

CARACTERIZACIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA Y POR ANÁLISIS DE IMÁGENES DE ELECTRODOS POROSOS DE ACERO INOXIDABLE 316L Y GRAFITO

*Robinson Constanzo*¹, *Antonio Pagliero*², *Froilán Vergara*³, *Liliana Tamayo*⁴
1: Dr. (C) Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad de Concepción, Concepción, Chile
2: Dr. Ingeniero Civil Químico, Universidad de Concepción. Concepción, Chile
3: Dr. Ingeniero Civil Metalúrgico, Universidad de Concepción. Concepción, Chile
4: Dra. Ingeniero de Materiales, Minera Spence, BHP Billiton, Chile

*Contacto: rconstan@udec.cl

RESUMEN

El presente trabajo trata sobre el estudio de materiales porosos de acero inoxidable 316 L y grafito, de diferentes espesores (L) y porosidad (ϵ), y tiene como objetivo general establecer una metodología de trabajo con este tipo de material con fines electroquímicos, realizando una caracterización que incorpora una estimación del área electroactiva vía técnicas electroquímicas, y análisis de un depósito metálico en el interior del material. Para análisis cinético, se trabajó con la técnica de voltametría y la reacción electrocatalítica $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, mientras que para análisis de depósito, se utilizó microscopía SEM y análisis de imágenes con Software Scantis Struers. Para acero inoxidable poroso ($\epsilon = 78.73$, $L = 0.62$ mm) la superficie específica estimada fue de $11150 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Para el grafito ($\epsilon = 0.89$, $L = 2$ mm) se estimó la superficie específica de $23530 \text{ m}^2/\text{m}^3$ con base en mediciones de propiedades físicas. En ambos tipos de electrodos se observó en el interior heterogeneidad en la distribución del depósito de Cu, con zonas preferenciales de crecimiento.

Palabras Clave: *Electrodo poroso, Celda volumétrica, Depósitos, Distribución de potencial*

ABSTRACT

This paper is about the study of porous materials of 316L stainless steel and graphite with different thicknesses (L) and porosity (ϵ) and its general aim is to establish a methodology for working with this type of material in electrochemical aims. The characterization involved electroactive area estimation via electrochemical techniques and the analysis of a metallic deposit in the inside of the material. For kinetic analysis we worked with voltammetry technique and the electrocatalytic reaction $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, whereas in deposit analysis was used SEM microscopy and image analysis with Struers Scantis Software. For porous stainless steel ($\epsilon = 78.73$, $L = 0.62$ mm) the specific surface area was estimated at $11150 \text{ m}^2/\text{m}^3$. For graphite ($\epsilon = 0.89$, $L = 2$ mm) was estimated surface area of $23,530 \text{ m}^2/\text{m}^3$ based on physical properties. In both types of electrodes heterogeneity in the distribution of the deposit of Cu was observed as well.

Keywords: *Porous electrode, Cell volumetric, Deposits, Potential distribution*

1 INTRODUCCIÓN

La tecnología de Electroodos Porosos (EP) surge en la década del 70 como una necesidad de solucionar problemas energéticos y ambientales [1, 2]. Desde entonces se han desarrollado

electrodos porosos con diferentes estructuras, como mallas de metal desplegado, fibras metálicas y espumas de diferentes materiales reticulados. La principal característica de este tipo de electrodos es su alta superficie específica, y la capacidad de generar turbulencia gracias a su estructura. No obstante, presentan el problema de la distribución de corriente y potencial a través del espesor [3, 4, 5]. Luego, la conformación de celdas con EPs y el análisis de estos es complejo y requiere de varias suposiciones en su tratamiento. En este trabajo se revisan conceptos básicos sobre EPs, y resultados de pruebas electroquímicas para estimar superficie específica, y pruebas de electrodeposición, con énfasis en la aplicación de técnicas de análisis de imágenes.

