



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PARA SU USO
EN PLACAS BIPOLARES DE CELDAS DE COMBUSTIBLE HIDRÓGENO
DE TIPO PEM**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA**

**PRESENTA:
RAFAEL MEDINA GARCÍA**

**TUTOR PRINCIPAL
Dr. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
Dr. JORGE RICKARDS CAMPBELL
INSTITUTO DE FÍSICA
NOMBRE DEL MIEMBRO DE COMITÉ TUTOR
Dr. ARTURO BARBA PINGARRÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA**

MÉXICO D.F., NOVIEMBRE, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mis padres.

***“La ciencia se construye a partir de aproximaciones que
gradualmente se acercan a la verdad”***

Isaac Asimov

AGRADECIMIENTOS

En estas páginas quisiera expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas e instituciones que, directa o indirectamente, han contribuido y hecho posible el desarrollo y conclusión de esta tesis.

A mi Padre y a mi Madre; por darme su generoso apoyo y permitirme superarme e ir más lejos para alcanzar las metas que me he trazado. Mi eterna gratitud por todo su tiempo y esfuerzo para sacarnos adelante a mí y a mis hermanos; por enseñarme y dejarme claro que no existe una mejor herencia que una buena educación. Por todos los valores legados.

A mis hermanos, **Omar Alejandro y Areli Andrea Medina García;** porque con ellos entendí el valor y el gusto de la familia, que es lo más importante. A toda mi familia.

Al **Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos,** por haber dirigido este trabajo con el mismo ahínco que mi tesis anterior; por su invaluable asesoría y por su apoyo incondicional tanto en la bonanza como en los momentos difíciles.

Al **Dr. Arturo Barba Pingarrón,** por su consejo y apoyo tanto a nivel profesional como personal; por su inestimable calidez como persona, amigo y tutor.

Al **Dr. Jorge Rickards Campbell,** investigador emérito del Instituto de Física de la UNAM, quien una vez más me ha tendido la mano y nuevamente forma parte del distinguido comité tutorial de este proyecto.

Al **Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA)** de la Facultad de Ingeniería, UNAM por permitirme ser un miembro de su equipo de trabajo. A mis compañeros del laboratorio: Rafael, Alberto, Claudia, Omar, Benito, Aldo, Farid, Jesús, Eduardo, Rodolfo, Salvador, Karina, Inti y demás; a todos gracias por su apoyo y entrañable amistad que hicieron mi paso por el laboratorio una experiencia amena y sobre todo, gratificante.

A la **Dra. Alba Covelo Villar;** por toda la ayuda que me prestó y su siempre buena e incomparable disposición para tender una mano de ayuda a cualquiera. Por sus consejos y enseñanzas.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas por abrirnos las puertas y permitirnos trabajar en sus instalaciones y al **Dr. Ulises Cano Castillo,** por proponernos y guiarnos en este tema; por su inspiración y apoyo.

Al **Dr. Walter Tuckart** y al grupo de Tribología de la Universidad Nacional del Sur, Argentina, por darme su amistad y abrirme las puertas de sus hogares y permitirme ser uno más de su grupo de trabajo durante mi estancia de investigación.

Al **Dr. Emilio Bucio Carrillo** y la **Dra. Alejandra Ortega Aramburu**, del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM; quienes me dieron guía con temas de pruebas de laboratorio, así como su inapreciable evaluación y corrección de esta tesis como distinguidos miembros del comité sinodal.

Al **Dr. Francisco Cuenca Jiménez**, por su apertura y disposición para ser parte del comité sinodal.

A la **M. en C. Adriana Tejeda Cruz**, del Instituto de Investigación en Materiales, por su ayuda y siempre afable cooperación en este proyecto.

A **Iván Puente Lee**, de la USAI de Química, UNAM.

Al **CONACyT**, por su apoyo económico durante mi posgrado.

A todos mis maestros, que me han dado el saber, y a mis compañeros del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, que me acompañaron y aprendimos juntos en esta etapa.

A todos mis grandes amigos, que sin ellos la vida no es digna de ese nombre...

El distinguido comité tutorial que me ha dado guía y apoyo durante mi posgrado y durante esta tesis está integrado por los siguientes miembros.

Cargo	Nombre	Adscripción
Tutor principal	Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos	Facultad de Ingeniería UNAM
Miembro del comité tutor	Dr. Jorge Rickards Campbell	Instituto de Física UNAM
Miembro del comité tutor	Dr. Arturo Barba Pingarrón	Facultad de Ingeniería UNAM

De acuerdo a la reunión del Comité Académico del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, realizado el 28 de Octubre del 2015, se designó el siguiente síndico a fin de dictaminar este trabajo; el jurado quedó conformado de la siguiente manera:

Cargo	Nombre	Adscripción
Presidente	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares UNAM
Primer Vocal	Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos	Facultad de Ingeniería UNAM
Segundo Vocal	Dr. Ulises Cano Castillo	Instituto de Investigaciones Eléctricas
Tercer Vocal	Dr. Francisco Cuenca Jiménez	Facultad de Ingeniería UNAM
Secretario	Dra. Alejandra Ortega Aramburu	Instituto de Ciencias Nucleares UNAM

ÍNDICE

Acrónimos, claves y abreviaciones	<i>i</i>
<i>Introducción</i>	<i>iii</i>
<i>Objetivo</i>	<i>v</i>
<i>Hipótesis</i>	<i>v</i>
<i>Definición del Problema</i>	<i>vi</i>
<i>Motivación</i>	<i>vi</i>
<i>Estructura del Proyecto</i>	<i>vi</i>

I: MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1.1 Celda de Combustible	1
1.2 Principio de Funcionamiento	3
1.2.1 Limitaciones del Ciclo de Carnot.....	3
1.2.2 Energía Electroquímica	4
1.2.3 Eficiencia Electroquímica	5
1.2.4 Celda de combustible: esquema.....	6
1.2.5 Plantas de Generación	6
1.3 Tipos de celdas de combustible	7
1.4 Celda de Combustible de tipo Membrana de Intercambio Protónico - PEMFC	9
1.4.1 Historia General.....	9
1.4.2 Desarrollo de las Celdas de Combustible de Intercambio Protónico	11
1.4.3 Celda de Combustible de Intercambio Protónico - PEMFC	12
1.4.4 Reacciones en una PEMFC.....	13
1.4.5 Potenciales.....	14
1.4.6 Eficiencia	15
1.4.7 Tiempo de duración.....	16
1.4.8 Nafion	17
1.4.9 Ensamble Electrodo-Membrana - MEA	18
1.4.10 Versiones estándar de las PEMFC.....	19
1.4.11 Administración del Agua.....	21
1.4.12 PEMFC comerciales.....	22
1.4.13 Desarrollo a futuro	22
1.5 Placas Bipolares	25

II: SELECCIÓN DE MATERIALES Y FABRICACIÓN

2.1 Requisitos.....	28
2.2 Materiales de Referencia	29
2.3 Investigación y Selección de Materiales.....	29
2.3.1 Sistemas Metálicos	30
2.3.2 Sistemas Polímero-Grafito.....	33
2.4 Propuesta: Sistema 1	39
2.5 Grafito Natural, GIC y Grafito Expandido	41
2.6 Fabricación del Grafito Expandido	45
2.7 Fabricación del Sistema 1: compuesto EG/PPS.....	46
2.8 Fabricación del Sistema 2: Híbrido Metal - EG/PPS.....	49
2.9 Nomenclatura de las muestras	51

III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Celda de combustible	52
3.1 Composición Química - EDS.....	53
3.2 Morfología - SEM.....	53
3.3 Difracción de Rayos X (XRD)	54
3.4 Espectroscopía de radiación Infrarroja (MIR)	54
3.5 Tribología.....	57
3.6 Electroquímica.....	60
3.6.1 Ruido Electroquímico (REQ)	63
3.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	64
3.6.3 Voltamperometría Cíclica	66
3.7 Conductividad Eléctrica (a través del plano).....	68
3.8 Ángulo de Contacto - Hidrofobicidad	70

IV: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

4.1 Composición Química - EDS.....	72
4.2 Morfología - SEM.....	76
4.3 Difracción de Rayos X (XRD)	78
4.4 Espectroscopía de radiación Infrarroja (MIR)	81
4.5 Tribología	85
4.5.1 Topografía/Rugosidad	85
4.5.2 Desgaste.....	92
4.6 Electroquímica.....	95
4.6.1 Ruido Electroquímico (REQ)	95
4.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	102
4.6.3 Voltamperometría Cíclica	110
4.7 Conductividad Eléctrica (a través del plano).....	114
4.8 Ángulo de Contacto - Hidrofobicidad	115

CONCLUSIONES

Conclusiones parciales	119
Conclusión General	120
Recomendaciones	121

BIBLIOGRAFÍA	122
---------------------------	------------

Acrónimos, claves y abreviaciones

BP	<i>Bipolar Plate</i> – Placa Bipolar
CB	<i>Carbon Black</i> – Negro de Humo
CENISA	Centro de Investigación en Superficies y Acabados (UNAM, México)
CF	<i>Carbon Fiber</i> – Fibra de Carbono
CFUBMSIP	<i>Closed field unbalanced magnetron sputter ion plating</i>
CNC	Control Numérico por Computadora
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i> – Nanotubos de Carbono
CV	<i>Cyclic Voltamperometry</i> – Voltamperometría Cíclica
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> – Deposición Química de Vapor
DCFC	<i>Direct Carbon Fuel Cell</i> – Celda de Combustible de Carbono Directo
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> – Celda de Combustible de Metanol Directo
DOE	<i>(US)DoE – US Department of Energy</i> – Departamento de Energía de los EUA
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> – Espectroscopía de Energía Dispersiva
EG	<i>Expanded Graphite</i> – Grafito Expandido
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> – Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
ETFE	Etileno-tetrafluoroetileno
FEM	Fuerza Electro-Motriz
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> – Capa Difusora de Gases
GIC	<i>Graphite Intercalated Compound</i> – Compuesto Intercalado de Grafito
G-IIE	Placa de Grafito del IIE
ICR	<i>Interfacial Contact Resistance</i> – Resistencia de Contacto Interfacial
IIE	Instituto de Investigaciones Eléctricas (México)
IR	Infrarrojo
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> – Polietileno de baja densidad
LHV	<i>Lower Heat Value</i> – Valor de calor más bajo
MEA	<i>Membrane-Electrode Array</i> – Arreglo Membrana-Electrodo
MWCNT	<i>Multi Walled Carbon Nanotubes</i> – Nanutubos de Carbono Multipared

NG	<i>Natural Graphite</i> – Grafito Natural
NIR	<i>Near Infrared</i> – Infrarrojo cercano
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> – Potencial a Circuito Abierto
PBAIP	<i>Pulsed Bias Arc Ion Plating</i> – Depósito Iónico mediante Arco Pulsado
PEM	<i>Proton Exchange Membrane / Polymer-Electrolyte Membrane</i> – Membrana de Intercambio Protónico
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> – Celda de Combustible de Intercambio Protónico
PET	<i>Polyethylene Terephthalate</i> – Tereftalato de Polietileno
PF	<i>Phenol formaldehyde</i> – Formaldehído fenólico (resina)
PP	<i>Polypropylene</i> - Polipropileno
PPS	<i>Polyphenylene sulfide</i> – Sulfuro de Polifenileno
PSAP	<i>Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer</i> – Polímero de Ácido Sulfúrico Perfluorado
PTFE	Politetrafluoroetileno; conocido comercialmente como ‘Teflon’
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> – Deposición Física de Vapor
REQ	Ruido Electroquímico
R_n	<i>Noise Resistance</i> – Resistencia al Ruido (electroquímico)
R_p	<i>Polarization Resistance</i> – Resistencia a la Polarización
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> – Microscopio Electrónico de Barrido
SG	<i>Synthetic Graphite</i> – Grafito Sintético
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> – Electrodo Estándar de Hidrógeno
UNS	Universidad Nacional del Sur (Argentina)
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> – Difracción de Rayos X

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible a base de hidrógeno es un campo de investigación en desarrollo que ha despuntado en las últimas décadas a nivel internacional, ya que paulatinamente se han posicionado como una de las alternativas más viables como una fuente de energía 'ecoamigable', puesto que se han mejorado a tal grado que presentan una eficiencia energética superior a las máquinas de combustión interna y otras fuentes de energía; esto aunado a que no hay productos de combustión, ya que la energía se obtiene directamente de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno. En esta sencilla reacción se liberan electrones, los cuales pueden ser guiados en circuitos y dirigidos a otros sistemas para aprovecharse en la forma que más convenga, ya que si estos electrones se hacen circular en circuitos pueden alimentar cualquier dispositivo electrónico, o si los electrones se hacen pasar a través de motores, se traduce en movimiento; o si se hacen pasar a través de resistencias, la transformación se hace en forma de calor; tiene la versatilidad de la energía eléctrica. Este sistema presenta un beneficio adicional no menos conveniente, y es el hecho de que si los electrones son conducidos a baterías, la energía puede ser almacenada para su uso posterior en cualquiera de las aplicaciones antes descritas.

Aunque se han logrado muchos avances en las celdas de combustible hidrógeno, aún resta mucho camino por andar. Los logros alcanzados hasta el momento solo demuestran su viabilidad y representan un estímulo para invertir en esta nueva tecnología y seguir su desarrollo, pensando en su futura aplicación en todos los niveles de la sociedad y a todas las escalas, desde el ámbito industrial, aplicaciones de movimiento como vehículos de transporte, hasta a nivel personal y pequeña escala, así como en dispositivos electrónicos tales como lo son computadoras portátiles y teléfonos móviles, reemplazando las baterías químicas que se emplean actualmente, las cuales una vez terminada su vida útil son descartadas; si esto no se hace de la forma adecuada, se sabe que son altamente contaminantes y perjudiciales al medio ambiente y a nuestra salud (se sabe que una pila alcalina puede contaminar aproximadamente 167 mil litros de agua). Sería un gran avance poder reemplazar todas las baterías químicas y evitar los daños que estas causan.

Si bien, las celdas de combustible son una potencial alternativa para lo anterior, es cierto también que aún es necesario desarrollar más esta tecnología pues actualmente aún existen problemáticas en varios de los componentes del sistema, desde el combustible hasta las partes más complejas de la celda. Este es un problema interdisciplinario por la cantidad de variables y componentes que se tiene y se trabaja paralelamente en cada problemática para lograr un desarrollo integral del sistema.

En caso de que se hable del hidrógeno como combustible, tenemos que se están resolviendo cuestiones como su producción, transporte y almacenamiento, pues es bien conocido el hecho de que el hidrógeno es un material complicado y peligroso cuando no se maneja de manera adecuada. Podemos hablar también de las baterías de almacenaje, de las cuales se busca una mayor eficiencia en cuanto a su capacidad de almacenamiento de carga eléctrica, así como un mayor tiempo de almacenaje; igualmente se busca aumentar los ciclos de carga y descarga a los cuales se podrían someter. Podemos hablar de los componentes, tales como las membranas de intercambio protónico que necesitan una mejor eficiencia en cuanto al transporte de los iones a través de su interior, así como de los catalizadores usados para lograr las reacciones en la celda; generalmente se usa polvo de platino, pero su escasez y elevado precio motiva la investigación para reducir las cantidades que se usa o encontrar materiales alternativos que funcionen y sean más económicos. Podemos hablar de muchas problemáticas más, pero este proyecto se centrará en un componente específico que son las placas bipolares de las celdas de combustible hidrógeno.

Las placas bipolares son un dispositivo que cumple muchas funciones en la celda de combustible, tal como dar sostén y rigidez mecánica a la celda, separar los gases combustibles en la celda, que por un lado es oxígeno y por el otro es hidrógeno y que no deben entrar en contacto directo; la placa bipolar también es la encargada de conducir los electrones liberados por la reacción y como su nombre lo indica, una misma placa tiene dos polaridades, ya que de un lado actúa como cátodo, mientras que del otro hace el papel de ánodo. Por estas y otras razones, las placas bipolares están sometidas a una serie de requerimientos de muy variada índole, tal como de carácter eléctrico, químico, mecánico, térmico, entre otros. Es por esta razón que la investigación en el campo de los materiales para este sistema sea todo un reto, y por demás una estimulante búsqueda de materiales adecuados y tecnologías de fabricación para lograr los materiales adecuados para la aplicación en este campo y poder extender su uso como reemplazo de las tecnologías energéticas existentes en nuestros días.

Optimización y caracterización de materiales para su uso en placas bipolares de celdas de Hidrógeno de tipo PEM

OBJETIVO

Obtener un material que sea una opción alternativa a los materiales usados actualmente en México en la investigación y desarrollo de celdas de combustible de intercambio protónico, específicamente en el componente denominado 'placa bipolar', para aplicaciones móviles y estacionarias.

Objetivos particulares.

- El material obtenido deberá tener un desempeño general equiparable o superior a los materiales usados actualmente en México para este campo de investigación.
- El material deberá ser fabricado mediante el uso de tecnología sencilla y existente en México.
- El material deberá ser adecuado para su futura implementación en fabricación en serie, y asequible económicamente.

HIPOTESIS

Con base en los requerimientos electroquímicos de las placas de combustible del tipo de Membrana de Intercambio Protónico, se espera emplear un material compósito a base de grafito expandido que logre conservar la estabilidad química natural del grafito al mismo tiempo que alcance una conductividad eléctrica suficiente para su implementación en las celdas de combustible.

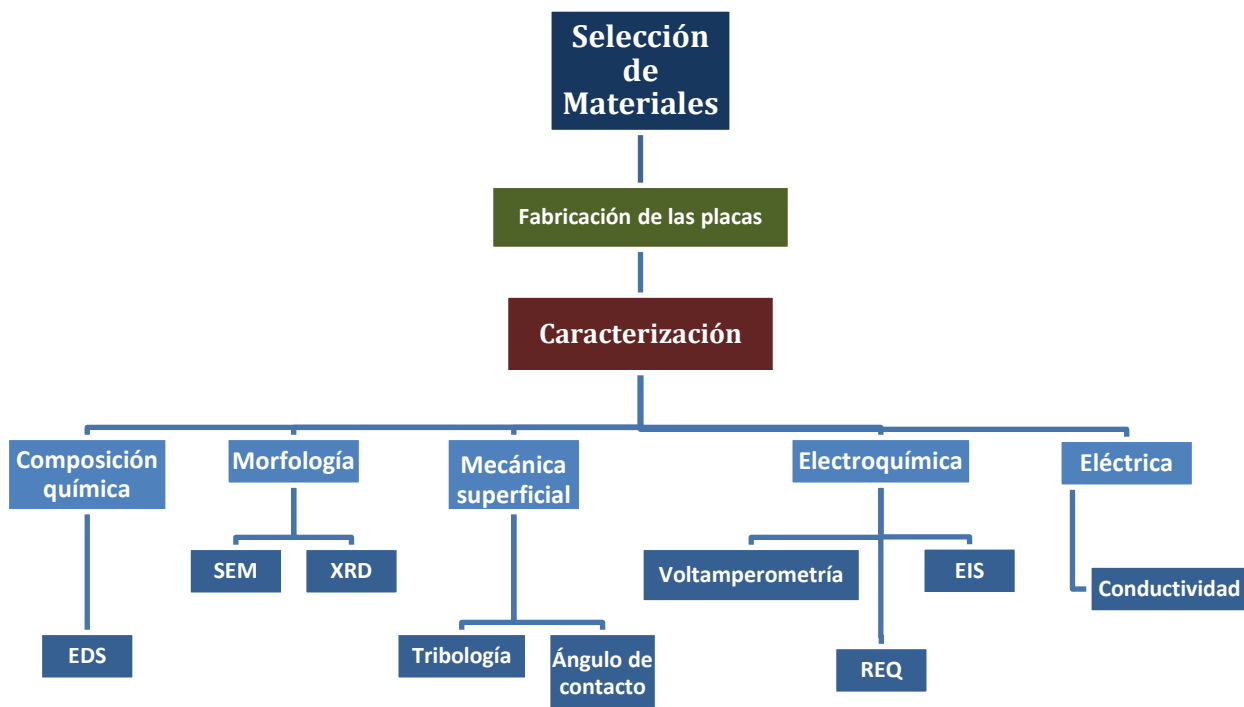
DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Las placas bipolares son uno de los componentes más importantes en los sistemas de las celdas de combustible hidrógeno y uno de los campos que se encuentran en desarrollo actualmente; estos componentes están sujetos a una serie de requerimientos de variada índole y se encuentran en un sistema complejo.

MOTIVACIÓN

En México la investigación en el campo de las celdas de combustible es relativamente nueva y poco extendida. Las celdas de combustible son una fuente limpia de energía alternativa que se encuentra en desarrollo y cada vez se aplica en mayor medida a nivel mundial, razón por la cual su desarrollo es de vital importancia para asegurar el futuro energético, sobre todo en países en vía de desarrollo con alto grado de dependencia a los hidrocarburos.

ESTRUCTURA DEL PROYECTO



I. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1.1 CELDA DE COMBUSTIBLE

La primera cosa que debemos definir para el desarrollo de este proyecto es el concepto de celda de combustible; en su forma más sencilla se puede decir que es una fuente de energía electroquímica con ciertas características especiales.

En su definición más formal se dice que una celda de combustible es un dispositivo diseñado para transformar directamente la energía obtenida mediante una reacción química en energía eléctrica limpia.

