.0 V (vs. SCE), 1.2 V (vs. SCE) y 1.4 V (vs. SCE). En la Figura 1.8a-h se observa que al incrementar el potencial de trabajo, la degradación de la MPL sobre el soporte de fibras gráficas es mayor.

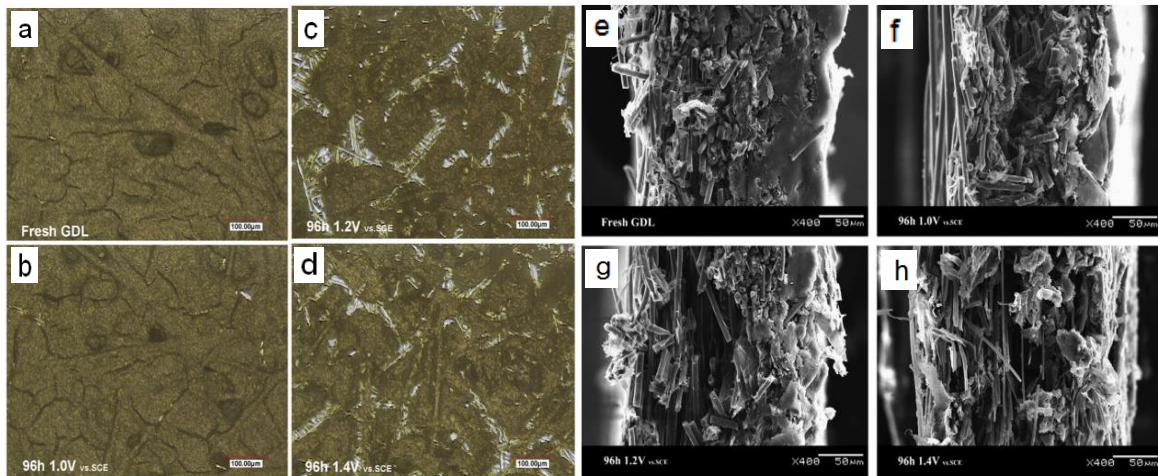


Figura 1.8 - Micrografías SEM superficiales de la GDL a) antes de oxidación y después de oxidación durante 96 h b) 1.0 V vs. SCE, c) 1.2 V vs. SCE, d) 1.4 V vs. SCE. Micrografías transversales e) antes de oxidación y después de oxidación durante 96 h f) 1.0 V vs. SCE, g) 1.2 V vs. SCE, h) 1.4 V vs. SCE [46].

Con el fin de prevenir la problemática de la corrosión durante la electrólisis en una URFC-PEM, diversos autores han realizado modificaciones a los materiales utilizados en el compartimiento del ánodo incluyendo el difusor de gas. El mayor desafío para mejorar el rendimiento para la OER en el ánodo es el uso de electrocatalizadores que puedan soportar voltajes superiores a 1.5 V, un entorno totalmente hidratado y la presencia de oxígeno. La reacción de evolución de oxígeno es la reacción más importante para los procesos de electrólisis. Los óxidos de metales nobles como el RuO_2 e IrO_2 son considerados de los mejores por su alta conductividad y actividad electroquímica [47], el iridio y sus óxidos son los mejores reportados hasta el momento para la reacción anódica con cargas típicas de alrededor de 2 mg cm^{-2} , otro tipo de óxido metálico es el óxido de rutenio (RuO_2) o aleaciones binarias con rutenio. El Ru es más activo que el Ir para la OER, sin embargo no es tan preferido debido a que sus óxidos son menos estables electroquímicamente que el IrO_2 de acuerdo al diagrama de Pourbaix del Ru. Debido al ambiente corrosivo presente durante la electrólisis en el ánodo, el uso de los soportes o difusores de carbono son excluidos totalmente y son reemplazados por materiales a base de titanio que ofrecen una excelente resistencia a la corrosión y alta conductividad eléctrica comparado con otros metales [33].

A. Chen, D.J. La Russa y B. Miller [48] indican que de todos los óxidos metálicos preciosos, el IrO_2 muestra la mejor resistencia ante la corrosión en medios ácidos, buena conductividad eléctrica y alta actividad electrocatalítica para la evolución de oxígeno. Farhad Moradi y Changiz Dehghanian [47] indican que el RuO_2 es muy estable para la reacción de evolución del cloro pero son muy inestables para la reacción de evolución de oxígeno y padecen de alta corrosión en medios ácidos. El IrO_2 tiene una vida de servicio 20 veces superior que la del RuO_2 .

Pelegriño *et al.* citado por Farhad Moradi y Changiz Dehghanian [47] mencionan que el método más eficiente para la preparación de películas de óxido sobre sustratos metálicos es la descomposición térmica de la sal precursora del metal y que las propiedades superficiales y electroquímicas del óxido dependerán de las condiciones de preparación (composición de la solución precursora, sustrato y temperatura de calcinación).

Toshihide Arikawa *et al.* [49] de igual manera indican que la preparación de ánodos por descomposición térmica es muy dependiente de las condiciones de preparación, especialmente de la temperatura de calcinación ya que afecta directamente la estructura del óxido formado y por ende las propiedades electroquímicas. Indican que la temperatura de calcinación de este tipo de ánodos dimensionalmente estables (Dimensionally Stable Anode, DSA) se encuentra en el rango de 300-500°C, que es la temperatura en la que la descomposición del IrCl_3 y RuCl_3 ocurre y antes de que la oxidación severa del sustrato de titanio sea mayor. A estas temperaturas cantidades pequeñas de residuos de iones cloro se mantienen en la rejilla del óxido y otros defectos de iones óxido se formaran, esto hace que sea dificultoso entender la estructura del óxido y las propiedades físicas adecuadamente.

L. Ptacek *et al.* [50] indican los pasos requeridos comúnmente para la aplicación de películas compuestas de mezclas de $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ y $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ para ser utilizados como electrocatalizadores en la electrólisis. Para obtener dichas películas se requiere de las sales metálicas como RuCl_3 , IrCl_3 y TiCl_3 y la aplicación consiste de los siguientes pasos:

1. Preparación de la mezcla con el disolvente apropiado.
2. Dispersión de la mezcla sobre el sustrato a utilizar.

3. Secado.
4. Tratamiento térmico para reducir las sales a óxidos.

En los procesos térmicos, materiales como el RuCl_3 y H_2IrCl_6 junto con los compuestos alcalinos (NaNO_3), son descompuestos térmicamente entre 250-450°C. En la Figura 1.9 se indican las temperaturas de conversión a la cual la sal precursora se transforma en óxido. Después de lavar y secar se obtiene un óxido de metal nanoporoso con partículas menor al orden de un micrómetro. El contenido residual de cloro y iones alcalinos en el enrejado rutilo puede ser parcialmente intercambiados por H^+ y OH^- en el electrolito [33].

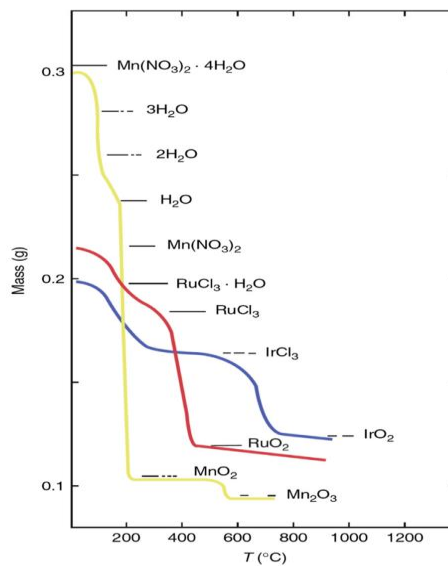


Figura 1.9 - Descomposición térmica de precursores de óxidos metálicos preciosos [33].

Erik Ortel *et al.*[51] indican que someter la película de IrO_2 a temperaturas mayores a los 450°C da como resultado un incremento en el tamaño del cristalito y por lo tanto una pérdida del área superficial. V.V. Gorodetskii y V.A. Neburchilov [52] confirman lo anterior al concluir que las propiedades de la película protectora depositada sobre el titanio se deterioraba al incrementar la temperatura de calcinación arriba de los 450°C, indicando que se atribuye al incremento de la oxidación del iridio y del titanio por el oxígeno presente, lo que daba como resultado un incremento de la concentración de oxígeno en la película depositada y un incremento en el número de microgrietas en la superficie ocasionado por la oxidación del sustrato de titanio.

T. Reier *et al.* [53] estudiaron la morfología, cristalinidad y estado químico de una película nanométrica de IrO_2 sobre un sustrato de titanio respecto al efecto que puede tener diversas temperaturas de calcinación con el fin de estudiar la interacción entre la película de óxido y el sustrato y sobretodo el impacto en la actividad de la OER. Concluyeron que las especies cristalinas generadas a altas temperaturas son perjudiciales, mientras que los oxi-hidróxidos de iridio amorfos a bajas temperaturas son altamente activos y eficientes para la OER. A temperaturas superiores a los 500°C , se presentó la formación de óxidos de titanio provenientes del sustrato migrando hacia la película de IrO_2 , que afectaban fuertemente el estado químico y electrocatalítico de la capa de IrO_2 para la actividad durante la OER. W. Xu *et al* [54] de igual manera determinaron que el iridio calcinado a bajas temperaturas y que daban como resultado un IrO_2 con estructura amorfa, tenían una mejor respuesta electrocatalítica que el IrO_2 cristalino obtenido a altas temperaturas.

H.-Y. Jung *et al.* [55] realizaron el depósito de partículas de platino sobre un sustrato de titanio para utilizar como placa bipolar en una URFC, al caracterizar la celda lograron observar un incremento en el desempeño tanto en WE y FC. La Figura 1.10 muestra la curva de polarización en modo FC y WE, en la Figura 1.10a la celda con placa bipolar de titanio con Pt depositado tiene un mejor desempeño y en modo WE (Figura 1.10b) el potencial de operación y densidad de corriente máxima aumenta de $1.82\text{ V}/0.18\text{ A cm}^{-2}$ a $2\text{ V}/2\text{ A cm}^{-2}$ respectivamente por lo que el desempeño de la celda se ve mejorado drásticamente en ambos modos de operación.

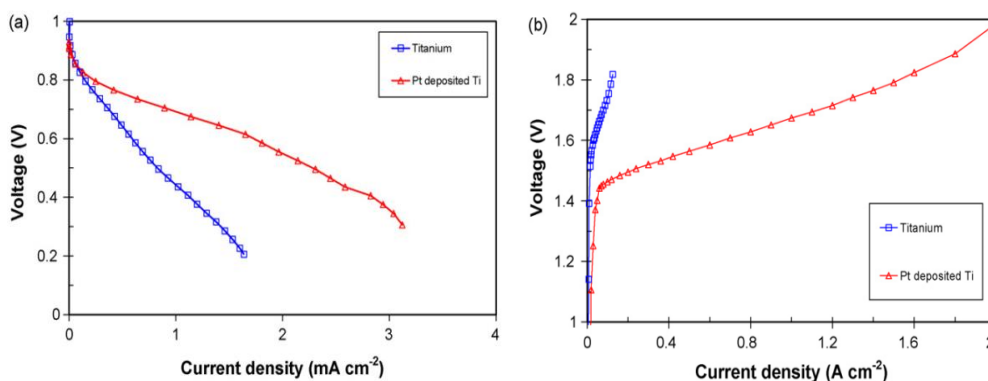


Figura 1.10 - Desempeño de una URFC con placas bipolares de Ti y Pt/Ti; a) modo FC y b) modo WE [55].

Adicionalmente realizaron una prueba de desempeño con la placa monopolar de titanio con depósito de platino y lo compararon con el desempeño de una placa monopolar a base de carbono. En la Figura 1.11a se puede observar que durante el primer ciclo el desempeño es muy similar a la celda con placa monopolar de titanio con platino depositado (Figura 1.11b), sin embargo después del primer ciclo el desempeño disminuye severamente. En la Figura 1.11a se puede observar el deterioro ocasionado durante la operación de la celda comparado con la corrosión nula en la Figura 1.11b.

El platino es un elemento que puede soportar la corrosión en medio ácido y potenciales elevados. Sin embargo el uso de este encarece los costos de producción de un electrolizador o celda de combustible, por lo que la tendencia es disminuir o eliminar por completo el uso de este metal tanto como electrocatalizador como material protector de la corrosión.

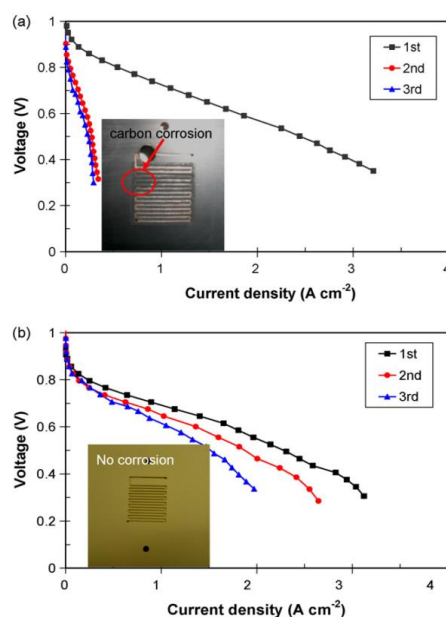


Figura 1.11 - Desempeño de una monocelda después de operar por 1 h a 2 V cada día; a) placa monopolar a base de carbono y b) placa monopolar de titanio con depósito de platino [55].

L. Zhang *et al.* [56] realizaron un depósito de nanopartículas de IrO₂ sobre una alineación vertical nanoporosa de TiO₂ (IrO₂/TNPs) para ser utilizada como electrodo en la electrólisis del ácido bromhídrico (HBr) con electrolito sólido polimérico (SPE) para la

producción de hidrógeno. Los resultados electroquímicos que obtuvieron indican que el IrO₂/TNPs tienen una actividad electrocatalítica mayor que un electrodo de IrO₂/Ti. Con voltajes de celda de 1.16V - 1000 mA cm⁻² a una temperatura de 70°C, 90 mV menor que una celda con un electrodo de IrO₂/Ti (1.25V). Atribuyen el incremento del desempeño a la microestructura ordenada y superficie porosa que disminuyen la resistencia interfacial de contacto y la resistencia a la transferencia de carga.

M. Yousefpour y A. Shokuhy [57] realizaron un electro-depósito de una mezcla de TiO₂-RuO₂-IrO₂ sobre un sustrato de titanio para ser utilizado como DSA debido a su propiedad electrocatalítica excelente en la reacción de evolución del cloro y oxígeno en la industria cloro-álcali. Realizaron electro-depósitos de una capa, cuatro capas y seis capas de la mezcla para formar una capa de óxidos ternarios. Concluyeron que la uniformidad en la morfología del revestimiento es obtenido con un porcentaje atómico mayor de iridio que el de rutenio. Mientras que una mayor cantidad de capas ayuda en disminuir la heterogeneidad y porosidad de la superficie al igual que los granos del cristal son refinados dando como resultado la formación de una morfología homogénea. El contenido de IrO₂ ayuda en la disminución del sobre potencial, sin embargo en la aplicación de una capa este sufre de fallas en el recubrimiento después de 1 h en solución de 0.3 M NaCl en agua con una corriente aplicada de 1.2 A cm⁻² con un intervalo de potencial de 30-40 V. A diferencia del recubrimiento de seis capas que en las mismas condiciones no presenta el mismo síntoma.

F. Moradi y C. Dehghanian [47] realizaron un depósito de una capa ternaria de óxidos metálicos de iridio, rutenio y titanio mediante el método de descomposición térmica sobre un sustrato de titanio y determinaron su desempeño electroquímico como ánodos en medio ácido, la mezcla consistió en agregar diferentes concentraciones de las sales metálicas de la siguiente manera; Ir_xRu_{0.6-x}Ti_{0.4}O₂ (x=0,0.1,0.2,0.3). El comportamiento ante la corrosión del depósito fue evaluado bajo condiciones aceleradas ($j = 2 \text{ A cm}^{-2}$) en un electrolito de 0.5 M H₂SO₄. Mediante las pruebas electroquímicas determinaron que el IrO₂ incrementa la estabilidad del RuO₂+TiO₂, sin embargo disminuye ligeramente el desempeño de la actividad electrocatalítica para la OER debido a que la interacción sinérgica entre los óxidos, donde el mecanismo de evolución de oxígeno ya no es determinada por los sitios activos del rutenio, sino más bien, por los sitios activos del IrO₂.

El desempeño en la prueba acelerada indicó que a mayor cantidad de IrO_2 , se incrementa la estabilidad del electrodo en condiciones corrosivas.

C. Rozain et al [31] utilizaron un electrocatalizador de IrO_2 y micropartículas de titanio como soporte en el ánodo de un electrolizador de agua tipo PEM. Lograron en una sola celda un potencial de 1.73 V a 1 A cm^{-2} (80°C) con 0.1 mg cm^{-2} de IrO_2 como electrocatalizador y 50 wt. % de Ti metálico como soporte; comparado con cargas convencionales de IrO_2 puro en el ánodo que van del orden de varios mg cm^{-2} . Indican que las micro partículas de titanio favorecen el contacto eléctrico entre la capa electrocatalizadora y el colector de corriente, lo que contribuye a una menor resistencia óhmica en la capa electrocatalítica. Realizaron un experimento de electrólisis con más de 1000 horas de operación comparando un ánodo convencional (solo IrO_2) con el fabricado de tal manera que la tasa de degradación a 1 A cm^{-2} se redujo de $180 \mu\text{V h}^{-1}$ a $20 \mu\text{V h}^{-1}$ respectivamente. En la Figura 1.12 se observa el comportamiento electroquímico de dicha prueba en celda completa.

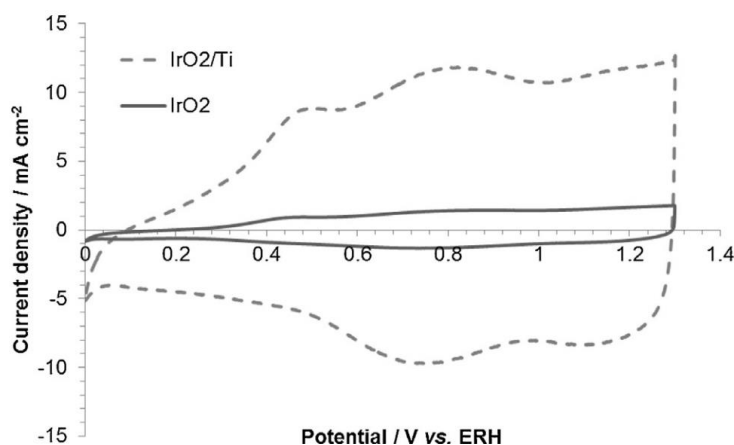


Figura 1.12 - Voltamperograma cíclico del ánodo con 50 wt. % IrO_2/Ti e IrO_2 a 25°C con velocidades de medición de 20 mV s^{-1} ; las cargas de IrO_2 para ambos electrodos fue de 0.3 mg cm^{-2} [31].

1.5. Titanio

1.5.1. Características del titanio

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza de la tierra. No se encuentra en forma metálica, si no en forma de depósitos concentrados de titanio rutilo (TiO_2), ilmenita (FeTiO_3) y en otras formas de menor concentración en la mayoría de las rocas ígneas, mineral de hierro y sedimentos derivados de estos [58, 59]. Es un material alotrópico que existe en dos formas cristalinas: titanio alfa (α -Ti), con estructura cristalina hexagonal compacta (HCP) (Figura 1.13a) hasta los 882 °C y titanio beta (β -Ti), con estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (BCC) (Figura 1.13b) arriba de los 882 °C, la estabilidad de las dos formas de cristalinidad del titanio depende de la temperatura [60–62]. La fase α se caracteriza por una alta resistencia y bajo peso, mientras que la fase β muestra una alta resistencia a la corrosión. El titanio se clasifica en titanio puro comercial y aleaciones de titanio. El titanio puro se puede sub-clasificar de acuerdo a la *American Society for Testing Materials* (ASTM, por sus siglas en inglés) en grados del 1 al 4 y en adelante en aleaciones dependiendo del contenido de titanio y del contenido de otros metales [60, 62]. La Tabla 1.2 muestra la composición química del titanio de acuerdo a los grados de pureza.

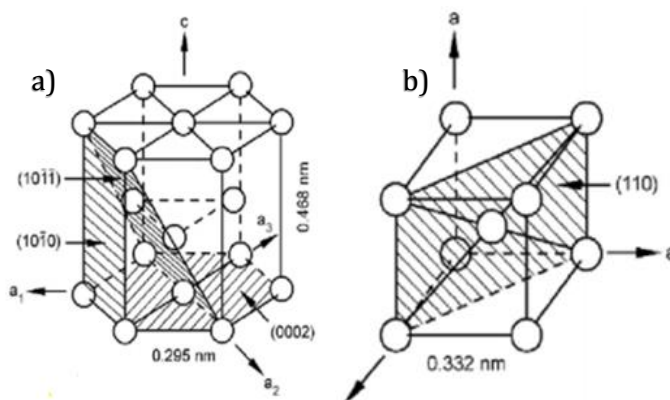


Figura 1.13 - Estructura cristalina del titanio, a) HCP (fase α), b) BCC (fase β) [61].

Tabla 1.2 - Elementos presentes en titanio metálico de acuerdo a su grado de pureza [60].

Elemento	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Nitrógeno	0.03	0.03	0.05	0.05
Carbono	0.08	0.08	0.08	0.08
Hidrógeno	0.015	0.015	0.015	0.015
Hierro	0.20	0.30	0.30	0.50
Oxígeno	0.18	0.25	0.35	0.40

El titanio es un elemento muy reactivo al estar en contacto con el aire por su alta afinidad química hacia el oxígeno y es el único elemento que arde al estar en presencia con el nitrógeno. El titanio metálico reacciona fuertemente con el agua y el hidrógeno. Esta característica le permite auto protegerse de la oxidación ya que al ser expuesto al oxígeno o al agua, se forma sobre la superficie del metal una delgada capa de óxido que es compacta, súper adherente y altamente insoluble. Esta capa le permite protegerse de futuros ataques químicos, incluyendo el agua, oxígeno, cloro húmedo, iones de cloro, ácidos orgánicos y ácidos minerales diluidos. Su alta reactividad le permite crear nuevamente la capa de óxido si esta se llega a dañar por algún esfuerzo mecánico, se ha comprobado que en atmosfera de aire se puede formar en menos de un microsegundo una capa de óxido con un espesor mayor a 10 angstroms [63]. Dándole la capacidad de resistir a la oxidación de fase gaseosa y a la corrosión de medios acuosos por lo que tiene gran utilidad en plantas de desalinización, buques, implantes biológicos, fábricas de papel, plantas cloro alcalinas y en otros ambientes industriales agresivos [58]. Es un elemento metálico plateado grisáceo y paramagnético debido al ordenamiento de su estructura electrónica. Presenta una estructura hexagonal compacta, es un buen conductor de calor y electricidad cuando este es combinado con otros elementos para eliminar su pasividad natural [59].

