

ESTUDIO SISTEMÁTICO DEL COMPORTAMIENTO DE ELECTRODOS DE ACERO INOXIDABLE 316L PICADOS CON HCl PARA SU USO EN ELECTROLIZADORES BIPOLARES ALCALINOS.

M.J. Lavorante¹, R. Munaro², J.I. Franco³, H.J. Fasoli⁴ y A. Sanguinetti⁵.

Pontificia Universidad Católica Argentina de los Buenos Aires, Alicia Moreau de Justo 1500, C1107AAZ, Buenos Aires.
Departamento de Investigación y Desarrollo de Energías Renovables (CITEDEF-EST), San Juan Bautista de La Salle 4397,
B1603ALO, Buenos Aires.
Tel. 4779-8100 int 1472 e-mail: mjfavorante@yahoo.com.ar

RESUMEN: Los electrolizadores alcalinos, combinados con formas limpias de energía primaria (eólica, solar), son una alternativa prometedora para la producción de hidrógeno. Son muchos los sistemas aerogeneradores-electrolizador y paneles fotovoltaicos-electrolizador que se han probado pero la ventaja adicional que presentan los paneles solares es que suministran energía eléctrica directamente sin la necesidad de utilizar un convertidor. Aunque la tecnología de electrolizadores es bien conocida, todavía deben superarse obstáculos: reducción de consumo energético, costo, mantenimiento, e incremento de eficiencia. Estudiamos en este trabajo el comportamiento de electrodos de acero inoxidable 316L luego de someterlos al tratamiento químico de picado con HCl 1 M. Los resultados preliminares indican que la aplicación del tratamiento al cátodo mejora parámetros como la densidad de corriente en 19% y disminuye la resistencia en 20% con respecto a los electrodos en estado original. En cambio, comparados con los resultados obtenidos cuando se trata solamente el ánodo o ambos electrodos, la mejora es menos significativa.

Palabras clave: electrólisis alcalina, electrodos de acero inoxidable, ASADES

INTRODUCCIÓN

El uso de electrolizadores de agua para la obtención de hidrógeno para pilas a combustible es una alternativa prometedora especialmente para pobladores aislados o sitios de interés estratégico combinados con formas limpias de energía primaria como son la eólica y la solar (Fasoli y Franco, 2004). Sin embargo, no hay duda que para que un sistema sea considerado un buen transformador de energía tiene que ser simple, eficiente, económico y robusto ya que de otra forma no se justificaría cualquier intento de uso, especialmente para los fines citados.

El electrolizador, por lo tanto, debe cumplir con los siguientes requerimientos (Kreuter y Hofmann, 1998):

- Alta eficiencia.
- Bajo costo.
- Operación discontinua.
- Largos períodos de operación.
- Sistemas de control con respuesta inmediata y
- sistemas de seguridad incorporados.

Sin embargo, para ser una unidad de tecnología de avanzada, debería contar con adecuados:

- Suministro de agua.
- Suministro de electricidad.
- Manejo de la temperatura.
- Separación de los gases producidos.
- Condicionamiento de los gases.
- Procesos de control.
- Supervisión analítica.
- Sistemas de seguridad de apagado del equipo.

Las tendencias en investigación de estos últimos tiempos, muestran que a pesar de los distintos equipos o técnicas desarrollados para la electrólisis del agua como son la electrólisis con membrana de electrolito polimérico y la electrólisis de vapor, la electrólisis alcalina de baja temperatura posee una potencial aplicación comercial y merece un mayor desarrollo. Hasta el momento, se ha estado realizando un estudio intensivo de numerosas áreas de investigación para poder promover el desarrollo de la electrólisis de agua. (Pettersson et al., 2006).

¹ Becaria de la Fundación YPF y profesora adjunta de la Pontificia Universidad Católica Argentina de los Buenos Aires (UCA).

² Alumno de la carrera de Ingeniería Industrial de la UCA.

³ Director del Departamento de Investigación y Desarrollo de Energías Renovables (CITEDEF).

⁴ Director de Investigación Aplicada e Ingeniería del Laboratorio de Pilas PEM a Hidrógeno, Lab-PEM-H (CITEDEF-EST).

⁵ Investigador Asociado del Lab-PEM-H (CITEDEF-EST).

La investigación en electrolizadores alcalinos se concentra en múltiples aspectos tecnológicos, a saber: electrodos, electrolitos, transporte iónico y formación y desprendimiento de burbujas. Estos esfuerzos en investigación no son solo

significativos para la electrólisis del agua sino que también son fundamentales para la producción electroquímica industrial de gases en general (Zeng y Zhang, 2010).