Ahora bien, ¿cuál es la diferencia entre una pila o batería convencional respecto las celdas de combustible?; aunque ambas transforman la energía química en energía eléctrica, la diferencia entre ambas recae en los reactivos que se utilizan, pues en el caso de las baterías convencionales que todos conocemos estas utilizan reactantes sólidos, tal como metales u óxidos metálicos, mientras que en las celdas de combustible los reactantes son líquidos o gaseosos y se alimentan continuamente, eliminando de igual manera los productos de la reacción, permitiendo que una celda de combustible pueda operar por tiempos indefinidos, mientras que se le suministre el combustible; esto evita que sean reemplazadas periódicamente, como en el caso de las baterías convencionales, las cuales una vez agotado su reactivo sólido termina su vida útil y hay que reemplazarla por otra batería útil. [1,2,3]

Entonces es lógico preguntarse porqué usar este tipo de celdas de combustible como fuentes de energía alternativa a muchos de los medios usados actualmente para abastecernos. Como ya se puede vislumbrar por la definición anterior, las celdas de combustible ofrecen una serie de ventajas frente a las baterías convencionales y frente a otras fuentes de energía ampliamente utilizadas actualmente, tal como las máquinas de combustión interna, lo cual representa un incentivo para invertir en el desarrollo y aplicación de esta tecnología en todos los niveles de nuestra vida. Algunos de los beneficios inmediatos de las celdas de combustible son:

- ✓ Eficiencias más altas en el uso de combustibles naturales, sobre todo frente a máquinas de combustión interna. Una mejor eficiencia representa optimización económica en los recursos y un uso más inteligente de los combustibles.
- ✓ Decremento o eliminación de gases producto de combustión. Este es un punto muy importante, ya que por las condiciones medioambientales actuales, la reducción en las emisiones producto de combustión, especialmente CO₂, representan una disminución en la contaminación ambiental y en los efectos que estos tienen en nuestro planeta, tal

I. Marco Teórico y Antecedentes

como el efecto invernadero y el calentamiento global. Es de vital importancia frenar estos efectos cuanto antes, debido a las consecuencias que estos tienen.

- ✓ Poseen la capacidad de desarrollar redes extendidas y descentralizadas de distribución de energía eléctrica, con capacidades que van desde algunas decenas a varios cientos de kilowatts. Esto podría hacer posible la independencia energética de las grandes centrales de generación de energía eléctrica; ya no sería necesario hacer el cableado de las líneas de transporte de alta tensión y a la vez sería posible la distribución de la energía hacia zonas marginales y de difícil acceso, reduciendo la brecha de subdesarrollo para estas zonas.
- ✓ Las celdas de combustible pueden funcionar como plantas de generación de energía de emergencia para hospitales y otros puntos de salud y control importantes.
- ✓ Como producto de las reacciones en la celda de combustible tenemos agua en su estado más puro, la cual puede acondicionarse fácilmente para su consumo humano. Esta es otra gran ventaja, ya que una celda de combustible además de proveer de energía a zonas marginales, también podría proveer agua en regiones donde este sea un recurso escaso.
- ✓ Fuente silenciosa de energía. Las reacciones que se desarrollan en el interior de la celda no producen ruido perceptible, contrario a las máquinas de combustión y otros dispositivos que a veces producen niveles considerables de ruido; el hecho de que no produzcan ruido hace a las celdas de combustible atractivas en aplicaciones residenciales y portátiles.

Podría seguir enumerando más ventajas de las celdas de combustible, pero creo que con las anteriores se hace de una celda de combustible una oferta muy atractiva y deseable, que aunado a fenómenos como la contaminación, el agotamiento progresivo de las reservas de combustible (hidrocarburos), hacen de las celdas de combustible algo mucho más que deseable; más bien obligatorio es su desarrollo e implementación en nuestra vida cotidiana. [1,2,3]

1.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

Como pequeño preámbulo a la materia de este trabajo, se expondrán algunos puntos importantes que ayudarán a dilucidar el objeto de este proyecto de investigación, así como los factores que sirvieron de motivación para elegir el camino que aquí se plantea para la solución del problema específico presentado.

El primero de los tópicos que se debe tocar es referente al ciclo de Carnot, que gobierna la termodinámica de las máquinas de combustión interna, y que actualmente son una de nuestras principales fuentes de energía; los motores de combustión dominan casi completamente el sector del transporte individual (automóviles, motocicletas) y gran parte de los transportes colectivos (microbuses, autobuses), así como otros vehículos/herramientas.

Es importante hacer notar que los motores de combustión se encuentran sujetos a las bajas eficiencias que les marcan las leyes termodinámicas, y además el hecho de que los productos de combustión en estos motores son contaminantes y afectan en gran medida a nuestro medio ambiente hacen que actualmente se hagan grandes y serios esfuerzos por desarrollar alternativas viables energéticamente y con una renovada responsabilidad ecológica y económica.

Este proyecto es uno de los tantos esfuerzos que sobre esta materia se pueden encontrar actualmente.

1.2.1 Limitaciones del ciclo de Carnot.

Como se mencionó anteriormente, una celda de combustible presenta una eficiencia superior, tanto en la teórica como en la práctica, a aquellas alcanzadas mediante una máquina de combustión interna; esto gracias a que una celda de combustible termodinámicamente no se encuentra sujeta a las limitaciones del ciclo de Carnot. A continuación se presenta el desarrollo teórico que sustenta esta afirmación.

La energía térmica liberada por combustión (oxidación) Q_{react} , se denomina entalpía de reacción o también valor más bajo de calor (**LHV**, por sus siglas en inglés). Gran parte de esta energía se utiliza para producir energía mecánica en las máquinas de combustión interna, tal como los motores o las turbinas de gas.

De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, la conversión de la energía térmica en energía mecánica (W_m) siempre implica la pérdida de una gran cantidad de dicha energía térmica.

Así entonces, para una máquina térmica, la eficiencia es

$$\eta_{\text{teo}} = \frac{W_m}{Q_{\text{react}}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

I. Marco Teórico y Antecedentes

T_1 y T_2 son las temperaturas de las fuentes de calor. Ahora se puede definir el Q_{Carnot} como el calor en pérdidas irreversibles de tal manera que

$$Q_{Carnot} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right) Q_{react}$$

En la práctica las eficiencias son aún más bajas debido a otras pérdidas como la fricción y las fugas de calor en el motor, entre otras (Q_{perd}). Tomando estas pérdidas en consideración, tenemos que la pérdida total, Q_{Tot} , resulta como la suma de las pérdidas:

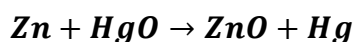
$$Q_{Tot} = Q_{Carnot} + Q_{perd}$$

Por todo lo anterior, las eficiencias más altas que se pueden lograr en las plantas térmicas de generación de energía son del orden del 40%, en los mejores casos. El resto de la energía del combustible se va en pérdidas, lo cual nos debe hacer pensar seriamente en otras alternativas de generación de energía. [1,2]

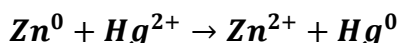
1.2.2 Energía electroquímica

En 1850, la conversión de energía electroquímica era la única fuente de energía eléctrica, y esto se lograba a través de las celdas galvánicas. En una celda de este tipo se produce una corriente eléctrica a través de una reacción química que involucra un agente oxidante y un agente reductor, los cuales muchas veces son caros o contaminantes; generalmente ambas cosas.

Un ejemplo clásico es la batería zinc-mercurio, donde se presenta la siguiente reacción:

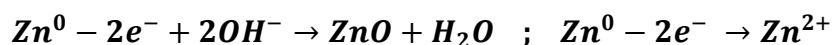


Donde se observa los siguientes cambios en los estados de valencia:

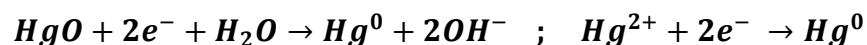


Así se da evidencia la transferencia de electrones del zinc al mercurio mediante una reducción anódica del mercurio, u oxidación del zinc.

De esta manera se genera una corriente eléctrica al tomar los electrones del zinc en el electrodo causando la disolución del zinc en el medio electrolítico, que en detalle se observa como:



Así los electrones extraídos del zinc viajan al otro electrodo y se incorporan al mercurio, siempre y cuando se cuente con un circuito cerrado, lo que causa que el mercurio se deposite en el electrodo, de la siguiente manera:



I. Marco Teórico y Antecedentes

La reacción ocurre en dos electrodos separados espacialmente y conectados mediante un electrolito, el cual puede o no ser acuoso.

En las celdas de combustible Hidrógeno ocurre algo similar, pero será detallado más adelante en este capítulo.

1.2.3 Eficiencia electroquímica

Si bien la energía electroquímica presenta ventajas respecto a la energía en las máquinas de combustión interna, este tipo de energía también tiene algunas limitaciones de las cuales hay que estar conscientes.

Durante una reacción electroquímica la energía está dada en términos de la energía térmica de la reacción Q_{reac} (también denominada entalpía de reacción, $-\Delta H$), de la cual cierta parte es liberada en forma de energía eléctrica, W_e , proporcional a la energía de Gibbs. El resto de la energía es liberada en forma de calor, denominado calor latente de reacción, Q_{lat} , el cual es un término análogo al calor de Carnot en las máquinas térmicas. Así, la energía de la reacción queda en los siguientes términos:

$$Q_{\text{reac}} = W_e + Q_{\text{lat}}$$

En el mecanismo electroquímico una gran parte de la energía Q_{reac} se convierte directamente en energía eléctrica mediante el fenómeno de liberación de carga (electrones), sin pasar por otras formas de energía, como la térmica o la mecánica. Por esto y por el hecho de que Q_{lat} generalmente es relativamente pequeño respecto a Q_{reac} , se pueden alcanzar eficiencias más grandes, cuya máxima teórica puede aproximarse al 100% y está dada en los siguientes términos:

$$\eta_{\text{teo}} = \frac{Q_{\text{reac}} - Q_{\text{lat}}}{Q_{\text{reac}}}$$

Sin embargo, en términos más realistas, debe considerarse algunas otras pérdidas menores naturales en las reacciones electroquímicas; todas las pérdidas se pueden englobar en el término Q_{perd} . Para obtener una eficiencia más apegada a la realidad se debe restar también Q_{perd} a Q_{reac} . La eficiencia teórica para las celdas tipo PEMFC es de 83%, y en rango operacional está del orden 50-60%.

El origen de esta brillante idea se remonta a 1894, cuando Wilhem Ostwald, físico químico alemán, formuló la idea de remplazar la combustión de materias naturales por mecanismos electroquímicos que evitaran el paso intermedio de la generación de calor; esto sería lo que el mismo Ostwald designó como la combustión fría: la conversión de energía química de un combustible en energía eléctrica sin estar sujetos a las limitaciones del ciclo de Carnot. El dispositivo diseñado para llevar a cabo esta transformación de energía se denominó '**celda de combustible**'.

I. Marco Teórico y Antecedentes

1.2.4 Celda de combustible: esquema

Las celdas de combustible, al igual que las baterías, son una variedad de las celdas galvánicas, en las cuales dos o más conductores eléctricos, o electrodos, se encuentran en contacto eléctrico mediante un conductor iónico o electrolito, el cual puede estar en estado sólido o acuoso y ocurren los siguientes fenómenos:

- En el electrodo negativo (ánodo) se producen electrones al ‘quemar’ un combustible, resultado de la oxidación del combustible.
- El electrodo positivo (cátodo) absorbe electrones en la reducción del agente oxidante.
- El combustible y el agente oxidante se suministran a los electrodos, evitando la mezcla directa de ambos mediante el uso de una barrera que es porosa y de un material dieléctrico; la barrera cuenta con una solución electrolítica que soporta el transporte de corriente mediante iones. De aquí el tipo específico de celdas denominadas de intercambio protónico o PEMFC, por sus siglas en inglés (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).

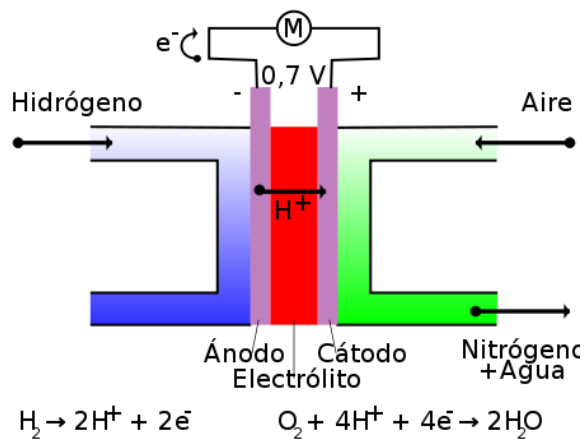


Figura 1.1 – Esquema simplificado de una celda de combustible hidrógeno-oxígeno. [4]

Generalmente una celda de combustible individual posee un potencial de trabajo menor a 1V, rondando los 0.7V en promedio, sin embargo muchas aplicaciones requieren potenciales mayores tales como 6, 12, 24 o más volts. Para lograr el potencial deseado se conecta en serie un número apropiado de celdas individuales, las cuales forman pilas o ‘stacks’.

1.2.5 Plantas de Generación

Cuando se habla de una batería o celda de combustible en la práctica, a lo que se refiere es a todo un sistema de generación de energía que se denomina planta de generación, las cuales para poder operar y realizar las reacciones de generación de energía requieren de otros dispositivos periféricos; en conjunto el sistema está formado generalmente por los siguientes dispositivos:

I. Marco Teórico y Antecedentes

- Contenedores de almacenamiento de reactivo.
- Dispositivo de conversión y acondicionamiento de combustible. En caso de que las celdas no estén diseñadas para trabajar mediante alimentación directa con hidrógeno, se colocan dispositivos que puedan obtener el hidrógeno mediante distintos métodos, tal como aparatos reformadores de hidrocarburos, gasificación de carbón o extracción química de reactantes a partir de otras sustancias.
- Dispositivo de manejo térmico. En la mayoría de los casos la temperatura de trabajo está por encima de la temperatura ambiente. En estos casos la temperatura es elevada por diferentes medios y es mantenida por los gases de escape de la misma celda. También se consideran sistemas de refrigeración para el manejo y control térmico de celdas con temperaturas de operación más elevadas.
- Dispositivos de regulación y monitores. El fin de estos dispositivos es el control durante la operación de la celda, con funciones tales como asegurar la alimentación continua de los reactantes, la remoción de los productos de la reacción, remover el exceso de calor y asegurar la estabilidad térmica de la celda y de toda la planta de generación. Igualmente se incluyen dispositivos de control y monitoreo de los sistemas periféricos de la planta.
- Dispositivos acondicionadores de corriente eléctrica, tal como convertidores de corriente, medidores de potencial, monitores, y otros relacionados.
- Necesidades de energía interna. Estos dispositivos se encargan de suministrar la energía a la planta de generación y asegurar el funcionamiento de todos los dispositivos.

1.3 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible se pueden clasificar de varias maneras según sus características; algunas de las características que distinguen a los diferentes tipos de celdas de combustible son:

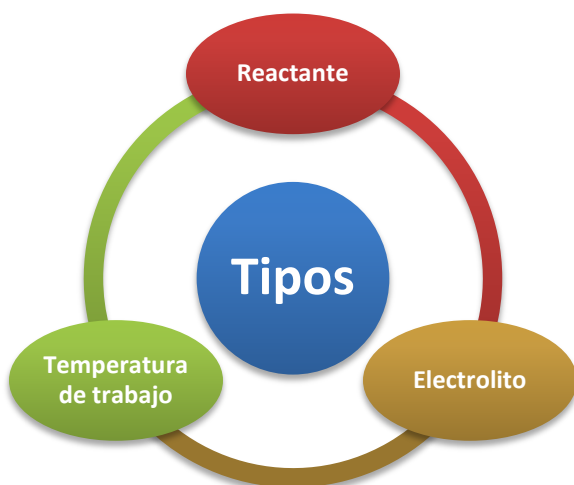


Figura 1.2 – Esquema de las categorías de celdas de combustible según su tipo.

Reactante – Como combustible (reactante) podemos encontrar celdas de hidrógeno, metanol, metano, monóxido de carbono y otras sustancias orgánicas; igualmente las hay de combustible inorgánico tal como sulfato de hidrógeno (H_2S) e hidrazina (N_2H_4).

Como oxidante generalmente se utiliza oxígeno, pudiendo ser del aire directamente o puro, así como otras sustancias ricas en oxígeno, tal como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , agua oxigenada) y algunos cloruros.

I. Marco Teórico y Antecedentes

Electrolito – Dependiendo del electrolito que se use en la celda, tenemos que se pueden dividir en dos categorías: electrolito sólido y electrolito líquido.

Entre los electrolitos líquidos se encuentran soluciones acuosas de ácidos, álcalis y sales; las sales fundidas también entran en esta categoría (MSFC).

Electrolitos sólidos son polímeros orgánicos iónicamente conductores, así como algunos compuestos de óxidos inorgánicos.

Temperatura de trabajo – En esta sección se pueden agrupar las celdas en tres categorías: Baja temperatura (80 a 150°C), temperatura intermedia (150 a 250°C) y aquellas de alta temperatura (>250°C).

De acuerdo a sus características, se presenta en la tabla 1.1 una clasificación de los tipos de celdas más usadas acompañado con un resumen de sus características generales.

Celda de Combustible	Electrolito (Ión Móvil)	Temperatura de operación (°C)	Reacción electroquímica global	Aplicaciones
Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)	Polímero Sólido (H ⁺)	60 - 120	H ₂ +½O ₂ →H ₂ O	Aplicaciones de transporte y portátiles de baja potencia
Alcalina (AFC)	Solución ácida acuosa (OH ⁻)	65 - 220	H ₂ +½O ₂ →H ₂ O	Transporte espacial: Apollo, Shuttle
Metanol Directo (DMFC)	Polímero Sólido (H ⁺)	20 - 90	CH ₃ OH+1½O ₂ → CO ₂ +2H ₂ O	Equipos portátiles de computación u telefonía
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico (H ⁺)	205	H ₂ +½O ₂ →H ₂ O	Estaciones fijas de energía de 200kW
Carbonato Fundido (MCFC)	Solución alcalina de Li, Na y K (CO ₃ ²⁻)	650	H ₂ +½O ₂ +CO ₂ →H ₂ O+CO ₂	Plantas fijas de generación de energía con potencia en MW
Óxido sólido (SOFC)	Óxidos refractarios (O ₂ ⁻)	500 - 1000	H ₂ +½O ₂ →H ₂ O	Sistemas eléctricos con capacidades en multi-MW

Tabla 1.1 – Esquema de los principales tipos de celdas de combustible y sus características. [3]

Una vez que se han mostrado un panorama general de los principales tipos de celdas de combustible, este trabajo se enfocará en las del primer tipo: las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC). Este proyecto está enfocado en primera instancia a este tipo de celdas, aunque podría ser aplicado también en otros tipos de celdas, investigación y desarrollo específico previo.

1.4 CELDA DE COMBUSTIBLE DE TIPO MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO – PEMFC

1.4.1 Historia General

1830 – Sir William Robert Grove (1811-1896), químico británico, experimentó con la electrólisis del agua. Su dispositivo consistía en dos electrodos de platino sumergidos en agua acidificada con ácido sulfúrico. Él asumió que si debido al paso de corriente eléctrica el agua puede ser descompuesta en hidrógeno y oxígeno, debería existir entonces la posibilidad de la reacción opuesta.

Observó en su dispositivo que al desconectar la corriente, los electrodos se encontraban polarizados, es decir, que había una diferencia de potencial entre ellos. Cuando se conectaban los electrodos a un circuito externo encontró que una corriente fluía en dicho circuito. Grove denominó a esta invención como 'batería voltaica de gas' y actualmente se toma como el primer prototipo de una celda de combustible.

1889 – Ludwig Mond y Carl Langer realizaron experimentos exitosos relativos a la generación de energía eléctrica con celdas de combustible hidrógeno-oxígeno. Usaron electrodos de platino para incrementar el área de contacto; inmovilizaron el ácido sulfúrico, el cual servía como electrolito, en una matriz cerámica porosa, con lo cual lograron prevenir la inundación y obstrucción de los poros del catalizador.

Su batería logró corrientes de 2 a 3 A, a potenciales de 0.73V. Los electrodos tenían un área superficial de 700m². Sin embargo, el desempeño de su dispositivo caía rápidamente y los costos eran muy elevados, sobre todo por las grandes cantidades de platino utilizadas.

1894 – Wilhelm Ostwald, físico alemán, propuso la construcción de un dispositivo para la oxidación (o combustión) directa de combustibles de origen natural con el oxígeno del aire por medio de un mecanismo electroquímico sin generación de calor. A este proceso denominó combustión fría.

1896 – William W. Jacques, siguiendo el razonamiento de Ostwald y desarrolló la primera celda de combustible de carbón directo (*DCFC*, en inglés). Utilizó electrodos negativos de carbón y electrodos positivos de hierro, sumergidos en hidróxido de sodio fundido (NaOH), a temperaturas alrededor de 1000°C, lo cual implicaba un gran gasto energético.

Actualmente se puede utilizar cualquier combustible rico en carbono, como la biomasa, el carbón u otros combustibles orgánicos. Estas celdas producen energía

I. Marco Teórico y Antecedentes

mediante la combinación del carbono con el oxígeno; como producto de esta reacción se obtiene dióxido de carbono (CO_2). Pese a que el producto es un agente contaminante, la alta eficiencia de estas celdas las hace ambientalmente más amigables que la mayoría de las máquinas de combustión que deben quemar mucho más combustible para generar la misma cantidad de energía. Además generalmente se implementan en este tipo de plantas dispositivos de captura y tratamiento del CO_2 , gracias a que el producto es CO_2 puro, lo que facilita la tarea de su tratamiento.