1.5.2. Comportamiento de la corrosión del titanio y sus aleaciones

El titanio y sus aleaciones son por naturaleza resistentes a la corrosión en varias disoluciones químicas y esto se atribuye a la formación de la capa de óxido (TiO_2) la cual se forma rápidamente por la alta reactividad entre el titanio y el oxígeno de manera espontánea con espesores de 2 a 7 nm. Esta capa puede ser del tipo cristalina o amorfa, en el caso de la capa cristalina puede ser del tipo anatasa (comúnmente a temperaturas mayor de los 60°C) o del tipo más estable rutilo. Solo algunos químicos pueden atacar la capa pasiva formada y corroer al titanio [61, 62]. Se ha reportado que la estabilidad de la capa de óxido formada disminuye cuando se le aplica un potencial muy negativo, esto debido a que aparecen una mayor cantidad de sitios reactivos a medida que el potencial

aplicado se vuelve negativo [61]. La Tabla 1.3 muestra el comportamiento de la resistencia del titanio en diferentes medios químicos.

Tabla 1.3 - Resistencia de la corrosión del titanio en diferentes medios químicos [61].

Resistente	No resistente
Soluciones ácidas	
<ul style="list-style-type: none"> • HNO₃, todas las concentraciones hasta temperatura de ebullición • Agua regia, (25 °C) • H₂SO₄, HCl ≤ 10%, (25 °C) • H₃PO₄ ≤ 30%, (35 °C) • H₃PO₄ ≤ 5%, (hirviendo) • H₂CrO₄, acético, oxálico, láctico y ácidos fórmicos, (25 °C) 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂SO₄, HCl ≥ 10%, HF • Humos de ácido nítrico, alta temperatura • H₃PO₄ ≥ 30%, (35 °C) • Ácido tricloroacético, hirviendo • Ácido oxálico, hirviendo • Ácido fórmico, hirviendo
Soluciones alcalinas	
<ul style="list-style-type: none"> • Diluidas y soluciones a temperatura ambiente • NaClO 	<ul style="list-style-type: none"> • Soluciones concentradas de NaOH calientes • La mayoría de las soluciones alcalinas concentradas calientes

El diagrama de Pourbaix (Figura 1.14) para un sistema de Ti-H₂O a 25°C muestra que el titanio se comporta como un metal activo y su región de inmunidad está muy abajo en el diagrama de potencial-pH. La región de pasividad se extiende sobre todo el rango de pH, iniciando en muy ácido hasta muy alcalino, bajo condiciones moderadas de reducción hasta oxidaciones altas[61]

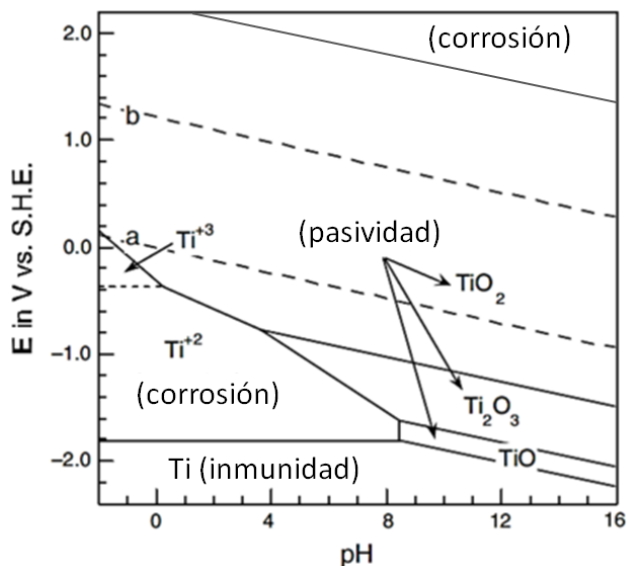


Figura 1.14 - Diagrama de Pourbaix para un sistema de Ti-H₂O a 25 °C [58, 61].

Kelly citado por Noel, 1999 [58], indica que en disoluciones acuosas el titanio muestra cuatro tipos de comportamiento.

- 1- Comportamiento “activo”: un estado en el cual el metal se oxida a una velocidad muy alta, formando iones Ti (III) en la disolución.
- 2- Comportamiento “pasivo”: un estado en el cual el metal está cubierto por una capa de óxido de titanio y que su velocidad de oxidación es muy lenta, dando paso a la producción de iones Ti (IV) en la solución o un incremento en el grosor de la capa.
- 3- Comportamiento “activo-pasivo”: un estado transicional entre el estado activo y pasivo en el cual la oxidación del metal es de cierta manera impedida por el estado incompleto de la pasivación de superficie.
- 4- Comportamiento de “evolución de hidrógeno”: un comportamiento catódico que ocurre en conjunto con la corrosión activa del Ti, o cuando se polariza al titanio a potenciales suficientemente bajos, ya sea por una corriente externa o por contacto eléctrico con otro metal activo bajo corrosión.

Qué tipo de comportamiento se presenta de manera espontánea en cierto momento depende de la duración de exposición en el medio, pH, temperatura, composición de la solución, composición del material y otros factores [64].

1.5.3. Electroquímica de la corrosión del titanio

El titanio es un metal que muestra un comportamiento pasivo a bajos potenciales, como se indica en la Figura 1.15. A medida que se incrementa el potencial, la velocidad de corrosión/disolución del titanio incrementa (región activa) hasta que el potencial de E_{pp} (potencial primario de pasivación) es alcanzado. La densidad de corriente a este potencial se define como i_{crit} (densidad de corriente crítica anódica), la cual indica la velocidad más alta de disolución del metal. Cuando el potencial es mayor que E_{pp} , una disminución en la densidad de corriente ocurre y no existe un cambio significativo en la densidad de corriente cuando se incrementa más el potencial. Esta densidad de corriente se denomina como i_{pass} (densidad de corriente pasiva). Bajo ciertas circunstancias, el valor de i_{crit} puede ser mayor, de varios ordenes de magnitud mayor que la i_{pass} [62].

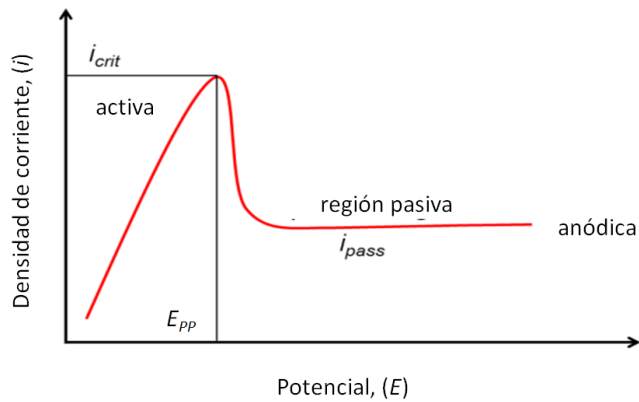


Figura 1.15 - Diagrama esquemático de una curva de polarización anódica del titanio [62].

Cuando la velocidad de la reacción catódica es baja, el potencial de corrosión (E_{corr}) se encuentra en la región activa y el titanio experimenta una disolución uniforme (Figura 1.16, catódica 1) y la velocidad de corrosión incrementa con la velocidad de reacción catódica (Figura 1.16, catódica 2). Cuando la velocidad de reacción es muy alta, E_{corr} es noble para E_{pass} (Figura 1.16, catódica 3). Este último caso es representativo cuando se añade algún metal noble al titanio para protegerlo de la corrosión (ej.: paladio), y se conoce como “modificación catódica” [62].

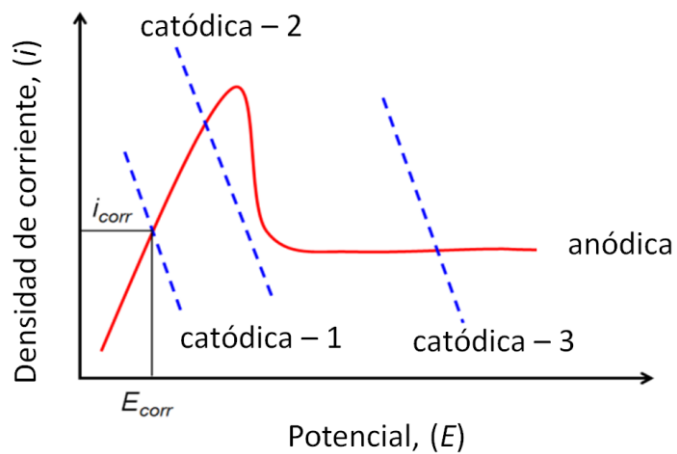


Figura 1.16 - Diagrama esquemático de Evans: reacción anódica (rojo) y tres tipos de reacción catódica (azul), velocidad baja (1), velocidad moderada (2) y velocidad alta (3) [62].

1.5.4. Región activa y transición de activa pasiva

Para que esta película se muestre sobre la superficie del titanio, esta debe de ser penetrada ya sea químicamente o mecánicamente y luego la superficie expuesta debe de mantenerse bajo condiciones apropiadas (potencial, pH, temperatura, concentración de oxígeno disuelto, entre otras) para que la repasivación no vuelva a ocurrir [58].

Respecto al estado de la superficie del titanio en la región activa y región de transición activo-pasivo. Algunos investigadores han sugerido que la superficie está cubierta por una fase de óxido, una versión más delgada de la película pasiva, mientras que otros describen que solo una monocapa de especies de oxígeno adsorbida cubre la superficie bajo esta condición. Otros creen que la superficie en la región activa y activa-pasiva está cubierta por un hidruro. Kelly citado por Noel, 1999 [58], descarta la idea de la existencia de una fase oxidada en la superficie, pero reconoce que en ciertas circunstancias, la presencia de una fase de hidruro sobre el metal es indiscutible. Considera que la evidencia de una monocapa de especies oxígeno en muchos casos es fuerte, sin embargo, no es del todo correcto ya que al igual que otros metales activos cubiertos por agua como el hierro donde se observa un comportamiento Tafel, uno esperaría verlo en el Titanio de igual manera, sin embargo no se observa dicho comportamiento cuando se cubre al titanio por agua adsorbida. A través de la región activa y la mayor parte de la transición de activa-pasiva, el titanio se disuelve como iones $Ti(III)$. Solo al final del potencial alto de la transición activo-pasivo es que los iones $Ti(IV)$ son liberados del metal corroído.

1.6. Justificación de la investigación

La clave para el buen funcionamiento de las URFC con altos potenciales de trabajo en modo WE radica en el uso de materiales con la capacidad de soportar altos potenciales anódicos ($>1.5V$) sin que sean afectados significativamente por los efectos de la corrosión. En respuesta a esta problemática se plantea modificar un difusor de titanio y recubrirlo con un material precioso a baja concentración (iridio en su fase oxidada) que proporcione una capa protectora inhibidora de la corrosión con la funcionalidad de un GDL

capaz de transportar tanto la fase gaseosa como la fase líquida en el compartimiento del oxígeno, incrementando la durabilidad y desempeño del sistema.

1.7. Hipótesis

Es posible modificar un GDL (Gas Diffusion Layer) con propiedades protectoras anticorrosivas que soporte potenciales anódicos superiores a 1.5 V contra electrodo normal de hidrógeno (ENH) mediante el depósito de partículas de óxido de iridio y cumplir la función de un GDL en una celda de combustible regenerativa unificada.

1.8. Objetivo general y específico

1.8.1. Objetivo general

Desarrollar y evaluar electroquímicamente una capa protectora anticorrosiva sobre la superficie de una malla de titanio mediante un material nanométrico conductor y resistente a potenciales anódicos superiores a 1.5V vs ENH en medio ácido.

1.8.2. Objetivos específicos

- Modificar la superficie de la malla de titanio mediante técnicas de gravado químico.
- Sintetizar nanopartículas de IrO₂ con tamaños del orden nanométrico para el depósito sobre el sustrato modificado mediante el método de pintado con brocha (*painting*).
- Caracterizar fisicoquímicamente las nanopartículas depositadas evaluando su composición química y morfología superficial mediante las técnicas de XRD, SEM y EDX.
- Determinar los parámetros de corrosión del sustrato mediante las técnicas de voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica en media celda con y sin protección.

- Evaluar la eficiencia del desempeño del sustrato modificado contra el difusor convencional a base de carbono en condiciones anódicas superiores a 1.5 V contra ENH en media celda.

CAPITULO 2

METODOLOGIA

En este capítulo se describe el proceso de la eliminación de la capa de óxido de titanio mediante un ataque químico a la malla, el procedimiento para el depósito de las partículas de iridio sobre la malla mediante un proceso de pintado con brocha y oxidación térmica. Finalmente las técnicas de caracterización fisicoquímicas y electroquímicas empleadas.

2.1. Ataque químico

El procedimiento empleado para el ataque químico se realizó como se describe a continuación:

1. Se cortaron las mallas en dimensiones de 1 cm x 1 cm para mantener un estándar al repetir el proceso.
2. Las mallas fueron puestas en metanol y baño ultrasónico durante 30 min para limpiar las impurezas en la superficie de la malla. Al finalizar, se realizó el mismo procedimiento con agua desionizada (18 M Ω cm) por 30 min.
3. Se sumergieron las secciones de la malla en ácido oxálico 0.5 M en un vaso de precipitado. Primero, se colocó un cristizador sobre una plancha de calentamiento a 220 °C para mantener una temperatura constante y uniforme a través del vaso de precipitado, se llenó con glicerina el cristizador y se mantuvo en agitación constante hasta alcanzar los 90°C en la glicerina. Posteriormente, se colocó el vaso de precipitado con el ácido oxálico y se esperó a que la disolución alcanzara los 80 °C antes de añadir las mallas cortadas. El tiempo de inmersión de las mallas fue de 30 min a una temperatura promedio de 80 °C.
4. Al finalizar el ataque químico, se limpiaron las mallas con agua desionizada (precalentada a 80 °C) durante 15 min en agitación constante. Se secaron las mallas con un trozo de papel y se colocaron en un horno durante 20 min a 100 °C para evaporar cualquier residuo de agua, finalmente se pesaron antes de almacenar en un contenedor hermético.

2.2. Depósito de partículas

Los materiales empleados para el depósito de las partículas de iridio fueron los siguientes:

- IrCl_3 (Iridium III Chloride Crystalline – CAS: 10025-83-9)
- 1 - Butanol (99.90% pureza – CAS: 6153-56-6)
- Malla de titanio grado 1– (Fuel Cell Store, Part Number: 592779)

El procedimiento empleado para el depósito del iridio sobre la malla de titanio se realizó de la siguiente manera:

- 1- Se pesó la malla previamente modificada en ácido oxálico.
- 2- Se trituro 5% de IrCl_3 respecto al peso de la malla y se utilizó butanol como agente disolvente a una relación de 1:2 mg por ml respectivamente.
- 3- Se colocó la mezcla en un vaso de precipitado y se agito de forma constante durante 10 min hasta obtener una mezcla homogénea.
- 4- En una plancha de calentamiento a 120 °C se colocó un portaobjetos de vidrio y sobre esta la malla previamente modificada en ácido oxálico.
- 5- Mediante la técnica de pintado y con una brocha de nylon previamente humectada en butanol, se realizó el depósito del precursor capa por capa en ambas caras.
- 6- Antes de realizar el siguiente depósito de cada capa, se calcinó la muestra por 10 min en una mufla precalentada a 400 °C, se repitió el proceso hasta depositar toda la disolución precursora.
- 7- Al finalizar el depósito de la última capa, se calcinó a 400 °C durante 1 h en atmósfera de aire en la mufla precalentada.
- 8- Se dejó enfriar la muestra dentro de la mufla hasta temperatura ambiente, se retiró de la mufla para pesar y almacenar en un contenedor hermético antes de realizar todas las caracterizaciones correspondientes.

2.3. Técnicas de caracterización

A continuación se describen las condiciones de las técnicas fisicoquímicas y electroquímicas empleadas para la caracterización de las muestras. Entre las técnicas

fisicoquímicas se utilizó la Microscopia Electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM), espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) y difracción por rayos X (X-Ray Diffraction, XRD). Las técnicas electroquímicas a emplear fueron: voltamperometría cíclica (Cyclic Voltammetry, CV), voltamperometría de barrido lineal (Linear Sweep Voltammetry, LSV), espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) y cronoamperometría (CA).

2.3.1. Caracterización fisicoquímica

2.3.1.1. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX)

Los instrumentos utilizados para obtener las micrografías fueron un VEGA 3 (TESCAN™) y un JEOL JSM6360LV operando a 10 Kv con un EDX acoplado para el análisis químico.

2.3.1.2. Difracción por Rayos X (XRD)

El análisis XRD fue realizado con un difractómetro Bruker D2 Phaser con una longitud de onda de 0.154 nm (Cu K α = 1.54060 Å) a 30 kV-10 mA. Se utilizó un porta muestras de silicio, una apertura de 0.6 mm, rejilla de dispersión de 3 mm, tiempo de 0.3 s, y un incremento de 0.01 en un rango 2θ de 20 a 80.

El tamaño del cristalito del iridio depositado fue calculado mediante la ecuación de Scherrer (Ec. 2.5) utilizando los datos obtenidos por el XRD [65–67].

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde, L es el tamaño del cristalito, K es el factor numérico frecuentemente referido al factor de forma del cristalito que varía de 0.62-2.08, usualmente este valor es tomado como 0.94, λ es la longitud de onda (nm) de la radiación, β es la anchura total en la mitad

de cualquier pico de mayor intensidad [FWHM (Figura 2.1), por sus siglas en inglés] en radianes, θ es el ángulo de Bragg en radianes [66].

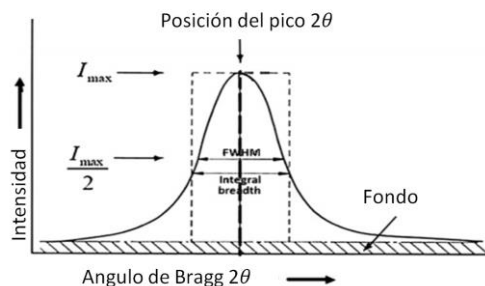


Figura 2.1 - FWHM para un pico típico en un patrón de rayos X [66, 68].

2.3.2. Caracterización electroquímica

2.3.2.1. Voltamperometría Cíclica (CV)

Las voltamperometría cíclicas se realizaron en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente ($24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) con 100 mL de H_2SO_4 0.5 M como electrolito, se empleó un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ saturado (K_2SO_4) como electrodo de referencia, el electrodo de trabajo (Working Electrode, WE por sus siglas en inglés) con dimensiones de 1 cm x 1 cm para cada muestra (CPO, TO, TAlr-5B), para todos los experimentos se empleó una barra de grafito cilíndrica como contraelectrodo (CE). La velocidad de escaneo fue de 50 mV s^{-1} , con ciclos variando de 1, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 en un potenciostato/galvanostato VSP150 de la marca BioLogic Science Instruments.

2.3.2.2. Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV)

Para determinar el potencial de corrosión y la corriente de corrosión del material en un ambiente dado, se empleó la técnica de voltamperometría de barrido lineal. La voltamperometría de barrido lineal se realizó en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente ($24^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) con 100 mL de H_2SO_4 0.5 M como electrolito, se empleó un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ saturado (K_2SO_4) como electrodo de referencia, el

electrodo de trabajo (Working Electrode, WE por sus siglas en inglés) fue un trozo de papel carbono (CPO) con dimensiones de 1 cm x 1 cm para la caracterización del papel carbono, mientras que el WE para la caracterización de la malla de titanio tiene una dimensión de 1 cm x 1 cm para la malla pura comercial (TO) y la malla de titanio con el depósito de iridio al 5% wt. (TAIr-5B) con dimensión de 1 cm x 1cm, para todos los experimentos se empleó una barra de grafito cilíndrica como contraelectrodo (CE). La velocidad de escaneo fue de 50 mV s^{-1} en una ventana de potencial de 0.160V a 1.360V (vs. Hg/Hg₂SO₄).

2.3.2.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para entender el comportamiento electroquímico del papel carbono, del titanio comercial grado 1 y del titanio con el depósito de iridio, se llevó a cabo de manera complementaria el análisis de los electrodos de trabajo mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica a 550 mV y a 1200 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente ($24^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) en un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz con una amplitud de señal de 10 mV con 6 puntos por década.

2.3.2.3.1. Circuitos equivalentes

Los circuitos equivalentes permiten apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica y consiste de una combinación de elementos característicos de un circuito eléctrico que se asemeja al proceso electroquímico a estudiar [69].

Los gráficos pueden ser representados en el diagrama de Bode y en el Diagrama de Nyquist. Con el fin de analizar los circuitos propuestos para el difusor y simularlos con los datos obtenidos experimentalmente, se utilizó la herramienta ZFit que viene integrada en el programa de EC-Lab de BioLogic. Esta herramienta cuenta con diversos circuitos equivalentes predeterminados para la evaluación de acuerdo al sistema propuesto. La herramienta ZFit utiliza los datos experimentales de la EIS para realizar un ajuste de los datos simulados mediante el análisis del circuito propuesto.

2.3.2.4. Cronoamperometría

Para verificar la estabilidad de cada uno de los electrodos en condiciones de operación en ambiente ácido para la OER, se realizó una prueba de cronoamperometría a un potencial constante de 1.36 V vs. Hg/Hg₂SO₄ en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente (24°C ± 1°C) durante un periodo de 24 h a cada uno de los electrodos. Con esta prueba se determinó el desempeño del electrodo en el potencial que ocurre la electrólisis, que es un factor importante al momento de ser aplicado en un entorno real [70].

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis fisicoquímicos y electroquímicos realizados a las muestras y su discusión. Se utilizó la nomenclatura de la Tabla 3.1 para las muestras.

Tabla 3.1 - Nomenclatura correspondiente a las muestras.