Como parte de un proyecto de desarrollo integral de electrolizadores alcalinos para un sistema autónomo de energía, este trabajo se concentra en el estudio del comportamiento de electrodos de acero inoxidable 316L luego de someterlos a un tratamiento de picado con HCl 1 M (Ahmed y Sutcliffe, 2000; Li y Celis, 2004 y Li et al., 2007).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento de los electrodos se utilizó una cuba de acrílico cristal que permite observar la evolución de la reacción así como algún cambio visible que se pueda desarrollar durante las experiencias realizadas (ver figura 1).

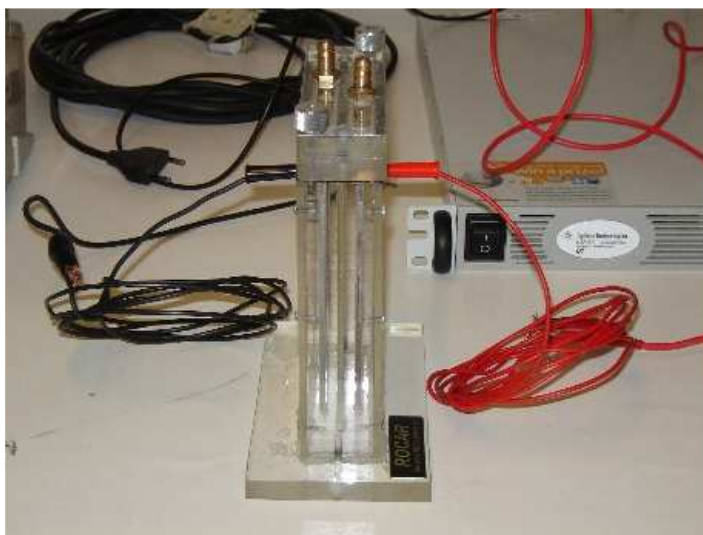


Figura 1: Cuba electrolítica de acrílico cristal.

Se cortaron de una misma pieza de acero inoxidable 316L, 6 probetas (dimensiones 110 x 110 x 2 mm) a las cuales se les aplicaron los tratamientos que se detallan a continuación (tabla 1):

Experiencia	Probeta	Función	Tratamiento
I	A	Cátodo	Limpieza
	B	Ánodo	Limpieza
II	C	Cátodo	Limpieza-Picado
	D	Ánodo	Limpieza
III	E	Cátodo	Limpieza
	F	Ánodo	Limpieza-Picado

Tabla 1: Detalle de las probetas empleadas, tratamientos aplicados a cada una de ellas y función que cumplen en las experiencias desarrolladas.

En un trabajo previo de investigación (Lavorante et al., 2011), se propusieron los tratamientos de limpieza y picado que permiten mejorar la eficiencia de los electrodos al incrementar su área expuesta (superficie), mediante la formación de rugosidades (canales aplanados). Éstas rugosidades traen el beneficio adicional de permitir a las burbujas formadas, como producto de reacción, recorrer un camino más tortuoso y en consecuencia, que se desprendan más rápidamente de la superficie. En la figura 2 se muestran la micrografías obtenidas oportunamente, con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

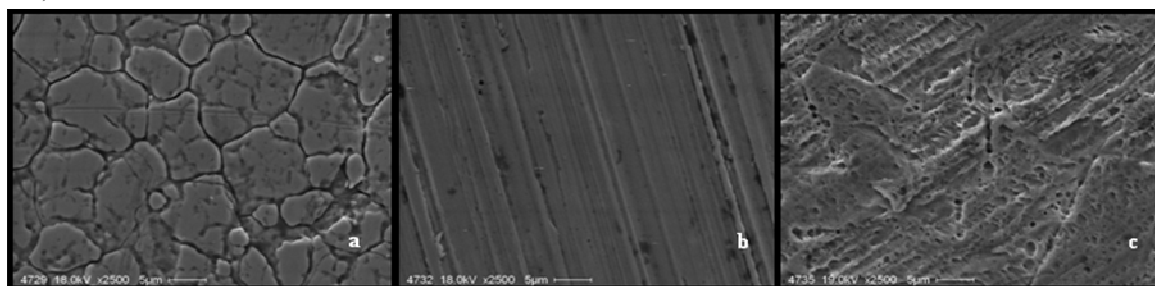


Figura 2: Micrografías SEM (2500x) de los electrodos: a) en estado original; b) luego del desbaste y c) después del ataque químico con HCl 1 M. (Lavorante et al., 2011).