1935 – Baur y Brunner retomaron los trabajos en las celdas de combustible de carbón y experimentaron con mezclas de sales fundidas como electrolitos, con lo cual lograron bajar la temperatura de operación a 500-600°C. La mezcla de sales consistía de 8 partes de K_2CO_3 , 7 partes de Na_2CO_3 y 6 partes de NaCl con algunos boratos añadidos.

1937 – Baur y Preis desarrollaron una celda de combustible pensando en evitar los inconvenientes de las celdas de combustible de sales fundidas; su dispositivo fue la celda de combustible de electrolito sólido, las cuales usan como electrolito un óxido sólido o un cerámico lo que les da también el nombre de celdas de combustible de óxido sólido (*SOFC*).

En primer lugar, Baur y Preis usaron como electrolito un compuesto sólido desarrollado por Wilhelm Nerst en 1899 a base óxidos de zirconio. Nerst se dio cuenta que al contrario de los metales, las sales y los óxidos tienen la propiedad de aumentar su conductividad al aumentar su temperatura, así que pensó usar electrolitos sólidos como conductores y encontró las mezclas de Mg, Si, Zr y tierras raras daban excelentes resultados, mejorando varias veces la conductividad del ácido sulfúrico. Así Baur y Preis aplicaron las mezclas de sales usadas por Nerst como electrolitos en sus celdas, logrando buenas conductividades a temperaturas de 500-600°C.

1960 – Karl Kordesch, químico austriaco, trabajando en la *Union Carbide* (US), junto a otros científicos, desarrolló una celda de combustible que usaba un electrolito alcalino seco¹; estas baterías se fabricaban a base de dióxido de manganeso y el electrolito se encontraba apenas suficientemente húmedo para permitir el flujo de carga; estas celdas se podían usar en cualquier orientación sin el problema de las fugas de electrolito tan comunes. Nació entonces lo que se conocería entonces y hasta la fecha con el nombre de la pila alcalina; esta es una de las variantes más populares de las celdas de combustible que se usan actualmente.

¹ *US patent* (2,960,558).

I. Marco Teórico y Antecedentes

Kordesch no solo trabajó con las pilas alcalinas, sino que también trabajó con las celdas de combustible hidrógeno. Fue el desarrollador de un tipo de electrodo de carbono multicapa con una pequeña cantidad de platino del lado del hidrógeno, el cual funciona como catalizador, y con óxido de cobalto del lado del oxígeno, con la misma función.

1970 - Kordesch fue el primero que colocó una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno en un automóvil, pues modificó su propio auto y le colocó una de las celdas que desarrolló y le dio uso regular en las calles de la ciudad de Cleveland, Ohio, durante tres años; demostró la viabilidad de estas celdas de combustible para su aplicación en vehículos de transporte. Su auto tenía espacio para cuatro pasajeros y una autonomía de 290 Km.

1.4.2 Desarrollo de las Celdas de Combustible de Intercambio Protónico (PEMFC)

50's - Desde finales de los 50's, en la compañía *General Electric*, científicos e ingenieros encabezados por Thomas Grubb y Leonard Niedrach trabajaron en el desarrollo de celdas de combustible que usaban electrolitos sólidos, especializándose específicamente en aquellas que usaban como electrolito un tipo especial de membrana sólida que permitía el intercambio iónico en forma de protones (intercambio protónico), lo que les da el nombre a esta variedad de celdas: celdas de combustible de intercambio iónico o en inglés, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), aunque a veces también se les denomina *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, que casualmente tiene las mismas siglas, PEMFC.

Fue en este año que la celda desarrollada por Grubb y Niedrach fue seleccionada por la NASA para proveer de energía eléctrica a la aeronave espacial Gemini durante sus primeros vuelos. Cuando los vuelos de esta nave acabaron, los trabajos en esta clase de celdas de combustible casi se extinguieron por completo; para vuelos posteriores, la NASA apostó por las celdas de combustible alcalinas dado que estas poseían en aquel entonces una eficiencia más alta. El interés en estas celdas será retomado hasta la década de los 80's.

60's - La compañía DuPont comenzó con el desarrollo de una nueva membrana polimérica de intercambio protónico comercializada bajo el nombre de Nafion®, lo que impactaría en el desarrollo futuro de las PEMFC's. Se observó rápidamente que esta membrana mejoraba notablemente las características y tiempo de vida de las celdas relativamente pequeñas y al mismo tiempo lograba reducciones importantes en

I. Marco Teórico y Antecedentes

las cantidades de catalizador de platino, bajando costos y aumentando eficiencia, lo que atraería nuevamente la atención sobre este tipo de celdas.

80's – A mediados de esta década los trabajos relacionados con estas celdas se incrementó considerablemente debido a varios factores, entre ellos destaca la el incremento en la mala calidad del aire en zonas urbanas, lo que llevó a tomar medidas para contrarrestar esta situación. Como ejemplo, en el estado de California se requirió de la introducción de un cierto número de vehículos no contaminantes o también denominados 'cero emisiones'. Los grandes fabricantes de autos comenzaron a esforzarse seriamente en el desarrollo de diferentes versiones de autos eléctricos basados en baterías y celdas de combustible.

Otro factor que ayudó a incrementar en esta década el interés en las celdas de combustible fue el aumento de dispositivos electrónicos portables, como computadoras portátiles, telefonía celular, reproductores de música, etc. Estos dispositivos eran alimentados mediante baterías alcalinas en su mayoría, pero se buscaba remplazarlas por celdas de combustible, para así extender su tiempo de operación continua y disminuir la contaminación generada por la deposición inadecuada de baterías alcalinas agotadas.

Progresos en el área de las membranas de conducción iónica llevaron al desarrollo de un nuevo tipo de celda de combustible en la cual se utiliza metanol como fuente de energía; se le denominó celda de combustible de metanol directo (*DMFC, Direct Methanol Fuel Cell*). En este tipo de celdas el metanol es oxidado directamente; el metanol es alimentado en estado líquido, reemplazando al hidrógeno, lo que hace que su manejo en cuanto a transporte y almacenaje sea más conveniente.

En la actualidad el metanol es reconocido como un combustible muy prometedor para su utilización en autos eléctricos. Se usa de dos maneras: una es mediante su oxidación directa en la celda. La otra es que el combustible pase por una etapa anterior de conversión en hidrógeno técnico² para su uso posterior en una celda de combustible hidrógeno-oxígeno convencional (PEMFC). Si se da este último caso, el sistema deberá contar con un dispositivo de tratamiento del hidrógeno técnico, pues contiene otros componentes o impurezas como el monóxido de carbono, que resulta especialmente dañino para el catalizador de las membranas de conducción iónica.

Este tipo de celdas tiene algunos inconvenientes, como el hecho de que actualmente el desempeño específico que logran las celdas DMFC es aún muy bajo para su uso en aplicaciones móviles, y el uso de hidrógeno técnico para las PEMFC involucra dispositivos grandes y complejos para la reformación del hidrógeno, además de las impurezas inherentes al proceso en sí.

² El Hidrógeno técnico es producto de proceso de reformación de hidrocarburos u otros compuestos orgánicos, o por gasificación del carbón; generalmente contiene cantidades considerables de impurezas, principalmente CO (contamina al catalizador de platino) y CO₂ que tienden a afectar el desempeño de las celdas de combustible. [7]

I. Marco Teórico y Antecedentes

1.4.3 Celda de Combustible de Intercambio Protónico - PEMFC

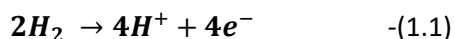
En esta categoría de celdas solo se incluyen aquellas que utilizan hidrógeno-oxígeno como combustible y que, además, utilizan una membrana sólida como electrolito; precisamente este mecanismo de transporte de carga es quien le da el nombre a esta variedad de celdas. Es importante aclarar que a pesar de que las celdas de metanol directo son muy similares a estas celdas debido a que reacciona el hidrógeno del metanol con el oxígeno a través de una membrana, estas tienen su propia categoría, DMFC, las cuales se mantendrán a parte y no serán objeto de estudio en este trabajo.

Como bien se mencionó, en las PEMFC las membranas poliméricas sirven como electrolitos sólidos. La conductividad de la membrana polimérica se debe a que en presencia de agua se hace posible un proceso de disociación de los grupos funcionales ácidos del polímero y la formación de protones libres que pueden viajar a través de la membrana de intercambio protónico.

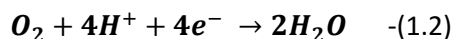
Las reacciones que gobiernan este fenómeno son las siguientes.

1.4.4 Reacciones en una PEMFC.

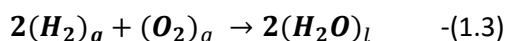
En el ánodo (electrodo negativo) circula el hidrógeno y tiene lugar la siguiente reacción:



Y al mismo tiempo, en el electrodo positivo, es decir el cátodo, circula el oxígeno y se presenta la siguiente reacción, complementaria de la anterior:



Físicamente lo que sucede en la celda es que en la capa electrolítica junto al ánodo el hidrógeno pierde a su electrón y se transforma en ion hidrógeno (protón H^+) de acuerdo a reacción 1.1; una vez que se ha formado el ion hidrógeno estos son transferidos a través del electrolito hacia el cátodo, donde se juntan con el oxígeno para completar la reacción 1.2, cerrando el circuito electrolítico. Gracias al transporte de iones, en el electrolito se genera una corriente eléctrica (cargas positivas) y fluye del ánodo al cátodo, mientras que en el circuito externo, integrado en parte por las placas colectoras bipolares, se genera una corriente eléctrica equivalente en sentido contrario; los electrones liberados del hidrógeno son los que forman esta corriente. La reacción que produce esta corriente es la siguiente:



Un detalle gráfico de las reacciones anteriores podrá ser apreciado en la figura 1.3 más adelante. Lo anterior implica que la reacción de dos moles de hidrógeno y un mol de oxígeno (a presión atmosférica y 25°C un gas ocupa un volumen de 24.2L) forman 2 moles de H_2O , es decir, 36g de agua líquida virtualmente pura como producto final de la reacción.

I. Marco Teórico y Antecedentes

Mientras ocurre la reacción, la energía química correspondiente es de 285.8 kJ/mol, y la energía libre de Gibbs es de $-\Delta G=237.1$ kJ/mol, que corresponde con la energía máxima teórica W_e^{\max} : esto arroja una eficiencia teórica del 83%, lo que supera por mucho las eficiencias obtenidas para motores de combustión interna, cuyo límite es de 73% dado por el ciclo de Carnot; sin embargo en los motores de combustión se dan muchas pérdidas por lo cual las eficiencias para autos de gasolina en general ronda el 35% [5]. Autos más modernos con mejores eficiencias logran alcanzar 50% de eficiencia en los mejores casos [6], lo cual queda aún muy por debajo de las eficiencias alcanzadas por las celdas de combustible; otra razón para fomentar su desarrollo y aplicación a gran escala.

Por practicidad se toma la energía en términos de electrón-volt ($1\text{eV}=n\cdot 96.43$ kJ/mol. n =número de electrones involucrados en la reacción por mol de reactante); con $n=2$ por mol de hidrógeno en este caso, la entalpía de reacción es 1.482 eV y la energía libre de Gibbs (W_e) será 1.229 eV.

1.4.5 Potenciales

Por cada electrodo en contacto con el electrolito, se define un valor de potencial E y solo podrá ser medido en referencia al potencial del otro electrodo, que a su vez se encuentra referido respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE ; por convención electroquímica se le asigna el valor de cero); así el potencial electrodinámico del cátodo de oxígeno será $E_{\text{oxígeno}} = 1.229$ V; sin embargo, el potencial real de trabajo estará por debajo, en valores de 0.8 a 1 V. Igualmente es importante hacer notar que la reacción de reducción catódica del oxígeno está fuera de equilibrio para temperaturas menores a 150°C, por lo que incrementar la temperatura de reacción a niveles más cercanos a esta cifra redundará en un beneficio para la estabilidad de la reacción.

El potencial del lado del electrodo de oxígeno es más positivo que el lado del hidrógeno y la diferencia de potencial entre estos valores será el voltaje de la celda.

$$V = E_{\text{oe}} - E_{\text{he}} = \mathcal{E}_0$$

Cuando los electrodos son conectados por un circuito eléctrico externo, los electrones fluyen del electrodo de hidrógeno al del oxígeno a través del circuito, lo que equivale a decir que fluye una corriente eléctrica en la dirección opuesta³. Al valor termodinámico de voltaje (\mathcal{E}_0) (diferencia de potencial entre los electrodos) se denomina Fuerza Electro Motora (FEM) y es igual a la energía libre de Gibbs de $W_e = 1.229$ V.

³ La corriente eléctrica está definida por convenio en dirección contraria al desplazamiento de los electrones.

I. Marco Teórico y Antecedentes

El valor práctico de voltaje se denomina Potencial de Circuito Abierto (*OCV* o simplemente V_0) y siempre es menor a E_0 debido principalmente a la falta de equilibrio de la reacción en el electrodo de oxígeno, por lo que toma valores entre 0.9 y 1.1 V. El potencial de trabajo (V_i) de la celda es aún menor debido a factores como la resistencia (óhmica) interna de la celda y al fenómeno de polarización en los electrodos que ocurre cuando la corriente eléctrica fluye entre los electrodos y se atribuye a la lentitud o falta de reversibilidad de las reacciones en los electrodos. Por esto y otros efectos menores, el valor de trabajo de la celda individual oscila entre 0.7V a 0.9V en los mejores casos. Cabe señalar que el efecto de la polarización se puede disminuir con la implementación de catalizadores adecuados aplicados en las superficies de los electrodos que aceleren las reacciones en cuestión.

1.4.6 Eficiencia

Usualmente no toda la masa del combustible administrado a una celda de combustible se usa para la producción de cargas eléctricas aprovechables.

Algunos de los fenómenos que afectan la eficiencia son:

- Difusión del reactante a través del electrolito, lo que desencadena una reacción química directa sin el aprovechamiento de los electrones liberados de esta manera.
- Exceso de reactante con fines auxiliares, como el exceso de oxígeno que se administra para remover el vapor de agua en la membrana y los canales de flujo.
- Oxidación incompleta de las celdas de combustible orgánico; como ejemplo la oxidación de parte del metanol en ácido fórmico en lugar de CO_2 .

Además de lo anterior, generalmente parte de la energía generada por la celda de combustible se consume en necesidades internas del sistema de la celda, como equipos auxiliares tales como las bombas de los reactantes, así como dispositivos de control y monitoreo de la misma celda.

No obstante todo lo anterior, la celda de combustible tipo PEM actualmente logra eficiencias de 50-60%, con lo cual sigue siendo un medio muy eficiente en la generación de energía eléctrica y aunado a otras ventajas como la ecología, pues como producto se obtiene agua pura sin residuos contaminantes, así como la estabilidad y sencillez de los sistemas de las celdas de combustible hacen de este campo en desarrollo muy atractivo para su aplicación en un extendido campo de acción.

I. Marco Teórico y Antecedentes

1.4.7 Tiempo de duración

Teóricamente, una celda de combustible debería trabajar indefinidamente, en tanto se administren los gases reactantes, pues al contrario de los motores de combustión interna y otros dispositivos, las celdas combustible no tienen piezas móviles que estén sujetos a fenómenos como desgaste y abrasión que van restando la vida útil de estas partes; sin embargo en la práctica se observa un decremento en la eficiencia durante la operación a largo plazo de los sistemas de celdas de combustible, lo que se refleja en un decremento gradual en el valor de la descarga o potencial operativo (V_i) al paso del tiempo a cualquier valor dado de la corriente operativa, es decir, la demanda de corriente.

Las causas son las siguientes:

- Recristalización del catalizador, disolución gradual de este en el electrolito o la deposición de contaminantes sobre la capa catalítica, lo que afecta directamente el desempeño de las reacciones químicas que tienen lugar en la celda de combustible.
- Disminución en la conducción iónica del electrolito: esto es consecuencia de la degradación de los polímeros en el electrolito y/o su oxidación destructiva o degradación.
- Corrosión en partes estructurales de la celda, provocando destrucción parcial o la formación de productos de corrosión que disminuyen la actividad en los electrodos.
- Pérdida de sellado en las celdas individuales. Esto es causa de fugas de los reactantes, lo que afecta directamente la eficiencia de la celda.
- Fallas catastróficas, como la formación de dendritas metálicas entre los electrodos o las fugas severas de combustible.

Otro factor que hay que tomar en consideración durante la operación de una celda de combustible es la respuesta transitoria: una celda de este tipo trabaja por lo general a diferentes cargas, incluyendo las conexiones y desconexiones periódicas de dispositivos consumidores de energía. Esto conlleva a cambios periódicos en la resistencia de carga (R_{ext}) y en la descarga o corriente operativa, lo cual da paso a un fenómeno denominado estado transitorio; cuando un parámetro cambia los otros parámetros deben ajustarse a las nuevas condiciones. Lo mejor para una celda de combustible es que los periodos transitorios sean lo más cortos posibles.

I. Marco Teórico y Antecedentes

1.4.8 Nafion

De 1960 a 1980 la compañía química DuPont desarrolló polímeros de alta tecnología, uno en especial es materia de interés para las celdas de combustible: en primer lugar se le denominó polímero de ácido sulfúrico perfluorado (*PSAP*) ya que consiste en una cadena continua de grupos $-(CF_2)_n-$ ⁴, que son hidrofóbicos, sobre la cual se insertan cierto número de segmentos hidrofílicos contenedores de grupos de ácido sulfónico $-SO_3H$. En esta configuración el esqueleto hidrofóbico es responsable de su estabilidad química, superando por mucho a las membranas conocidas anteriormente.

Cuando la membrana se humecta adecuadamente, los grupos de ácido sulfónico se disocian⁵ a una temperatura aproximada de 80°C, lo que dota a la membrana polimérica de una conductividad de iones relativamente alta (~ 0.1 S/cm). Comercialmente se denominó a estas membranas con el nombre de Nafion® y es actualmente uno de los tipos de membranas más utilizadas en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico.

La figura 1.3 es un esquema que muestra la fórmula química del Nafion, así como un esquema gráfico de los canales que permiten el intercambio protónico en la membrana.

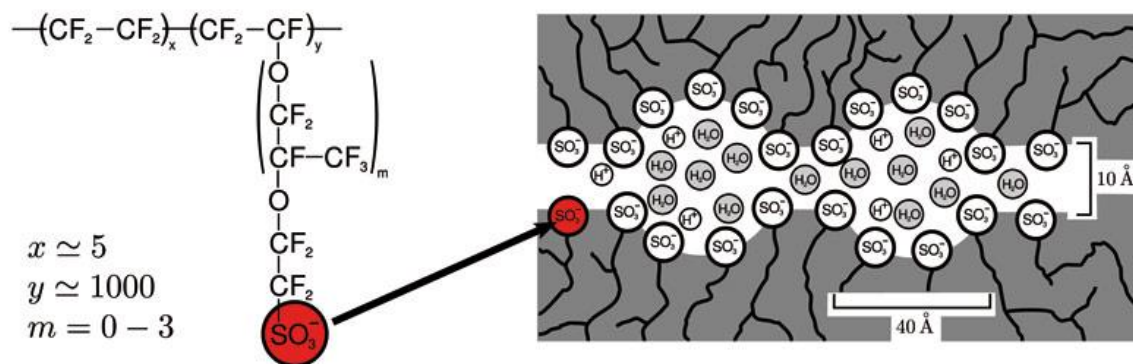


Figura 1.3 – Estructura química y esquema de funcionamiento del Nafion®. Se aprecia el detalle de los canales que al humectarse permiten el intercambio de iones. [12]

Las membranas de Nafion tienen algunos inconvenientes, tal como el hecho de que es muy sensible a la contaminación por monóxido de carbono y por metales pesados. Se ha encontrado que iones de cromo en concentración de 500ppm producen una caída de un octavo en la conductividad [11]. Lo anterior implica que se deben satisfacer altas demandas respecto a la composición y pureza de los materiales usados tanto para la fabricación de los electrodos, así como para los combustibles con los que se alimentará a la celda.

⁴ Es la molécula de tetrafluoroetileno. Al polimerizar esta molécula se obtiene politetrafluoroetileno (PTFE), mejor conocido como Teflón (nombre comercial). [9]

⁵ Fenómeno o proceso químico en el cual complejos, moléculas y/o sales se separan en moléculas más pequeñas, iones o radicales; usualmente de manera reversible. [10]

I. Marco Teórico y Antecedentes

Otra condición para una buena operación de las membranas de Nafion es que deben operar en un rango de temperaturas de 80-90°C y además se debe tener una humectación adecuada de la membrana; la humectación debe ser continua y se logra mediante la saturación con vapor de agua en el gas del suministro de oxígeno reactante. Para saturar el oxígeno, se hace pasar este gas por un baño de agua con una temperatura más alta, del orden de 5-10°C mayor a la temperatura de operación de la celda.

Otra desventaja asociada a estas membranas es su manufactura especializada y compleja que llevan altos precios asociados, llegando a cotizarse del orden de ~\$700 USD por metro cuadrado.

1.4.9 Ensamble Electrodo-Membrana - MEA

Ahora para comprender el esquema de las celdas de combustible de intercambio protónico, no es posible dejar de mencionar el arreglo de Membrana-Electrodo, mejor conocido como MEA (*Membrane-Electrode Array*). En la figura 1.4 se puede apreciar el arreglo típico de la sucesión de componentes en la celda de combustible: las entradas de combustible, las placas bipolares y las membranas en el arreglo MEA; igualmente se ven los canales de flujos de los gases reactantes en la placa bipolar.