Muestra	Descripción
CPO	Papel carbono comercial con 5-10% Teflón
TO	Malla de titanio comercial grado 1
TA	Malla de titanio grado 1 modificada mediante ataque químico en ácido oxálico 0.5 M
TAIr-5S	Malla de titanio grado 1 modificada mediante ataque químico en ácido oxálico 0.5 M y 5% wt. IrCl ₃ depositado por técnica de inmersión en precursor a 120 °C
TAIr-10S	Malla de titanio grado 1 modificada mediante ataque químico en ácido oxálico 0.5 M y 10% wt. IrCl ₃ depositado por técnica de inmersión en precursor a 120 °C
TA-5SR	Malla de titanio grado 1 previamente modificada con ataque químico y 5% de IrCl ₃ depositado. Se realizó nuevamente ataque químico para limpiar superficie del depósito anterior
TAIr-5SR	Malla de titanio grado 1 previamente modificada con ataque químico y con un 5% de IrCl ₃ depositado por inmersión y atacada químicamente en ácido oxálico. Se realizó nuevamente el depósito del precursor al 5% wt. IrCl ₃ con una brocha a 120 °C
TAIr-5B	Malla de titanio grado 1 modificada mediante ataque químico en ácido oxálico 0.5 M y 5% wt. IrCl ₃ del precursor depositado por técnica de pintado con brocha a 120 °C

3.1. Caracterización fisicoquímica

3.1.1. Papel carbono

3.1.1.1. Difracción por Rayos X

En la Figura 3.1 se observa el difractograma de la muestra CPO. En la Tabla 3.2 se muestran los planos correspondientes al carbono con base a la ubicación de los grados descritos por Celorrio *et al.*[71]. Los picos localizados en 26.84°, 44.9° y 55° indexados a los planos (002), (101) y (004) respectivamente, son atribuidos a las reflexiones de las fibras de carbono gráfico [71–74]. Adicionalmente se muestran dos reflexiones más anchas a 25° y 43.85° indicativa de un carácter más amorfo correspondiente al plano

(002) traslapado con el plano (002) del grafito y (100) del carbono amorfo [71], que se encuentra depositado sobre las fibras de grafito. Se observa el pico del grafito muy bien definido por lo que no es posible observar con claridad la estructura amorfa en forma de montaña, característica del carbono amorfo y que indica su baja cristalinidad [75]. El pico a 18.45° se atribuye al PTFE en la muestra y corresponde al plano indexado (100), estos picos están relacionadas con las cadenas de carbono presentes en el polímero [76].

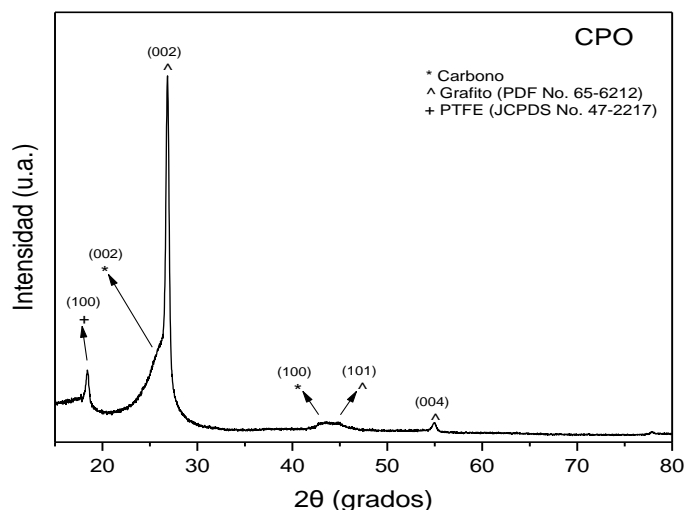


Figura 3.1 - Difractograma de la muestra CPO.

Tabla 3.2 - Índices de Miller del carbono, PTFE y grafito.

Carbono		PTFE		Grafito	
<i>h k l</i>	2θ (°)	<i>h k l</i>	2θ (°)	<i>h k l</i>	2θ (°)
002	25	100	18.45	002	26.84
100	43.85			101	44.9
				004	55

3.1.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El papel de carbono comercial utilizado como referencia está constituido de una matriz de fibras de carbono grafitico entrelazadas que contienen carbono depositado. Estas fibras proveen de excelente estabilidad mecánica. Adicionalmente el tejido provee de una alta porosidad dentro de la matriz mediante canales, ideal para el transporte de iones [77]. En

la Figura 3.2a y 3.2b se presenta al difusor de carbono y muestra una morfología uniforme debido al depósito de la capa de carbono aglomerado con la presencia de grietas sobre la superficie. El tamaño de las grietas varía y se puede observar algunos agrietamientos muy profundos. Las micrografías en la Figura 3.2a y 3.2b representan al papel de carbono antes de realizar las pruebas electroquímicas mientras que la Figura 3.2c y 3.2d representan la muestra después de las pruebas electroquímicas (CV, LSV y EIS). A simple vista no hay un cambio significativo en la morfología de la muestra, esto es válido tomando en consideración que la CV,LSV y EIS no son pruebas destructivas y que la cantidad de corriente que fluye a través de la muestra es del orden de los miliamperios (<15 mA) por tiempos muy cortos. La Figura 3.2e y 3.2f representa al CPO después de la cronoamperometría durante 24 h continuas. No se observa un cambio drástico en la apariencia del difusor, sin embargo a 50X se aprecia un incremento en la cantidad de grietas sobre la superficie del papel de carbono. Indicando un deterioro sobre la superficie de este por la cronoamperometría realizada.

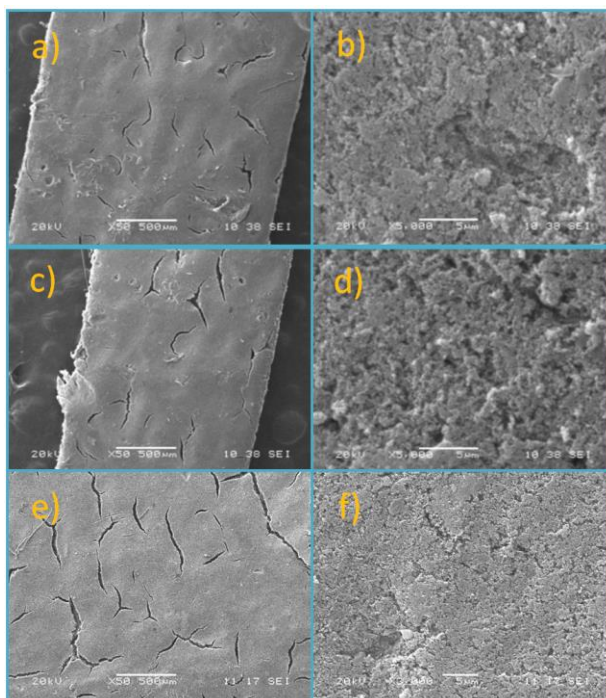


Figura 3.2 - Micrografías de la muestra CPO antes de las pruebas electroquímicas [a (50X) y b (5000X)], después de las pruebas electroquímicas [c (50X) y d (5000X)] y después de la cronoamperometría [e (50X) y f (3000X)].

3.1.1.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX)

Los resultados siguientes representan el análisis químico de la muestra CPO, el resultado se muestra en la Tabla 3.3, donde se observa la concentración en peso (%) de los elementos. El flúor presente en la muestra corresponde al PTFE (C₂F₄) depositado sobre la MPL como material hidrofóbico, indicando que contiene alrededor de 10%.

Tabla 3.3 - Cuantificación del análisis químico de la muestra CPO.

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Atómico</i>
Carbono	82.16	87.7
Flúor	12.22	10.81
Oxígeno	5.49	4.46

3.1.2. Malla de titanio sin protección y protección al 5% y 10% en peso

3.1.2.1. Difracción por Rayos X

Para confirmar la impregnación del iridio después de haber finalizado el depósito sobre la muestra TA-5SR, se realizó un análisis de rayos-X para determinar las fases de los materiales presentes en la malla modificada. Los picos débiles presentes en la muestra TAlr-5SR (Figura 3.3a) corresponden a la fase oxidada del Ir (IrO₂), la Tabla 3.4 indica los grados (2θ) en los que se ubican los picos de cada material.

La Figura 3.3a representa el difractograma del IrO₂, TA-5SR y TAlr-5SR. La muestra TAlr-5SR presenta una reflexión de carácter amorfo alrededor de 28° y que corresponde al plano (110) del IrO₂, a 35° se observa un incremento de intensidad atribuida al plano (101) del IrO₂ que se encuentra traslapado con el plano (100) del titanio y no se logra distinguir claramente debido a su baja intensidad. El plano (211) del IrO₂ a 54.4° de igual manera que el (101) no se logra observar debido a su baja intensidad en comparación con las reflexiones del titanio [51, 54, 57, 78–81]. La amorfosidad del IrO₂ se debe a la temperatura designada, un incremento de temperatura daría como resultado el cambio de fase de amorfo a cristalino. Se descarta la presencia de otros estados del titanio (TiO₂ rutilo y anatasa) debido a que sus reflexiones no son visibles en el difractograma, en el

caso de la fase rutilo del titanio se presenta al ser sometido a una temperatura mayor a los 600 °C.

En el difractograma de la Figura 3.3b se muestra un acercamiento de la Figura 3.3a en el rango de 25° a 40° donde se observa claramente la presencia del plano (110) correspondiente al IrO₂ en la muestra TAlr-5SR, comparado con la muestra TA-5SR donde alrededor de 28° no se presenta ninguna reflexión. El plano (101) del IrO₂ se encuentra traslapado con el plano (100) en la muestra TAlr-5SR y comparado con la muestra TA-5SR se logra observar como a partir de 34° inicia un ligero incremento en la intensidad y que termina alrededor de 35.5°.

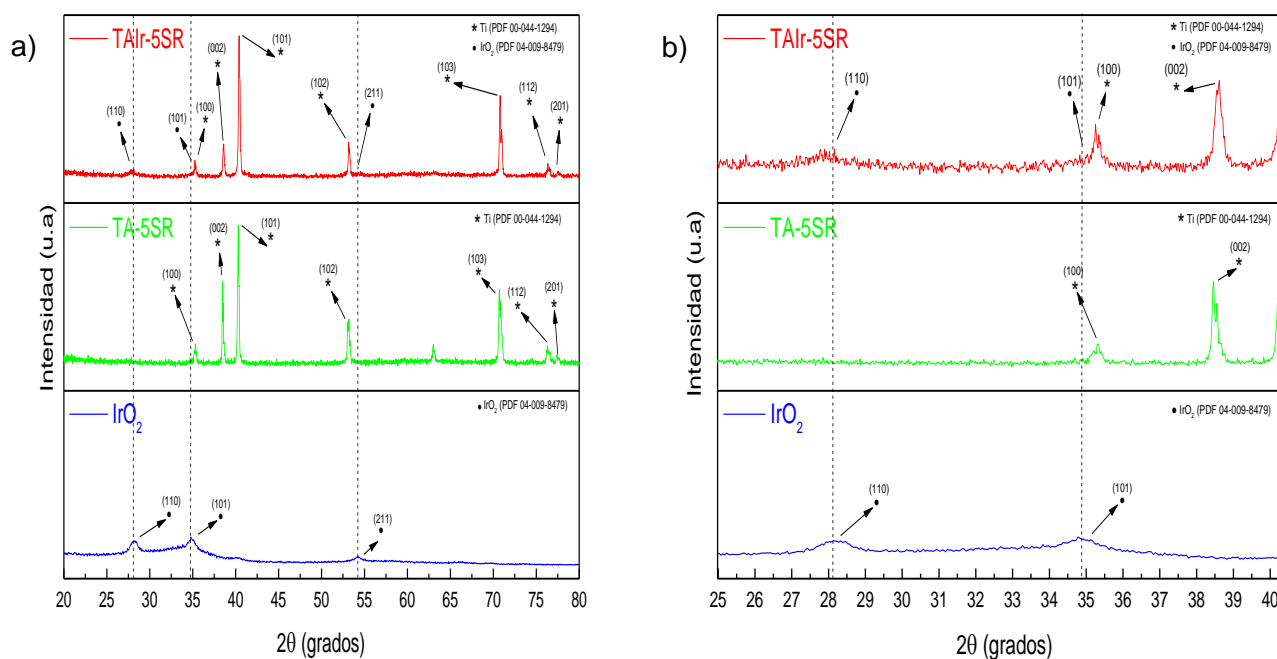


Figura 3.3 - a) Difractograma de las muestras IrO₂, TA-5SR y TAlr-5SR y b) difractograma de las muestras IrO₂, TA-5SR y TAlr-5SR con acercamiento entre 25 a 40°.

Tabla 3.4 - Índices de Miller del titanio, iridio y óxido de iridio.

Ti		Ir		IrO ₂	
<i>h k l</i>	<i>2θ</i> (°)	<i>h k l</i>	<i>2θ</i> (°)	<i>h k l</i>	<i>2θ</i> (°)
1 0 0	35.32	1 1 1	40.70	1 1 0	28.1
0 0 2	38.42	2 0 0	47.30	1 0 1	34.80
1 0 1	40.17	2 2 0	69.20	2 0 0	40.00

1 0 2	53.00	2 1 1	54.00
1 1 0	62.94		
1 0 3	70.66		
1 1 2	76.21		
2 0 1	77.36		
2 0 2	86.75		

En el difractograma de la Figura 3.4a se muestran los resultados obtenidos de la muestra TAlr-5B y se compara con la muestra TO y el difractograma del IrO₂ comercial. La muestra TAlr-5B presenta reflexiones correspondientes al IrO₂ a 28° y 35° que corresponden al plano (110) y (101) respectivamente. En la Figura 3.4b se muestra un acercamiento del difractograma de la muestra TAlr-5B donde se observa con mayor claridad la reflexiones del IrO₂ mediante la presencia de protuberancias en los grados correspondientes a las reflexiones del IrO₂.

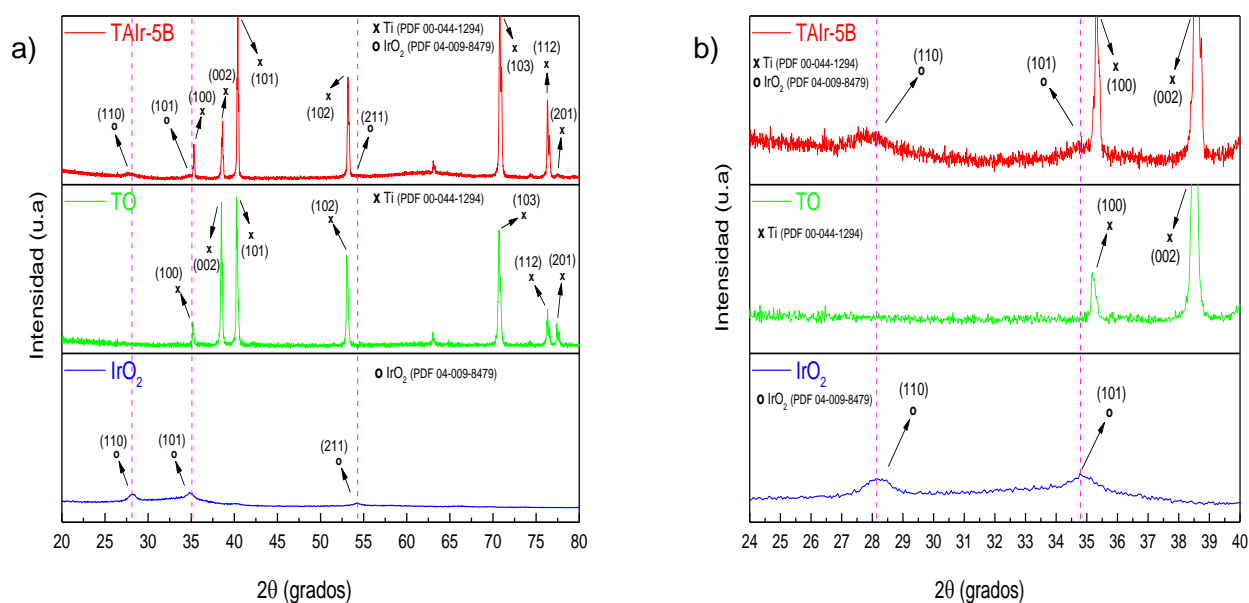


Figura 3.4 - a) Difractograma de las muestras IrO₂, TO y TAlr-5B y b) difractograma de las muestras IrO₂, TO y TAlr-5B con acercamiento entre 24 a 40°.

3.1.2.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 3.5a y 3.5b se presentan las micrografías de la muestra TO antes de las pruebas electroquímicas (CV, LSV y EIS). En estas es posible observar la morfología superficial con una distribución metálica compactada y rugosa. A magnificaciones de 1000X, se observa que la superficie no es tan plana y muestra una superficie con microgrietas especialmente donde existen las aperturas que dan forma a los rombos de la malla, posiblemente causadas durante la expansión del metal. La Figura 3.5c y 3.5d corresponde a la muestra después de las pruebas electroquímicas (CV, LSV y EIS) mientras que la Figura 3.5e y 3.5f, representan la misma muestra después de 24 h de cronoamperometría. En este caso no se observa diferencia alguna entre las muestras, lo cual es válido tomando en consideración que el titanio no presenta corrosión en H_2SO_4 a bajas concentraciones y a temperatura ambiente.

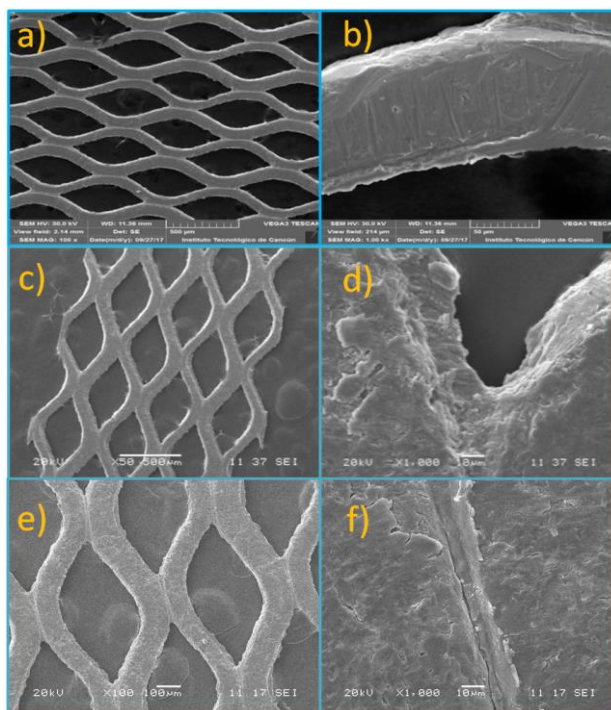


Figura 3.5 - Micrografías de la muestra TO antes de las pruebas electroquímicas [a (100X) y b (1000X)], después de las pruebas electroquímicas [c (50X) y d (1000X)] y después de la cronoamperometría [e (100X) y f (1000X)].

En la Figura 3.6a-3.6c se muestran las micrografías correspondientes a la muestra TAlr-5SR, se observa un ataque uniforme sobre la malla de titanio causado por el ácido oxálico. Se aprecia que el daño fue severo sobre toda la superficie de la malla, dejando una superficie muy dispareja con una inmensa cantidad de picos y hendiduras de diferentes tamaños y profundidades. Al finalizar el ataque químico se pesó la muestra y con base al peso inicial se determinó una pérdida del 61% respecto al peso inicial. Para corregir el daño ocasionado por el ataque químico, se consideró disminuir el tiempo del grabado químico de 2 h a solo 30 min para las próximas muestras. En la Figura 3.6c se aprecian microgrietas que se atribuyen a la acumulación del precursor sobre ciertos puntos y que por el proceso de oxidación térmica la capa de la disolución se partió dando como resultado microgrietas sobre la superficie del soporte.

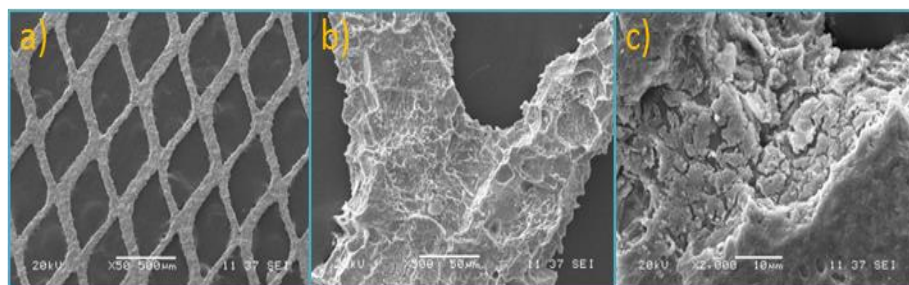


Figura 3.6 - Micrografía de la muestra TAlr-5SR antes de las pruebas electroquímicas; a) 50X, b) 500X, c) 2000X.

En la Figura 3.7 se presentan las micrografías de la muestra TAlr-5B, se observa una morfología superficial rugosa y con grumos sobre la superficie (Figura 3.7a y 3.7b) antes de las pruebas electroquímicas (CV, LSV y EIS). La Figura 3.7c y 3.7d representan la muestra después de las pruebas electroquímicas (CV, LSV y EIS) donde se mantiene una superficie rugosa, adicionalmente se observan formas de tipo canales entre las uniones de algunos rombos de la malla, estos canales posiblemente fueron creados durante el grabado químico en el ácido oxálico. La Figura 3.7e y 3.7f representan la misma muestra después de 24 h de cronoamperometría. Se mantiene la superficie rugosa pero sin la misma cantidad de grumos sobre esta. Esto se asocia a la disolución en el electrolito del recubrimiento por la electrólisis continua durante 24 h, es posible que

algunas partículas de iridio que no se encontraban adheridas completamente al metal se fueran desprendiendo con el tiempo.

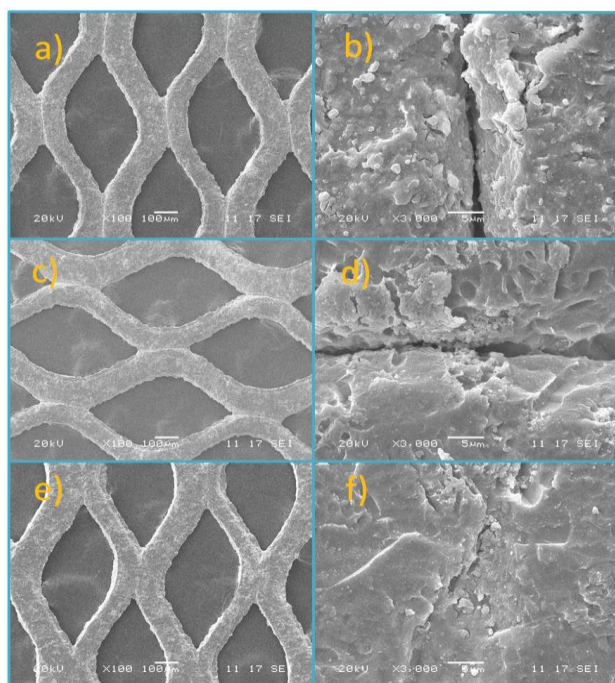


Figura 3.7 - Micrografía de la muestra TAlr-5B antes de las pruebas electroquímicas [a (100X) y b (3000X)], después de las pruebas electroquímicas [c (100X) y d (3000X)] y después de la cronoamperometría [e (100X) y f (3000X)].

3.1.2.3. Espectroscopia de Energía Dispersiva por Rayos X (EDX)

Inicialmente se contempló la impregnación del precursor mediante inmersión de la malla de titanio. Se realizó la impregnación del precursor de iridio a una malla de titanio variando el porcentaje de concentración de 5% y 10% de IrCl_3 respecto al peso total de la malla con el objetivo de determinar la variación del desempeño en pruebas de corrosión y compararlos electroquímicamente. De estos resultados preliminares, se concluyó que el método de inmersión no es tan efectivo cuando se trabaja con concentraciones muy pequeñas ($< 1 \text{ mg cm}^{-2}$), es decir no permite un control completo durante el proceso de impregnación lo que implica que no sea factible la reproducibilidad del método. En la Tabla 3.5 se puede observar la diferencia de concentración entre la malla de 5% y 10% wt. Con base en la información recabada en la literatura, se optó por cambiar el método

de depósito estableciéndose la metodología del depósito por la técnica de pintado con brocha (*painting*) la cual está ampliamente reportada para depósitos de óxidos de iridio.