Las etapas que comprenden los tratamientos son:

Para el tratamiento de limpieza:

- Lavar las probetas con agua destilada y dejar secar al aire.
- Embeber un papel de filtro con acetona, limpiar la probeta y dejar evaporar el solvente.
- Embeber un papel de filtro con alcohol, limpiar la probeta y dejar evaporar el solvente.

Para el tratamiento de picado:

- Colocar las probetas en una solución de HCl 1 M, durante 30 minutos a 60°C.
- Lavar las probetas con agua destilada, secar al aire.
- Colocar las probetas en una solución de HNO₃ 5% durante 5 minutos.
- Lavar las probetas con agua destilada, secar al aire.

El trabajo experimental realizado nos va a permitir determinar si la aplicación del tratamiento de picado con HCl 1 M es conveniente realizarlo en uno de los electrodos (cátodo u ánodo) o en ambos.

Para estudiar entonces, el comportamiento de los distintos pares de electrodos se plantea la experiencia que consiste en preparar, como electrolito, una solución de KOH 35%, a la cual se le agrega una gota de solución de dodecilsulfonato de sodio. La solución preparada se calienta luego, mediante plancha calefactora hasta alcanzar una temperatura de 80°C. A continuación se coloca la solución en la cuba electrolítica que ya posee los electrodos, objeto de estudio. Los electrodos están conectados a una fuente Agilent N5743A de 12,5V/60A, 750W, Sistem DC Power Supply y se realiza un barrido a lo largo de una escala de potencial de 0 a 4 V y se mide la corriente a cada diferencia de potencial aplicada, a establecidas temperaturas de trabajo.

DISCUSION Y RESULTADOS

De las experiencias realizadas se analizó el comportamiento corriente (I) – potencial (V) de los pares de electrodos. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 3 a 8.

La figura 3 muestra el comportamiento I vs. V del par de electrodos en su estado original. En la tabla 1 este par de electrodos es el que corresponde a la experiencia I. Los resultados obtenidos se utilizan como el estado inicial.

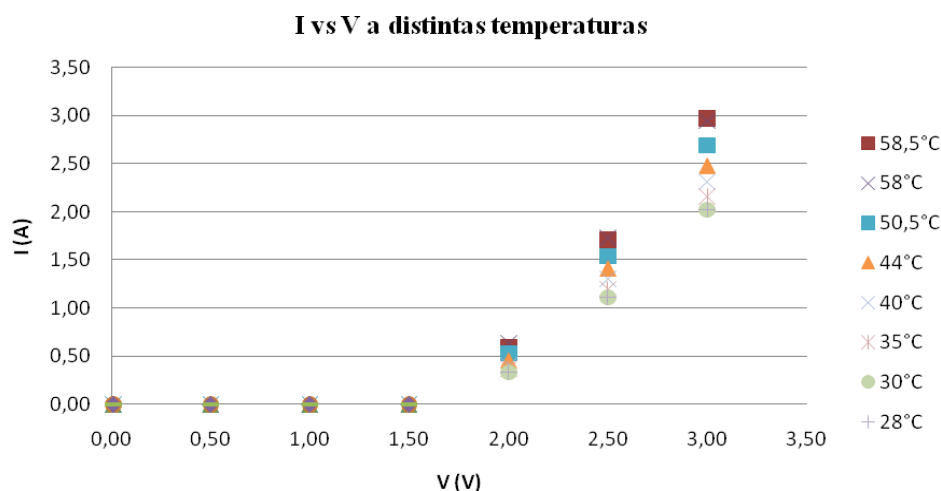


Figura 3: Comportamiento de un par de electrodos en su estado original, a distintas temperaturas de trabajo.

La figura 4 muestra el comportamiento I vs. V de un par de electrodos (tabla 1, experiencia II) donde, el que cumple la función de cátodo, fue sometido a un tratamiento previo de picado con HCl 1 M.