En la MEA generalmente se consideran 3 elementos principalmente: en el centro va la membrana de intercambio protónico (generalmente de Nafion); a ambos lados de la membrana tiene una capa difusora de gases y sobre ellas una capa catalítica activa. A veces también se consideran en este arreglo a los empaques auxiliares para evitar fugas de reactantes entre las MEAs y las placas bipolares.

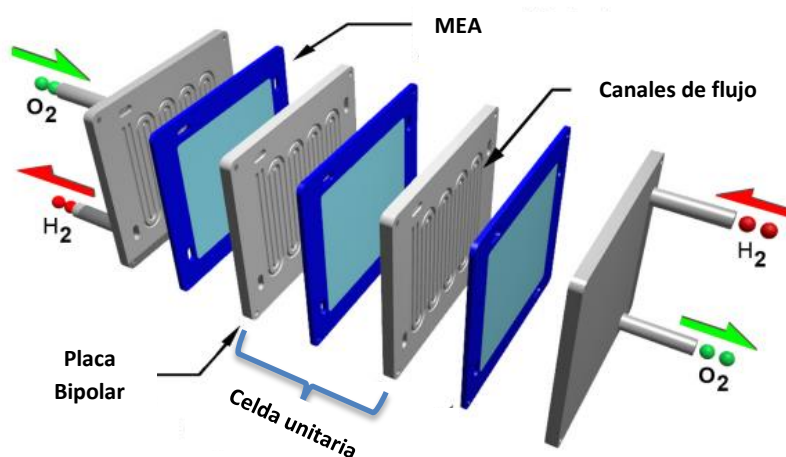


Figura 1.4 – Esquema del arreglo de componentes en una PEMFC típica. [13]

I. Marco Teórico y Antecedentes

La capa difusora de gases (*GDL*, en inglés), también conocidas como capas de respaldo, consisten en una capa de material hidrofóbico poroso cuya finalidad es que los gases se difundan en toda el área de contacto y el suministro de gases reactantes sea uniforme a todos los segmentos de la capa activa. La *GDL* generalmente consisten en una mezcla de negro de humo (*carbon black*) y cerca del 35% en masa de tetrafluoroetileno (PTFE) aplicado a una base conductora que casi siempre consiste en una tela grafitizada. La porosidad de esta capa es del 45-60%, y esto es particularmente importante cuando se usa oxígeno atmosférico en lugar de oxígeno puro como agente oxidante, que es lo más común y sobre todo más económico.

La reacción electroquímica de la celda de combustible tiene lugar en la capa activa a lo largo de la frontera altamente desarrollada de tres fases, catalizador-electrolito-gas.

El catalizador, o capa catalítica activa, generalmente se aplica sobre la *GDL* y para este fin se usa una tinta hecha a base de negro de humo, 30-40% en masa de ionómero conductor de protones, generalmente PSAP; y lo más importante, lleva polvo de platino como catalizador. La mezcla se homogeniza mediante ultrasonido, se aplica por atomización en la superficie y finalmente el solvente de la mezcla es evaporado. Para incrementar la eficiencia de este arreglo, la membrana conductora es emparedada con las capas difusoras y las capas catalíticas mediante un proceso de prensado en caliente a una temperatura de 130 a 150°C con presiones de hasta 100 bares y tiempos de 1 a 5 minutos, para que finalmente todas estas capas sean una sola: la célebre MEA.

1.4.10 Versiones estándar de las PEMFC

Cada celda individual que forman las baterías o *stacks* de las celdas de combustible se encuentra separada de su vecina por una placa electrónicamente conductora a la cual se le denomina **placa bipolar**; se le da ese nombre ya que por un lado esta placa se encuentra en contacto con la membrana y forma el cátodo de esa celda individual, mientras que esa misma placa bipolar por el otro lado está en contacto con la membrana de otra celda individual y toma el papel del ánodo en la reacción química, así una misma placa juega el papel de cátodo y ánodo al mismo tiempo en celdas individuales contiguas. Se puede apreciar la posición de las placas bipolares en la figura 1.4 y modelos reales de esta pieza en el esquema mostrado en la figura 1.5.

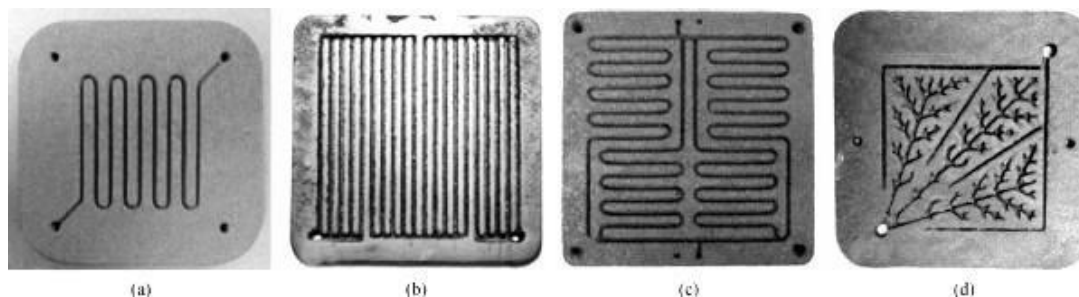


Figura 1.5 – Ejemplos de placas bipolares y diferentes diseños de canales de flujo: (a) Serpentin lineal, (b) Multicanal paralelo, (c) Multicanal serpentin y (d) Canal con forma de hoja inspirado en la naturaleza. [14]

I. Marco Teórico y Antecedentes

Las placas bipolares actúan al mismo tiempo de interconexiones eléctricas entre las celdas individuales y también son el sostén mecánico del *stack*, pues precisamente entre ellas donde se alojan los otros elementos de la celda de combustible. Las placas bipolares cuentan con **canales de flujo** a ambos lados, a través de los cuales se suplen y viajan los gases reactantes en el interior de la celda; estos canales son abiertos en la superficie permitiendo que los gases reactantes entren en contacto con la membrana de intercambio protónico y así permitir la liberación de energía. Estos canales de flujo también tienen la función simultánea del desalojo del vapor de agua resultante de la reacción en el lado del oxígeno. Para el suministro uniforme de los gases, los canales de flujo son encontrados con múltiples diseños: en formas rectilíneas, espirales, serpentines; o formas más complejas conocidas como *yielding*, donde se pueden encontrar campos de flujos ramificados o algunos que emulan a la naturaleza, como los canales de distribución en las plantas; todos los diseños buscan obtener la mejor eficiencia en la distribución de los gases, así como uniformidad en la distribución; algunos ejemplos de las placas y diferentes diseños de los canales de flujos pueden apreciarse en la figura 1.5.

En general el grosor de las placas bipolares convencionales va del orden de 1.5 a 6 mm de espesor, mientras que los canales de flujo tienen una profundidad en promedio de 1.5 mm.

Entre cada placa bipolar encontramos el arreglo de la membrana de intercambio protónico o MEA (fig 1.4). El elemento principal de este arreglo es la membrana de intercambio protónico, con grosores que van de 0.5-0.6 mm de espesor. A ambos lados de la MEA se encuentran tanto la capa de catalizador de platino y PSAP como la capa difusora de gases, GDL.

El potencial de descarga de una celda de combustible es relativamente bajo, del orden de 0.8 a 1 V, dependiendo de la densidad de corriente, razón por la cual al igual que las baterías alcalinas convencionales, si se desea obtener un potencial dado, se conectan en serie un número determinado de celdas individuales hasta alcanzar dicho voltaje. En el caso de las PEMFC generalmente tienen una configuración plana, por lo cual se construyen los *stacks* siguiendo el diseño del tipo '*filter press*'; en este diseño el número requerido de celdas son sujetadas como un bloque entre dos placas terminales y serán sometidas a compresión mediante pernos y tornillos para mantener unidas todas las placas bipolares de la batería. Las placas terminales deberán ser suficientemente robustas para no deformarse al sujetar a las celdas interiores y así proveer fuerza de compresión uniforme sobre todas ellas; es de estas mismas placas terminales que se tomará la corriente de la batería para alimentar el circuito eléctrico al que se conecte la celda de combustible.

Dependiendo del diseño de las placas bipolares y del sistema de la celda de combustible, a veces es necesario incluir en el esquema placas especiales o

I. Marco Teórico y Antecedentes

disipadores de calor para el control de la temperatura, o en algunos casos se implementan ductos o canales especiales que transportan agua con el fin de remover el exceso de calor y mantener una temperatura óptima de trabajo. Esto es especialmente importante en tanto la batería esté diseñada para entregar altas densidades de corriente durante su operación.

1.4.11 Administración del Agua

El agua es el producto de la reacción oxígeno-hidrógeno responsable de la liberación de la energía en la celda de combustible, y como tal el agua se genera del lado del electrodo positivo, es decir, del lado del oxígeno. En el otro lado, en el electrodo negativo no se produce agua, lo que origina una descompensación de agua en ese lado de la celda, sin embargo esta situación se compensa con otro efecto denominado retrodifusión (*back-diffusion*) de agua en la membrana. Lo anterior significa que hay una migración de agua a través de la membrana de intercambio protónico procedente del lado del cátodo (oxígeno) hacia el ánodo, debida principalmente a la diferencia de presión entre ambas; el equilibrio es primordial, ya que de lo contrario hay dos casos que afectan el desempeño de la celda:

- El exceso de agua en el lado positivo (oxígeno) puede provocar inundación de los poros de la membrana, lo que anularía completamente el flujo de oxígeno a la capa activa e interrumpiendo así la reacción de energía.
- La deshidratación de la membrana en el lado negativo (hidrógeno) incrementa la resistencia óhmica de la membrana, lo que resulta en una caída en el potencial que entrega la celda.
- Condensación de agua en los canales de flujo debida a gradientes de temperatura. Esto puede obstruir el flujo de los gases, sobre todo del lado del oxígeno, afectado el flujo uniforme de los gases o interrumpiéndolo completamente, lo que interrumpiría la reacción en la celda.

Para resolver el problema de la deshidratación de la membrana, usualmente se satura con vapor al hidrógeno suministrado. Para resolver el exceso de agua en electrodo positivo, así como la condensación de agua en los canales, el oxígeno es circulado a través de los canales de flujo, donde se satura con el agua en dichos ductos y en el exterior de la celda se hace pasar por una cámara a menor temperatura para que se condense el agua y el oxígeno seco es regresado a la celda.

La buena administración del agua es vital para el desempeño de la celda y su buen funcionamiento, además que el agua producto de la reacción es virtualmente pura, por lo que puede ser aprovechada para otros fines posteriores a su extracción.

I. Marco Teórico y Antecedentes

1.4.12 PEMFC comerciales

Actualmente este tipo de celdas se construyen a escala comercial en forma de baterías y plantas de poder en una amplia gama de tamaños y capacidades. Un gran número de compañías en muchos países son las que comercializan esta tecnología; algunos ejemplos sobresalientes son:

- Ballard Powe Systems (Columbia Británica, Canadá) – Esta compañía produce una amplia gama de celdas, baterías y sistemas completos de generación de energía, que van de los rangos de 1.5 a 19 kW en baterías; módulos de 75 a 150 kW y sistemas completos de generación de energía y calor de 5 a 500 kW. Estos productos están diseñados para aplicarse autos eléctricos, respaldos de energía y plantas de generación y cogeneración de energía y calor. [15]
- UTC Power, división de United Technologies Company – Produce unidades de poder de gran capacidad a base de PEMFCs para aplicaciones civiles y militares. [16]
- Plug Power (New York) – Ha fabricado plantas de generación de energía desde el año 2000. Estas plantas proveen de energía de respaldo ininterrumpida a hospitales y otros emplazamientos vitales, para casos de faltas súbitas en la red pública de distribución de energía. [17]

Otros países que han trabajado en el desarrollo de esta tecnología son China, Japón, Francia, Alemania, Corea del Sur y Reino Unido, principalmente. Aproximadamente el 75% del trabajo en investigación y desarrollo en este rubro se lleva a cabo en organizaciones industriales privadas, mientras que el 25% restante recae en organizaciones académicas y/o gubernamentales, lo que indica es una tecnología con mucho potencial y que la etapa inicial de investigación e ingeniería ha sido completada y su desarrollo comercial está en camino.

Del total de dispositivos que se han fabricado, se estima que 60% van dirigidos a aplicaciones en dispositivos de tipo móvil o portátil, tal como los automóviles y autobuses de transporte de uso particular y público; del total restante se estima que el 20% va encaminado a plantas de generación de electricidad de tamaño pequeño, para suministro de energía de respaldo o emergencia, mientras que el resto va encaminado a plantas de generación y cogeneración de energía y calor a niveles industriales o residenciales. [18]

1.4.13 Desarrollo a futuro

Por definición, una celda de combustible debe trabajar de forma continua en tanto que los gases combustibles sean suministrados a la celda y los productos de la reacción sean retirados. Ciertamente, casi todas las variedades de celdas de combustible, PEMFCs incluidas, muestran un decremento en de sus características con el tiempo. Las casusas pueden deberse a problemas relacionados con la misma celda y sus

I. Marco Teórico y Antecedentes

componentes (causas intrínsecas), o pueden estar asociados a los dispositivos periféricos (extrínsecas), como aquellos encaminados al control térmico o de refrigeración o ventilación de la celda.

Actualmente las baterías y plantas de generación de energía a base de PEMFC se han popularizado y han alcanzado un alto grado de perfeccionamiento; trabajan con eficiencia y confianza, exhiben buenas características eléctricas, son manejables y son ecoamigables; entre otras buenas propiedades. A parte del uso que se les da actualmente (aplicaciones móviles, plantas de generación de energía de respaldo y residenciales, etc.), hay algunas áreas de aplicación donde son potencialmente aplicables, tal como vehículos ligeros y dispositivos electrónicos portátiles, y para lograr esto, aún hay problemas que deben resolverse para el desarrollo exitoso de esta tecnología:

- **Eficiencia:** El trabajo de desarrollo y perfeccionamiento en cada uno de los componentes principales de la celda (membrana de intercambio, catalizadores y placas bipolares) es crucial para lograr las máximas eficiencias prácticas permisibles para este tipo de tecnología. Este trabajo se centra en las placas bipolares, pues busca hacer propuestas para resolver algunos problemas asociadas a estas, así como su aplicación y posible industrialización en nuestro país.
- **Tiempo de vida:** es necesario incrementar el tiempo de vida de las celdas de combustible, sobre todo para plantas estacionarias de generación de energía, de manera que sean capaces de suministrar dicha energía eficientemente durante periodos más largos de tiempo. Es importante poner especial atención en lograr una mejor estabilidad en los catalizadores usados, así como con las membranas poliméricas de intercambio protónico (PEM); de ellos depende principalmente el tiempo de vida de la celda.
- **Costos de fabricación:** es vital para la tecnología la disminución de los costos de producción y venta, de manera que la tecnología pueda estar al alcance de más personas, y así se continúe con su desarrollo. En este rubro hay que enfocarse en el desarrollo de catalizadores más económicos, pues actualmente se usan mezclas de platino que aún resultan caras. También el costo de producción de las membranas de intercambio protónico es de vital importancia, al igual que las placas bipolares.
- **Tolerancia a impurezas:** actualmente las membranas de las PEMFCs son poco tolerantes a las impurezas de CO y metales pesados, como el cromo. Se debe desarrollar mejores técnicas en la producción y purificación del hidrógeno que alimenta a la celda; también se puede subir la temperatura de operación de las celdas, pues a mayor temperatura, muestran mayor tolerancia a las impurezas, sobre todo al CO. La fabricación de placas bipolares que no contengan

I. Marco Teórico y Antecedentes

elementos o compuestos considerados como indeseables para la MEA es otro factor que contribuye en gran medida.

- **Oxidación:** las placas bipolares metálicas están sujetas a procesos de corrosión en medio ácido, debido a los iones de hidrógeno y los ácidos de la membrana de intercambio protónico, que en conjunto crean una atmósfera agresiva para la mayoría de los metales sin tratamientos. Los iones de metales pesados y las sales producto de corrosión deprimen en gran medida la actividad del catalizador cuando se depositan sobre este, o afectan también el desempeño de la membrana cuando se depositan en esta, tapando los poros de la membrana o afectando su estructura. El trabajo en las placas bipolares es crucial en este punto; el desarrollo y aplicación de tratamientos especiales para los metales usados en las placas bipolares es un camino para solucionar esto, pero también hay propuestas de nuevos materiales alternativos que no estén sujetos a procesos de corrosión, es otra manera de solucionar este punto.
- **Hidrógeno:** como bien se mencionan en los puntos anteriores, se debe trabajar en el desarrollo de nuevas instalaciones para la producción de Hidrógeno a partir de una selección más amplia de combustibles orgánicos u otras fuentes limpias.
- **Miniaturización:** si se busca extender el uso de esta tecnología a dispositivos móviles, se deberá trabajar en su miniaturización (reducción de dimensiones) y reducción de peso, así como los equipos periféricos necesarios para su operación.
- **Inversión:** Si una celda individual tiene una carencia de combustible o por algún otro motivo cesa su reacción de generación de energía, provocará un problema conocido como inversión de la corriente, en la cual la celda afectada conectada a otras celdas funcionales en serie provoca que la corriente generada por las celdas vecinas sea forzada a pasar por la celda afectada; cuando la corriente pasa por la celda afectada, esta opera en modo electrólisis y en lugar de aportar energía al sistema, lo absorbe (alrededor de 2V). Este problema no sólo causa una caída de potencial en el sistema, sino que también genera daños irreversibles en la MEA. Por esta razón es de vital importancia garantizar un suministro constante y uniforme de los gases combustibles en todo momento que las celdas se encuentren en operación.

Las membranas de Nafion usadas en la MEA son químicamente muy estables; bajo las condiciones ideales de operación de una celda de combustible se puede observar poca degradación de la membrana debido principalmente a la liberación de radicales libres contenedores de oxígeno altamente corrosivos que se dan del lado del electrodo positivo y atacan gradualmente a la membrana polimérica.

1.5 PLACAS BIPOLARES

Las placas bipolares de las celdas de combustible son uno de los elementos más importantes de las celdas de combustible y son los dispositivos de los cuales se ocupa este trabajo, razón por la cual esta sección es de vital importancia para comprender el problema. Las placas bipolares (BP) determinan en gran medida la eficiencia y el tiempo de vida de la celda (junto a la MEA); ocupan un volumen total de aproximadamente 50-80% de la celda y la misma proporción en el peso total del sistema. El costo de las placas bipolares está el rango del 15 al 20% del total del sistema.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las placas bipolares tienen varias funciones en el sistema de las celdas de combustible, pero ahora se hace el recuento de ellas:

- Mecánicamente tienen varias funciones: son la columna vertebral de la celda individual y del conjunto. Son las BPs quienes se encargan de determinar las propiedades mecánicas de la celda. Propiedades como la dureza, fragilidad, flexibilidad y densidad son importantes.
- Las placas bipolares proveen el contacto eléctrico entre las celdas individuales y la batería. La propiedad de conductividad electrónica a través del plano es crucial, pues determina qué tan buenas o malas conductoras serán.
- En las BPs se maquinan los canales de flujo para los gases y actúan como barreras físicas entre los combustibles. Deben ser impermeables a los gases para evitar pérdidas por reacción de los gases fuera de la membrana.

Así, para que las celdas de combustible puedan realizar un buen trabajo en las celdas de combustible y cumplir con los puntos anteriores, deberán cumplir con ciertos requisitos:

- ✓ Deben ser suficientemente robustas, cuidando que no se excedan en peso.
- ✓ Deben ser eléctricamente conductoras.
- ✓ Tener baja resistencia superficial (ICR, *Interface Contact Resistance*).
- ✓ Ser impermeables a los gases.
- ✓ Ser resistentes a la corrosión bajo las condiciones de operación de la celda.
- ✓ No deben contaminar a la MEA.

I. Marco Teórico y Antecedentes

En este proyecto se suman algunos requisitos especiales para los materiales que se propondrán para las placas bipolares de las celdas de combustible; los requisitos son los siguientes:

- ✓ Deben ser económicamente asequibles en México, pensando en su posible industrialización.
- ✓ Deben poder ser fabricadas mediante un proceso de manufactura que no sea complicado.
- ✓ Deben ajustarse a un modelo de producción en serie.
- ✓ Deben mejorar o al menos igualar las propiedades eléctricas obtenidas en los materiales que se usan actualmente en México (específicamente en el IIE) para el desarrollo de las PEMFC.

Algunos de los materiales que son considerados para la fabricación de las BPs son el grafito, materiales compósitos carbono-polímeros y algunos metales (generalmente con tratamientos especiales).

El grafito y los materiales compósitos en general son suficientemente conductores y tienen baja resistencia de contacto (ICR), sin embargo carecen de algunas propiedades mecánicas deseables: el grafito es especialmente frágil y no resiste muy bien los impactos y las vibraciones; esto es especialmente perjudicial en aplicaciones móviles como los medios de transporte, que están sujetos a vibraciones constantes e impactos considerables, ya sea por siniestros o por fuertes irregularidades en los caminos. Se trabaja en materiales compósitos para buscar soluciones a esto.

El maquinado de los canales de flujo en el grafito es especialmente laborioso y caro debido a la fragilidad del material que se fractura con facilidad. El tiempo de maquinado y las herramientas especiales incrementan considerablemente el costo de las placas. Los materiales compósitos son más favorables en este sentido, pues se pueden fabricar mediante técnicas como prensado y estampado, pero muchas veces se pierde en propiedades eléctricas en función del proceso de manufactura.