Para determinar si el método de impregnación mediante la aplicación del precursor con brocha garantiza mejores resultados que el método de inmersión, se realizó un depósito a una muestra TAlr-5S previamente depositada con IrCl_3 . Primero se procedió eliminar la mayor cantidad del depósito anterior mediante un ataque químico en ácido oxálico durante 30 min, posteriormente se caracterizó por EDX (muestra TA-5SR) y después de realizar el depósito nuevamente empleando la brocha (TAlr-5SR).

En la Tabla 3.5 se presentan los resultados de los análisis químicos mediante EDX de las muestras TO, TAlr-5S, TAlr-10S, TA-5SR, TAlr-5SR y TAlr-5B. La composición química se tomó sobre cuatro puntos distintos aleatorios sobre cada muestra, reportándose el promedio de cada elemento.

Para la muestra TO, el resultado confirma que la muestra solo contiene titanio lo cual concuerda con la literatura donde se indica que el titanio de grado 1, contiene en su mayoría titanio y algunos otros elementos, sin embargo estos están en concentraciones muy pequeñas ($< 0.2\%$) que no son detectadas por el instrumento de medición. La cuantificación de los elementos presentes en la muestra TAlr-5S y TAlr-10S confirman que el depósito mediante inmersión de la muestra en la sal precursora no es tan eficiente. Esto se corrobora con los resultados indicados en la Tabla 3.5, donde la muestra TAlr-5S contiene 4.77% de iridio en peso mientras que la muestra TAlr-10S contiene 1.69% en peso de iridio. La muestra TAlr-10S debería de contener un mayor porcentaje que la muestra TAlr-5S, por lo que se atribuye esta deficiencia de material al método del depósito empleado. Al realizar el análisis químico de la muestra TA-5SR se determinó la presencia de iridio aún después de someter la muestra a un ataque químico nuevamente, de este análisis se concluye que el iridio depositado requiere de un mayor tiempo para ser eliminado superficialmente del substrato, generando un indicio de que se encuentra unido fuertemente al substrato debido al proceso de oxidación térmica llevado a cabo después de depositar la sal precursora. Adicionalmente se determinó por mapeo elemental, la presencia de cloro en muy bajas concentraciones, aún después de la calcinación (0.31% en peso y 0.27% atómico), en la literatura se indica que el cloro es eliminado

completamente al ser sometido a una temperatura mayor a los 550°C por lo que a 400°C es normal obtener pequeñas cantidades de cloro sobre la superficie del sustrato.

La diferencia entre la muestra TAlr-10S (depósito de IrCl_3 por inmersión en el precursor sintetizado) y TAlr-5SR (depósito del precursor sintetizado mediante pintado con brocha) es significativo donde la primera con un 10% en peso (depositado), la concentración de Ir no fue mayor a 2%, mientras que la muestra donde se utilizó el depósito con brocha al 5% alcanzó un 11.33% en peso de Ir indicando que el depósito es más eficiente mediante el uso de una brocha. El porcentaje de iridio total en la muestra TAlr-5SR está relacionado a la sumatoria de ambos depósitos en la muestra TAlr-5S que previamente contenía alrededor de 4 - 5% y al depositar nuevamente mediante la técnica de pintado con brocha al 5% wt. se obtuvo un porcentaje en peso de 11.33%. Este valor nos indica que la cantidad de pérdida del material a depositar es mucho menor mediante la técnica de pintado por brocha que por inmersión.

El análisis químico de la muestra TAlr-5B indica un porcentaje en peso de 7.62% en promedio, el cual es aceptable, considerando que se anexó un 2-3% por pérdidas adicionales al 5% y que hay puntos en los que se acumuló una mayor cantidad de iridio ya que el proceso no es controlado en su totalidad por el depósito de capa por capa. Adicionalmente debido a que las cantidades a depositar son menores a 0.5 mg cm^{-2} , es difícil obtener la cantidad específica por lo que en ocasiones el 5% terminaba siendo un 6%. Obtener un 7.6% en promedio en peso es indicativo de la efectividad que tiene la técnica de impregnación con brocha, comparado con la técnica de depósito por inmersión.

En la micrografía de la Figura 3.8 se muestra el mapeo del Ir sobre la muestra TAlr-5S, TAlr-10S, TAlr-5SR y TAlr-5B, los puntos rojos representan el iridio sobre el sustrato soporte. Destaca la muestra TAlr-5SR, considerando que es la muestra con mayor cantidad de iridio (11.33%).

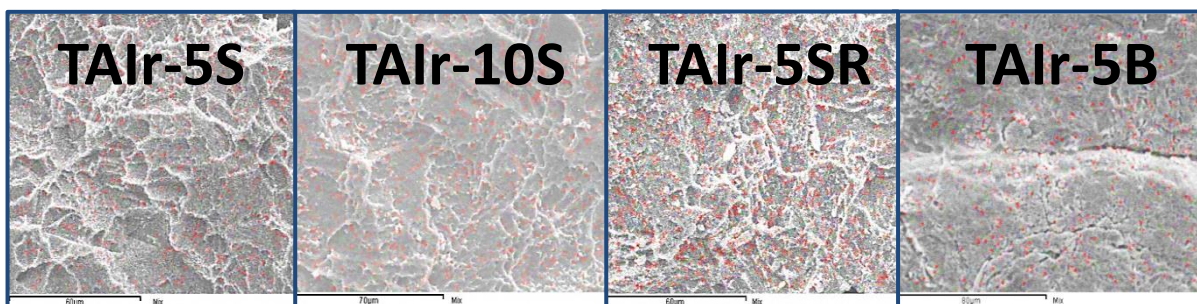


Figura 3.8 - Mapeo químico de las muestras TAlr-5S, TAlr-10S, TAlr-5SR y TAlr-5B.

Tabla 3.5 - Análisis químico de las muestras TO, TAlr-5S, TAlr-10S, TA-5SR, TAlr-5SR, TAlr-5B.

Elemento	Titanio		Carbono		Oxígeno		Iridio	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
TO	100	100	0	0	0	0	0	0
TAlr-5S	77.17	57.51	1.90	5.63	16.15	35.96	4.77	0.87
TAlr-10S	82.36	63.15	0	0	15.94	36.53	1.69	0.32
TA-5SR	75.70	53.81	3.07	8.66	17.33	36.82	3.89	0.69
TAlr-5SR	58.46	37.98	2.43	6.27	27.76	53.90	11.33	1.84
TAlr-5B	70.86	8	2.81	39.96	18.69	50.69	7.62	1.35

3.1.2.4. Tamaño del cristal del IrO₂

Utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 2.5), se calculó el tamaño del cristalito de los materiales, tomando en cuenta que $K = 0.94$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, $\beta = FWHM$ y θ es la ubicación del pico ($2\theta/2$). Los valores de $FWHM$ se determinaron mediante la herramienta de *Peak Gauss* disponible en *OriginPro 2015 9.2*. En la Tabla 3.6 se denotan los tamaños del cristalito de cada material considerando los picos de mayor intensidad del XRD en la Figura 3.4. El tamaño promedio obtenido para el IrO₂ fue de 6.89 nm, este tamaño de cristal es similar con los tamaños obtenidos por V. K. Puthiyapura *et al.* [28] quienes obtuvieron un tamaño promedio de 6 nm para un depósito de óxido de iridio soportado en óxido de estaño dopado con antimonio (ATO) mediante la técnica de deposición térmica. T. Nguyen *et al.* [82] obtuvieron tamaños de partícula de 6.8 nm mediante TEM del IrO₂ sintetizado a 400 °C sobre *carbon black*.

Tabla 3.6 - Tamaño del cristalito en la muestra TAlr-5B

Planos del Ti	2θ	FWHM	Tamaño	Planos del IrO ₂	2θ	FWHM	Tamaño
(100)	35.32	0.172	52.12 nm	(110)	28.1	1.33	6.42 nm
(002)	38.42	0.247	35.70 nm	(101)	34.8	1.18	7.36 nm
(101)	40.17	0.198	45.05 nm	(201)	40		nm
(102)	53	0.247	38.45 nm	(211)	54		nm
Tamaño promedio			42.83 nm	Tamaño promedio			6.89 nm

3.2. Caracterización electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron con los parámetros presentados en la Tabla 3.7. Siendo la voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y cronoamperometría las pruebas realizadas a las muestras (CPO, TO, TAlr-5B).

Tabla 3.7 - Parámetros de las pruebas electroquímicas empleadas.

Prueba	°C	Electrolito	Electrodo de trabajo (WE)	Electrodo de referencia (RE)	Contra electrodo (CE)	Velocidad de escaneo	Ciclos	Potencial
CV	25°C ± 1	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1 – CPO 2 – TO 3 – TAlr-5B	Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat. K ₂ SO ₄)	Barra de grafito cilíndrica (15 cm x 0.6 diámetro)	50 mV/s	1,10,50,100, 200, 400, 600,800, 1000	-0.640V a 0.560V (vs. RE)
LSV	25°C ± 1	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1 – CPO 2 – TO 3 – TAlr-5B	Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat. K ₂ SO ₄)	Barra de grafito cilíndrica (15 cm x 0.6 diámetro)	50 mV/s	N/A	0.160V a 1.360V (vs. RE)
EIS	25°C ± 1	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1 - CPO 2 – TO 3 – TAlr-5B	Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat. K ₂ SO ₄)	Barra de grafito cilíndrica (15cm x 0.6 diámetro)	1 MHz – 100 mHz.	N/A	550 mV / 1200 mV (vs. RE)
CA	25°C ± 1	H ₂ SO ₄ 0.5 M	1 - CPO 2 – TO 3 – TAlr-5B	Hg/Hg ₂ SO ₄ (sat. K ₂ SO ₄)	Barra de grafito cilíndrica (15cm x 0.6 diámetro)	N/A	N/A	1.36V vs. RE

3.2.1. Voltamperometría Cíclica

3.2.1.1. Papel carbono

En este tipo de pruebas, las regiones en las que la curva se muestra plana representan la carga capacitiva de la interface electrodo-electrolito donde el valor de corriente constante

es proporcional al área superficial, mientras que las regiones donde se presenta un incremento de corriente en la curva, corresponde a las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el electrolito [83]. En la Figura 3.9 se puede observar la curva característica de un difusor de gases de material carbonoso soportado en una matriz de fibras gráficas [84]. La CV exhibe un par de picos (I y II) relacionados a los procesos de oxidación y reducción del electrodo de trabajo [85]. El incremento en la intensidad de corriente del pico I localizado en 0.05 V y del pico II situado en -0.11V se atribuye a la oxidación y reducción de la superficie del carbono respectivamente [86] conformando distintos grupos funcionales que contienen oxígeno [45]. El grado de oxidación aumenta la cantidad de los óxidos superficiales que proporcionan más sitios disponibles para la adsorción de protones en el carbono [86]. Estos picos están asociados con los grupos funcionales electroactivos (C–O, C=O, O–C=O, O=C–OH) presentes en el electrodo de trabajo [67, 84]. Este tipo de grupos funcionales, que proveen de actividad redox, pueden ser responsables de las corrientes faradaicas [87]. Con base en la cantidad de ciclos ejecutados, se observa en el área anódica que a partir del primer ciclo hasta los 1000 ciclos los picos tienen un incremento constante, por lo que este comportamiento sugiere que el papel carbono inicia un proceso de corrosión superficial ligero a partir del primer ciclo y que incrementa con la cantidad de ciclos ejecutados [14].

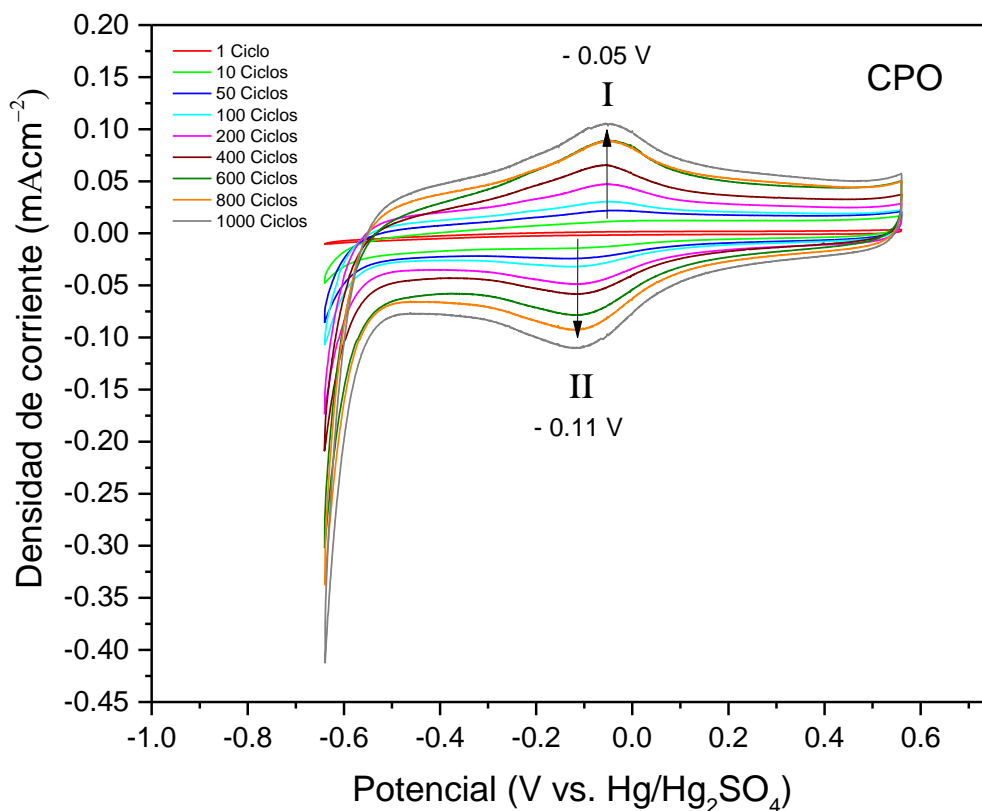


Figura 3.9 - Voltamperograma de la muestra CPO en H_2SO_4 0.5 M como electrolito a temperatura ambiente y una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} para los siguientes ciclos: 1, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000.

3.2.1.2. Malla de titanio sin protección

La Figura 3.10 muestra la curva obtenida de la muestra TO para determinar su desempeño como difusor en el ánodo de una URFC y que fue sometida hasta 1000 ciclos de trabajo. La respuesta electroquímica de un material está asociada con su naturaleza, porosidad y conductividad [88]. En el caso de la muestra TO, la respuesta electroquímica corresponde a un proceso cuasi reversible y se atribuye a su propiedad resistente del material para soportar ambientes corrosivos. Los valores de corrientes fueron relativamente bajos y estables de 1.25 a $1.5 \mu\text{A}$, indicando una buena estabilidad electroquímica durante los 1000 ciclos. A potenciales cercanos a 0.560 V no se observa

un incremento en la corriente de oxidación del material. Esta estabilidad se atribuye a la capa superficial de dióxido de titanio que se forma de manera espontánea al estar en contacto con oxígeno y en ambientes corrosivos [83, 89, 90]. Es un comportamiento pasivo en el cual el titanio está cubierto por una capa de óxido de titanio y que su velocidad de oxidación es muy lenta que da paso a la formación de iones Ti (IV) en la solución o un incremento en el grosor de la capa de óxido [58]. Por otro lado se observa un incremento paulatino a potenciales negativos a medida que se aproxima a - 0.6 V, este incremento de corriente es indicativo de que el material tiene un mejor desempeño para la evolución de hidrógeno que para la evolución de oxígeno como lo describen Kelly y Noel, 1999 [58], es un comportamiento catódico y ocurre cuando el titanio se polariza a un potencial negativo.

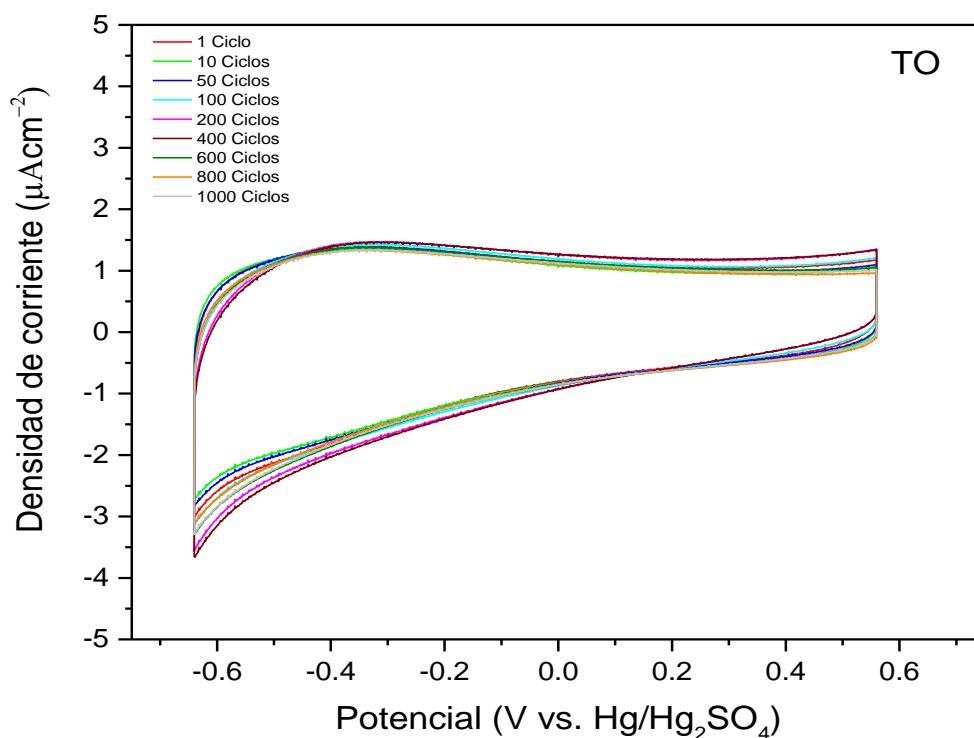


Figura 3.10 - Voltamperograma de la muestra TO en H_2SO_4 0.5 M como electrolito a temperatura ambiente y una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} para los siguientes ciclos: 1, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000.

3.2.1.3. Malla de titanio con protección

La Figura 3.11 muestra un voltamperograma con una forma muy simétrica y muy común en electrodos de IrO₂ preparados por métodos térmicos, en este ocurre un fenómeno debido a la adsorción y oxidación de especies oxigenadas en medios ácidos [28–31, 53, 54, 91–93], esto indica que dentro de este potencial el electrodo de trabajo tiene una respuesta capacitiva [93]. Este comportamiento capacitivo del electrodo de trabajo se debe a la reacción de intercambio de protones y de la capacitancia por la formación de la doble capa por la adsorción de iones e indica que la respuesta electroquímica de la superficie de electrodo está gobernada por la electroactividad del IrO₂ [92]. El voltamperograma se divide en 3 regiones enumeradas en números romanos I, II y III (Figura 3.11), la región I corresponde a la adsorción y desorción de las especies sobre el electrodo, la región II corresponde a la formación de la doble capa sobre el electrodo ocasionada por la acumulación de cargas sobre la superficie del metal y la región III corresponde a la oxidación y reducción de grupos OH⁻ [94] debido a la reacción redox superficial entre el IrO₂ y el H⁺ descrita por V.K. Puthiyapura *et al.* [28]. A partir de - 0.1V se observa un incremento de corriente en el voltamperograma, siendo en el primer ciclo muy visible dos protuberancias/picos a 0.16 V y 0.5V, estos picos corresponden a la transición redox Ir(III)/Ir(IV) e Ir(IV)/Ir(VI) [28–31, 53, 54, 93, 95] respectivamente. Por otro lado, a potenciales bajos (menor a - 0.3V vs. Hg/Hg₂SO₄) se observa un pico atribuible a la adsorción atómica del hidrógeno en el enrejado cristalino y los límites de grano del óxido al igual que una desorción del hidrógeno de menor intensidad [29]. Al finalizar los 1000 ciclos se observa un decremento en la respuesta electroquímica del electrodo y se puede corroborar por la disminución de la capacitancia obtenida en la espectroscopia de impedancia electroquímica presentada más adelante (Figura 3.24) y que se muestran en la Tabla 3.18.

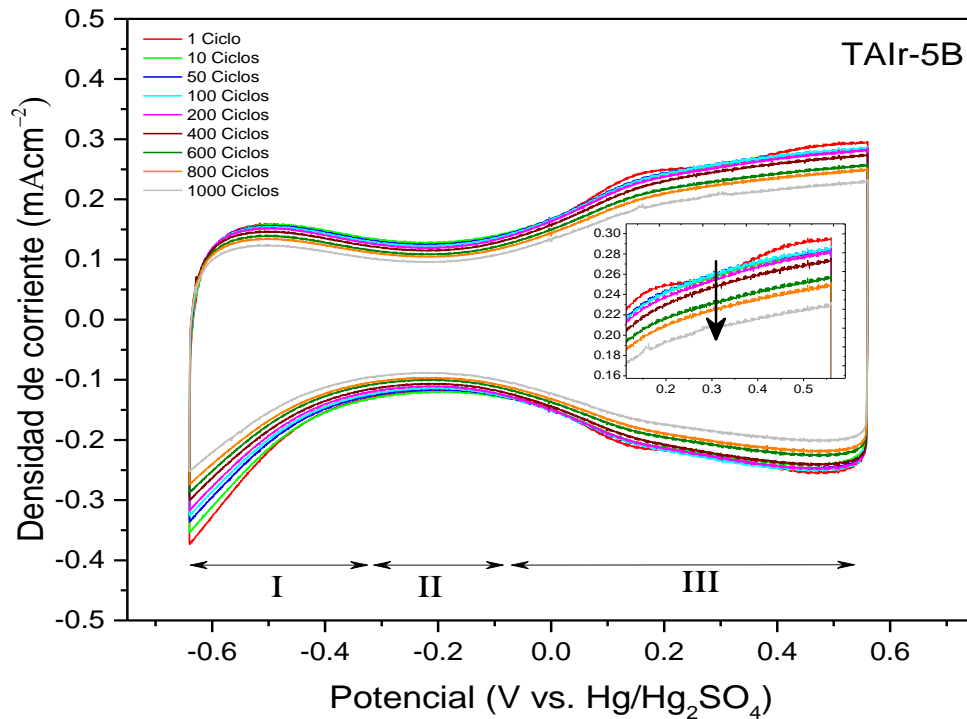


Figura 3.11 - Voltamperograma de la muestra TAIr-5B en H_2SO_4 0.5 M como electrolito a temperatura ambiente y una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} para los siguientes ciclos: 1, 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000.