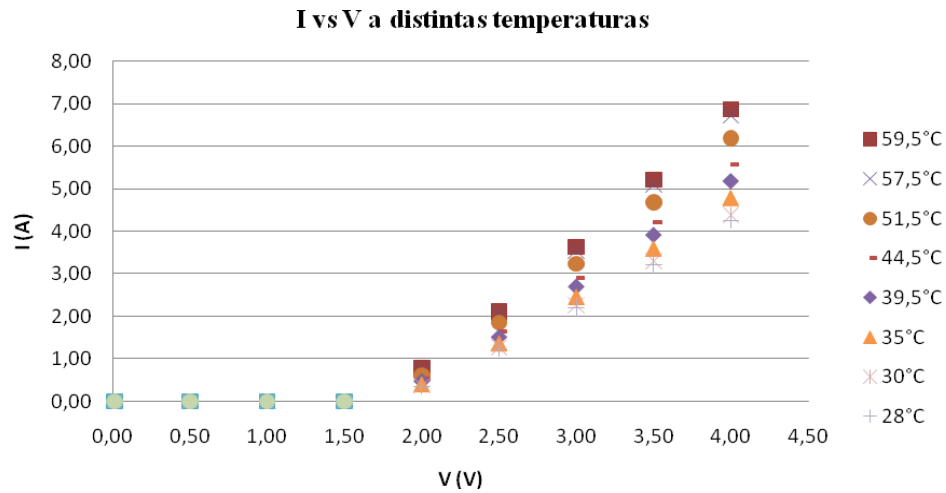


Figura 4: Comportamiento de un par de electrodos a distintas temperaturas de trabajo, donde el electrodo catódico fue sometido a un tratamiento de picado con HCl 1 M (experiencia II).

La figura 5 muestra el comportamiento I vs. V de un par de electrodos (tabla 1, experiencia III) dónde, el electrodo que cumple la función de ánodo fue sometido a un tratamiento previo de picado con HCl 1 M.

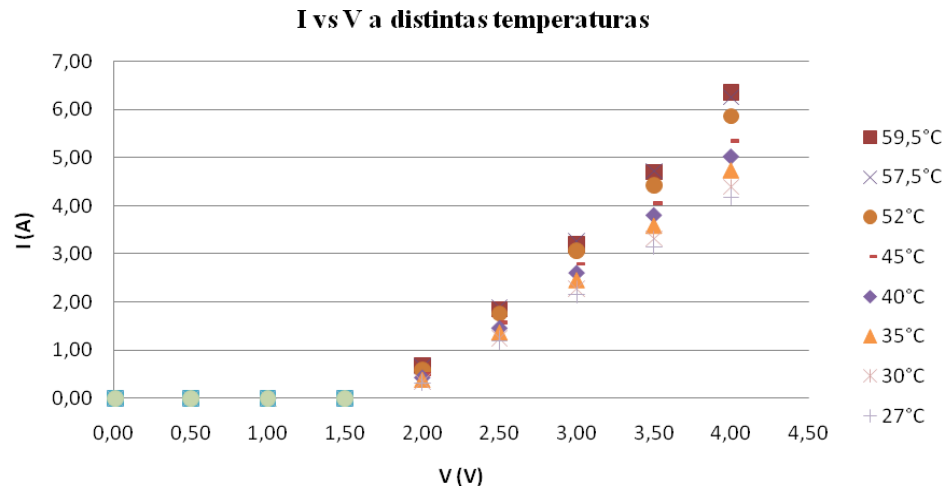


Figura 5: Comportamiento de un par de electrodos a distintas temperaturas de trabajo, donde el electrodo anódico fue sometido a un tratamiento de picado con HCl 1 M (experiencia III).

Para hacer un estudio completo del comportamiento de los electrodos se realizó una cuarta experiencia en donde se utilizaron las probetas C y F (ver tabla 1). La figura 6 muestra el comportamiento I vs. V de este par de probetas.

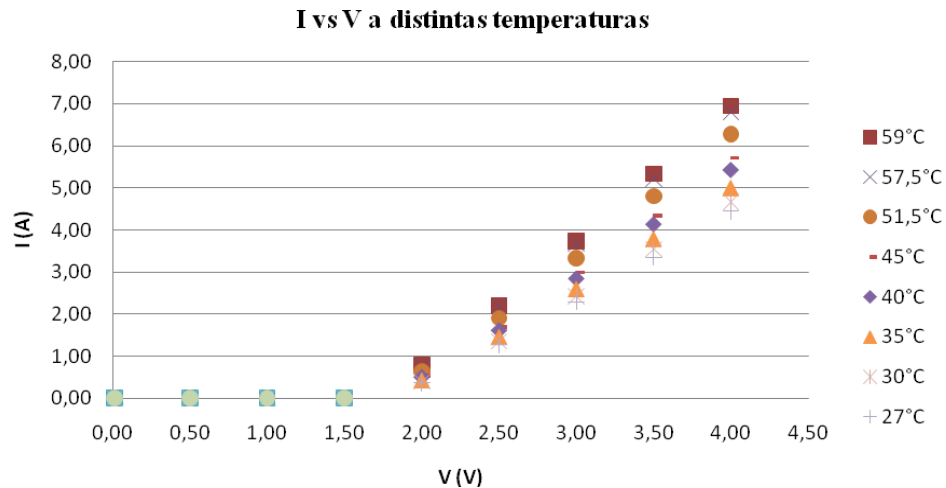


Figura 6: Comportamiento de un par de electrodos a distintas temperaturas de trabajo, donde ambos electrodos fueron sometidos a un tratamiento de picado con HCl 1 M (experiencia IV).