2 ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Generalidades de un electrodo poroso

El desarrollo de materiales para fabricación de EP ha sido fundamental, ya que durante mucho tiempo existió escasez de materiales que tuviesen un comportamiento electroquímico adecuado. Por bastante tiempo se utilizó grafito como material anódico, y luego ánodos DSA (Ti/TiO₂-RuO₂), que han mejorado la eficiencia de procesos debido a su buen comportamiento cinético, flexibilidad, diseño de electrodos y celdas. En la actualidad, existen espumas metálicas (Ni, Cu, Au, etc.) para pequeñas celdas, debido a su alta superficie específica y fácil empleo. Para celdas de mayor tamaño, las mallas y fibras metálicas son más adecuadas por su mayor resistencia mecánica. La descripción de un EP se hace en términos de parámetros macroscópicos [6], valores promedios en el volumen o área del electrodo, y en la práctica valores fácilmente medibles. De esta manera se evita describir detalles microscópicos, en particular porque las características físicas varían de un lugar a otro en el interior del electrodo. Algunas simplificaciones consideran un diámetro de poros efectivo y la matriz metálica como un medio cuasi homogéneo, es decir, con una distribución uniforme del sólido en el interior del electrodo, y con una fase líquida caracterizada por parámetros efectivos [7]. Con estas aproximaciones un modelo de electrodo poroso 3D se puede simplificar y sustituir por uno 1D (Figura 1). En la Tabla 1 se muestran sistemas de EPs especificando área específica geométrica y efectiva.

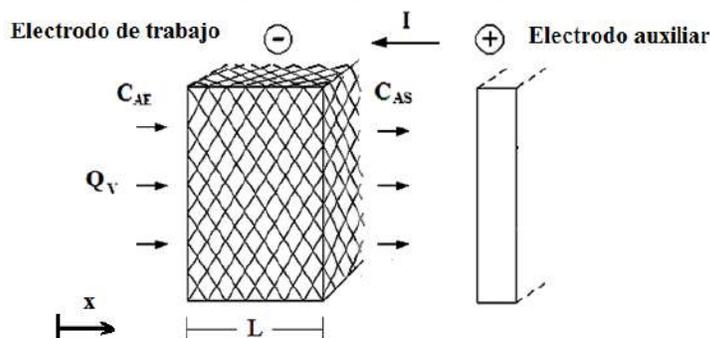


Figura 1. Esquema de electrodo poroso de espesor L.

Tabla 1. Comparación de superficies a_s y a_e para diferentes sistemas electroquímicos.

Sistema	a_s (m ² /m ³)	a_e (m ² /m ³)
Electrodo de lecho fluidizado	15000	2000-10000
Electrodo de lecho de granos fijos	1500-24000	900-15000
Electrodo de apilamiento de mallas	3000-24000	500-16000
Electrodos de apilamiento de metal desplegado	3300-10000	500-8000

2.2 Distribución de corriente y potencial

La distribución de corriente es una función de la concentración local, del potencial y de la posición. Por su parte el potencial de electrodo depende de la geometría, de la conductividad de la fase metálica y solución, sobrepotenciales y del voltaje de celda, y se puede encontrar resolviendo la ecuación de Laplace. La configuración de la *Celda* puede ser *Paralela*, en donde el flujo de solución es paralelo al flujo de corriente o bien *Perpendicular*, si el flujo de solución es perpendicular al flujo de corriente. Los potenciales de la fase sólida (ϕ_m) y líquida (ϕ_s) y las densidades de corriente i_m e i_s , se relacionan a través de la ley de ohm. [1, 8]