3.2.2. Voltamperometría de Barrido Lineal

3.2.1.1. Papel carbono

En la Figura 3.12 se presentan los resultados del análisis de polarización lineal de la muestra CPO. Se divide en dos secciones, una región activa que inicia a partir de los 264 mV (sección I) y la sección II que puede estar asociada a una pseudopasivación debido a la oxidación continua del carbono en CO_2 que da paso a la formación de una capa de óxido superficial. De acuerdo a los datos presentados en la Tabla 3.8, a medida que incrementa la cantidad de ciclos, el potencial de corrosión disminuye ligeramente hasta finalizar los 400 ciclos, indicativo de que la corrosión inicia a un potencial menor al incrementar los ciclos. En el primer ciclo el potencial de corrosión (E_{CORR}) es de 259.43 mV y la corriente de corrosión (I_{CORR}) de $0.909 \mu\text{A/cm}^2$. Al finalizar los 1000 ciclos, el

potencial de corrosión se vio desplazado hacia un potencial más noble (261.38 mV). Por otro lado la corriente de corrosión se incrementó ligeramente con los ciclos ejecutados y se desplazó de 0.909 μA hasta 7.233 μA indicando un incremento de corrosión en el electrodo de trabajo. A partir de los 600 ciclos el potencial de E_{CORR} incrementa ligeramente indicativo de que la corrosión inicia a un potencial superior que en los ciclos anteriores, mientras que el incremento de la I_{CORR} está asociado directamente con un incremento o disminución de corrosión del material.

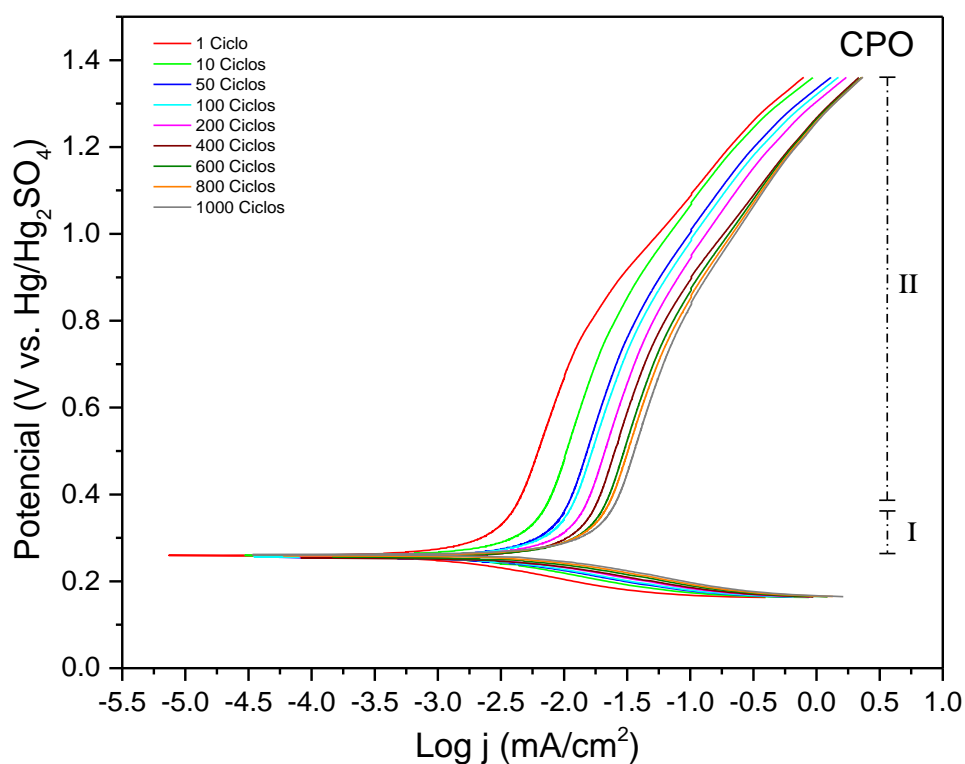


Figura 3.12 - Curvas de polarización Tafel (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) para la corrosión del carbono (CPO) en $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ como electrolito a temperatura ambiente.

Tabla 3.8 - Valores de E_{CORR} e I_{CORR} de la muestra CPO de 1 a 1000 ciclos.

Ciclo	E_{CORR} (mV)	I_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	259.438	0.909
10	259.268	1.400
50	255.597	2.917
100	256.405	3.451

200	256.051	4.511
400	253.750	5.684
600	256.017	6.688
800	259.453	7.120
1000	261.388	7.233

3.2.1.2. Malla de titanio sin protección

En la curva de polarización de la muestra TO (Figura 3.13) se obtuvieron los valores de E_{CORR} e I_{CORR} presentados en la Tabla 3.9, los resultados indican un incremento en el potencial de corrosión y una disminución en la corriente de corrosión lo cual es un indicador de una mayor resistencia a la corrosión [96], este fenómeno se atribuye a la formación de la capa de TiO_2 sobre el titanio metálico causado por la pasivación del material al estar expuesto en ambiente ácido [58]. Se muestra una mejora en la resistencia a la corrosión después de someter el metal a la prueba electroquímica, al ver un desplazamiento ligero en la curva de polarización hacia una región de I_{CORR} menor y un E_{CORR} ligeramente más positivo [96], la I_{CORR} disminuyó de 0.371 a 0.268 μA en el primer ciclo y mil ciclos respectivamente, mientras que el potencial de corrosión se vio desplazado ligeramente a un valor más noble de 182.671 mV a 187.639 mV en el primer ciclo y mil ciclos respectivamente. Este incremento de la capa superficial de TiO_2 se puede comprobar con la respuesta obtenida en la espectroscopia de impedancia electroquímica (Figura 3.20), donde se puede ver un incremento de la resistencia a la transferencia de carga a medida que incrementan los ciclos. En la Figura 3.13 se observa claramente como el metal pasa de un estado activo (sección I) a un estado pseudopasivo (sección II) y finalmente durante los primeros ciclos (1-50) se logra observar una región bien definida de transpasivación (sección III), la cual es indicativa de un incremento de densidad de corriente (incremento de oxidación del metal/disolución rápida de un metal pasivado) a medida que el potencial tiende a ser más positivo lo cual significa un incremento en la velocidad de corrosión asociado a la ruptura de la capa pasiva o una posible corrosión localizada. Se puede observar que a medida que el metal se pasiva al estar inmerso en el electrolito, esa región de transpasivación se convierte en una pseudopasivación por lo que el metal se inhibe de esa disolución metálica rápida con el incremento del tiempo. La

curva de polarización anódica no muestra ningún punto de ruptura lo cual sugiere que la capa de óxido formada sobre la superficie del metal es estable [97].

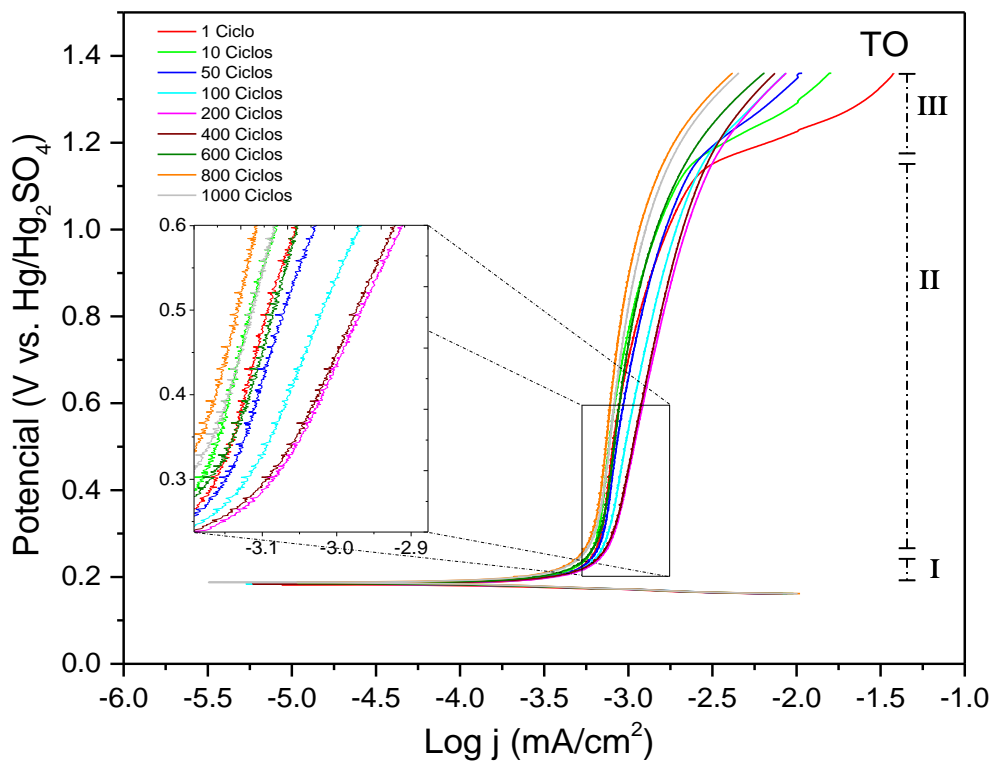


Figura 3.13 - Curvas de polarización Tafel (vs. Hg/Hg₂SO₄) para la corrosión del titanio grado 1 (TO) en 0.5 M H₂SO₄ como electrolito a temperatura ambiente.

Tabla 3.9 - Valores de E_{CORR} e I_{CORR} de la muestra TO de 1 a 1000 ciclos.

Ciclo	E _{CORR} (mV)	I _{CORR} (μA/cm ²)
1	182.671	0.371
10	184.936	0.344
50	184.575	0.385
100	184.471	0.402
200	184.003	0.415
400	184.570	0.394
600	185.210	0.307
800	187.685	0.267
1000	187.639	0.268

3.2.1.3. Malla de titanio con protección

La Figura 3.14 muestra la curva de polarización de la muestra TAlr-5B. Los valores de E_{CORR} e I_{CORR} correspondientes se muestran en la Tabla 3.10. Los resultados indican una estabilidad favorable desde el primer ciclo donde los valores de E_{CORR} e I_{CORR} (176.355 mV, 128.577 μ A) no presentan una gran variación hasta finalizar los 600 ciclos (178.013 mV, 122.237 μ A), a 1000 ciclos el valor de I_{CORR} se ve reducido casi a la mitad indicando una mayor estabilidad ante la corrosión como se indica en la literatura donde una disminución en la I_{CORR} suele asociarse con una mejora en la corrosión de un metal. La curva de polarización se divide en tres secciones; la sección I corresponde al estado activo del metal antes de hacer una transición al estado pasivo (sección II) del electrodo y finalmente la sección III que corresponde a la evolución de oxígeno. Durante la LSV se observó electrólisis a potenciales muy bajos (> 0.78V – 0.80V), esta facilidad de poder realizar electrólisis a potenciales muy bajos se atribuye a la propiedad del IrO₂ que además de actuar como material que inhibe la corrosión, tiene la función de un electrocatalizador que promueve la evolución de oxígeno a potenciales sumamente bajos.

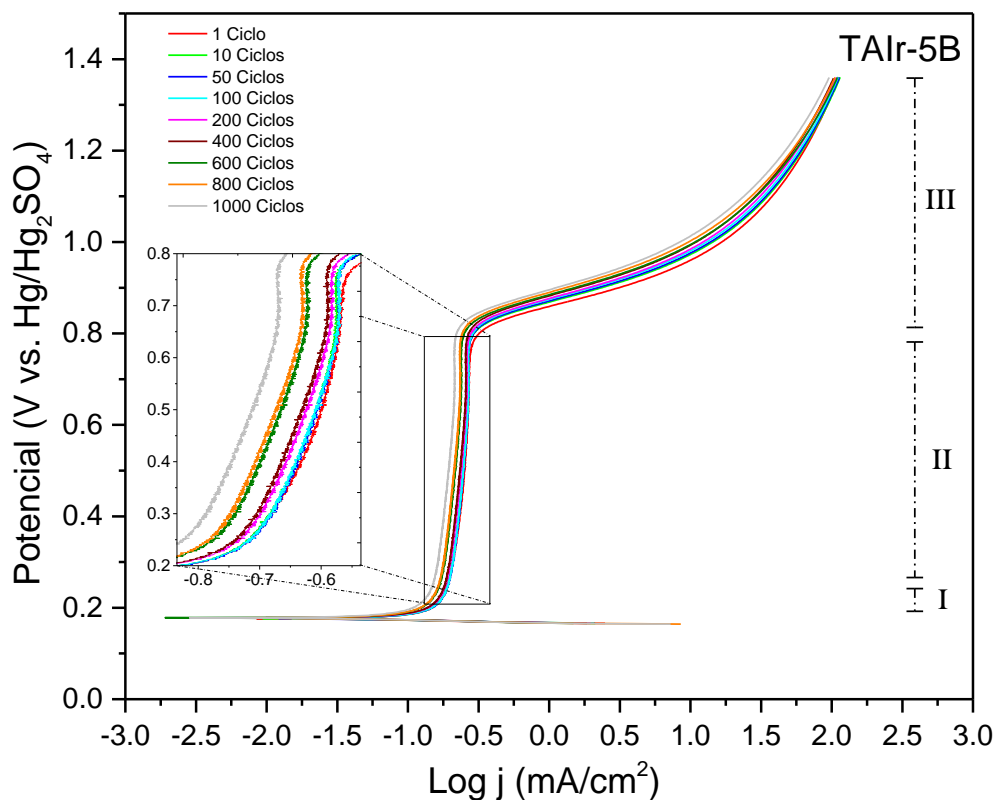


Figura 3.14 - Curvas de polarización Tafel (vs. Hg/Hg₂SO₄) para la corrosión de la muestra TAlr-5B en 0.5 M H₂SO₄ como electrolito a temperatura ambiente.

Tabla 3.10 - Valores de E_{CORR} e I_{CORR} de la muestra TAlr-5B de 1 a 1000 ciclos.

Ciclo	E _{CORR} (mV)	I _{CORR} (μA/cm ²)
1	176.355	128.577
10	176.467	132.294
50	176.421	132.701
100	176.625	133.385
200	177.209	125.981
400	177.572	128.648
600	178.013	122.237
800	177.202	74.636
1000	177.789	68.893

3.2.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

3.2.3.1. Papel carbono

A un potencial de 550 mV (Figura 3.15) los procesos sobre el papel carbono son controlados solamente por difusión y no se observa ningún fenómeno asociado al transporte de cargas. Las resistencias correspondientes a dicho potencial se presentan en la Tabla 3.11.

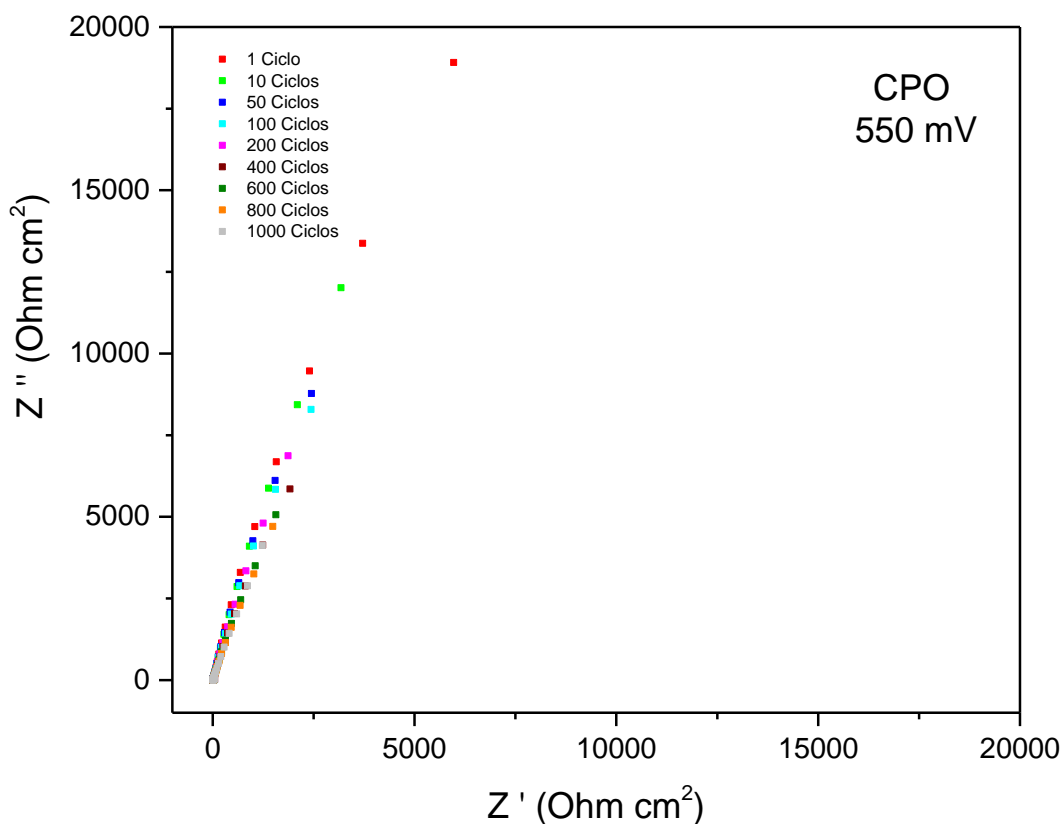


Figura 3.15 - Diagrama de Nyquist del electrodo CPO a 550 mV en 0.5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz.

Tabla 3.11 - Valores de resistencia del sistema a 550 mV.

Ciclo	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)
1	4.013
10	3.984

50	3.961
100	3.821
200	3.893
400	4.137
600	4.148
800	5.539
1000	5.548

A un potencial de 1200 mV (Figura 3.16) es apreciable notar la formación de un semicírculo en todas las curvas de EIS en el rango de 0.09 MHz hasta 100 mHz, que se atribuye a la resistencia de la transferencia de cargas en la superficie del electrodo [77]. De igual manera es posible notar la cuasi-formación a bajas frecuencias (0.32 Hz – 100 mHz) de un segundo semicírculo en el 1er ciclo hasta el ciclo 100 donde se logra notar una segunda protuberancia seguida del primer semicírculo y a medida que incrementan los ciclos esta formación va desapareciendo (>100 ciclos).

La resistencia del electrodo se atribuye al tamaño de las fibras en el electrodo (8-10 μm en diámetro). Adicionalmente se observa que después del primer ciclo, la resistencia a la transferencia de carga disminuye, el cruzamiento del semicírculo con el eje de la impedancia real representa la resistencia óhmica total (R_{OHM}) de la celda electroquímica que incluye la resistencia de la solución (R_{S}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) en la interface electrodo-electrolito (Tabla 3.12). La R_{OHM} en el primer ciclo tiene un valor aproximado a $1495.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y para el ciclo 1000 esta disminuye a $468.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este decremento en la resistencia a la transferencia de la carga se encuentra reportado en la literatura y se atribuye a la humectación del electrodo de carbono, que a su vez incrementa la velocidad de migración de iones en la superficie de materiales carbonosos, reduciendo la resistencia a la transferencia de cargas y permitiendo una fácil formación de la doble capa por los iones [98]. Este fenómeno de incremento de la doble capa se puede comprobar en la CV, donde se logra observar un incremento de corriente a medida que se incrementan los ciclos de oxidación/reducción, permitiendo que los grupos funcionales tengan contacto con los iones en el electrolito y a su vez que la reacción de oxidación/reducción ocurra más fácilmente [98].

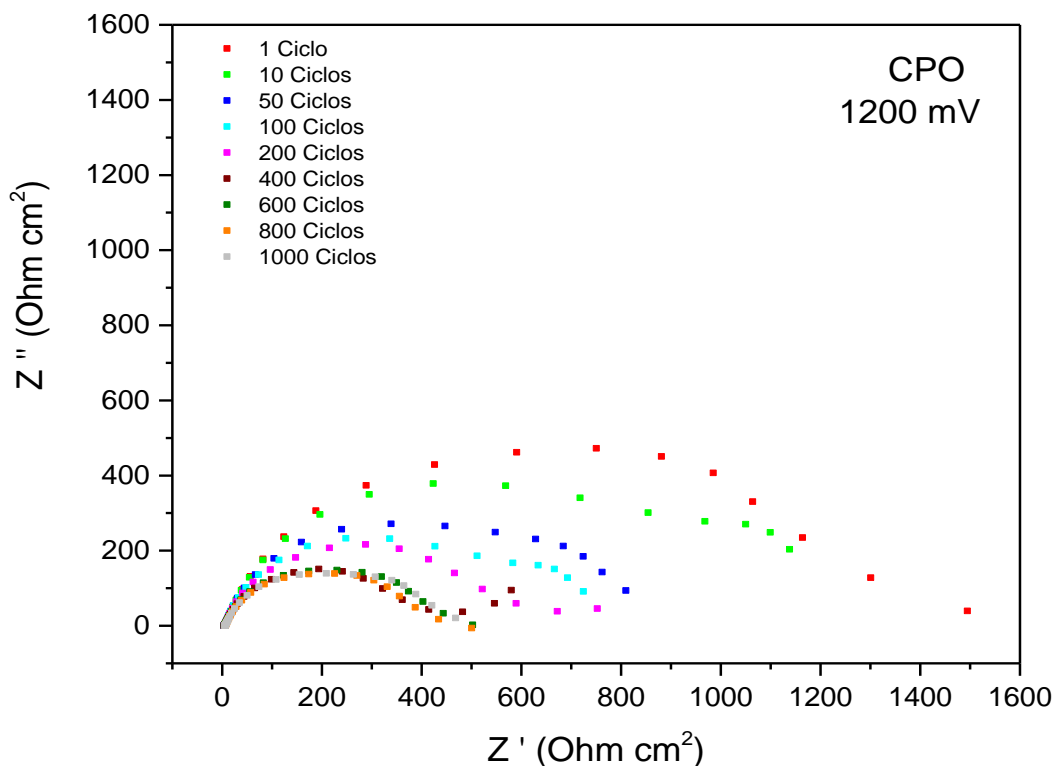


Figura 3.16 - Diagrama de Nyquist del electrodo CPO a 1200 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz.

Tabla 3.12 - Valores de capacitancia, R_S, R_{CT} y R_Ω a 1200 mV.

Ciclo	C _D (μF)	R _S (Ω cm ²)	R _{CT} (Ω cm ²)	R _Ω (Ω cm ²)
1	106.20	3.96	1491.01	1495.00
10	82.50	3.95	1134.04	1138.00
50	120.30	3.93	805.86	809.80
100	90.60	3.80	720.50	724.30
200	148.80	3.87	748.42	752.30
400	129.60	4.09	575.90	580.00
600	217.20	4.11	498.38	502.50
800	224.70	5.51	494.88	500.40
1000	222.60	5.53	462.76	468.30

En la Figura 3.17 en el recuadro interno se muestra el circuito equivalente propuesto para el sistema con base a lo reportado en la literatura para un electrodo carbonoso en media celda. Los parámetros tanto de la R₁, Q₂ y R₂ se denotan en la Tabla 3.13. Mientras que

el ajuste en el diagrama de Nyquist y Bode se muestran en la Figura 3.17 y Figura 3.18. El valor de error del ajuste se encuentra en la Tabla 3.13, este valor se considera dentro del rango permitido para un ajuste ideal de un sistema.