A partir de las gráficas se determinaron y calcularon parámetros como la densidad de corriente (J), la resistividad (ρ), la resistencia (R) y la conductividad (k).

Con los valores obtenidos se representan los gráficos para la densidad de corriente (figura 7) y la resistencia (figura 8) para las distintas experiencias:

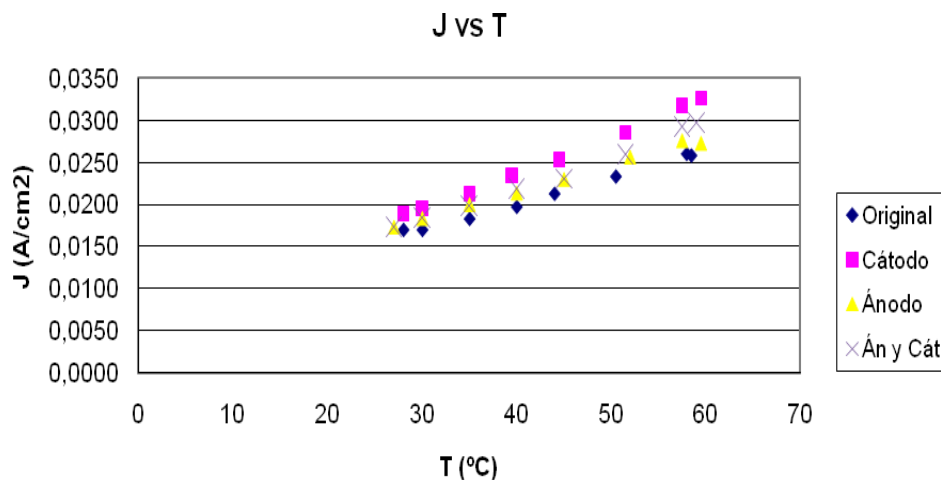


Figura 7: Comportamiento de la densidad de corriente a distintas temperaturas de trabajo entre las diferentes experiencias.

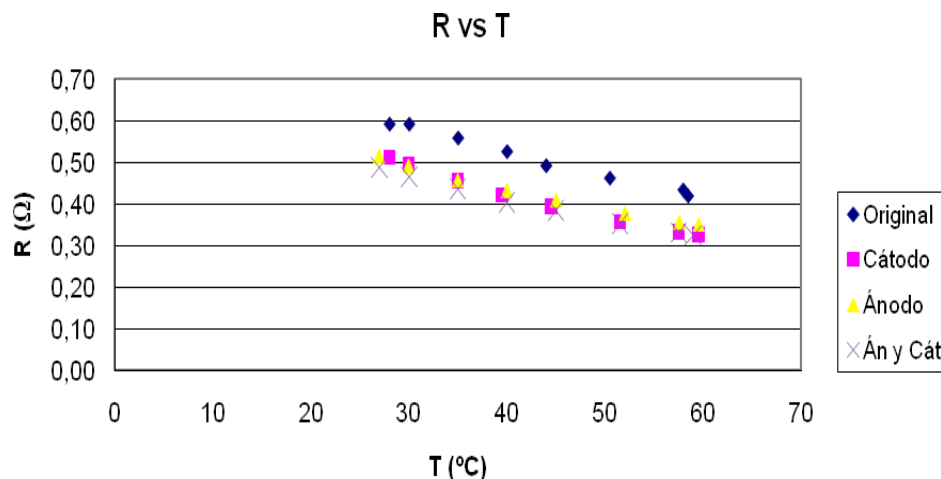


Figura 8: Comportamiento de la resistencia a distintas temperaturas de trabajo entre las diferentes experiencias.