Tanto el grafito como los materiales compósitos son permeables a los gases en cierta medida, especialmente al hidrógeno. Se trabaja en mejorar esta propiedad mediante compósitos o aditivos especiales para contrarrestar esto y mantener la permeabilidad a los gases por debajo de los límites tolerables.

En el caso de los materiales metálicos, se sabe que presentan conductividades más altas (son materiales conductores por excelencia), así como propiedades mecánicas superiores y no son impermeables a los gases. Metales como el acero inoxidable, el aluminio y el titanio son de los más atractivos; pueden fabricarse mediante técnicas convencionales de troquelado, estampado y/o laminado.

I. Marco Teórico y Antecedentes

Aunque los metales parecieran una buena alternativa, tienen un gran inconveniente: la corrosión. Las BPs metálicas presentan una baja resistencia a la corrosión bajo las condiciones de trabajo de las de combustible, esto es una alta humedad y una temperatura relativamente alta, además del medio ácido producido por el hidrógeno y los radicales liberados por la membrana de intercambio protónico. La corrosión de los metales de las placas afectan directamente las propiedades eléctricas de la BP y en consecuencia de la celda, pero también afectan indirectamente a la MEA, pues los productos de corrosión y los iones de metales pesados afectan irreversiblemente a la membrana y a los catalizadores de la celda.

Los procesos de corrosión también generan películas superficiales de óxidos, que a su vez aumentan la ICR entre las partes afectadas, lo que desencadena una caída en el potencial de la celda.

Los metales como materiales para las BPs tienen ventajas que no presentan otros materiales y se pueden fabricar placas más delgadas y ligeras, pero para su aplicación deben tratarse con técnicas especiales de protección de la superficie contra la corrosión, tal como los recubrimientos de metales nobles como el oro, u otros materiales como los carburos o nitruros. Hay una gama muy amplia de técnicas de tratamientos superficiales practicadas en las placas bipolares como lo muestran trabajos de revisión como el de Pozio et al (2008) [19] que habla de depósitos PVD sobre aceros inoxidable comerciales y aleaciones a base de níquel. Otro trabajo sobresaliente es la revisión de Antunes et al (2009) [20] sobre la corrosión en placas bipolares metálicas y los efectos de una gran variedad de tratamientos superficiales. Una revisión muy general de los materiales metálicos para placas bipolares en las celdas de combustible es la que realizaron Tawfik, Hung et al (2007) [21].

II. SELECCIÓN DE MATERIALES Y FABRICACIÓN

Celda de combustible

Una vez que se ha explicado con cierto nivel de detalle lo que es una celda de combustible y de las partes que la conforman, es tiempo de pasar a la siguiente etapa en el desarrollo de este proyecto; esta etapa es la que comprende la **investigación, selección de los materiales y el método de fabricación** de las placas bipolares que se proponen en este proyecto.

2.1 REQUISITOS

En primer lugar se definirán los requisitos que han sido lineamiento en el criterio de la selección de los materiales, según los requisitos impuestos por el Instituto de Investigaciones Eléctricas⁶ (IIE) de México y por el Departamento de Energía de los Estados Unidos⁷ (DOE) para las placas bipolares; este último, a través del Consejo de Celdas de Combustible⁸ es quien ha sentado los estándares de fabricación, investigación y desarrollo de todo lo relacionado las celdas de combustible, así como los métodos de evaluación de estas.

Los requerimientos para las placas bipolares que se proponen en este proyecto es que estas sean capaces de (por lo menos) igualar o de ser posible superar las propiedades eléctricas y mecánicas de las placas de combustible que se usan en los trabajos de investigación del IIE; al mismo tiempo que se tiene esta meta, también se recomienda alcanzar los requisitos del DOE para las propiedades de las placas bipolares. Los requisitos del DOE para las placas bipolares en las PEMFC son los siguientes:

Propiedad	Unidad	Valor
Resistencia a la flexión	MPa	≥ 25
Resistencia de Contacto (ICR) a 140Ncm^{-2}	$\text{m}\Omega\text{cm}^2$	< 20
Conductividad eléctrica en plano	Scm^{-1}	> 100
Conductividad térmica	$\text{W}(\text{mK})^{-1}$	> 10
Permeabilidad a gases (a 80°C y 3 atm)	$\text{cm}^3\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$< 2 \times 10^{-6}$
Resistencia a la corrosión	μAcm^{-2}	< 1

Tabla 2.1 – Requisitos técnicos del DOE para placas bipolares. [1]

En los requisitos marcados por el IIE se estipula que los materiales y las placas bipolares propuestas deberán ser de material y proceso de fabricación económicamente asequible, pues debe contar con la posibilidad de su producción industrial en México, nuestro país; el proceso de fabricación y la tecnología deberán estar al alcance de la industria nacional.

⁶ Organismo público descentralizado de la Administración Pública Federal de México.

⁷ División del gobierno de los Estados Unidos responsable de la política energética y de la seguridad nuclear.

⁸ El USFCC recientemente se unió a la Sociedad Americana de Hidrógeno (NHA) y formó la asociación denominada The Fuel Cell and Hydrogen Energy Association (FCHEA). [22]

2.2 MATERIALES DE REFERENCIA

Para llevar a cabo este trabajo, el IIE proporcionó muestras de los materiales que utiliza actualmente para la fabricación de las placas bipolares. No se proporcionó información precisa sobre los materiales, solo características generales; por la razón anterior los materiales proporcionados fueron sometidos a las mismas pruebas que los materiales propuestos en este trabajo, sirviendo así como materiales de referencia respecto a los cuales se evaluaron las propiedades y compararon con los materiales propuestos.

Los materiales proporcionados por el IIE fueron dos:

1. **Placa de grafito (G-IIE).** Se proporcionó muestras de placa de grafito de 4mm de grosor. Las placas aparentemente están conformadas por un polvo de grafito (al parecer natural) compactado en forma de placa. Se desconoce la presencia de adhesivos, agentes aglomerantes u otros aditivos en el material. Este material recibirá el nombre clave de **G-IIE** de ahora en adelante.
2. **Sigraflex.** El otro material proporcionado es una lámina delgada, de ~1.2mm de espesor, de un material denominado Sigraflex®. Este material es un producto de manufactura alemana fabricado y exportado por 'SGL Group, The Carbon Company', uno de los líderes a nivel mundial en la fabricación de productos a base de carbono. El Sigraflex es una lámina de grafito expandido fabricada en una amplia gama de procesos; no se proporcionan las especificaciones del producto que proporciona el IIE. Las láminas de sigraflex tienen características deseables para las placas bipolares, tales como baja permeabilidad a los gases, flexibilidad, alta estabilidad y resistencia electroquímica, buenas conductividades térmicas y eléctricas (anisotrópicas), entre otras cualidad que hacen de este material un buen candidato para las BPs. [23]

2.3 INVESTIGACIÓN Y SELECCIÓN DE MATERIALES

Una vez que se tienen claros los requisitos de los materiales y las especificaciones de fabricación se procedió a la etapa de investigación y selección de materiales para hacer las propuestas de placas bipolares de este trabajo.

En esta etapa se hizo una extensa revisión bibliográfica de una gran cantidad de artículos relacionados al tema y se fue ajustando la selección de los materiales a los requisitos determinados y expuestos anteriormente. En esta sección se determinará la secuencia de pensamientos que resultaron en las propuestas de materiales para las BPs de este proyecto.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Uno de los primeros artículos revisados con carácter orientativo y que es capaz de dar un panorama general de la situación es el artículo de Lopes de Oliveira, et al (2012) [24] donde se utiliza la aproximación de Ashby en la selección de materiales para las placas bipolares de las PEMFCs. En este trabajo se hace una revisión extensa de materiales y se aplican los criterios de selección en una matriz de evaluación y selección según el procedimiento de Ashby. Se da mayor importancia a los criterios de conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, flexión e ICR.

De este trabajo lo que se puede observar es el hecho de que los materiales requieren una combinación muy específica de propiedades pues muchos materiales aunque cumplen con alguna(s) de estas propiedades, no reúnen la totalidad de ellas. Un ejemplo de esto, siguiendo los requisitos del DOE (tabla 2.1) es que el grupo de materiales metálicos en su mayoría son capaces de superar el requisito de conductividad, pues son conductores por naturaleza y son prácticamente impermeables a los gases; sin embargo tienen serios problemas de corrosión, por lo que deben tratarse con técnicas encaminadas a resolver esta carencia. Los materiales compósitos grafito-polímero presentan el caso contrario: tienen excelente resistencia a la corrosión y bajas resistencias de contacto, sin embargo están en los límites de la conductividad eléctrica y también pueden ser afectados por la permeabilidad a los gases.

De la revisión de materiales en este artículo y esquemas de selección se pueden obtener algunas conclusiones importantes: primero es que los materiales capaces de cumplir los requisitos se pueden dividir en dos grupos principales; ellos son los metales y los materiales grafito-polímero.

2.3.1 Sistemas metálicos

En los materiales metálicos se encontró que resultan más importantes los tratamientos superficiales que la aleación base para lograr las características de resistencia a la corrosión deseables para las placas. Los mejores 3 ejemplos de sistemas metálicos que lograron las propiedades requeridas son: 1. Aleación Fe-27Cr-6V con proceso de nitruración a 850°C durante 24 horas; 2. Acero 1045 laminado y cromado (*pack chromization*) a 700°C durante 2 horas; 3. Acero 316L con una película superficial de CrN/Cr depositada mediante descarga de arco pulsado (PBAIP). [24]

Dentro de la revisión de artículos relacionados a estas técnicas se pueden encontrar muchos otros trabajos realizados en la línea de investigación, como el trabajo de Bo Wu et al (2009) [25] sobre películas de nitruro de cromo sobre aceros inoxidables para BPs de PEMFCs; se usa igualmente la técnica de recubrimiento por medio de descarga de arco pulsado, PBAIP, para generar recubrimientos con diferentes composiciones. En todos los casos se observó una mejora en la resistencia a la corrosión y una disminución en el valor de ICR; el recubrimiento con mejor potencial para su aplicación en BPs resultó ser la película con composición $\text{Cr}_{0.50}\text{N}_{0.50}$.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Otro trabajo interesante es el que estudia el efecto de la nitruración por plasma de acero inoxidable 304L, hecho por Tian, J. R. (2007) [26]; en este trabajo se hace notar que para que se logren buenos resultados, es vital que el recubrimiento sea compacto y con un mínimo de imperfecciones. Los ensayos electroquímicos demostraron que este tratamiento superficial baja los valores de ICR de las muestras e incrementa la resistencia a la corrosión gracias a la formación de una capa de óxido pasiva y estable en la superficie; las capas de óxido deben ser estables, pero también deben ser muy delgadas, ya que al incrementarse estas películas de óxido, se incrementa con ella los valores de ICR, lo cual resulta indeseable. Posteriormente, Tian y compañía (2008) [27] sostienen que se puede optimizar el proceso mediante la nitruración por plasma a baja temperatura (370°C), logrando la formación de una capa de nitruros de tipo γ_N , que es de las más efectivas en cuanto a su baja resistencia de contacto en conjunto a su resistencia a la corrosión.

Para reducir los costos en la materia prima B. Yang (2007) [28] exploró la nitruración por gas en aceros inoxidables con aleaciones Fe-Cr bajas en níquel; encontró que debido a la tendencia de formar precipitados de nitruro de cromo por parte de estas aleaciones, estas tienden a perder sus propiedades protectoras; sin embargo es posible resolver este problema al formar una capa compacta y continua de nitruros de cromo (CrN y Cr₂N). La clave para lograr esto es la formación de una capa de óxido inicial mediante la introducción de oxígeno en el gas de nitruración; la capa de óxido redujo la permeabilidad al nitrógeno de la aleación, previniendo la formación de los precipitados.

Otro trabajo relevante es el de H. S. Choi et al (2009) [29] quien aplicó recubrimientos complejos de nitruros de cromo y titanio sobre acero 316L. Usó la técnica de *sputtering* de inducción acoplada con corriente directa reactiva de magnetrón, asistida con plasma. Así pudo combinar los electrodos-blancos (*sputtering*) de cromo y titanio en la misma cámara y realizar el depósito combinado (Ti, Cr)N_x sobre el sustrato. Se demostró que las capas nanométricas de nitruros combinados muestran un valor de ICR más bajo aún que el acero desnudo con una resistencia a la corrosión más alta. Igualmente sugirieron la creación de sistemas multicapas sobre los sustratos.

Wonhyuk Hong et al (2011) [30] trabajó en la nitruración por plasma de alta densidad del acero 316L, logrando la formación de una capa de fase austenítica con expansión de la red causada por nitrógeno intersticial ('fase S'), logrando así disminuir el valor de ICR sin afectar los valores de conductividad. La técnica de nitruración de alta densidad permite bajar las temperaturas del proceso reduciendo el efecto del agotamiento del cromo en la superficie hasta hacerlo insignificante.

Como alternativa a los aceros inoxidables, investigaciones apuntan al uso del aluminio como un material con mucho potencial en aplicaciones de PEMFCs, pues se ha encontrado que presenta ICRs más bajas que los aceros, además de su notable y

II. Selección de Materiales y Fabricación

conveniente mayor ligereza respecto al acero (65% más ligero), sumado al hecho de cumplir con las propiedades mecánicas necesarias para las celdas; el problema general de estas placas es que se degrada rápidamente, afectando la vida de la celda. Yue Hung et al (2006) [31] realizó un estudio comparativo de BPs fabricadas de aluminio recubierto mediante PVD y de placas hechas de grafito convencional; los resultados muestran que el desempeño de las placas de aluminio es equiparable e incluso superior al de las placas de grafito en pruebas que simulan las condiciones de trabajo de la celda a 70°C; se realizó estudio durante un periodo de 1000h y las placas de aluminio no dieron muestra de pérdida de propiedades, demostrando que es un material prometedor.

Siguiendo la misma línea de pensamiento José Barranco et al (2011) [32] realizó un estudio de la influencia del grosor del depósito de nitruro de cromo sobre el aluminio (Al-5083). Usaron la técnica de PVD y demostraron que aunque las capas nanométricas son capaces de aumentar la resistencia a la corrosión de las muestras, los valores alcanzados no son ideales para las BPs, pues encontraron irregularidades como poros en el depósito, lo que afecta de gran manera el desempeño del material. Para alcanzar las propiedades deseables para las placas bipolares se requiere un depósito compacto, regular y con un mínimo de imperfecciones. Otro recubrimiento sobre aluminio es el que propone Chien-Hung Lin y Sung-Ying Tsai (2012) [33] que consiste en una película de Ni-P depositada sin electricidad (niquelado químico) por inmersión en solución a 85°C y pH=5 con los elementos del depósito. Este tratamiento resulta en una superficie con comportamiento hidrofóbico y con una resistencia a la corrosión aumentada.

En la revisión bibliográfica se puede encontrar que no solo los tratamientos superficiales o los depósitos de materiales metálicos son las únicas soluciones; otra tendencia fuerte y más reciente es la de recubrir los materiales metálicos con otros materiales como el grafito o con sistemas polímero-grafito (compósito), ya que se pueden combinar las propiedades de los materiales: las propiedades mecánicas las aporta el metal y las propiedades eléctricas y de resistencia a la corrosión las aporta el material que lo recubre. En esta área se tiene la investigación hecha por Jennifer R. Mawdsley et al (2013) [34], donde se estudia los recubrimientos de sistemas compósitos como protección electroquímica sobre aluminio. Los recubrimientos son a base de fluoropolímero con diferentes materiales inorgánicos de relleno (*fillers*). Las pruebas muestran que el uso de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE) con relleno de grafito y TiC son las que muestran un mejor desempeño. El recubrimiento es aplicado mediante spray seguido de un tratamiento térmico, y los resultados muestran que las placas bipolares así obtenidas son capaces de alcanzar el requisito DOE de conductividad a través del plano, sin embargo el IRC es aún alto, posiblemente por el uso de la técnica de spray, que genera una superficie con cierta rugosidad; se tiene que trabajar en un método de depósito que genere una superficie más suave.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Asimismo, en sistemas complejos de sustratos metálicos con recubrimientos tenemos también el trabajo de H. Sun et al (2013) [35], donde expone el trabajo realizado en el desarrollo de recubrimientos PVD sobre placas metálicas. Se usó la técnica CFUBMSIP (*closed field unbalanced magnetron sputter ion plating*) para producir recubrimientos densos y regulares de TiN, TiN+C y Graphit-iCtm (material a base de carbono amorfo no hidrogenado) sobre acero inoxidable 316L. Se encontró que estos recubrimientos son capaces de reducir la ICR significativamente y que para alcanzar los requisitos marcados por el DOE se debe utilizar sistemas mixtos TiN+C, que también aumentan la resistencia a la corrosión del sustrato, alcanzando los requisitos deseados.

De acuerdo a la línea de investigación anteriormente expuesta, uno de los sistemas que serían propuestos en este proyecto de investigación sería la aplicación de capas PVD sobre materiales metálicos, probablemente aluminio debido a sus propiedades mecánicas y ligereza. El recubrimiento sería de CrN, en sistemas multicapas mediante *sputtering* asistido con plasma. Se había elegido este sistema también por la conveniencia de que los materiales metálicos pueden ser manufacturados fácilmente en forma de BPs [36,37] y nuestro país cuenta con la tecnología para su industrialización, tal como lo marcan los requisitos marcados en el IIE. Esta idea tuvo que ser dejada a un lado debido a que el electrodo de cromo puro que se requería para el proceso PVD fue retenido en la aduana y no fue posible seguir en esta línea de investigación, sin embargo a la par de que se investigaron los sistemas metálicos, también se investigó sobre los materiales compósitos a base de grafito como alternativas.

2.3.2 Sistemas polímero-grafito

Nuevamente el trabajo de Lopes de Oliveira, et al (2012) [24] sirve como referencia en la orientación general de los trabajos realizados en el desarrollo de los materiales para las placas bipolares; revisadas las alternativas metálicas, en esta sección se hará enfoque en los materiales no metálicos. De este grupo de materiales, basados principalmente en sistemas grafito-polímero se ha encontrado que sus fortalezas recaen en la estabilidad electroquímica, ya que por lo general no presentan problemas de corrosión o degradación en los ambientes de trabajo de la celda de combustible; gracias al grafito la ICR que muestran estos sistemas generalmente también es baja, pero estos materiales tampoco son perfectos y se debe trabajar en su estudio y desarrollo para poder ser aplicados en las BPs. Como puntos débiles se tienen las conductividades, ya que como bien se sabe los polímeros son materiales generalmente dieléctricos, y aquellos que son conductores presentan valores a este respecto mucho menores que los metales; por otro lado el grafito tiene buena⁹ conductividad

⁹ El grafito es un material anisotrópico que presenta baja conductividad electrónica en dirección perpendicular al plano de átomos compactos, sin embargo de forma paralela la conductividad es alta, comportándose como un semiconductor metálico. [38]

II. Selección de Materiales y Fabricación

electrónica y dependiendo de su conformado puede presentar bajas ICRs, pero el grafito por sí solo presenta grandes problemas en cuanto a sus propiedades mecánicas ya que es frágil y difícil de manufacturar; los materiales compósitos grafito-polímero sufre de problemas de permeabilidad a los gases y se debe buscar un equilibrio entre las propiedades mecánicas que les suma el polímero y la disminución en la conductividad asociada a lo mismo. Se puede abordar esto como un problema de optimización donde el objetivo es alcanzar las mejores propiedades resultantes de la combinación de materiales y sus propiedades.

En el trabajo de Oliveira se encuentra que entre los mejores candidatos de sistemas de materiales para BPs, la mayoría tiene en común características como el uso de una matriz polimérica que contenga grupos polares en su cadena principal, lo que contribuye a mejorar su conductividad eléctrica; ejemplos de esto son las resinas termofijas del tipo fenólicas, epóxicas y vinil-éster, así como polímeros termoplásticos como la resina PPS (sulfuro de polifenileno o *poly-phenylene sulfide*). El uso de materiales de relleno tal como el negro de humo (*carbon black*, CB) o nanotubos de carbono multicapa (MWCNT) contribuyen positivamente para aumentar la conductividad y las propiedades mecánicas, siempre y cuando se respete el límite de percolación¹⁰ para cada propiedad, sobre todo la de conductividad eléctrica.

Los sistemas propuestos en la revisión de Oliveira como mejores candidatos para placas bipolares para PEMFCs son: 1. Compósito 50%wt de resina epóxica + 50%wt de grafito expandido¹¹; 2. Compósito 23% PPS + 70% grafito en polvo + 7% fibra de carbono; 3. Compósito 30% resina vinil-éster + 70% de grafito en polvo + 2 PHR (*parts per hundred parts of resin*) de MWCNTs.

Así, con esta idea en mente, los trabajos y artículos claves que guiaron a las propuestas de materiales en este proyecto vienen de manera resumida a continuación.

En primer lugar está el trabajo de Fatma Gül Boyacı y Gözde Tekin (2013) [40], quienes hicieron una extensa revisión de compósitos termoplásticos para BPs. En su análisis incluyeron características como el mezclado, aditivos, posprocesamiento, tipo y orientación de relleno y mezcla de partículas de relleno (sinergia). Se asegura que el uso de polímeros termoplásticos es prometedor, pero se debe combinar con otros materiales para lograr las propiedades eléctricas; recalca la importancia del límite de percolación en las partículas de relleno, pues sobrepasar el contenido de relleno para lograr una mejor conectividad, no aumenta el valor de la conductividad eléctrica aunque se utilice mayor cantidad de relleno, y esto sí puede afectar otras características como la viscosidad u otras propiedades mecánicas.