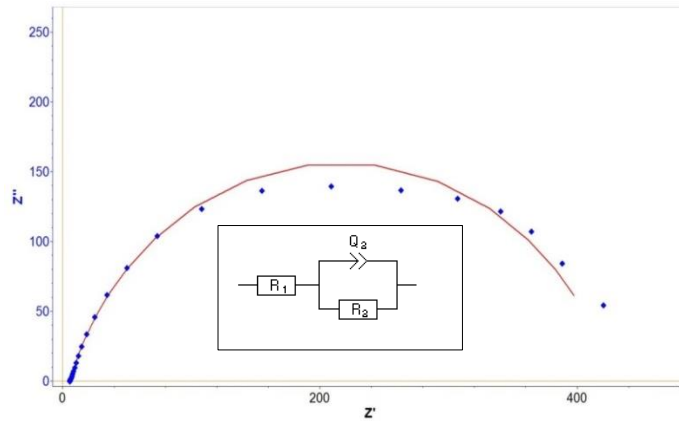


Figura 3.17 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Nyquist para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azules), ajuste experimental (línea continua roja).

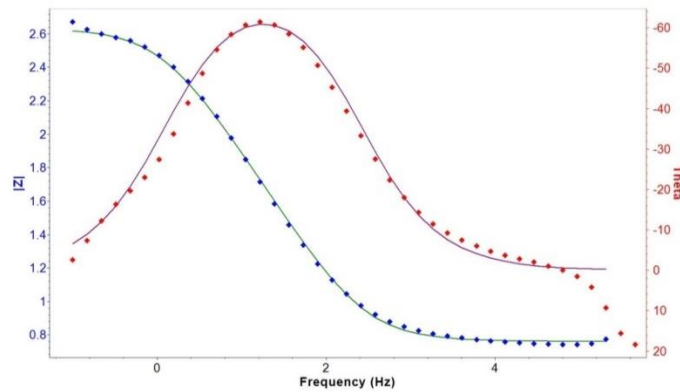


Figura 3.18 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Bode para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azul y rojo), ajuste experimental (línea continua verde y morada).

Tabla 3.13 - Parámetros del circuito equivalente propuesto para la simulación en Z Sim.

Elemento	Valor	Error	χ^2
R1 (Ω)	5.76	0.24	0.08
Q2 ($F \cdot s^{(a-1)}$)	0.431E-3	4.13E-6	
a2	0.813	0.50	
R2 (Ω)	421	1.16	

3.2.3.2. Malla de titanio sin protección

A bajas frecuencias si el proceso está controlado por difusión, se observaría una línea recta con una inclinación de 45° o si el proceso es puramente capacitivo la línea recta tendrá una inclinación de 90° [88]. A un potencial de 550 mV (Figura 3.19) la respuesta casi vertical a bajas frecuencias de la muestra TO indica un comportamiento capacitivo, que corresponde a una difusión rápida de los iones y adsorción en el electrodo [99]. Las resistencias correspondientes a dicho potencial se presentan en la Tabla 3.14.

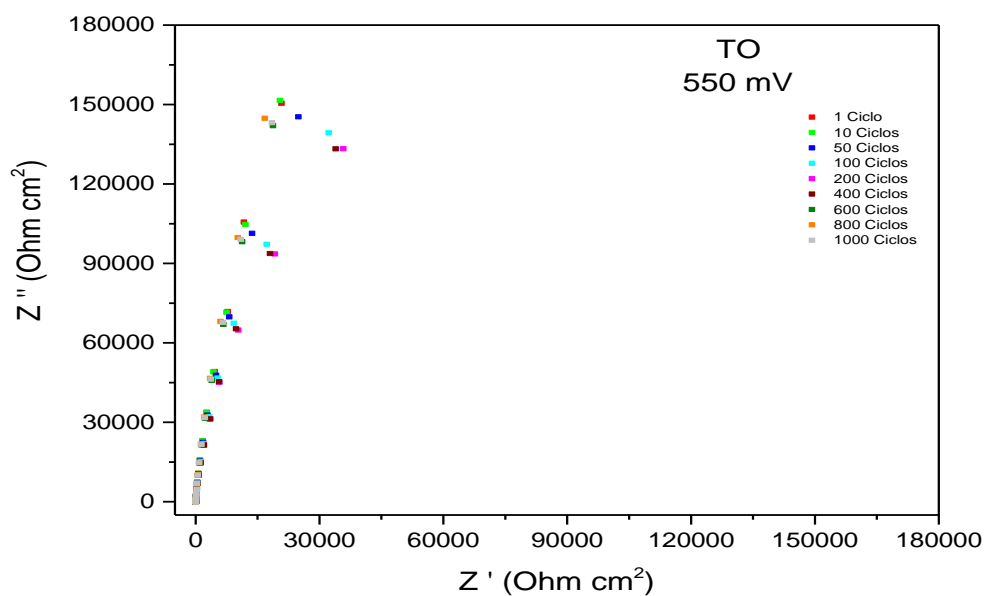


Figura 3.19 - Diagrama de Nyquist del electrodo TO a 550 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz.

Tabla 3.14 - Valores de resistencia del sistema a 550 mV.

Ciclo	R _s (Ω cm ²)
1	34.84
10	34.87
50	34.86
100	34.65
200	33.84
400	34.43
600	32.78
800	33.02
1000	33.96

En el módulo de Nyquist el cruce del semicírculo en el eje real a altas frecuencias se utiliza para evaluar la resistencia interna del electrodo. En la Figura 3.20 transcurrido el primer ciclo, la resistencia a la transferencia de carga incrementa drásticamente, la resistencia óhmica total (R_{OHM}) de la media celda electroquímica que incluye la resistencia de la disolución (R_S) y la resistencia a la transferencia de carga entre el material activo y el electrolito (R_{CT}) en la interface electrodo-electrolito [99] se presentan en la Tabla 3.15. La R_{OHM} en el primer ciclo tiene un valor de $15.18 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ y al finalizar los mil ciclos incrementó a $87.27 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Durante el primer ciclo se puede observar que el material tiene un comportamiento pseudocapacitivo, sin embargo a medida que incrementa la cantidad de ciclos este comportamiento se pierde y tiende a ser más capacitivo con el tiempo, esto se observa a partir del ciclo 200 y al finalizar el ciclo 600 el electrodo ha perdido su respuesta inicial. Este comportamiento se atribuye al incremento de la capa de óxido semiconductor sobre la superficie del metal ocasionado por la pasivación y da como resultado un incremento en la resistencia a la transferencia de carga [99].

En la Figura 3.21 en el recuadro interno se muestra el circuito equivalente propuesto para el sistema con base a lo reportado en la literatura para un electrodo de titanio, conformado por una resistencia en serie (R_1) con una resistencia en paralelo (R_2) con un elemento de fase constante (Q). Los parámetros tanto de la R_1 , Q (elemento de fase constante) y R_2 se denotan en la Tabla 3.16. El ajuste en el diagrama de Nyquist y Bode con el circuito equivalente se muestra en la Figura 3.21 y 3.22 respectivamente. El elemento de fase constante es utilizado comúnmente como un sustituto de un capacitor en un circuito equivalente para describir la capacitancia de la doble capa y la pseudocapacitancia [88, 99], en general se presentan debido a los factores siguientes: (i) una distribución del tiempo de relajación como resultado de la heterogeneidad existentes en la interface electrodo-electrolito, (ii) porosidad, (iii) naturaleza del electrodo y (iv) desordenamiento dinámico asociado con la difusión [88].

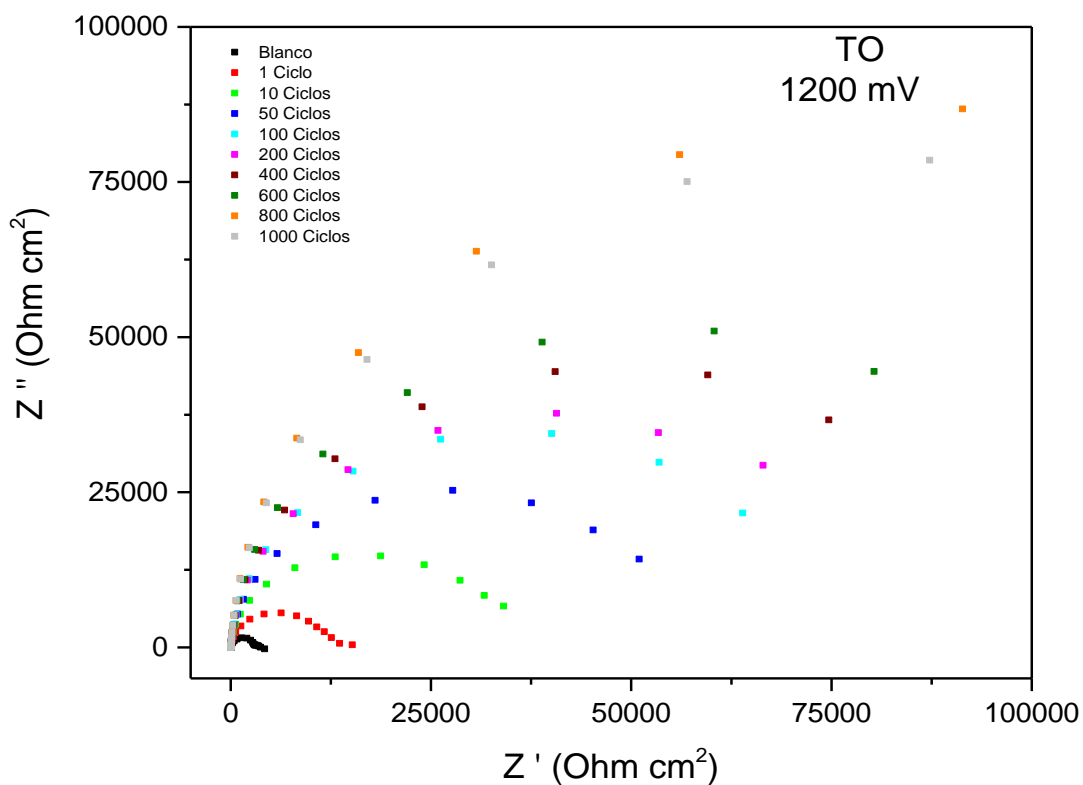


Figura 3.20 - Diagrama de Nyquist del electrodo TO a 1200 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 100 mHz - 1 MHz.

Tabla 3.15 - Valores de C_D, R_S, R_{CT} y R_Ω a 1200 mV.

Ciclo	C _D (μF)	R _S (Ω cm ²)	R _{CT} (Ω cm ²)	R _Ω (Ω cm ²)
1	7.37	34.93	15154.86	15189.79
10	9.34	35.20	34024.37	34059.57
50	8.78	34.42	50970.60	51005.02
100	10.08	34.65	63877.84	63912.49
200	8.94	34.68	66417.41	66452.09
400	7.61	34.89	74640.21	74675.10
600	10.02	32.93	80299.42	80332.35
800	8.76	34.08	91327.99	91362.07
1000	9.66	33.61	87236.95	87270.56

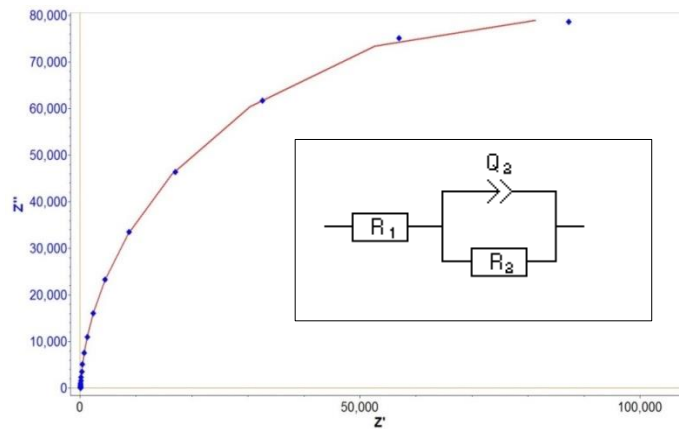


Figura 3.21 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Nyquist para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azules), ajuste experimental (línea continua roja).

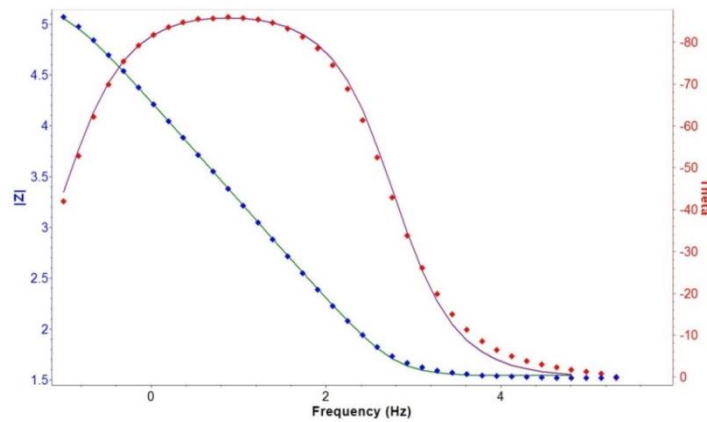


Figura 3.22 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Bode para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azul y rojo), ajuste experimental (línea continua verde y morada).

Tabla 3.16 - Parámetros del circuito equivalente propuesto para la simulación en Z Sim.

Elemento	Valor	Error	χ^2
R1 (Ω)	34.77	0.21	0.05
Q2 ($F \cdot s^{(a-1)}$)	9.67E-6	0.58E-9	
a2	0.97	0.50	
R2 (Ω)	164 947	3.40	

3.2.3.3. Malla de titanio con protección

La respuesta en diagrama de Nyquist de la muestra TAlr-5B (Figura 3.23) se asemeja a un sistema muy capacitivo [100] a 550 mV. Esto se confirma debido a que tan vertical su respuesta se encuentra en el plano positivo del eje “y”. Mientras más cercano a 90°, la respuesta se asemeja a un capacitor ideal. No se observa ningún otro fenómeno a 550 mV a bajas o altas frecuencias. Los valores de resistencias correspondientes a cada ciclo se denotan en la Tabla 3.17.

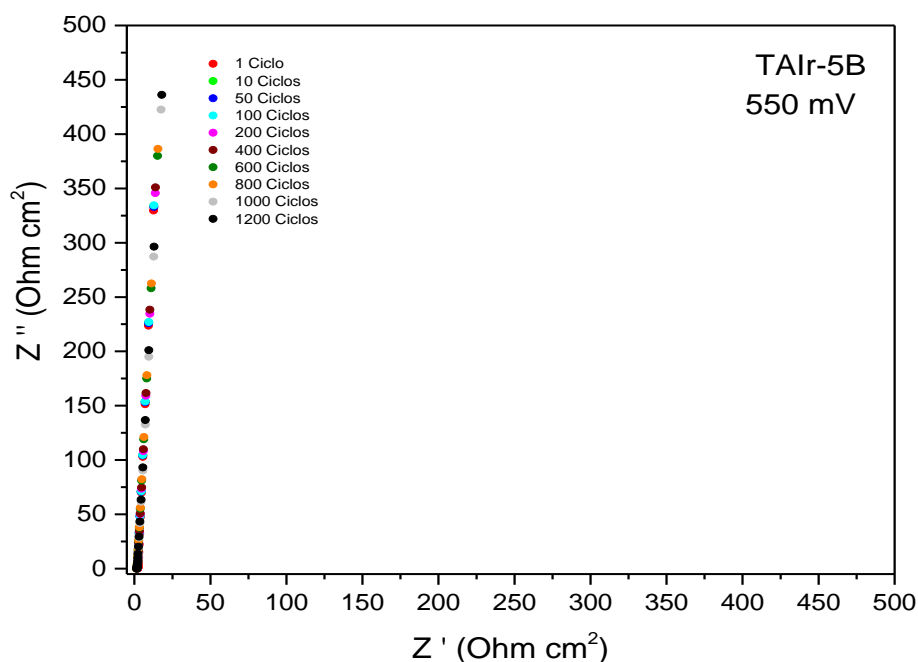


Figura 3.23 - Diagrama de Nyquist del electrodo TAlr-5B a 550 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz.

Tabla 3.17 - Valores de resistencia del sistema a 550 mV.

Ciclo	R _s (Ω cm ²)
1	2.06
10	1.78
50	1.70
100	1.69
200	1.72
400	1.75
600	1.49

800	1.50
1000	1.67

En la Figura 3.24 se presenta el diagrama de Nyquist de la muestra TAlr-5B a 1200 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. En el diagrama se observa un comportamiento pseudocapacitivo en el rango de frecuencias de 43 kHz a 5 Hz en forma de un semicírculo aplanado [29]. La forma de los puntos obtenidos por la EIS se mantiene igual desde el primer ciclo hasta el último ciclo, no existe un cambio significativo que pueda dar indicio de una segunda reacción como pudiese ser una limitación al transporte de masa que se indicaría por la presencia de un segundo semicírculo a bajas frecuencias [101]. Se observan valores de resistencia muy bajos comparado a la muestra TO, estos valores de resistencia bajas corresponden a la contribución del electrocatalizador de iridio. Durante las pruebas se observa que el espectro indica una disminución en la capacitancia del electrodo, este fenómeno se puede comprobar en la CV (Figura 3.11) donde se observa una disminución en la respuesta electroquímica del electrodo, posiblemente debido a una pequeña disolución en el electrolito de las partículas de IrO₂ superficiales por el potencial utilizado (1.36V vs. Hg/Hg₂SO₄), que no se encontraban totalmente adheridas sobre el metal. En el primer ciclo el valor de la capacitancia fue de 1228 μF, sin embargo al finalizar los 1000 ciclos este valor se ve reducido casi a la mitad, este comportamiento está relacionado a la disolución del óxido con el número de ciclos como lo describen Pickup y Birss citado por S. Cherevko *et al.* [102] cuando el potencial aplicado es mayor a 1.5 V vs. RHE. Adicionalmente se observa un incremento en la resistencia óhmica, esto indica que hay una mayor resistencia a la transferencia de carga a medida que se incrementan los ciclos. Los valores correspondientes a cada ciclo se presentan en la Tabla 3.18.

En el circuito equivalente la R_Ω corresponde a la resistencia de la celda que incluye las conexiones, el electrolito y la resistencia del depósito de óxido de iridio, R_{CT} es la resistencia a la transferencia de carga para la OER y C_D es la capacitancia de la doble capa. El circuito utilizado para la simulación es el mismo propuesto por T. Audichon, E. Mayousse, S. Morisset y colaboradores [29] para un electrodo similar. Con el fin de tomar en consideración la rugosidad y heterogeneidad del electrodo, se reemplazó con un elemento de fase constante (CPE o Q_{CPE}) a la C_D [29]. Los parámetros tanto de la R1, Q2 y R2 se denotan en la Tabla 3.19. El ajuste del circuito equivalente descrito anteriormente

se muestra en la Figura 3.25 y 3.26 donde se observa un buen ajuste del circuito equivalente con la respuesta experimental.

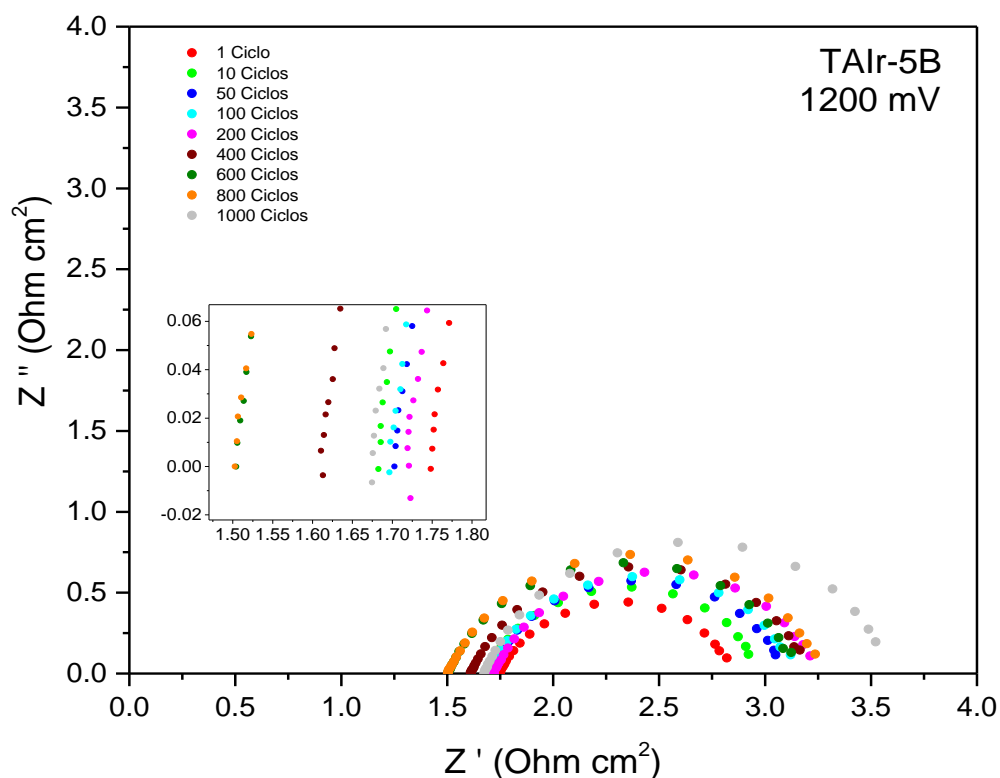


Figura 3.24 - Diagrama de Nyquist del electrodo TAlr-5B a 1200 mV en 0.5 M H₂SO₄ a temperatura ambiente con un rango de frecuencia de 1 MHz - 100 mHz.

Tabla 3.18 - Valores de C_D, R_S, R_{CT} y R_Ω a 1200 mV.

Ciclo	C _D (μF)	R _S (Ω cm ²)	R _{CT} (Ω cm ²)	R _Ω (Ω cm ²)
1	1228	1.74	1.08	2.82
10	1045	1.68	1.27	2.95
50	973	1.70	1.38	3.08
100	939	1.70	1.41	3.11
200	888	1.72	1.49	3.21
400	853	1.61	1.55	3.16
600	824	1.50	1.61	3.11
800	768	1.50	1.73	3.23
1000	703	1.67	1.94	3.61

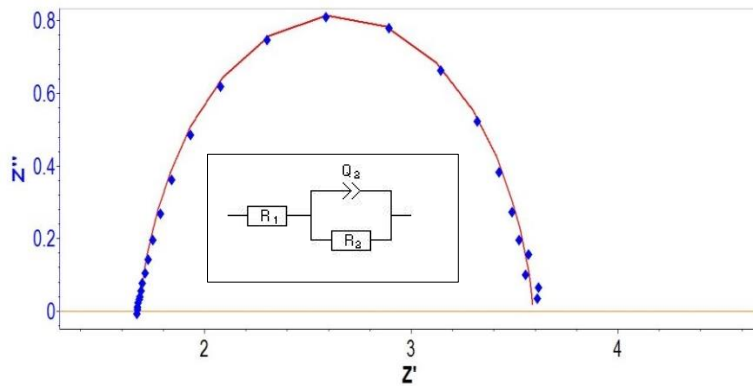


Figura 3.25 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Nyquist para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azules), ajuste experimental (línea continua roja).