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio cinético se realiza con un Equipo DEA332 Digital Electrochemical Analyser/Radiometer Copenhagen con Software Voltmaster 2.0 (Figura 2). Se compara el comportamiento anódico de un electrodo de acero 316L plano vs uno poroso del mismo material, e idéntica área aparente (2 cm²). Se realizan voltametrías en condiciones ambientales, pH = 1, y soluciones de Fe²⁺. Luego se estiman las corrientes límites y se realiza una estimación del área electroactiva del electrodo poroso. Luego, en base a información de voltametrías de reducción de Cu sobre el electrodo poroso, se definieron corrientes de trabajo y tiempos para lograr depósitos de Cu de buena adherencia y en condiciones de ser analizados al microscopio (no colmatados), para ello, se realizó un montaje con una celda conectada a un Potenciostato DC Kenwood PD-30AD (Figura 3). Las pruebas se realizaron con solución de H₂SO₄ (30 g/L), Cu²⁺ (15 g/L), corriente I = 0.1A, tiempo 1-3 hrs. y flujo de electrolito Q (25 ml/s). Como contraelectrodo se utilizó electrodos de Pb. Las características de los electrodos porosos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de electrodos de trabajo

Electrodo	Material	L	ϵ	Densidad
E2	Acero inoxidable	0.62	78,73	1694
E3	Carbón grafito	4	94.60	112

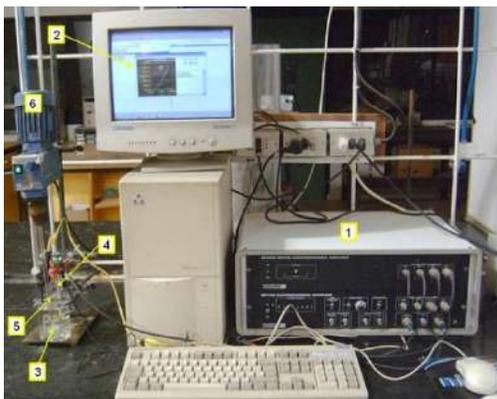


Figura 2. Montaje para voltametría. 1. Analizador electroquímico, 2. Software Voltalab 3. Electrodo de trabajo, 4. Referencia/Calomel), 5. Electrodo auxiliar (Pt), 6. Agitador mecánico.

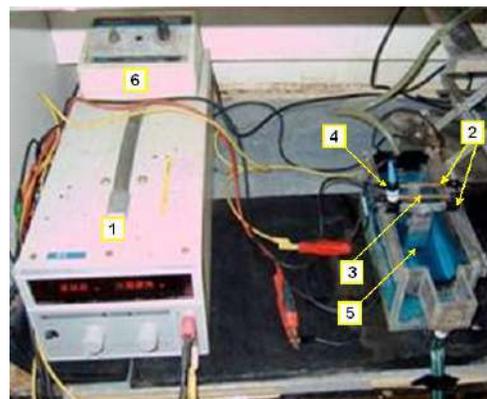


Figura 3. Celda de electroobtención. 1. Fuente de poder, 2. Ánodos de Pb, 3. Cátodo de acero poroso, 4. Referencia/Calomel, 5. Electrolito, 6. Regulador de flujo bomba peristáltica.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las Figuras 4 y 5 muestran voltametrías de oxidación para comparar el comportamiento de los electrodos de acero inoxidable poroso de vs plano. Las experiencias se realizan sin agitación, para eliminar efectos hidrodinámicos en los procesos y aislar sólo el efecto de área.

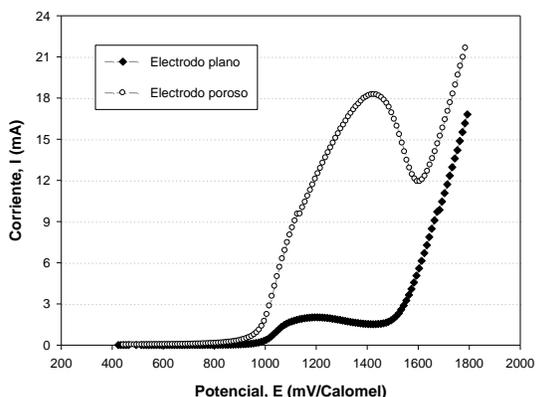


Figura 4. Voltametría anódica acero plano vs acero poroso. pH=1, $A_{ap} = 2 \text{ cm}^2$.