¹⁰ El límite de percolación es un concepto físico-matemático que refiere a la formación de conectividad de largo alcance en sistemas de partículas de acomodo aleatorio. Por debajo del límite de percolación se dice que no existe interconexión en todo el sistema. [39]

¹¹ El grafito expandido resulta de la expansión térmica de un compuesto intercalado de grafito (GIC); más adelante se aborda a detalle este punto.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Las propiedades que hacen atractivo el uso de polímeros termoplásticos es que son relativamente económicos y fáciles de fabricar; al alcance de nuestra tecnología nacional, ya que puede ser manufacturado por técnicas como extracción o inyección convencional; en cuanto a las aplicaciones en PEMFCs tienen una alta estabilidad electroquímica en el medio de trabajo de las celdas y aportan buenas propiedades mecánicas.

En el trabajo anteriormente citado resalta algunos puntos interesantes como el hecho de si se usan polímeros termofijos para la fabricación de BPs, estas permiten altas concentraciones de materiales de relleno, grafito principalmente, así como una baja viscosidad y baja densidad; como punto negativo para estas se tienen ciclos largos de moldeo. Por el otro lado, el uso de polímeros termoplásticos aporta facilidades de moldeo, lo que redundaría en economía para su producción en masa; presentan ciclos de moldeo cortos y tienen una gran ventaja muy conveniente en nuestro entorno actual: son reciclables. Como punto negativo resalta el hecho de soportan menos cargas de materiales de relleno pues las técnicas de manufactura son menos permisivas en este sentido.

Se recalca que los polímeros que se usen como matrices de los materiales en las BPs deben cumplir con ciertas propiedades, tales como una alta estabilidad química y térmica (pensando en las condiciones de trabajo de la celda; hay que tener en cuenta que se estima que las placas con polímeros puedan trabajar en un rango de hasta 80-100°C, que son temperaturas considerables para polímeros termoplásticos). El polímero deberá poseer buenas propiedades mecánicas y deberá conservarlas por largos periodos de tiempo. La calidad y pureza del polímero son determinantes en esta aplicación.

Tomando en consideración lo anterior se cree que polímeros como LDPE, Nylon, PP y PET presentan temperaturas de transición vítrea bajas, por lo que su uso implica algunas restricciones de entrada. Otros polímeros analizados son el PEEK, PEKK y PEI (*polyether ether ketone*, *polyether ketone ketone* y *polyethylenimine*, respectivamente); estos son polímeros orgánicos semicristalinos de ingeniería, con propiedades particulares y de alta resistencia térmica y mecánica; sin embargo son costosos y su manufactura es delicada, haciendo que su uso en este ambiente sea más bien prohibitivo. Otros polímeros que resaltan por su estabilidad son el PPS y PVDF (*Polyphenylene sulfide* y *polyvinylidene difluoride*, respectivamente), los cuales han demostrado cualidades excepcionales en aplicaciones de BPs para PEMFCs, además que su costo no es tan elevado como en los polímeros antes mencionados. [40]

Algunas de las investigaciones más tempranas han demostrado que los sistemas polímeros-grafito presentan alternativas viables a las placas de grafito maquinado que se han usado, tal como el trabajo de E. A. Chou et al (2004) [41], en el cual estudian placas de 2mm fabricadas mediante moldeo por compresión con una temperatura adecuada; las placas se fabricaron de aproximadamente 90% grafito en polvo con 10%

II. Selección de Materiales y Fabricación

de polímero (no se especifica cuál). Se reporta que estos materiales son capaces de alcanzar los requisitos del DOE exceptuando la conductividad eléctrica. Aunque no se cumplen la totalidad de los requisitos se va demostrando que con mayor trabajo e investigación, este tipo de materiales son una alternativa viable para las BPs.

Otro trabajo similar al anterior es el de Radwan Dweiri y Jaafar Sahari (2007) [42], quienes realizaron estudios de BPs fabricadas ~80-90% de grafito sintético en polvo con 10-20% de PP; se mezclan los ingredientes y se funden, para finalmente moldearse por compresión. Se encontró que las conductividades en placas hechas de grafito puro y PP son relativamente bajas; para mejorarlas se requiere añadir otros materiales de relleno, tal como el negro de humo. Los mejores resultados los da la muestra con 55% grafito + 25% CB (*carbon black*) + 20% PP.

El trabajo de L. G. Xia et al (2008) [43] será uno de los trabajos claves que marcarán la pauta para las propuestas de materiales en este proyecto; este trabajo propone un sistema similar a los anteriores, pero en su caso se decanta por el uso de PPS con polvo de grafito, en una proporción de 20% a 80% respectivamente; la técnica de moldeo es compresión en caliente. Las placas así obtenidas demostraron tener buenas propiedades en general, incluyendo la conductividad eléctrica que está del orden de los 100 Scm^{-1} , que es el requisito mínimo del DOE. Esta es una línea de trabajo que se podría desarrollar un poco más para lograr mejores resultados y superar las cuotas mínimas con un margen de seguridad.

Ahora bien, si se ha visto que los sistemas grafito/polímero han demostrado ser una alternativa viable, también es importante explorar la importancia de otros materiales de relleno menores, como lo demuestra el trabajo de B. K. Kakati et al (2010) [44] quienes realizaron un estudio sobre la adición de negro de humo (CB) y fibras de carbono (CF) sobre el sistema de polvo de grafito natural (NG) y una matriz polimérica de resina fenol-formaldehído (PF), la cual es una resina sintética termoestable. Se mezclaron los materiales y se realizó el moldeo por prensado en caliente. Se reporta que la mejor composición se logra con PF:30%+NG:60%+CB:5%+CF:5%. Se reporta que contenidos superiores a 5% de CB y CF afectan negativamente a la conductividad, debido a los límites de percolación. La fibra de carbono también incrementa positivamente las propiedades mecánicas. La conductividad a través del plano para estas placas se estima en 92 Scm^{-1} , lo que está ligeramente por debajo del requisito DOE, pero no dejan de ser un candidato prometedor.

Entonces, la conveniencia de usar sistemas polímero/grafito no es solo por sus propiedades intrínsecas y añadidas, sino por su facilidad en procesos de manufactura, pensando en etapas posteriores de industrialización y comercialización a gran escala. Es por esta razón que este trabajo se ha enfocado en este tipo de sistemas de materiales como propuestas alternativas para las BPs en México. Una de las primeras

II. Selección de Materiales y Fabricación

revisiones de las PEMFCs en cuanto a análisis y manufactura es la de Vira Mehta y Joice Smith (2003) [45] quienes analizaron la información disponible hasta entonces sobre PEMFCs enfocado en aplicaciones móviles y entre otras cosas se hace una comparación de 100 tipos diferentes de BPs, y en aquel entonces no había muchos estudios sobre sistemas compósitos, sin embargo los que habían hacían hincapié en el conveniente proceso de manufactura que estos poseían respecto al resto de placas metálicas que exigían un tratamiento superficial o recubrimientos.

Así, pronto aparecen estudios sobre los sistemas grafito/polímero y su conveniencia en términos de propiedades y fabricación, como el trabajo de A. Heinzl et al. (2004) [46] quien propone la fabricación de BPs de bajo coste moldeadas por proceso directo de inyección; los materiales grafito/polímero termoplástico (no especifica) son mezclados y procesados en forma de pellets para alimentar la planta de inyección. Este proceso no requiere preformas y la BP obtenida no requiere etapas de maquinado posteriores, lo que reduce costos y aumenta significativamente el ritmo de producción. Se reporta que lograron BPs con conductividades de 5 a 150 Scm^{-1} , demostrando que las propiedades finales de los materiales dependen en gran medida de las mezclas y las propiedades de los materiales originales.

En la misma línea de investigación se encuentra el trabajo sobre mezclas termoplásticas eléctricamente conductoras para moldeo mediante inyección o compresión para fabricar BPs para celdas de combustible de Frej Mighri et al (2004) [47]; las matrices que usaron fue PP y PPS y se encontró que las conductividades más altas se logran mediante la combinación de CBs con alto grado de área superficial y grafito sintético (SG). El uso de PPS también aumenta la conductividad de las BPs respecto a aquellas fabricadas con PP y el mejor método, concluye, es el de moldeo por inyección directa.

Conociendo las ventajas de los procesos de moldeo de polímeros, S. R. Dhakate et al.(2007) [48] estudia las propiedades de las BPs hechas de compósitos con grafito moldeadas por compresión. La investigación se encamina a fabricar BPs ligeras de bajo costo. Se propone el uso de resina fenólica con rellenos de tipos varios: NG, SG, CB y CF. Se concluye que ni un relleno por sí solo es capaz de lograr la totalidad de los requisitos DOE, pero asegura que la mezcla adecuada de ellos puede lograrlo. Una proporción de 20 a 25% de CB es la que da mejores resultados, logrando conductividades del orden de 150 Scm^{-1} .

Ahora bien, como ya se ha notado, las propiedades de los materiales de grafito y sus mezclas son vitales para lograr los requerimientos en las BPs para las celdas de combustible. Un trabajo que estudia las propiedades de los materiales de carbono en sistemas compósitos es el de Renato A. Antunes et al (2011) [49] quienes hacen toda una revisión del estado de la tecnología hasta el momento. Antunes et al, anota en su revisión que al año 2011 las placas bipolares grafito-polímero son una alternativa desarrollada al grado de estar disponibles comercialmente, pero que la información

II. Selección de Materiales y Fabricación

disponible de estructura-propiedades aunque es mucha, no se encuentra bien resumida; este trabajo se esfuerza en presentar una extensa revisión de los materiales de grafito usados como relleno en las BPs a base de compósitos y resalta las relaciones estructura-propiedades, logrando resaltar algunos puntos importantes para la optimización de los materiales, tal como el hecho de que para aumentar la conductividad eléctrica de la placa y bajar los límites de percolación del relleno, se deben maximizar el área superficial del material conductor: las partículas elongadas tienden a ser más conductivas que rellenos redondos. Se observa que los nanotubos de carbono, así como las hojuelas nanométricas lideran la lista de los rellenos que aumentan la conductividad del compósito; es preferible para el grafito elegir partículas en forma de hojuelas que las esféricas. Los CB son menos conductores que los CNT, pero se ha demostrado que su uso en pequeñas cantidades aumenta las conductividades de la placa. Finalmente, se sostiene que el uso de polímeros termofijos o termoplásticos que contengan grupos polares o enlaces conjugados¹² en su estructura es lo ideal; esto favorece el transporte electrónico y disminuye la resistividad que aporta el polímero al sistema.

Otro punto interesante de la revisión de Antunes es que menciona, aparte de las variedades convencionales de grafito, otra variedad de grafito conocida como grafito expandido, EG, que reporta propiedades y resultados prometedores.

Un artículo dedicado al grafito expandido es el de S. R. Dhakate et al (2009) [50] quienes realizaron un estudio del efecto del tamaño de partícula del EG sobre las propiedades de la placa bipolar. El EG posee características especiales, sobre todo una baja densidad (ligereza) combinado con una alta conductividad; en este trabajo fabrican EG mediante intercalación química seguida de expansión térmica; las BPs resultan de combinar diferentes tamaños de partículas de EG con resina fenólica (Novolac). Las conductividades más altas fueron alcanzadas con tamaños de partículas más grandes; la muestra de hojuelas de 300µm fue la más alta. También se muestra que mezclar partículas grandes con partículas pequeñas reporta beneficios con aumento adicional de conductividad.

El trabajo realizado por Ling Du y Sadhan C. Jana (2007) [51] versa sobre la fabricación de materiales con alta conductividad epoxy-grafito para aplicación en BPs. Para lograr conductividades de 200 a 500 Scm⁻¹ usan combinaciones de EG y CB con mezclas de resinas alifáticas y aromáticas (Araldite® y Epon®). En cuanto a los rellenos, el EG se presenta en hojuelas de 160µm (Graftech™) y el CB convencional (Ketjenblack®). El proceso de fabricación posee cierto grado de complejidad: mezclado mediante

¹² Un sistema de enlaces conjugados se dice que ocurre en un compuesto orgánico que posee enlaces simples y dobles alternados; los electrones que forman los enlaces dobles se distribuyen de manera uniforme en el compuesto formando una zona con 'deslocalización electrónica'.

II. Selección de Materiales y Fabricación

solución intercalada de las resinas, seguido de moldeo por compresión y curado. Las muestras superan todos los requisitos DOE y presentan conductividades altas en referencia a las obtenidas con BPs grafito-polímero. Se resalta el efecto sinérgico del EG + ~5%CB para lograr las máximas conductividades. Si bien las resinas y el proceso de fabricación tienen cierto grado de complejidad como para pensar en su aplicación industrial en nuestro país, perfila al EG como un material especialmente potencial; sólo hay que proponer un método alternativo de fabricación compatible y que mantenga las propiedades conductoras del EG para lograr BPs que cumplan los requisitos DOE.

Otro artículo que junto al anterior fueron claves para la propuesta de materiales para este proyecto es el de L. G. Xia et al (2008) [52] quienes estudiaron el efecto de la cantidad de resina y método de moldeo en las propiedades de BPs fabricadas de resina PPS. Como ya se mencionó con anterioridad, el PPS tiene un alto grado de resistencia química, así que se toma polvo de PPS y grafito, se mezclan directamente en un molino planetario de bolas y posteriormente se moldea por compresión. Las muestras con mejores resultados son con proporciones de 20%PPS+80%NG moldeado a 380°C durante 30 minutos; esta muestra logró conductividad de 118 Scm⁻¹, lo cual está a penas por encima de los requisitos DOE, por lo cual aún podría perfeccionarse el sistema para alcanzar valores más elevados de conductividad.

2.4 PROPUESTA: SISTEMA 1

Con todo lo anterior ya es factible hacer nuevas propuestas de materiales que se ajusten a los requisitos tanto del IIE, como del DOE. La primera propuesta de materiales para las BPs, que será denominada como **Sistema 1**, es de un material compuesto polímero-grafito. Siguiendo la línea del artículo anterior, dada su simplicidad y facilidad de manufactura, así como por economía, se ha elegido retomar el PPS como polímero, pero para mejorar la propiedad de conductividad se opta por sustituir el grafito natural por **grafito expandido**, del cual se ha dicho que mejora propiedades de conductividad eléctrica y al mismo tiempo es más ligero, así que aunque el uso de EG implique el paso preliminar de su obtención, los beneficios bien podrían valer la pena.

Así el sistema será de resina PPS+GE con la opción de agregar pequeñas cantidades ~5% de CB para verificar si hay mejoras en la conductividad. Se eligió la resina PPS por las ventajas que aporta, sus destacadas propiedades y facilidad de moldeo; todo lo anterior le confiere a la resina PPS propiedades únicas que se pueden aprovechar en las aplicaciones de BPs para celdas de combustible.

II. Selección de Materiales y Fabricación

La **Resina PPS**, Sulfuro de polifenileno (Poly(p-phenylene sulfide)), es un polímero orgánico semicristalino; posee una cadena principal rígida y simétrica que consiste en anillos de benceno *p*-sustituídos y átomos de azufre recurrentes (véase figura 2.1). Su fórmula química condensada es $(C_6H_4S)_n$.

El PPS es considerado como un plástico de ingeniería gracias a sus propiedades especiales que habilitan a este polímero como un material de alto desempeño. Las propiedades generales del PPS son las siguientes:

- ✓ Alta estabilidad química.
- ✓ Alta estabilidad térmica.
- ✓ No se disuelve en ningún solvente conocido por debajo de los 200°C.
- ✓ Temperatura máxima de trabajo de 218°C.
- ✓ Se puede moldear por inyección o compresión; no se requiere tecnología especial.
- ✓ Estabilidad dimensional.
- ✓ Resistencia al fuego (retardante).
- ✓ Posee anillos aromáticos, que gracias a la deslocalización electrónica en el anillo aromático reducen la resistencia del polímero para lograr mejores conductividades en conjunto con los materiales conductores de relleno.
- ✓ Es un polímero termoplástico reciclable.

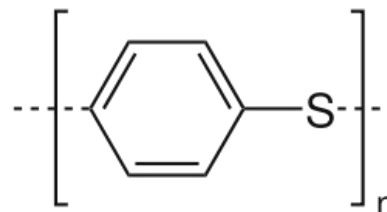


Figura 2.1 – Estructura del PPS. [53]

Así, se elige al PPS como matriz polimérica del **Sistema 1**; como únicos inconvenientes está el costo relativamente más elevado que los polímeros convencionales así como las temperaturas relativamente altas a las que se procesa. En cuanto al costo se puede justificar gracias a las propiedades del material y al contenido relativamente bajo que de este componente lleva cada placa bipolar, pues es tan solo del 15 al 20% en peso de cada placa; la mayor parte es el material conductor de relleno.

La resina PPS que se utilizó en el desarrollo de este proyecto está surtida por Sigma-Aldrich™; el producto específico es **Poly(1,4-phenylene sulfide)** con número de referencia 182354 y CAS 25212-74-2; presentación en forma de polvo con punto de fusión de 285-300°C.

Ahora, para el materiales de relleno se utilizó EG como relleno principal y CB en pequeñas cantidades (~5% en peso) como relleno secundario para incrementar la conductividad. El CB usado está provisto por el IIE y es un producto de industrias Cabot™ denominado Vulcan® XC, que es un negro de humo desarrollado especialmente para aumentar la propiedad de conductividad.

El grafito expandido deberá ser descrito en el siguiente apartado, pues el EG es el producto de someter al grafito natural a un proceso denominado intercalación química seguido de una expansión por shock térmico, los cuales también deberán ser detallados, pues se obtuvo el EG en el laboratorio como paso previo a la fabricación de las placas BPs de este proyecto.

2.5 GRAFITO NATURAL, GIC Y GRAFITO EXPANDIDO

Es este apartado se detalla lo referente a la descripción y propiedades del grafito, así como su transformación en grafito expandido y sus pasos intermedios.

El **grafito natural (NG)** es una de las formas alotrópicas del carbono (otras formas alotrópicas son el diamante, los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno); el carbono es el elemento químico denotado por la letra C y con el número atómico **Z=6**,

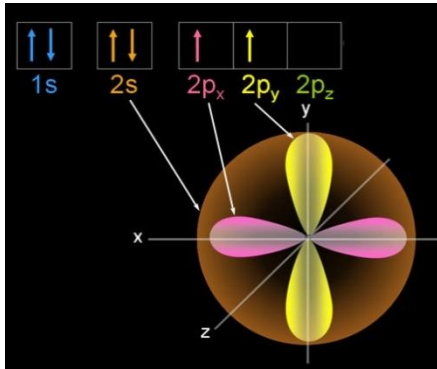


Figura 2.2 – Configuración electrónica del Carbono. [54]

que indica que el átomo neutral de carbono posee 6 protones en su núcleo y el mismo número de electrones en sus orbitales con la siguiente configuración en su estado base: **1s²2s²2p²**, tal como se detalla en la figura 2.2.

La descripción anterior es para el átomo individual de carbono en estado basal, sin embargo el carbono tiende a formar enlaces de muchas maneras y presenta así su variedad de formas alotrópicas; esto se debe a su capacidad de formar **orbitales híbridos** sp, sp² y sp³.

La **hibridación sp³** en el carbono resulta de la combinación de los tres orbitales p con un orbital s, que resulta en 4 orbitales sp³. Los enlaces que se forman en este caso son de tipo covalente con carácter direccional; por convención se dice que es enlace sigma (σ). Ejemplo de esto es el diamante o moléculas como el metano (CH₄).

Además de la hibridación sp³, existe la hibridación sp² y sp que juntos completan la serie completa de bloques estructurales de todas las formas alotrópicas del carbono y los compuestos de este. **La hibridación sp²** se da cuando uno de los electrones del orbital 2s de la capa L se combina con 2 de los orbitales 2p para formar 3 orbitales sp² y un orbital p libre (con un electrón deslocalizado). Los 3 orbitales sp² se encuentran en el mismo plano y forman ángulos de 120° entre así como enlaces σ covalentes, mientras que el orbital p que se encuentra perpendicular al plano de los orbitales sp² forma enlaces π. El ejemplo inmediato de este arreglo atómico es precisamente el grafito.

El **grafito** se encuentra formado por capas de átomos de carbono con enlaces trigonales sp² apiladas paralelamente en secuencia ABAB tal como se ilustra en la figura 2.3. La distancia entre átomos en el plano es de 1.421Å, mientras que la separación entre planos idénticos es de 6.708Å.

En el plano cada átomo de carbono se encuentra enlazado a otros tres átomos, formando una estructura hexagonal que se considera esencialmente

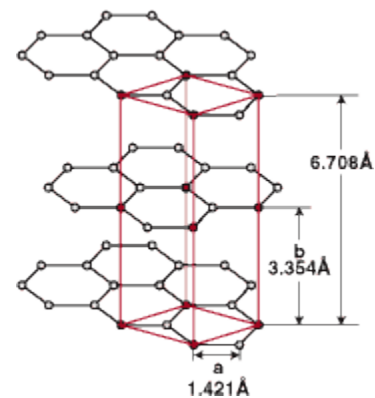


Figura 2.3 – Estructura atómica del grafito [54].