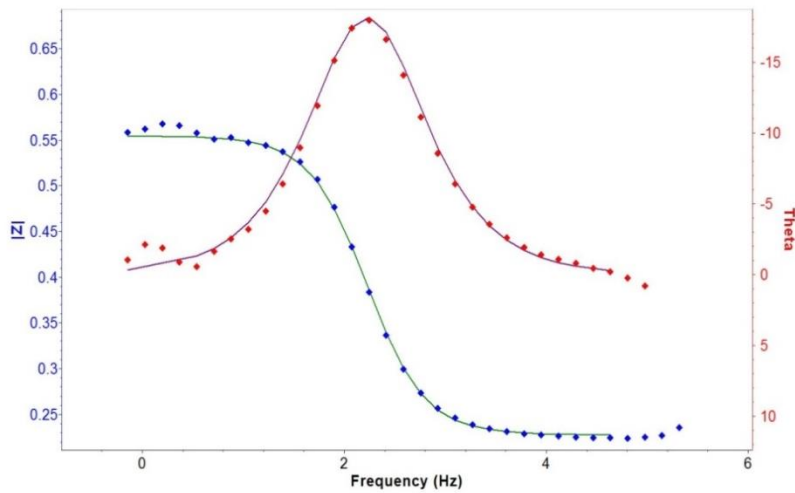


Figura 3.26 - Ajuste del circuito equivalente propuesto mediante el programa Z Sim de EC-Lab en diagrama de Bode para el ciclo 1000, respuesta experimental (puntos azul y rojo), ajuste experimental (línea continua verde y morada).

Tabla 3.19 - Parámetros del circuito equivalente propuesto para la simulación en Z Sim.

Elemento	Valor	Error	χ^2
R1 (Ω)	1.686	0.363	
Q2 ($F \cdot s^{(a-1)}$)	1.434E-3	9.75E-3	2.047E-3
a2	0.901	1	
R2 (Ω)	1.905	0.749	

3.2.4. Cronoamperometría

3.2.4.1. Papel carbono

El cronoamperograma de la Figura 3.27 corresponde a la muestra CPO. La evolución de oxígeno en los electrodos carbonosos siempre va acompañado por una oxidación del carbono [103]. En el cronoamperograma se observan picos significativos de corriente, inicialmente se ve un decremento rápido en la densidad de corriente y está relacionado a la interacción entre el electrolito y el electrodo de trabajo por la baja humectación de la superficie del carbón debido a la propiedad hidrofóbica del electrodo, por lo que a inicios se presenta un pico alto seguido de un decremento en la densidad de corriente (sección I Figura 3.27), a medida que el electrolito se difunde en los microporos del electrodo, se observa un incremento de densidad de corriente relacionado a la formación del óxido superficial y por una mayor interacción entre el electrolito y el carbono (sección II Figura 3.27) [103, 104]. Después de 6 h el electrodo de trabajo llega a su punto máximo de actividad [105]. La sección III de la Figura 3.27 corresponde a la etapa de pérdida de estabilidad electroquímica del electrodo después de aplicar un potencial continuo, se atribuye este fenómeno a la oxidación continua del electrodo que ha dado paso a una desactivación del electrodo, se observa claramente como a medida que transcurre el tiempo la densidad de corriente obtenida en respuesta al potencial aplicado disminuye lentamente. Este fenómeno se debe a la respuesta del carbono en medios ácidos, el óxido formado en la superficie del electrodo desacelera la cinética de reacción, dando paso a una pasivación del electrodo y como resultado una disminución de corriente cercana a cero [103]. En la sección IV de la Figura 3.27 se observa que después de 12 h de aplicar el potencial continuo, el electrodo ha perdido casi toda su actividad electroquímica por lo que su densidad de corriente se ve reducida de 2.10 mA cm^{-2} en su punto máximo a 0.06 mA cm^{-2} al finalizar las 24 h de la prueba. En la Tabla 3.20 se observa claramente que antes de la CA el porcentaje de carbono sobre la muestra era mayor (82.16 vs. 68.07% respectivamente), esto indica que en efecto parte del carbón en la superficie del electrodo paso de un estado a otro o se disolvió en el electrolito.

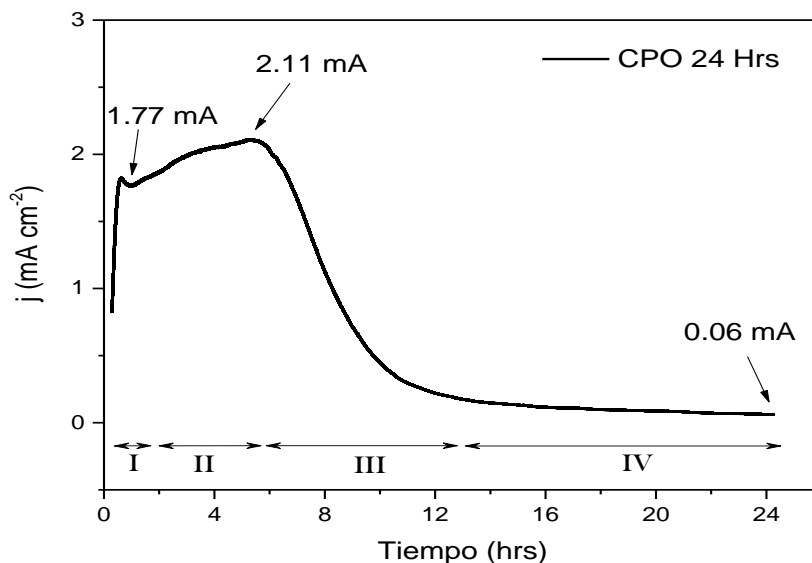


Figura 3.27 - Cronoamperograma de la muestra CPO a un potencial de 1.36V vs. Hg/Hg₂SO₄ durante 24 h en ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente.

Tabla 3.20 - Análisis químico de la muestra CPO antes y después de la CA.

Muestra	Carbono		Oxígeno		Flúor		Sulfuro	
	%	%	%	%	%	%	%	%
	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico
CPO antes Crono	82.16	87.7	5.49	4.46	12.22	10.81	0	0
CPO después Crono	68.07	76.32	9.06	7.63	22.31	15.81	0.54	0.23

3.2.4.2. Malla de titanio sin protección

El cronoamperograma de la Figura 3.28 corresponde a la muestra TO. Se divide en dos secciones; la primera sección corresponde a la respuesta del electrodo en los primeros minutos de estar en contacto con el electrolito, el grosor de la capa de TiO₂ en la superficie del metal es muy delgada por lo que aún se logra ver una mínima respuesta no mayor a 1.16 $\mu\text{A cm}^{-2}$ con una tendencia a cero rápidamente. La propiedad del titanio de auto-protegerse de la corrosión al encontrarse en contacto con el oxígeno o con ciertos ácidos como es el caso del ácido sulfúrico se observa en la sección II, donde la respuesta en la densidad de corriente es muy cercana a cero. Esto se debe a la pasividad del

material por lo que cualquier reacción que pudiese ocurrir es desacelerada por la capa superficial semiconductora de TiO_2 . La respuesta obtenida en la impedancia donde se obtiene un valor de R_{CT} de $15.15 \text{ K}\Omega$ en el primer ciclo y una R_{CT} de $91.32 \text{ K}\Omega$ al finalizar los 800 ciclos al ser sometido a un potencial de 1200 mV confirma el incremento de una resistencia a la transferencia de carga sobre el electrodo.

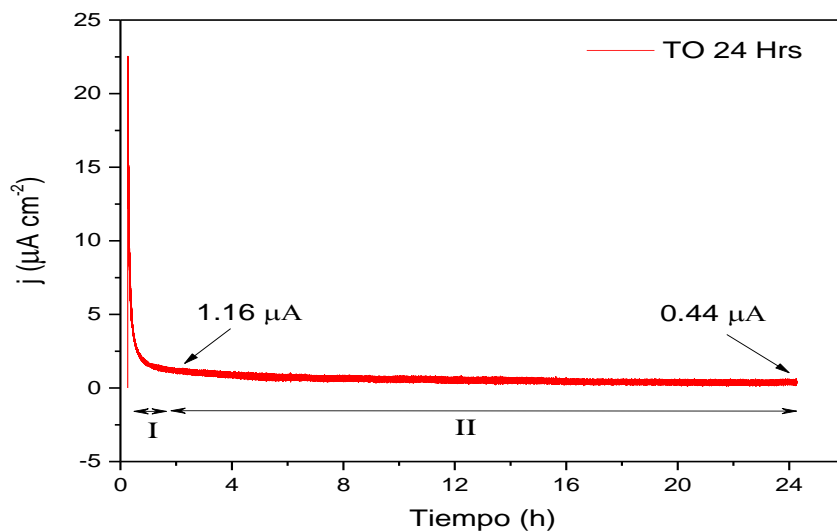


Figura 3.28 - Cronoamperograma de la muestra TO a un potencial de 1.36V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ durante 24 h en ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente.

3.2.4.3. Malla de titanio con protección

En la Figura 3.29 se muestra el cronoamperograma de la muestra TAlr-5B, se observa un decremento inicial (sección I) en densidad de corriente en la curva que se atribuye a la posible disolución rápida de algunos puntos superficiales de IrO_2 que se encuentran de manera irregular sobre la superficie del electrodo y/o reacciones controladas por difusión [106]. En la sección II y III se observa una pérdida mínima en densidad de corriente después de alcanzar un punto estable, lo que sugiere que el electrodo tiene la capacidad de desempeñar en modo electrolizador por largos periodos, lo cual se puede atribuir a una buena aleación entre el IrO_2 y el metal soporte. Durante un periodo de 20 h a 1.36V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ la densidad de corriente se mantuvo entre 17 mA cm^{-2} y 15 mA cm^{-2} . La

estabilidad durante periodos mayores a 10 h a un potencial fijo es muy similar a la obtenida por otros autores en diversas publicaciones al utilizar IrO₂ como elemento protector de la corrosión [70, 106–112]. Aproximadamente después de 22 h (sección IV) de someter el electrodo a un potencial fijo, se observa un decremento significativo en la densidad de corriente, esto se puede atribuir a un incremento en la disolución del IrO₂ por la electrólisis continua, considerando los resultados obtenidos por el EDX (Tabla 3.21) donde se observa un porcentaje de Ir sobre la muestra después de la CA. El electrodo muestra un incremento en la resistencia de polarización al comparar la EIS antes y después de la CA, sin embargo la resistencia en serie no muestra un cambio significativo. La diferencia antes y después de la CA no es tan significativa electroquímicamente como se observa en la respuesta obtenida de la CV, LSV y EIS de la Figura 3.30 a-c.

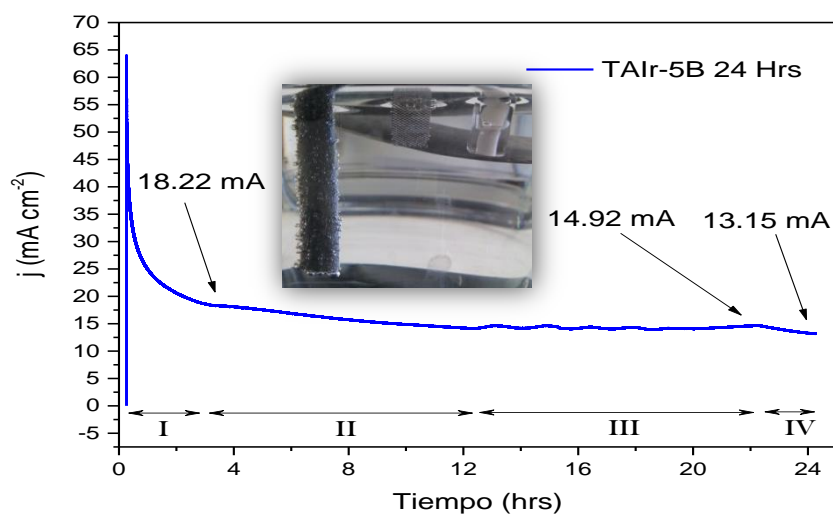


Figura 3.29 - Cronoamperograma de la muestra TAlr-5B a un potencial de 1.36V vs. Hg/Hg₂SO₄ durante 24 h en ácido sulfúrico 0.5 M a temperatura ambiente.

Tabla 3.21 - Análisis químico de la muestra TAlr-5B antes y después de la CA.

Muestra	Elementos		Carbono		Oxígeno		Titanio		Iridio	
			%	%	%	%	%	%	%	%
	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico	Peso	Atómico
TAlr-5B antes Crono	2.81	8	18.69	39.96	70.86	50.69	7.62	1.35		
TAlr-5B después Crono	1.81	5.37	14.90	33.29	81.57	65.09	1.70	0.31		

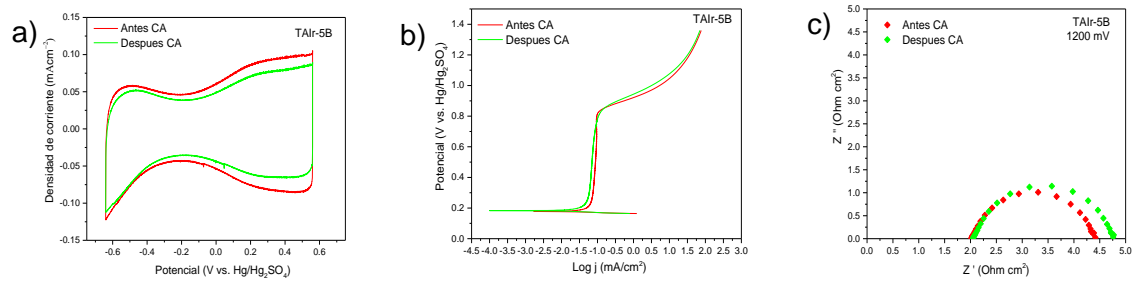


Figura 3.30 - Resultados de la a) VC, b) LSV y c) EIS antes y después de la prueba de cronoamperometría por 24 h.

CONCLUSIONES

El hidrógeno se ha posicionado como el portador energético del futuro. Mediante el uso de la tecnología de celdas de combustible, el hidrógeno puede ser utilizado como una fuente renovable libre de emisiones de CO₂. La celda de combustible regenerativa unificada tiene la capacidad de generar energía eléctrica y producir gases de hidrógeno/oxígeno de alta pureza alternadamente. Sin embargo, sigue siendo un reto científico obtener altos rendimientos y tiempos de operación para aplicaciones de alta densidad energética, especialmente en el lado del ánodo durante la electrólisis. El objetivo de esta investigación fue abordar la importancia del uso de materiales resistentes a la corrosión en medio ácido capaces de soportar potenciales mayores a 1.5V vs. ENH en modo electrolizador en una celda de combustible regenerativa unificada. Por lo que se estudió la resistencia a la corrosión de una malla de titanio grado 1 y se realizó el depósito de IrO₂ para incrementar su resistencia a la corrosión al ser empleado como difusor de gases en una URFC y finalmente compararlo con la respuesta electroquímica de un difusor de gases convencional a base de carbono. Mediante la técnica de pintado con brocha se impregno a la malla de titanio con partículas de IrCl₃ y posteriormente sometidas a un proceso térmico a una temperatura de 400°C para obtener óxido de iridio (IrO₂).

En modo electrolizador la acidez en el ánodo puede alcanzar un equivalente de una disolución de ácido sulfúrico 0.5M debido al electrolito sólido empleado (Nafion). En este caso se empleó el titanio grado 1 debido a sus propiedades previamente reportadas de poder soportar ambientes de gran acidez. El XRD demostró fases de titanio metálico, con picos de alta intensidad indicando un grado elevado de cristalinidad. Mediante SEM se determinó que antes y después de las pruebas electroquímicas, la superficie de la malla de titanio empleada no muestra deformaciones que indiquen un grado de corrosión severo. La cuantificación elemental por medio de EDX confirmó la existencia únicamente del titanio en la muestra. De las pruebas electroquímicas se determinó que el titanio tiene una alta resistencia a la corrosión, la curva de polarización demostró una curva correspondiente a una pseudopasivación del material en el espectro de potencial de interés con valores de I_{CORR} muy bajos, en el primer ciclo el valor de I_{CORR} fue de 0.371 ($\mu A cm^{-2}$) mientras que a 1000 ciclos el valor se desplazó a 0.268 ($\mu A cm^{-2}$) indicando una mejora en la corrosión del material. En la espectroscopia de impedancia electroquímica se

confirmó el incremento de la capa de TiO_2 formada por la pasivación del metal al determinar un incremento en la resistencia del electrodo de trabajo. Durante el primer ciclo el valor de la R_{CT} fue de $15.15 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ y al finalizar los mil ciclos de trabajo este valor se desplazó a $87.23 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$. En la cronoamperometría se obtuvo una respuesta en densidad de corriente menor a los $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ al ser sometido a $1.36\text{V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ durante 24 h en electrolito de $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Indicando que el material tiene casi nula transferencia de carga por su alta resistencia electrónica.

Mediante técnicas fisicoquímicas (XRD, SEM y EDX) se caracterizó el difusor desarrollado. La caracterización mediante XRD del difusor con depósito de iridio muestra la presencia del iridio en su fase oxidada, las fases correspondientes a un iridio amorfo fueron visibles en el difractograma del difusor, de esta manera se obtuvieron los resultados esperados mediante la técnica de aplicación por brocha y oxidación térmica. De los resultados obtenidos del XRD se determinó el tamaño del cristal del material depositado, siendo en promedio 6.89 nm el tamaño para el IrO_2 . Morfológicamente se determinó que el difusor de titanio con iridio (TAIr-5B) no muestra cambios severos sobre la superficie, lo cual indica que este tiene la capacidad de soportar ambientes ácidos (0.5M) a un potencial de $1.36\text{V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ a temperatura ambiente y presión atmosférica, esta habilidad de soportar ambientes ácidos y a dichos potenciales se atribuye tanto al titanio y al óxido de iridio que pueden soportar potenciales mayores a 1.2V vs. ENH en medios ácidos. Se determinó los parámetros de corrosión del titanio con iridio mediante la curva de polarización de la LSV, la I_{CORR} obtenida en el primer ciclo de trabajo fue de $128.577 \mu\text{A}$ y a medida que incrementaban los ciclos de trabajo el valor de I_{CORR} se desplazó a un valor menor, después de los 800 ciclos el valor de I_{CORR} disminuyó casi a la mitad ($74 \mu\text{A cm}^{-2}$), indicando una mayor resistencia a la corrosión. Obtener partículas de óxido de iridio sobre el metal soporte dio como resultado una menor resistencia en serie (R_s) de $1.67 \Omega \text{ cm}^2$, resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) de $1.94 \Omega \text{ cm}^2$ y resistencia óhmica (R_Ω) de $3.61 \Omega \text{ cm}^2$ al finalizar los 1000 ciclos comparado con la resistencia en serie (R_s) de $33.61 \Omega \text{ cm}^2$, resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}) de $87.236 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ y resistencia óhmica (R_Ω) de $87.270 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2$ del electrodo de titanio sin IrO_2 después de 1000 ciclos de trabajo. La cuantificación química antes y después de la cronoamperometría demuestra que la disolución del metal depositado

sobre el difusor es de alrededor del 77.7% durante un periodo de 24 h a un potencial fijo de 1.36V.

Los materiales a base de carbono son corroídos a un potencial superior a 0.206V vs. RHE por lo que el carbono no es un material apto para ser utilizado en modo electrolizador de una URFC. Los resultados obtenidos del XRD muestran la presencia de un carbono amorfo que corresponde a la MPL y a un carbono cristalino que corresponde a las fibras gráficas que son utilizadas como soporte de la MPL. El SEM muestra una superficie de forma arenosa y uniforme, mientras que el análisis químico indicó la presencia del flúor en una concentración en promedio de 12.22% que corresponde al Teflón utilizado para darle la propiedad hidrofóbica al difusor. En las pruebas electroquímicas el difusor de carbono mostro una oxidación continua en el potencial evaluado durante la CV. Durante la LSV se determinó que a medida que se ejecutaban mayor cantidad de ciclos el valor de I_{CORR} incrementaba (0.909 a 7.233 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para el primer ciclo y mil ciclos respectivamente), asociado con una mayor corrosión del material. De la cronoamperometría se observó una desactivación del difusor después de 6 h, se atribuye a la corrosión continua del carbono lo cual ocasiono un incremento en los óxidos superficiales dando paso a una pasivación en la capa superficial en contacto con el electrolito y por ende una disminución a la transferencia de carga.

Comparado con el material soporte y el difusor de carbono convencional, el difusor desarrollado mostro una mejora en el rendimiento electroquímico, se incrementó drásticamente la conductividad del material soporte lo cual es un punto clave para la transferencia de electrones desde el electrodo en la MEA hacia el exterior/interior de la celda. En la cronoamperometría el difusor desarrollado mostro la mejor estabilidad durante un periodo de 24 h, comparado con el material soporte que prácticamente su resistencia elevada inhibió la transferencia eléctrica. Por otro lado el difusor de carbono presento una desactivación después de 6 h de operación dando como resultado una nula transferencia electrónica. El carbono al ser oxidado y convertirse en CO_2 es dañino para una celda ya que contamina los sitios activos del electrocatalizador por lo que con el paso del tiempo la actividad electrocatalítica de la celda se ve deteriorada.