Las representaciones gráficas (figuras 7 y 8) evidencian la mejora en el desempeño de los electrodos si se les aplica el tratamiento de picado con HCl 1 M con respecto a su estado inicial/original (Lavorante et al., 2011). Mediante las gráficas se observa, que el mejor beneficio se obtiene cuando solamente el electrodo que cumple la función de cátodo es sometido al tratamiento de picado. La figura 7 muestra para el electrodo catódico con tratamiento de picado, que la densidad de corriente mejora notablemente frente a las otras experiencias y la resistencia disminuye aunque no alcanza el desempeño de la experiencia con los dos electrodos picados (figura 8).

La tabla 2 muestra un porcentaje aproximado (dependiendo de la temperatura de trabajo) de las mejoras obtenidas en cada una de las experiencias planteadas, con respecto a los electrodos en su estado original.

Porcentaje de mejora en:	Cátodo	Ánodo	Cátodo y Ánodo
Densidad de Corriente	19	7	10
Resistencia	20	17	22

Tabla 2: Porcentaje de mejora dependiendo de la temperatura de trabajo con respecto a los electrodos en su estado original para parámetros como la densidad de corriente y la resistencia.

CONCLUSIONES

El estudio del comportamiento de los electrodos de acero inoxidable 316L, para la electrólisis alcalina del agua, nos muestra los beneficios de la aplicación de un tratamiento de picado con HCl 1 M sobre el electrodo que cumplirá la función de cátodo.

En parámetros como la densidad de corriente, mejora en un valor de 19% y en la resistencia en un 20%. Sin embargo, la tabla 2 muestra que la resistencia, es algo inferior en la experiencia donde se han tratado a los dos electrodos (en un valor de 2%). Esta diferencia es muy pequeña si se la compara con la variación en la densidad de corriente que para el caso del cátodo es casi el doble del valor (9%). En estos casos es más beneficioso tener una mayor corriente que circule por la superficie de los electrodos (mayor cantidad de producto) que una pequeña oposición que deberá enfrentar la corriente eléctrica para atravesar la solución electrolítica.

Es decir que el tratamiento de picado con HCl 1 M en el electrodo de acero inoxidable 316L que cumple la función de cátodo, beneficia la reacción de evolución del hidrógeno mejorando notablemente el desempeño del sistema.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores (María José Lavorante) agradece a la Fundación YPF por su beca Estenssoro para realizar sus estudios de doctorado.

REFERENCIAS

- Ahmed R. and Sutcliffe M. P. F. (2000). Identification of surface features on cold-rolled stainless steel strip. *WEAR* 244, 60-70.
- Fasoli H.J. y Franco J.I. (2004). Pilas de combustión PEM hidrógeno-aire: plan para el desarrollo energético individual. *Hidrógeno y la Energía del Futuro, Ac Nac Cs Ex Fis Mat y Ac Nac Ing, Serie de Publicaciones Nro 1*, 97.
- Kreuter W. and Hofmann H. (1998). Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 23, 8, 661-666.
- Lavorante M.J., Munaro R., Franco J.I., Fasoli H.J. y Sanguinetti A. (2011) Estudio de la influencia de la microestructura superficial del acero inoxidable 316L para ser utilizado como material de electrodo para electrolizadores bipolares alcalinos en la producción de hidrógeno. *HYFUSEN*, artículo 1-107, en prensa.
- Li L.F. and Celis J.P. (2004). Intergranular corrosion of 304 stainless steel pickled in acidic electrolytes. *Scripta Materialia* 51, 949-953.
- Li. L.F., Caenen P. and Celis J.P. (2007). Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes. *Corrosion Science* 50, 804-810.
- Pettersson J., Ramsey B. and Harrison D. (2006). A review of the latest developments in electrodes for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 157, 28-34.
- Zeng K. and Zhang D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36, 307-326.

ABSTRACT

Alkaline electrolyzers are a potential alternative to produce hydrogen if they are combined with primary energy sources like wind or solar. There are many systems (wind turbine-electrolyser and photovoltaic generators-electrolyser) that have been proved but the photovoltaic generator has the additional advantage of supplying direct electrical power current to the electrolyser. Although the electrolyzers represent a well known technology, the challenges to use them are to reduce energy consumption, cost, and maintenance and increase their performance. In this work, we study the behavior of stainless steel 316L electrodes after applying a pickling treatment with hydrochloric acid 1 M. The preliminary results show that pickling on cathode increases 19% the performance in parameters such as current density and decreases 20% the resistance compared to the electrodes in their original state. Otherwise, if we compare these results with the ones we have obtained by pickling just the anode or both electrodes we find the performance is not lower.

Keywords: alkaline electrolysis, stainless steel electrodes, ASADES.