II. Selección de Materiales y Fabricación

como una molécula bidimensional infinita. Los enlaces entre estos átomos son de tipo σ ; enlaces covalentes fuertes. Las diferentes capas de grafito se unen entre sí mediante enlaces relativamente más débiles, formados por interacciones entre los orbitales p y fuerzas de van der Waals. El carbono es el único elemento que posee esta estructura particular hexagonal en capas.

En la estructura sp^2 del grafito, los electrones deslocalizados se pueden mover fácilmente en los planos compactos, pero no pueden saltar fácilmente de un plano a otro contiguo; de ahí que las propiedades del grafito sean altamente anisotrópicas.

En conjunto, gracias a su estructura, el grafito es de los materiales que son químicamente más inertes pues presenta alta resistencia a la mayoría de ácidos, bases y gases corrosivos. [55]

Revisado el grafito natural, ahora se puede definir el **grafito expandido**, pues este es un material que resulta de una modificación del grafito natural.

Para obtener EG se parte de NG, el cual se somete a un proceso de **intercalación química** mediante oxidación, donde compuestos orgánicos o inorgánicos se alojan entre los planos de carbono para producir un compuesto de intercalación de grafito (o GIC, de *Graphite Intercalated Compound*), con la finalidad de aumentar la distancia entre los planos compactos. El detalle de este proceso se puede apreciar la figura 2.4. En la etapa I se muestra como en un sistema oxidante los bordes del cristal de grafito se oxidan y se forman cargas electrostáticas positivas interplanares sin destruir la estructura. En la etapa II debido a la fuerza electrostática de repulsión de cargas se genera una fuerza que separa cada vez más a las capas atómicas del grafito, para que finalmente en la etapa III, cuando el espacio es suficiente, los compuestos de intercalación se introducen en los espacios entre las láminas de grafito y quedan alojados en el interior de la estructura; de ahí el nombre de GIC. [58]

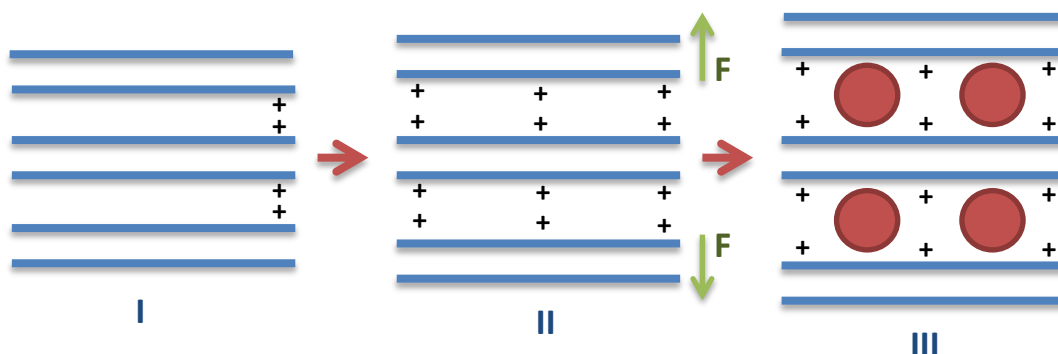


Figura 2.4 – Esquemización del proceso de intercalación química para obtener GIC. I. Oxidación. II. Separación de los planos. III. Inserción o intercalación de los compuestos químicos.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Finalmente el GIC (o grafito expandible) se somete a un **choque térmico** que evapora los compuestos intercalados y en ese proceso de expansión se separan los planos del NG y de la forma de hojuela original se transforma en una estructura **vermicular** que ha multiplicado varias veces su grosor, similar a lo que ocurre con un acordeón cuando se toca.

El grafito expandido es un material relativamente nuevo que se encuentra en estudio y desarrollo. En la revisión de los artículos referentes a las placas bipolares, en el curso de esta investigación, no se encontró un estudio de este material en la fabricación de las BPs anterior al 2007 [24] y lo que es más significativo: no se encontraron artículos científicos que den fe de la fabricación del grafito expandido en México; así se introduce y se desarrolla esta nueva tecnología en nuestro país.

Para la fabricación de EG hay varios métodos reportados a partir del año 2005; a continuación se describe los artículos que sirvieron de referencia para la fabricación del EG obtenido en este proyecto.

El grupo de trabajo de Jihui-Li tiene varios artículos sobre la expansión química de grafito con algunas variaciones. El primero de ellos es sobre la preparación de EG a partir de hojuelas de grafito de $160\mu\text{m}$ [56]; en este trabajo se reporta la expansión mediante intercalación química usando ácido sulfúrico concentrado y anhídrido acético ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) como compuestos de inserción y dicromato de potasio ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

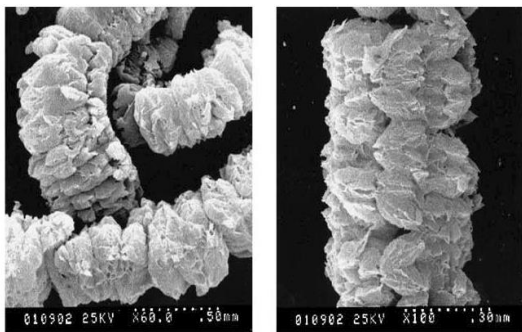


Figura 2.5 – Micrografías a 60X y 100X del EG reportado en el artículo de la referencia [56].

como agente oxidante. La proporción de los ingredientes que dio los mejores resultados es la siguiente: {m (NG) : m (anhídrido acético) : m (ácido sulfúrico) : m (dicromato de potasio) = 1:1.0:3.1:0.6}. El tiempo de reacción es de 50 minutos a 45°C de temperatura de reacción para obtener el GIC; finalmente se somete a una expansión térmica en horno tubular a 1000°C durante 5 segundos. Imágenes del EG reportado se aprecia en la figura 2.5.

Otra variante propuesta por Jihui-Li (2006) [57] es la preparación del EG mediante la intercalación química (también denominada oxidación química); en esta ocasión se sustituye el ácido sulfúrico por ácido perclórico (HClO_4). Como agentes de inserción se usa el ácido glacial acético y el ácido perclórico, y como oxidante nuevamente el dicromato de potasio. Los mejores resultados se obtuvieron con la relación {NG : ácido perclórico : ácido glacial acético : dicromato de potasio} de {1:1.4:0.8:0.4}, con un tiempo y temperatura de reacción de 60 minutos y 45°C . La expansión térmica se hizo a 1000°C .

II. Selección de Materiales y Fabricación

Una fórmula diferente para lograr la intercalación química es la propuesta de Ying Zongrong et al (2008) [58] quienes propusieron la preparación de EG a baja temperatura; para lograrlo reportan la siguiente fórmula: mezcla de ácido perclórico y ácido fosfórico en relación 1:0.2, respectivamente. Posteriormente, se combina la mezcla de ácidos con el permanganato de potasio (KMnO_4) y el NG en la proporción respectiva de 1.5:0.1:1. En esta preparación el KMnO_4 actúa como agente oxidante mientras la mezcla de ácidos son los compuestos de intercalación. Se reporta la expansión del GIC a 300°C ; los resultados muestran una tasa de expansión menor que en otros trabajos, pero la disminución de la temperatura a la que sucede es notablemente más baja.

La mejor fórmula para preparar GIC se encontró en otro trabajo de Jihui-Li et al (2006) [59], en el cual se prepara GE libre de azufre para expansión a baja temperatura. En este caso se usa intercalación química de ácido perclórico y anhídrido acético en el grafito y dicromato de potasio como agente oxidante para lograr el GIC y una expansión térmica a 200°C . La fórmula que dio mejores resultados y la cual sería adoptada para la obtención del EG de este proyecto es la siguiente **5 : 6 : 11 : 2.5** (NG : anhídrido acético : ácido perclórico : dicromato de potasio); se hace la reacción durante 1 hora a 45°C con agitación constante.

Para realizar la expansión térmica del GIC en varios artículos consultados se usan temperaturas altas, alrededor de $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ y generalmente se hace en hornos; sin embargo, también para esto hay alternativas, pues las temperaturas de expansión son muy altas y el gasto energético es mucho como para realizar pequeñas cantidades de EG; como una atractiva alternativa, Beata Tryba et al (2005) [60] propone el uso de radiación de microondas para realizar la expansión térmica. El mejor resultado se registra a una potencia de radiación de 1000W durante un tiempo de 40 segundos. Este proceso es rápido y eficiente, lo que lo hace un buen prospecto para procesar al GIC en el laboratorio.

Hay muchas maneras de realizar la intercalación de los compuestos; los métodos más comunes son la intercalación química, pero también aparece en la literatura otros medios de lograrlo, tal como la intercalación electroquímica, donde se imprime un potencial eléctrico conveniente para apoyar la reacción química; otro método que merece la mención es el que propone Jihui-Li et al (2006) [61] que propone la intercalación por irradiación ultrasónica; se coloca el grafito natural y un solvente ultrasónico (alcohol, agua oxigenada y ácido acético) en un recipiente de vidrio y se coloca en el baño ultrasónico con una potencia nominal de 500W durante una hora a temperatura ambiente. Se reporta que el EG así obtenido presenta una tasa de expansión ligeramente mayor a los otros métodos (intercalación química y electroquímica), pero el material resultante comparte las mismas propiedades.

II. Selección de Materiales y Fabricación

2.6 FABRICACIÓN DEL GRAFITO EXPANDIDO

Para la fabricación del grafito expandido se probaron varias de las fórmulas encontradas en los artículos citados anteriormente; se probó la fórmula con permanganato de potasio como agente oxidante y se observó expansión, pero no la suficiente. Se probaron otras fórmulas y al final la que resultó mejor fue la reportada por Jihui-Li et al (2006) [59] que consiste en la siguiente fórmula: {m (NG) : m (anhídrido acético) : m (ácido perclórico) : m (dicromato de potasio) = 5 : 6 : 11 : 2.5}.

Se agregó el polvo de NG y el dicromato de potasio en un recipiente, después se agrega con sumo cuidado el ácido sulfúrico; después lentamente el anhídrido acético; se colocó el recipiente en una parrilla con calefacción y agitación. El tiempo de reacción fue de 50 minutos a 45°C.

Después del tiempo de reacción se obtiene un polvo de características diferentes; en esta etapa se trata de un GIC el cual se lava con agua destilada hasta lograr la neutralidad; se mide constantemente el pH. Para hacer los lavados se filtra el GIC y para agilizar el proceso se apoya con una bomba de vacío; el dispositivo se muestra en la figura 2.6.

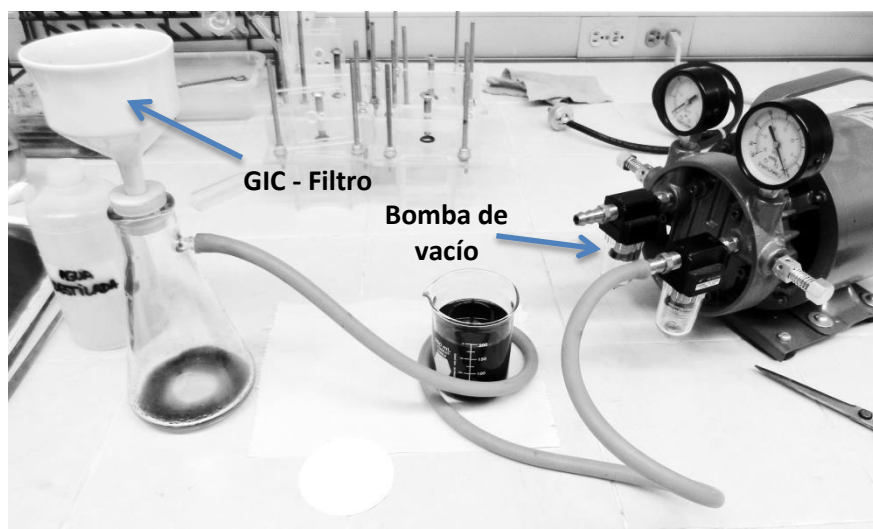


Figura 2.6 – Esquematización del proceso de intercalación química para obtener GIC.

Cuando el GIC fue lavado a neutralidad se le extrajo la humedad restante mediante horneado a 55°C durante 3 horas.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Así, finalmente los parámetros de la expansión quedan resumidos en la siguiente tabla.

Tipo de intercalación	Química
Compuesto intercalante	Ácido sulfúrico y anhídrido acético
Agente oxidante	Dicromato de potasio
Relación de composición	5 : 6 : 11 : 2.5 (NG : anhídrido ac. : a. perclórico : dicromato K)
Material inicial	Polvo de grafito natural $\sim 120\mu\text{m}$
Tiempo de reacción	50 minutos
Temperatura de reacción	45°C con agitación constante
Secado	55°C durante 3 horas
Expansión	Microondas: 1000W – 40 segundos.

Tabla 2.2 – Parámetros particulares del proceso de expansión del grafito.

2.7 FABRICACIÓN DEL SISTEMA 1: COMPÓSITO EG/PPS

Una vez que se tiene el EG se procedió a la fabricación de las placas de prueba del Sistema 1: EG-PPS. Si bien el PPS puede ser moldeado mediante inyección o compresión, para este proyecto se definió que el proceso de moldeo sería el de compresión en caliente; se busca que el proceso de moldeo no destruya la estructura de las partículas de grafito expandido, y en el proceso de inyección este efecto es crítico. Además el proceso de compresión presenta ventajas en esta etapa del proyecto, pues no se requiere la maquinaria especial de inyección de polímeros; basta con una prensa que posea calentamiento en las planchas, capaz de elevar la temperatura hasta 310°C.

Para realizar las placas se diseñó un molde de aluminio maquinado en CNC. Se eligió aluminio por su fácil maquinado y su alto índice de conductividad térmica. El diseño del molde es sencillo, sin canales de flujo pues se desea probar las propiedades de las placas antes de estudiar su desempeño en una celda de combustible como tal. El diseño es en tres piezas para facilitar el desmoldeo de las placas, que resultan en piezas de 5cm por lado y aproximadamente 2mm de grosor (dependiendo de la presión aplicada). El diseño y dimensiones del molde se muestran en la figura 2.7.

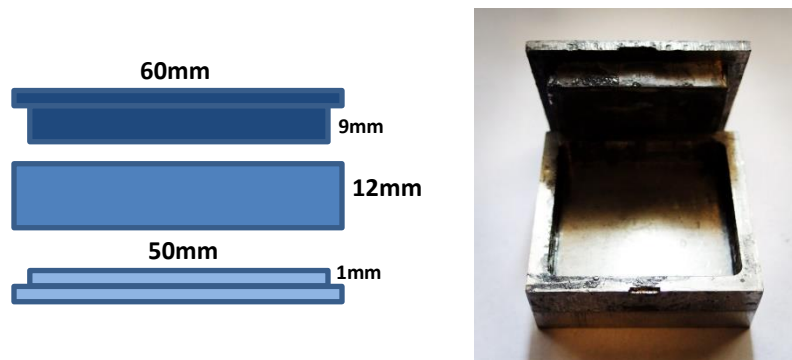


Figura 2.7 – (izquierda) Dimensiones del molde y (derecha) fotografía del molde.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Las placas fueron fabricadas en el IIE durante varias visitas. Para el proceso se utilizó una prensa hidráulica marca Carver™ modelo AutoSeries con capacidad de 15(US)TON de fuerza y planchas de acero con calefacción independiente de hasta 330°C. Este equipo se muestra en la figura 2.8.



Figura 2.8 – Prensa hidráulica del IIE.

Las primeras visitas al IIE fueron de pruebas y ajuste de parámetros, y posteriormente de perfeccionamiento y obtención de muestras para estudio. Un resumen de los eventos de esas visitas se enlista a continuación:

Visita 1: pruebas preliminares. Se hace evidente la afinidad de la resina PPS por el aluminio. Se pegan las placas y se observa la necesidad de un mejor acabado superficial en el molde.

Visita 2: Se pulieron a mano las superficies del molde de aluminio; lija #1200 y pulido con alúmina hasta un acabado casi especular. A pesar del acabado superficial la resina PPS aún se pegaba en el molde, afectando la integridad de las placas durante el desmoldeo. Se propone el uso de un material desmoldante. Se usa 1 TON de fuerza de compresión.

Visita 3: Se utiliza una pintura a base de polvo de grafito de partícula fina en suspensión de alcohol. Se rocía el molde previamente y se evapora el alcohol, dejando una delgada capa de polvo de grafito puro. Se eligió este material ya que es importante que el desmoldante no contamine al EG y que no reduzca sus propiedades. El desmoldante dio buenos resultados. En esta visita se experimentó con las proporciones de los ingredientes, sobre todo con la resina PPS: se probaron contenidos de 50, 30, 20 y 15% de PPS y se encontró que las muestras con 50 y 30% estaban excedidas en PPS, pues se desbordaba fuera del molde durante la compresión. Con 20% aún se observó un poco el desbordamiento de la resina, así que finalmente las muestras de 15%PPS fueron las que mostraron un contenido adecuado a la fuerza de compresión usada. Igualmente se hizo evidente la importancia de una mezcla uniforme de los ingredientes para evitar zonas irregulares en las placas. Se aumentó la fuerza de compresión a 2 TON.

Visita 4: Se repiten las condiciones de la sesión anterior, pero ahora se experimenta con añadir pequeñas cantidades de CB en las placas; se agregaron 5 y 10% manteniendo el porcentaje de resina PPS en 15%. Las placas a las que se agregó CB muestran irregularidades, debidas probablemente a problemas de mezclado del polvo de CB por su tendencia a formar aglomerados que afectan la regularidad de la

II. Selección de Materiales y Fabricación

superficie en las placas. Una imagen que revela los defectos provocados por CB se muestra en la figura 2.9.

Además de los defectos en las placas debidos al CB, las pruebas de conductividad y electroquímica no reportan ventajas notables de estas placas respecto a aquellas que no se agregó CB. Por esta razón no se añadió más CB en otras placas. Los mejores resultados siguen siendo las placas de GE+15%PPS.

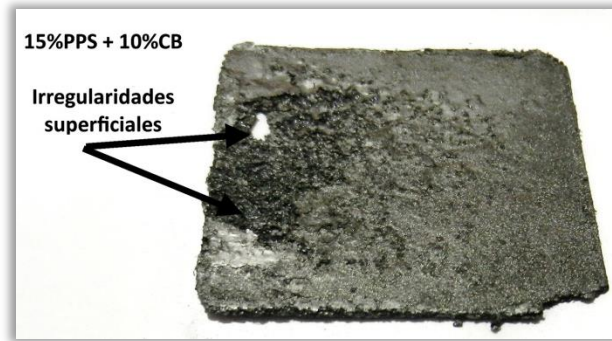


Figura 2.9 – Fotografía de una placa de GE+15%PPS+10%CB

Visita 5: Se replican las condiciones de la visita anterior y se fabrican placas a 2 TON de fuerza de compresión y con un contenido de 15%PPS. Con estos términos se obtuvieron las mejores condiciones. A continuación, en la figura 2.10 se muestra una placa obtenida en esta visita. Se observa una superficie más regular, pero aún no es perfecta, debido a la capa de pintura de polvo de grafito que se utilizó como desmoldante. Igualmente se aprecia un defecto en la esquina inferior izquierda debida al desmoldeo. El diseño del molde es muy importante y un mejor diseño será fundamental para obtener mejores resultados.

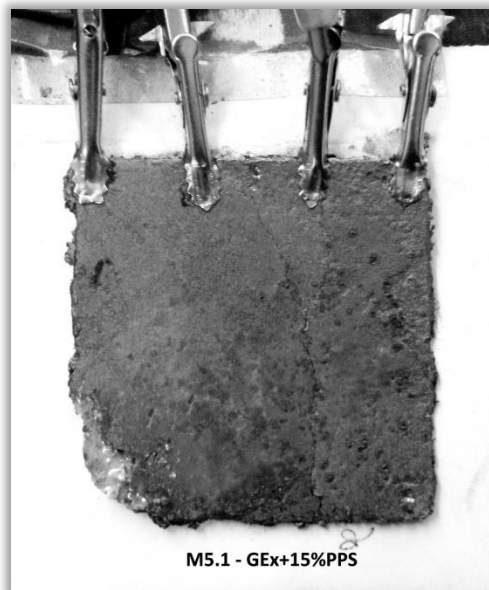


Figura 2.10 – Fotografía de una placa de EG+15%PPS+10%CB con defectos.

A parte del **Sistema 1** en este proyecto se hace otra propuesta de materiales que se denominará **Sistema 2** y que parte del material obtenido en esta etapa del proyecto que es el **Sistema 1**: EG+15%PPS y se describe a continuación.

2.8 FABRICACIÓN DEL SISTEMA 2: HÍBRIDO METAL - EG/PPS

La idea para este sistema tiene su origen en los artículos de nuevos materiales para las BPs, pues varios de ellos estudian propuestas de sistemas de materiales mixtos; algunos poseen una base metálica a la cual se le da un tratamiento superficial y otras donde el metal es simplemente recubierto por otros materiales de variada índole.

Los recubrimientos a base de formas de carbono ha sido una de las líneas de investigación, como lo demuestran las investigaciones de Tomokazu Fukutsuka et al (2007) [62] y Yu Fu et al (2009) [63] quienes experimentaron con aceros inoxidable recubiertos con películas a base de carbono depositadas mediante CVD asistido por plasma (PECVD) y mediante depósito físico, PBAIP, respectivamente. En el primer trabajo se reportan películas de carbono puro del tipo conductor sp^2 sobre acero inoxidable AISI 304 mediante CVD asistido por plasma; la conductividad de la placa es equiparable a la del metal y la protección de la superficie está garantizada por la película de carbono químicamente estable. El segundo trabajo estudia películas de carbono puro y compuestos C-Cr y C-Cr-N; se reporta que el mejor recubrimiento es el compuesto C-Cr pues el sistema que mostró menor ICR, al mismo tiempo que reflejó la mejor protección contra la corrosión durante las pruebas electroquímicas.