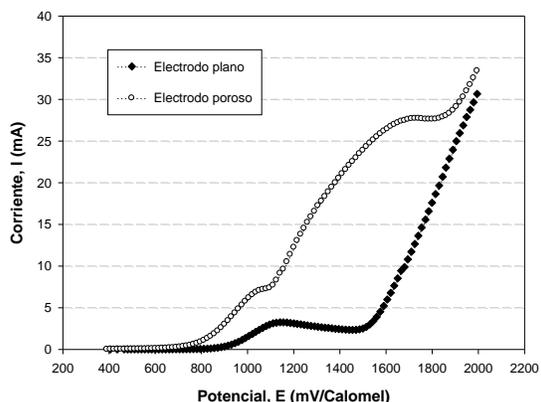


Figura 5. Voltametría anódica acero plano vs poroso. $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ g/L}$, pH = 1, $A_{ap} = 2 \text{ cm}^2$

La diferencia en la altura de los peaks de la reacción de transpasivación del acero indicaría una comparación concreta de superficie electroactiva disponible, puesto que esta reacción sólo ocurre en la superficie del material. El efecto de área también se percibe en la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

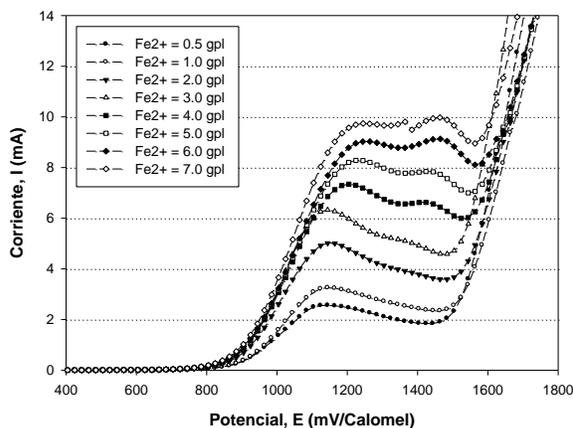


Figura 6. Voltametrías de oxidación a diferentes concentraciones de Fe^{2+} sobre acero inoxidable plano. pH = 1, P y T ambiente.

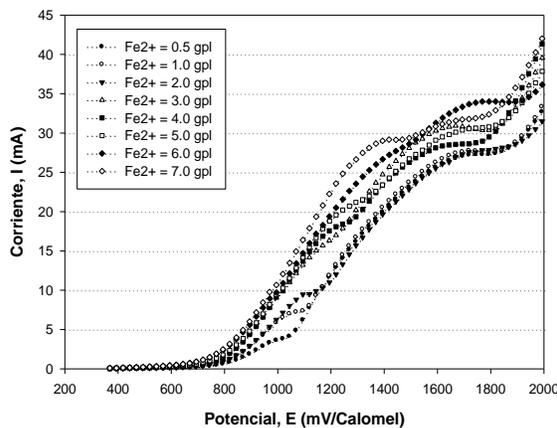


Figura 7. Voltametrías de oxidación a diferentes concentraciones de Fe^{2+} sobre acero inoxidable poroso. pH = 1, P y T ambiente.

A partir de las curvas cinéticas, se estimaron las corrientes límites, y se grafican en función de la concentración de Fe^{2+} (Figura 7). Las líneas de tendencias permiten establecer una relación entre razón de áreas y razón de pendientes, considerando la ecuación de la corriente límite de difusión. La superficie específica estimada para el electrodo de acero poroso resulta $A_e = 11150 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Este valor, denota una alta área específica susceptible de ser utilizada en un proceso electroquímico. El

valor estimado de A_e está dentro del rango reportado en la bibliografía [1, 8, 9], para electrodos de fibras metálicas, es decir, $600 - 16000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

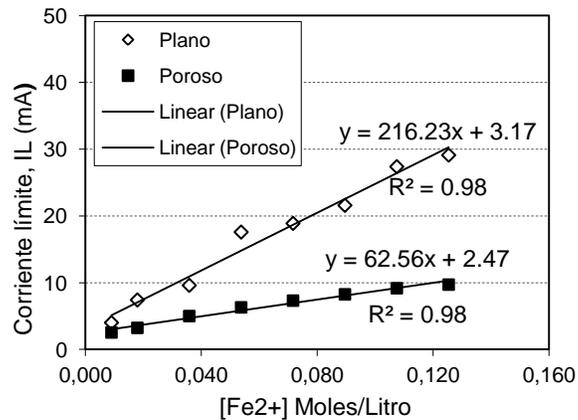


Figura 7. Relación $[\text{Fe}^{2+}]$ vs I_L para electrodos de acero 316L plano vs poroso.