Finalmente como recomendaciones para futuras investigaciones en el tema, se hace la observación de cambiar el factor determinante para la cantidad de material a depositar, de

peso porcentual a área superficial total del difusor. Esto con el fin de obtener un aproximado más real con base al área a cubrir. Adicionalmente se puede emplear el proceso de arenado antes del ataque químico para proporcionar al soporte con mayor puntos de anclaje para el material a depositar. Este proceso de grabado se ha empleado por diversos fabricantes de electrolizadores comerciales para incrementar los puntos de anclaje del iridio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ball, M., Weeda, M. (2015) The hydrogen economy - Vision or reality?, *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 7903–7919
- [2] Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J. (2016) The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 14535–14552
- [3] Zhong Zhang, J., Li, J., Li, Y., Zhao, Y. (2014) *Hydrogen Generation, Storage and Utilization*. Jong Wiley & Sons, Inc., New Jersey
- [4] Altmann, S., Kaz, T., Friedrich, K.A. (2011) Bifunctional electrodes for unitised regenerative fuel cells, *Electrochim. Acta* 56, 4287–4293
- [5] Wang, Y., Leung Y.C., D., Xuan, J., Wang, H. (2016) A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65, 961–977
- [6] Ito, H., Miyazaki, N., Ishida, M., Nakano, A. (2016) Efficiency of unitized reversible fuel cell systems, *Int. J. Hydrogen Energy* 41, 5803–5815
- [7] Verma, A., Basu, S. (2004) Feasibility study of a simple unitized regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 135, 62–65
- [8] Martinez Espinoza, H. (2016) Desarrollo de una celda de combustible regenerativa unificada (URFC) para la generacion de energia. Tesis de licenciatura, Instituto Tecnologico de Chetumal, Mexico.
- [9] Harper, G.D.J. (2008) *Fuel Cell Projects For The Evil Genius*. McGraw-Hill
- [10] Vivek, H., Vijayakumar, S., Bhumchitr, P., Zulfiqar Ali, M. PEM FUEL CELL, http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/12-13/PEM_fuel_cell/tm.html. Accessed 30 Mar 2017
- [11] Yunez Cano, A. (2013) *Manual de Instructivos de Trabajo Practica Sistem Solar Hidrogeno*, Mexico
- [12] Abdol Rahim, A.H., Tijani, A.S., Kamarudin, S.K., Hanapi, S. (2016) An overview of

polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport, *J. Power Sources* 309, 56–65

- [13] Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S.A., Mbemba, N., Brisset, F., Ranjbari, A., Etiévant, C. (2010) PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development, *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 5043–5052
- [14] Song, S., Zhang, H., Ma, X., Shao, Z.G., Zhang, Y., Yi, B. (2006) Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistive gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell, *Electrochem. commun.* 8, 399–405
- [15] Facultad de Ingeniería de la UNAM (2010) Celdas de Hidrogeno, <https://energiaunam.wordpress.com/2010/03/12/celdas-de-hidrogeno/>. Accessed 31 Mar 2017
- [16] Gabbasa, M., Sopian, K., Fudholi, A., Asim, N. (2014) A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 17765–17778
- [17] García, G., Roca-Ayats, M., Lillo, A., Galante, J.L., Peña, M.A., Martínez-Huerta, M.V. (2013) Catalyst support effects at the oxygen electrode of unitized regenerative fuel cells, *Catal. Today* 210, 67–74
- [18] Huang, S.Y., Ganesan, P., Jung, H.Y., Popov, B.N. (2012) Development of supported bifunctional oxygen electrocatalysts and corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell applications, *J. Power Sources* 198, 23–29
- [19] Zhang, Y., Zhang, H., Ma, Y., Cheng, J., Zhong, H., Song, S., Ma, H. (2010) A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell, *J. Power Sources* 195, 142–145
- [20] Chen, G., Zhang, H., Cheng, J., Ma, Y., Zhong, H. (2008) A novel membrane electrode assembly for improving the efficiency of the unitized regenerative fuel cell, *Electrochem. commun.* 10, 1373–1376
- [21] Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., Stolten, D. (2013) A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 38, 4901–4934

- [22] Pettersson, J., Ramsey, B., Harrison, D. (2006) A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 157, 28–34
- [23] Dhrab, S.S., Sopian, K., Alghoul, M.A., Sulaiman, M.Y. (2009) Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 1663–1668
- [24] Davison, A. (2016) Regenerative Fuel Cells, <http://www.altenergy.org/renewables/regenerative-fuel-cells.html>. Accessed 4 Sep 2016
- [25] Park, J., Oh, H., Ha, T., Lee, Y. II, Min, K. (2015) A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation, *Appl. Energy* 155, 866–880
- [26] Barbir, F. (2005) *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 2nd ed. doi: 10.1016/C2011-0-06706-6
- [27] Hwang, C.M., Ishida, M., Ito, H., Maeda, T., Nakano, A., Kato, A., Yoshida, T. (2012) Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell, *J. Power Sources* 202, 108–113
- [28] Puthiyapura, V.K., Mamlouk, M., Pasupathi, S., Pollet, B.G., Scott, K. (2014) Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for proton exchange membrane water electrolyser, *J. Power Sources* 269, 451–460
- [29] Audichon, T., Mayousse, E., Morisset, S., Morais, C., Comminges, C., Napporn, T.W., Kokoh, K.B. (2014) Electroactivity of RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 16785–16796
- [30] Oh, H.-S., Nong, H.N., Reier, T., Gliech, M., Strasser, P. (2015) Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers, *Chem. Sci.* 6, 3321–3328
- [31] Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N., Millet, P. (2016) Influence of iridium oxide

loadings on the performance of PEM water electrolysis cells : Part II – Advanced Oxygen Electrodes, "Applied Catal. B, Environ. 182, 123–131

- [32] Chen, G., Zhang, H., Zhong, H., Ma, H. (2010) Gas diffusion layer with titanium carbide for a unitized regenerative fuel cell, *Electrochim. Acta* 55, 8801–8807
- [33] Moseley, P.T., Garche, J. (2015) *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-444-62616-5.00010-3
- [34] Irooi, T., Oku, T., Yasuda, K., Kumagai, N., Miyazaki, Y. (2003) Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 124, 385–389
- [35] Avasarala, B., Murray, T., Li, W., Haldar, P. (2009) Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells, *J. Mater. Chem.* 19, 1803–1805
- [36] Grigoriev, S.A., Millet, P., Volobuev, S.A., Fateev, V.N. (2009) Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 4968–4973
- [37] Hwang, C.M., Ishida, M., Ito, H., Maeda, T., Nakano, A., Hasegawa, Y., Yokoi, N., Kato, A., Yoshida, T. (2011) Influence of properties of gas diffusion layers on the performance of polymer electrolyte-based unitized reversible fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 1740–1753
- [38] Wittstadt, U., Wagner, E., Jungmann, T. (2005) Membrane electrode assemblies for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 145, 555–562
- [39] Ito, H., Maeda, T., Nakano, A., Hwang, C.M., Ishida, M., Yokoi, N., Hasegawa, Y., Kato, A., Yoshida, T. (2010) Influence of Different Gas Diffusion Layers on the Water Management of Polymer Electrolyte Unitized Reversible Fuel Cell, *ECS Trans.* 33, 945–954
- [40] Ito, H., Maeda, T., Nakano, A., Hwang, C.M., Ishida, M., Kato, A., Yoshida, T. (2011) Effect of Titanium Powder Loading in Microporous Layer on a Polymer Electrolyte Unitized Reversible Fuel Cell, *ECS Trans.* 41, 469–477

- [41] Balcerzak, M. (2015) Noble Metals, Analytical Chemistry of. *Encycl Anal Chem.* doi: 10.1002/9780470027318.a2411.pub2
- [42] Chen, Z., Xu, L., Li, W., Waje, M., Yan, Y. (2006) Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Nanotechnology* 17, 5254–5259
- [43] Liu, H., Yi, B., Hou, M., Wu, J., Hou, Z., Zhang, H. (2004) Composite Electrode for Unitized Regenerative Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Improved Cycle Life, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, 56–59
- [44] Varcoe, J.R., Atanassov, P., Dekel, D.R., et al (2014) Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems, *Energy Environ. Sci.* 7, 3135–3191
- [45] Yu, S., Li, X., Liu, S., Hao, J., Shao, Z., Yi, B. (2014) Study on hydrophobicity loss of the gas diffusion layer in PEMFCs by electrochemical oxidation, *RSC Adv.* 4, 3852
- [46] Chen, G., Zhang, H., Ma, H., Zhong, H. (2009) Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 8185–8192
- [47] Moradi, F., Dehghanian, C. (2014) Addition of IrO₂ to RuO₂+TiO₂ coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24, 134–141
- [48] Chen, A., La Russa, D.J., Miller, B. (2004) Effect of the iridium oxide thin film on the electrochemical activity of platinum nanoparticles, *Langmuir* 20, 9695–9702
- [49] Arikawa, T., Takasu, Y., Murakami, Y., Asakura, K., Iwasawa, Y. (1998) Characterization of the Structure of RuO₂-IrO₂/Ti Electrodes by EXAFS, *J. Phys. Chem. B* 102, 3736–3741
- [50] Ptacek, L., Hubackova, I., Lasek, S., Cizek, L., Szulc, Z., Republic, C. (2003) Structure and properties of ruthenium coatings on titanium, In: 12th Int. Sci. Conf. *Achiev. Mech. Mater. Eng.* pp 539–542
- [51] Ortel, E., Reier, T., Strasser, P., Kraehnert, R. (2011) Mesoporous IrO₂ films

templated by PEO-PB-PEO block-copolymers: Self-assembly , crystallization behaviour and electrocatalytic performance, *Chem. Mater.* 23, 3201–3209

- [52] Gorodetskii, V. V., Neburchilov, V.A. (2003) Titanium Anodes with Active Coatings Based on Iridium Oxides: A Sublayer between the Active Coating and Titanium, *Russ. J. Electrochem.* 39, 1111–1115
- [53] Reier, T., Teschner, D., Lunkenbein, T., Bergmann, a, Selve, S., Kraehnert, R., Schlögl, R., Strasser, P. (2014) Electrocatalytic Oxygen Evolution on Iridium Oxide: Uncovering Catalyst-Substrate Interactions and Active Iridium Oxide Species, *J. Electrochem. Soc.* 161, F876–F882
- [54] W., X., G.M., H., S., S., F., S., A.P., R., E., Z., T., S., T., A. (2017) Electrochemical behaviour of industrial IrO₂-Ta₂O₅ Anodes for Copper Electrowinning, *ECS Trans.* 75, 23–35
- [55] Jung, H.Y., Huang, S.Y., Popov, B.N. (2010) High-durability titanium bipolar plate modified by electrochemical deposition of platinum for unitized regenerative fuel cell (URFC), *J. Power Sources* 195, 1950–1956
- [56] Zhang, L., Shao, Z.G., Yu, H., Wang, X., Yi, B. (2013) IrO₂ coated TiO₂ nanopore arrays electrode for SPE HBr electrolysis, *J. Electroanal. Chem.* 688, 262–268
- [57] Yousefpour, M., Shokuhy, A. (2012) Electrodeposition of TiO₂-RuO₂-IrO₂ Coating on Titanium Substrate, *Superlattices Microstruct.* 51, 842–853
- [58] Noel, J.J. (1999) The Electrochemistry of Titanium Corrosion. Doctoral dissertation, University of Manitoba, Canada.
- [59] Vasquez Garcia, E.F. (2014) Resistencia a la Corrosion del Ti-Al-V Anodizado, con Tratamientos de Conversion Quimica de Lantano. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico.
- [60] Arango, S., Peláez-Vargas, A., García, C. (2013) Coating and Surface Treatments on Orthodontic Metallic Materials, *Coatings* 3, 1–15
- [61] Sefer, B. (2016) Environment Related Surface Phenomena and their Influence on

Properties of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. Doctoral dissertation, Universitat Politecnica de Catalunya, Spain.

- [62] Yu, F. (2015) Corrosion of titanium for biomedical applications. Doctoral dissertation, University of Birmingham, United Kingdom.
- [63] Yang, Y. (2014) Surface treated cp-titanium for biomedical applications : a combined corrosion , tribocorrosion and biological approach. Doctoral dissertation, Ecole Centrale Paris, France.
- [64] Ishii, M., Oda, T., Kaneko, M. (2003) Titanium and its alloys as key materials for corrosion protection engineering,
- [65] Monshi, A., Foroughi, M.R., Monshi, M.R. (2012) Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD, World J. Nano Sci. Eng. 2, 154–160
- [66] Zhang, J., Zhang, H., Wu, J., Zhang, J. (2013) PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis, In: Pem Fuel Cell Test. Diagnosis. Elsevier, pp 81–119
- [67] Baas Lopez, J.M. (2015) Sintesis y Caracterizacion de un Material Hibrido Triple a Base de Oxido Grafeno para su Aplicacion en Capacitores Electroquimicos. Tesis de maestria, Centro de Investigacion Cientifica de Yucatan, Mexico.
- [68] Sanchez Sanchez, C.M. (2004) Distintos usos del dióxido de carbono en síntesis electroquímica. Tesis de doctorado, Universidad de Alicante, España.
- [69] Flores Alvarez, J.F. (2018) Evaluación electroquímica de películas delgadas de TiO₂ obtenidas por spray pyrolysis para el control de la corrosión en medios fisiológicos simulados. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [70] Kim, S., Cho, M., Lee, Y. (2017) Iridium Oxide Dendrite as a Highly Efficient Dual Electro-Catalyst for Water Splitting and Sensing of H₂O₂, J. Electrochem. Soc. 164, B3029–B3035
- [71] Celorrio, V., Flórez-Montaño, J., Moliner, R., Pastor, E., Lázaro, M.J. (2014) Fuel

cell performance of Pt electrocatalysts supported on carbon nanocoils, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 5371–5377

- [72] Peng, S., Fan, X., Li, S., Zhang, J. (2013) Green synthesis and characterization of graphite oxide by orthogonal experiment, *J. Chil. Chem. Soc.* 58, 2213–2217
- [73] Karteri, I., Karataş, Al-Ghamdi, A.A., Yakuphanolu, F. (2015) The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators, *Synth. Met.* 199, 241–245
- [74] Lee, B.S., Park, H.Y., Cho, M.K., et al (2016) Development of porous Pt/IrO₂/carbon paper electrocatalysts with enhanced mass transport as oxygen electrodes in unitized regenerative fuel cells, *Electrochem. commun.* 64, 14–17
- [75] Zhu, H., Li, X., Han, F., Dong, Z., Yuan, G., Ma, G., Westwood, A., He, K. (2016) The effect of pitch-based carbon fiber microstructure and composition on the formation and growth of SiC whiskers via reaction of such fibers with silicon sources, *Carbon N. Y.* 99, 174–185
- [76] Miao, X., Pan, K., Pan, Q., Zhou, W., Wang, L., Liao, Y., Tian, G., Wang, G. (2013) Highly crystalline graphene / carbon black composite counter electrodes with controllable content: Synthesis, characterization and application in dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 96, 155–163
- [77] Fu, Y., Manthiram, A. (2013) Silicon nanoparticles supported on graphitic carbon paper as a hybrid anode for Li-ion batteries, *Nano Energy* 2, 1107–1112
- [78] Hou, X., Takahashi, R., Yamamoto, T., Lippmaa, M. (2017) Microstructure analysis of IrO₂ thin films, *J. Cryst. Growth* 462, 24–28
- [79] Yan, Z., Li, G., Wang, J., Zhang, Z., Feng, Z., Tang, M., Zhang, R. (2016) Electrocatalytic study of IrO₂-Ta₂O₅ coated anodes with pretreated titanium substrates, *J. Alloys Compd.* 680, 60–66
- [80] Cruz, J.C., Baglio, V., Siracusano, S., Ornelas, R., Arriaga, L.G., Antonucci, V., Aricò, A.S. (2012) Nanosized Pt/IrO₂ electrocatalyst prepared by modified polyol method for application as dual function oxygen electrode in unitized regenerative

fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 5508–5517

- [81] Chen, R.-S., Korotcov, A., Huang, Y.-S., Tsai, D.-S. (2006) One-dimensional conductive IrO₂ nanocrystals, *Nanotechnology* 17, R67–R87
- [82] Nguyen, T.D., Scherer, G.G., Xu, Z.J. (2016) A Facile Synthesis of Size-Controllable IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for the Oxygen Evolution Reaction, *Electrocatalysis* 7, 420–427
- [83] Gittens, R.A., Olivares-Navarrete, R., Rettew, R., Butera, R.J., Alamgir, F.M., Boyan, B.D., Schwartz, Z. (2013) Electrical polarization of titanium surfaces for the enhancement of osteoblast differentiation, *Bioelectromagnetics* 34, 599–612
- [84] Fischer, A.E., Lowe, M.A., Swain, G.M. (2007) Preparation and electrochemical characterization of carbon paper modified with a layer of boron-doped nanocrystalline diamond, *J. Electrochem. Soc.* 154, K61–K67
- [85] Fu, Y., Su, W., Wang, T., Hu, J. (2015) Characterization and electrochemical properties of a nickel film/carbon paper electrode prepared by a filtered cathodic vacuum arc technique, *RSC Adv.* 5, 54777–54782
- [86] Hsieh, C. Te, Chen, W.Y., Cheng, Y.S. (2010) Influence of oxidation level on capacitance of electrochemical capacitors fabricated with carbon nanotube/carbon paper composites, *Electrochim. Acta* 55, 5294–5300
- [87] Hsieh, C. Te, Teng, H., Chen, W.Y., Cheng, Y.S. (2010) Synthesis, characterization, and electrochemical capacitance of amino-functionalized carbon nanotube/carbon paper electrodes, *Carbon N. Y.* 48, 4219–4229
- [88] Du, H., Xie, Y., Xia, C., Wang, W., Tian, F. (2014) Electrochemical capacitance of polypyrrole–titanium nitride and polypyrrole–titania nanotube hybrids, *New J. Chem.* 38, 1284–1293
- [89] Tominaka, S. (2012) Facile synthesis of nanostructured reduced titanium oxides using borohydride toward the creation of oxide-based fuel cell electrodes, *Chem. Commun.* 48, 7949–7951

- [90] Siuzdak, K., Szkoda, M., Lisowska-Oleksiak, A., Karczewski, J., Ryl, J. (2016) Highly stable organic–inorganic junction composed of hydrogenated titania nanotubes infiltrated by a conducting polymer, *RSC Adv.* 6, 33101–33110
- [91] Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N., Millet, P. (2016) Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I-Pure IrO₂-based anodes, *Appl. Catal. B Environ.* 182, 153–160
- [92] Puthiyapura, V.K., Mamlouk, M., Pasupathi, S., Pollet, B.G., Scott, K. (2014) Physical and electrochemical evaluation of ATO supported IrO₂ catalyst for proton exchange membrane water electrolyser, *J. Power Sources* 269, 451–460
- [93] Skulimowska, A., Dupont, M., Zaton, M., Sunde, S., Merlo, L., Jones, D.J., Rozière, J. (2014) Proton exchange membrane water electrolysis with short-side-chain Aquivion® membrane and IrO₂ anode catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 6307–6316
- [94] Lv, H., Zhang, G., Hao, C., Mi, C., Zhou, W., Yang, D., Li, B., Zhang, C. (2017) Activity of IrO₂ supported on tantalum-doped TiO₂ electrocatalyst for solid polymer electrolyte water electrolyzer, *RSC Adv.* 7, 40427–40436
- [95] Yuan, M., Zhu, Y., Deng, L., Ming, R., Zhang, A., Li, W., Chai, B., Ren, Z. (2013) IrO₂–TiO₂ electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in acidic water electrolysis without activation, *New J. Chem.* 41, 6152–6159
- [96] Wang, Q., Zhang, P.Z., Wei, D.B., Wang, R.N., Chen, X.H., Wang, H.Y. (2013) Microstructure and corrosion resistance of pure titanium surface modified by double-glow plasma surface alloying, *Mater. Des.* 49, 1042–1047
- [97] Samuel, S., Nag, S., Nasrazadani, S., Ukirde, V., El Bouanani, M., Mohandas, A., Nguyen, K., Banerjee, R. (2010) Corrosion resistance and in vitro response of laser-deposited Ti-Nb-Zr-Ta alloys for orthopedic implant applications, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A* 94, 1251–1256
- [98] He, Y.-T., Zhang, Y., Li, X., Lv, Z., Wang, X., Liu, Z., Huang, X. (2018) Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors,

Electrochim. Acta 282, 618–625

- [99] Shao, Z., Li, H., Li, M., Li, C., Qu, C., Yang, B. (2015) Fabrication of polyaniline nanowire/TiO₂nanotube array electrode for supercapacitors, *Energy* 87, 578–585
- [100] Rozain, C., Millet, P. (2014) Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells, *Electrochim. Acta* 131, 160–167
- [101] Rakousky, C., Reimer, U., Wippermann, K., Carmo, M., Lueke, W., Stolten, D. (2016) An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis, *J. Power Sources* 326, 120–128
- [102] Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Mingers, A., Mayrhofer, K.J.J. (2016) Oxygen evolution activity and stability of iridium in acidic media. Part 2. - Electrochemically grown hydrous iridium oxide, *J. Electroanal. Chem.* 774, 102–110
- [103] Auer, A.A., Cap, S., Antonietti, M., et al (2015) Focusing Research in Chemical Energy Conversion on the Electrocatalytic Oxygen Evolution, *Green* 5, 7–21
- [104] Yang, P., Wu, X., Xie, Z., Wang, P., Liu, C., Huang, Q. (2017) Durability improving and corrosion-resistance mechanism of graphene oxide modified ultra-thin carbon paper used in PEM fuel cell, *Corros Sci.* doi: 10.1016/j.corosci.2017.10.025
- [105] Yi, Y., Weinberg, G., Prenzel, M., Greiner, M., Heumann, S., Becker, S., Schlögl, R. (2017) Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal. Today* 295, 32–40
- [106] Siracusano, S., Baglio, V., Stassi, A., Ornelas, R., Antonucci, V., Aric, A.S. (2011) Investigation of IrO₂electrocatalysts prepared by a sulfite-couplex route for the O₂evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 7822–7831
- [107] Felix, C., Maiyalagan, T., Pasupathi, S., Bladergroen, B., Linkov, V. (2012) Synthesis, Characterisation and Evaluation of IrO₂ Based Binary Metal Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *Int. J. Electrochem. Sci* 7, 12064–12077

- [108] Felix, C., Maiyalagan, T., Pasupathi, S., Bladergroen, B., Linkov, V. (2012) Synthesis and Optimisation of IrO₂ Electrocatalysts by Adams Fusion Method for Solid Polymer Electrolyte Electrolysers, *Micro Nanosyst.* 4, 186–191
- [109] Patel, P.P., Datta, M.K., Velikokhatnyi, O.I., Kuruba, R., Damodaran, K., Jampani, P., Gattu, B., Shanthi, P.M., Damle, S.S., Kumta, P.N. (2016) Noble metal-free bifunctional oxygen evolution and oxygen reduction acidic media electro-catalysts, *Sci. Rep.* 6, 1–14
- [110] Kadakia, K.S., Jampani, P., Velikokhatnyi, O.I., Datta, M.K., Chung, S.J., Poston, J.A., Manivannan, A., Kumta, P.N. (2014) Nanostructured F doped IrO₂ electro-catalyst powders for PEM based water electrolysis, *J. Power Sources* 269, 855–865
- [111] Cruz, J.C., Baglio, V., Siracusano, S., Ornelas, R., Ortiz-Frade, L., Arriaga, L.G., Antonucci, V., Aricò, A.S. (2011) Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer, *J. Nanoparticle Res.* 13, 1639–1646
- [112] Ghadge, S.D., Patel, P.P., Datta, M.K., Velikokhatnyi, O.I., Kuruba, R., Shanthi, P.M., Kumta, P.N. (2017) Fluorine substituted (Mn,Ir)O₂:F high performance solid solution oxygen evolution reaction electro-catalysts for PEM water electrolysis, *RSC Adv.* 7, 17311–17324