Por otro lado, la Figura 8 muestra los resultados de electrodeposición en el acero poroso. Se observa diferencia de coloración entre Cu y acero. Además, se observa que hay mayor cantidad de cobre hacia los extremos. El depósito de cobre a través del espesor, implica que en dichos puntos se alcanza el requerimiento energético a través del sobrepotencial adecuado. En la Figura 8 no se percibe claramente la distribución del depósito, lo que indica que el microscopio estereoscópico resulta limitado, y se hace necesario evaluar con mayor detalle por medio de microscopía electrónica

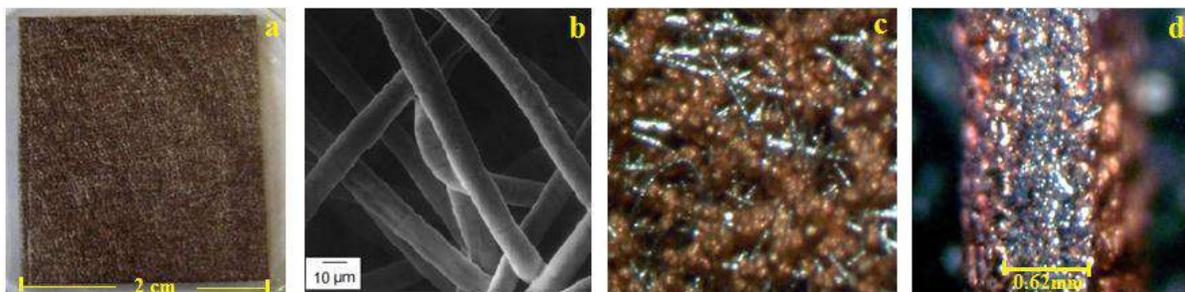


Figura 8. Electro depósito de Cu sobre electrodo de acero poroso inoxidable. a) Electrodo previo test, b) Micrografía SEM de electrodo, c) Vista frontal de electrodo luego de test ($t = 3$ hrs.), d) Vista de un corte lateral de electrodo luego de test ($t = 3$ hrs.)

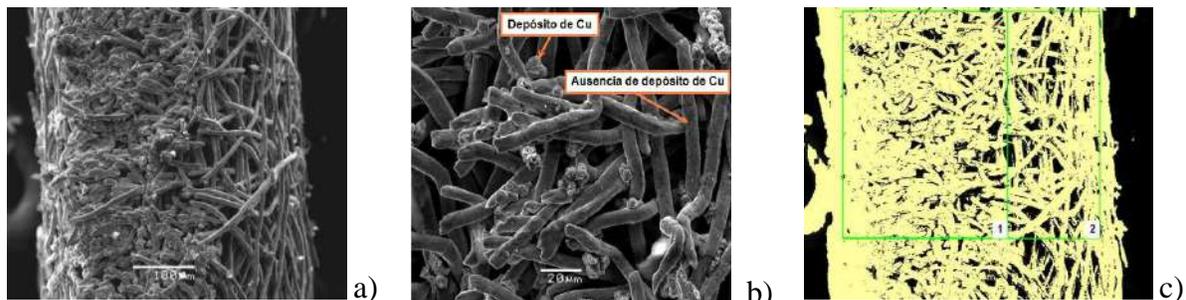


Figura 9. Electrodo poroso de acero. $t = 1$ hr. a) Micrografía SEM corte lateral, b) Zoom zona central, c) Análisis de imagen Scantis Struers

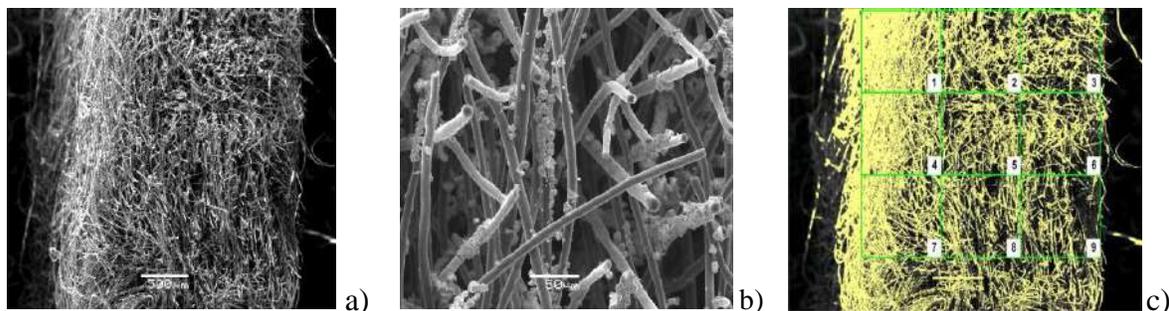


Figura 10. Electrodo SEM de grafito, $t= 1$ hr. a)Corte lateral, b)Zona central, c)Análisis de imagen, **1:**81.2%, **2:**51.1%, **3:**43.4%, **4:**72.2%, **5:**44.5%, **6:**38.7%,**7:** 62.9%, **8:** 40.7%, **9:** 28.2%

4 CONCLUSIONES

En general, la geometría de los electrodos porosos es compleja, y por lo tanto realizar una descripción de su funcionamiento implica realizar suposiciones. La materiales requiere de la observación de la distribución de potencial y corriente en el espesor del electrodo. Con las técnicas electroquímicas, se demostró la diferencia de área específica entre un electrodo poroso vs uno plano del mismo material y bajo condiciones de trabajo similares. Se observó que una distribución del depósito, y que la mayor cantidad se ubica en las zonas próximas al contraelectrodo. Por último, la aplicación de microscopía electrónica y DRX permite una idea cualitativa de la distribución de corriente y potencial en el espesor del electrodo, sin embargo, también se podrían realizar estimaciones cuantitativas conducentes a validar modelos teóricos.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Departamento de Ingeniería Metalúrgica y a la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción, por el apoyo en la materialización de este trabajo.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Coeuret F., Storck A., “Éléments de génie électrochimique”, 2^o ed., Paris, Lavoisier, 1993.
2. Masliv A., Porous Flow Electrodes for Solving Ecological Problems, Chem. for Sustainable Develop. 12, 275-285, 2004.
3. Scott K., Argyropoulos P., “A current distribution model of a porous fuel cell electrode”, Electroanal. Chem., 567, 103-109, 2004.
4. Oscar Lanzi and Uziel Landau, 1990, “Effect of Pore Structure on Current and Potential Distribution in a Porous Electrode”, J.Electrochemical. Soc., Vol. 137, N°2, 1990.
5. Doherty T., Sunderland J., Roberts E., Proxnrret J., “An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode”, Electrochim, 41,519.526, 1996.
6. Mahmoud M. Saleh, “Mathematical modeling of gas evolving flow-through porous electrodes”, Electrochim., 45, 959–967, 1999.
7. Sun Yan-Ping, Scott K, 2004, “An analysis of the influence of mass transfer on porous electrode performance”, Chem. Eng., 102, 2004.
8. Wendt H., Kreysa G., “Génie Electrochimique, Principes et Procédes”, Paris, Dunod, 2001.
9. Vande Vyver O., “Caractérisation d’une électrode tridimensionnelle en vue de son utilisation pour la récupération d’ions métalliques en solution diluée”, Université Libre de Bruxelles, 2004.