Min-Chien Hsiao et al (2010) [64] estudia las propiedades de un material híbrido metal-polímero compuesto; la propuesta concreta es usar una malla delgada de cobre o aluminio en el interior de un compuesto grafito/polímero con un contenido 70%wt de polvo de grafito y un agregado de 0 a 2%wt de MWCNT. Los resultados muestran que resulta en un material con buenas propiedades en conductividad y las propiedades mecánicas están aportadas por la malla metálica.

Un trabajo similar y por demás interesante para estudiar el caso de los sistemas híbridos metal-compósito polímero/grafito es el de Jun Woo Lim y Dai Gil Lee (2012) [37] quienes proponen el uso de una lámina metálica de aluminio que se manufactura con la preforma de los canales de flujo y a la cual se adhieren láminas de compuesto de resina vinil-éster y fibra de carbono. Se compactan y el recubrimiento compuesto se adhiere a la superficie metálica, al curar la resina esta toma la forma de la placa base. Finalmente se propone un tratamiento superficial con plasma para remover el exceso de resina para dejar al descubierto la fibra de carbono y aumentar la conductividad superficial de la placa mientras se mantiene la permeabilidad nula a gases y las propiedades mecánicas de la placa metálica base.

II. Selección de Materiales y Fabricación

Tomando los trabajos anteriores como referencia, en este proyecto se propone otro sistema de materiales que aprovecha la obtención de la placa de EG/PPS (**Sistema 1**); la propuesta es utilizar las placas de EG/PPS y usarlas como recubrimiento de una placa metálica para formar un sistema híbrido que recibe el nombre de **Sistema 2**. Para su fabricación se propone el uso de una lámina de acero común como base y se empareda con placa del **Sistema 1** y recubierta de tela de fibra de carbono; se adhieren mediante un preparado de resina fenólica mezclada con CB para darle conductividad. La placa metálica lleva un tratamiento de abrasión mecánica, para preparar la superficie y aumentar la adherencia de la resina, seguido de un decapado químico para limpiar y retirar el óxido de la superficie y bajar la ICR en la placa.



Figura 2.11 – Fotografía de una placa del Sistema 2: Acero+EG/PPS+CF.

La figura 2.11 muestra una fotografía de la placa obtenida de esta forma; se aprecia perfectamente la tela de fibra de carbono en la superficie de la placa. La fibra de carbono entretrejida tiene el propósito de aumentar la conductividad eléctrica en la superficie y de distribuir esta propiedad de forma regular en toda la extensión de la placa.

De los artículos revisados a este respecto se demostró que mientras el metal base se encuentre perfectamente recubierto y aislado del medio corrosivo, éste se protege

indefinidamente mientras estas condiciones se mantengan.

Las propiedades en la superficie son aportadas por el recubrimiento de EG/PPS, con lo que se espera que en este caso las propiedades de conductividad en la superficie y resistencia a la corrosión sean aportadas por la fibra de carbono y la placa del **Sistema 1**, mientras que las propiedades mecánicas sean aportadas por la base de metal, que en esta primer propuesta es de acero común, también podría estudiarse con otros metales y otras configuraciones, como las preformas y las mallas metálicas mencionadas anteriormente.

Si los resultados muestran que el metal base se encuentra afectivamente protegido, significa que se puede utilizar prácticamente cualquier material metálico en la base, acero común incluido, lo que reportaría un importante decremento en los precios asociados a aceros especiales inoxidables y otras aleaciones que resultan en precios elevados si se piensa en la industrialización a gran escala de estos productos. Usar acero común podría reducir notablemente los costos o también se podrían usar aleaciones de aluminio que aunque sean más caras, reducen considerablemente el peso de las placas bipolares.

II. Selección de Materiales y Fabricación

2.9 NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

Las muestras de placas obtenidas para este proyecto obedecen a un sencillo sistema de denominación para su estudio en las etapas de evaluación y análisis de los sistemas propuestos; de acuerdo a esto, los nombres estarán conformado por:

S# - M#. # - Anotación

Donde 'S' puede ser 1 o 2 y denota el sistema al que pertenece la placa; generalmente se omite cuando las placas son del **Sistema 1**. 'M' denota 'muestra' y en el número que le acompaña el primero número es de la visita al IIE en que se fabricó la muestra (del 1 al 5) y el número después del punto es el número de placa fabricada durante ese día, ya que cada una está registrada en la bitácora con las condiciones particulares de cada una de ellas. En general, las placas usadas para análisis y estudio de los sistemas son réplicas de la que presentó las mejores condiciones: EG + 15%wt PPS compactadas a 2 TON a 310°C de temperatura durante 10 minutos.

Las placas se usaron para realizar las pruebas son de la serie 4 y 5 (M4 y M5) pues fueron las que resultaron del perfeccionamiento progresivo en la fabricación de las placas. Las series M1 y M2 se consideran de prueba y fueron descartadas para su análisis debido a su gran cantidad de defectos relacionados con el perfeccionamiento de los parámetros.

Las anotaciones describen características particulares a la prueba, como el tiempo de inmersión en el electrolito durante las pruebas electroquímicas, o la forma de aplicación del aditivo hidrofóbico cuando es el caso.

Una vez descritos y fabricados los sistemas de materiales propuestos en el proyecto, se puede abordar la parte experimental de evaluación que se realizó para validar las propiedades de estos materiales.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Celda de combustible

Una vez que se han fabricado las placas de los materiales seleccionados, se procede a la etapa de caracterización y validación experimental. De acuerdo a esto, se sigue una metodología de pruebas y ensayos para verificar las diferentes propiedades logradas por los dos sistemas propuestos para las placas bipolares de las PEMFCs.

Las pruebas se realizaron sobre los materiales obtenidos, así como en otro par de materiales que se nos proporcionaron por el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE)¹³. Las muestras fueron proporcionadas con fines de comparación, ya que estos materiales son los que se usan actualmente en las investigaciones de placas bipolares en el IIE.

Se nos proporcionó dos materiales diferentes para su estudio:

- Placas de grafito comprimido. Estas son placas hechas a partir de grafito natural en polvo que se comprime en forma de placas, pero se desconocen sus componentes o su fabricación específica, al igual que sus propiedades físicas.
- Placas de **Sigraflex®**, marca registrada de SGL CARBON SE. Estas placas son de fabricación alemana y según la misma página del fabricante [69] sabemos que es una lámina de grafito hecha de grafito natural expandido sin adhesivos o ligantes de cualquier tipo, diseñado para sistemas de sellado. Es un material impermeable a líquidos y gases con una excelente estabilidad química. Posee resistividades de 650 a 700 $\mu\Omega$ (a 20°C).

Estos materiales serán sometidos a pruebas bajo las mismas condiciones que los materiales desarrollados en este proyecto para comparar sus propiedades y evaluar su viabilidad en aplicaciones de celdas de combustible en nuestro país; como parámetro usamos los materiales proporcionados por el IIE anteriormente mencionados.

El objetivo del proyecto es obtener opciones de materiales que sean superiores, o cuando menos equiparables a los materiales del IIE, que dichas opciones sean económicamente viables y de fabricación sencilla, y que al mismo tiempo cumplan con los requerimientos del Departamento de Energía (DOE) de los Estados Unidos Americanos para materiales usados en placas bipolares para celdas de combustible, tal como se exponen en el capítulo II.

¹³ Organismo público descentralizado de la Administración Pública Federal de México.

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA - EDS

Para comenzar la etapa de caracterización y a la par de los estudios de microscopía electrónica, se hizo un análisis químico de los materiales de este proyecto; para ello se utilizó la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) de acuerdo al procedimiento técnico PT-USAI-FQ-LM-001, en la Unidad de Servicios de Apoyo la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM.

La espectroscopia de energía dispersiva es utilizada para el análisis químico elemental. El equipo en el que se realizaron las pruebas es marca *Oxford* modelo *ISIS* con resolución de 133 eV, que detecta elementos desde Carbono hasta Uranio.

Mediante esta técnica lo que se busca es identificar otros elementos a parte del carbono¹⁴. En la etapa de grafito expandible, GIC, se buscará evidencia de la presencia de los compuestos químicos que se usaron en la reacción de intercalación química, mientras que en la etapa de grafito expandido, EG, la presencia de otros elementos aparte del carbono se consideran como impurezas. En esta etapa del grafito, previa a la fabricación de las placas bipolares, lo más deseable es que el grado de impurezas sea bajo, y eso será determinado mediante el análisis EDS.

3.2 MORFOLOGÍA - SEM

Se realizó la observación de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope*) a la par que el análisis EDS, en la USAI de Facultad de Química. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio de barrido de presión variable marca JEOL modelo 5900LV (Fig. 3.1) con un rango de magnificación de 18X a 300,000X, una resolución de 3 ηm en alto vacío y 5 ηm a bajo vacío con un sistema acoplado de energía por dispersión de rayos - X (EDAX) con un voltaje de aceleración de 20 KeV con ángulos de incidencia de 45°. La superficie analizada dependió de la magnificación seleccionada, llegando a obtener un límite de detección de 1 μm .



Figura 3.1. Equipo de SEM-EDAX utilizado en la USAI-FQ.

Como objetivo se fijó la apreciación de la morfología del grafito en las etapas de fabricación de las placas bipolares, principalmente en las tres etapas iniciales: el grafito natural del cual se parte, en forma de hojuelas; la etapa intermedia del compuesto intercalado de grafito y finalmente la etapa del grafito expandido, donde esperamos ver los cambios más significativos, ya que en teoría se espera ver el cambio de morfología de hojuelas a la forma vermicular característica del grafito

¹⁴ El grafito es una forma microestructural alotrópica del carbono, al igual que el diamante; el grafito tiene una microestructura Hexagonal y el diamante posee estructura romboédrica. [87]

III. Metodología Experimental

expandido mostrada en diferentes trabajos [57,58], lo que validaría la variante del proceso de expansión propuesto para este proyecto.

3.3 RAYOS X

Este ensayo se realizó en el Instituto de Investigación en Materiales (IIM, UNAM), en un equipo Bruker modelo *D8 Advance* (Fig 3.2) con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ en un intervalo de 10° a 80° en 2θ con un tamaño de paso 0.025° con un tiempo de paso 0.6 s y un voltaje de operación 30 kV a 40 mA .

Se realizó un barrido de 2θ que va de 20° a 90° , buscando las morfologías características presentes en el grafito, la cual es hexagonal, siguiendo sus diferentes etapas: desde la presentación natural, pasando por el compuesto intercalado de grafito (GIC) y finalmente el grafito expandido sin comprimir.

Se espera encontrar las diferencias en los patrones de difracción que reflejen las diferencias morfológicas entre las distintas etapas de preparación del grafito, poniendo especial atención en la etapa de GIC, pues se espera encontrar un patrón de difracción muy parecido al del grafito natural, pero que tenga alguna diferencia que nos permita inferir la intercalación de los compuestos químicos entre los planos compactos del grafito; dicha prueba es un corrimiento en el pico del espectro [88] correspondiente al grafito, lo que denotaría un cambio en las dimensiones de la celda y en este caso particular sería un aumento en el parámetro 'c' de la celda hexagonal debido al esfuerzo generado por los compuestos intercalados entre los planos compactos del grafito.

Se espera observar un pico fino en la posición $2\theta \sim 26.5^\circ$ correspondiente a la estructura del grafito, tal como se observa en los espectros XRD de otros trabajos realizados en la preparación de grafito expandible [89,90]; las diferencias se observan a ángulos 2θ mayores.

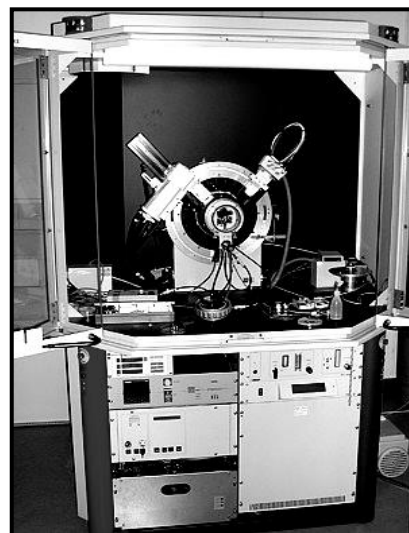


Figura 3.2. Equipo XRD del IIM, UNAM.

3.4 ESPECTROSCOPÍA DE RADIACIÓN INFRARROJA - MIR

La espectroscopía de absorción infrarroja es una de las técnicas analíticas más importantes en la ciencia. Una de las ventajas más grandes de esta técnica es que es capaz de analizar prácticamente cualquier muestra de material en cualquier estado, ya sea en estado sólido, en solución, el polvo, películas, fibras, etc. La única condición del material es que el material debe poseer enlaces covalentes en su estructura, ya sean

III. Metodología Experimental

compuestos orgánicos o inorgánicos, ya que estos son capaces de absorber determinadas frecuencias de la radiación infrarroja (IR), del espectro electromagnético (Figura 3.3).

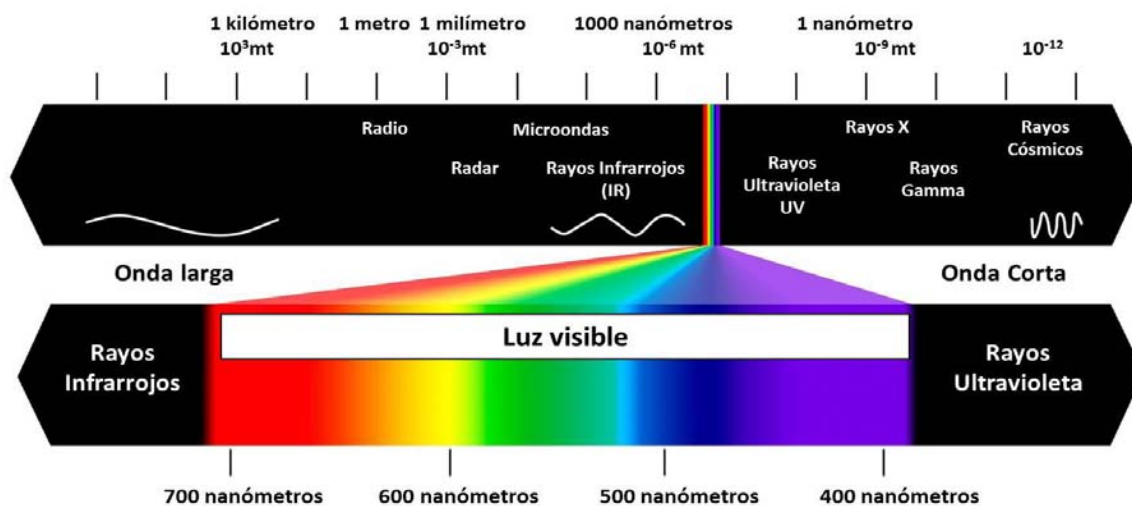


Figura 3.3. Esquema del Espectro Electromagnético. [66]

La región IR se caracteriza por longitudes de onda más largas que la región visible (400 a 800 nm) pero más corta que las microondas; la región que le corresponde al espectro infrarrojo va aproximadamente de 750 nm a los 400 μm.

Para propósitos de análisis químico, debemos fijarnos en la región vibracional del espectro IR, que incluye longitudes de onda, λ , entre 2.5 y 25 μm, los cuales dados en términos del número de onda van de 600 a 4000 cm⁻¹, los cuales pueden transformarse fácilmente según la siguiente relación dada por la ecuación 3.1.

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda} ; \quad V [\text{Hz}] = \tilde{\nu}c = \frac{c \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]}{\lambda[\text{cm}]} \quad \text{Ec 3.1}$$

Donde c corresponde a la velocidad de la luz y V a la frecuencia en Hertz. Como en este caso los resultados son producto del fenómeno de la cuantización y de interacción de la energía con la materia; estas interacciones están gobernadas por la expresión

$$E = h\nu ; \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Ec 3.2}$$

Donde E es la energía de la radiación, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. Cuando una molécula es irradiada por energía IR, estas absorben cierta cantidad cuantizada de energía y son excitadas a un estado de mayor energía, lo cual quiere decir que una molécula sólo absorbe frecuencias selectas de la radiación

III. Metodología Experimental

IR, correspondientes a las cuantizaciones anteriormente citadas, correspondientes a energías de absorción de entre 8 y 40 KJ/mol.

La radiación en este rango de energía corresponde al rango que comprende al alargamiento (*stretching*) y doblamiento (*bending*) de los enlaces covalentes en las moléculas y las frecuencias vibracionales correspondientes. En el proceso de absorción IR, aquellas frecuencias que igualan a las frecuencias de vibración natural de las moléculas en cuestión son absorbidas, y la energía absorbida sirve para incrementar la amplitud del movimiento vibracional de los enlaces de la molécula. Esto sólo es posible en aquellos enlaces covalentes que posean un momento dipolar, puesto que enlaces simétricos tales H₂ y Cl₂ no son capaces de absorber la radiación IR. [65]

Dicho lo anterior, cada enlace tiene una frecuencia natural de vibración y puesto que dos enlaces del mismo tipo en dos diferentes compuestos se encuentran en ambientes ligeramente diferentes, no hay dos moléculas con diferente estructura que posean el mismo patrón de absorción IR. Esto es una maravilla, ya que lo anterior se traduce en que cada molécula tiene un patrón único de absorción IR el cual nos sirve para identificarlas y caracterizarlas. Los patrones de IR son para las moléculas lo que la huella digital es para el hombre.

Conociendo la teoría de la espectroscopía de absorción IR, se aplicará a los materiales de este proyecto para ver el espectro de cada uno y asociarlo a la caracterización particular de cada material, así como a la identificación de nuestro material de grafito en cada etapa de su elaboración. En el análisis se presta especial atención a la aparición de picos de absorción debidos a la presencia de moléculas de agua en las etapas intermedias de fabricación de las placas de grafito, así como en el producto final de EG. Se buscará la presencia de compuestos orgánicos en la etapa intermedia del grafito expandido, cuando se encuentra en su forma de compuesto intercalado de grafito GIC y probables restos de estos en la etapa de grafito expandido; estos serán comparados con el espectro obtenido del grafito natural (NG) del cual partimos. Igualmente buscaremos los picos de absorción de la resina PPS en la placa final de grafito con PPS.

Esta prueba se realizó en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM en un espectrómetro marca *PerkinElmer* modelo *Nicolet iS 10 MIR FTIR Spectrometer*. Se realizó un barrido de la muestra de 4000 a 650 cm⁻¹, correspondiente a la zona media del espectro IR (MIR) que en términos de longitud de onda corresponden al rango de 25000 a 1539 nm, obtenidos según la ecuación 3.1.

3.5. TRIBOLOGÍA

Para engrosar la caracterización de los materiales y complementar los estudios en cuanto a la mecánica superficial de las muestras de material obtenido y propuesto para las placas bipolares, se realizaron estudios de Tribología entre los diferentes materiales proporcionados y obtenidos en el proyecto.

El término 'Tribología' fue usado por primera vez en el Reino Unido en el año de 1966 y se refirió así los dominios técnicos y científicos que estudian la fricción, el desgaste y la lubricación. Hoy en día Tribología es un campo multidisciplinario muy amplio de investigación y estudio que se enfoca en las interacciones entre superficies que se encuentran en contacto y donde existe movimiento relativo entre ambas [71].

La Tribología tiene como objetivos principales entender y controlar la fricción, así como estudiar el desgaste para reducirlo e incrementar la vida útil y eficacia de los materiales.

Tomando lo anterior en consideración, se hicieron estudios de desgaste sobre los materiales obtenidos en este proyecto para comprender el comportamiento de las superficies ante situaciones de contacto y frotamiento entre las placas y evaluar su viabilidad en condiciones que buscarán simular condiciones de trabajo en aplicaciones móviles de las celdas de combustible.

Para tales fines, se realizaron estudios de desgaste durante una estancia de investigación en el Grupo de Tribología del Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales del Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur (UNS), en Argentina.



Figura 3.4 – Rugosímetro Hommel Tester T500. [72]

Durante la estancia y como estudios complementarios a los ensayos de desgaste, se hizo una caracterización de las superficies de los materiales que incluyó observación mediante microscopía óptica, así como ensayos de perfilometría para determinar parámetros de rugosidad de la superficie; para este fin se utilizó un rugosímetro de contacto marca Hommel Werke, modelo HOMMEL TESTER T500, tal como el que se muestra en la figura 3.4. Este dispositivo cuenta con un palpador de tipo punta que

entra en contacto con la muestra y la distancia del recorrido de la prueba será de 4.8mm.

La prueba arroja parámetros de rugosidad, los cuales serán detallados en el siguiente capítulo así como perfiles gráficos de la rugosidad superficial obtenidos para cada

III. Metodología Experimental

material de manera que se pueda comparar la rugosidad que presenta cada material, y se verá cómo afecta este parámetro en los resultados de desgaste.

Una vez que se ha caracterizado superficialmente las muestras de material de ambos sistemas, así como los materiales del IIE, se someterán a pruebas de desgaste de tipo **deslizamiento plano en modalidad recíprocante** tal como lo muestra el esquema de la figura 3.5 y la fotografía de la figura 3.7 (a). Este ensayo se realiza de esta manera para simular el contacto entre las placas bipolares apiladas en una batería y los pequeños movimientos entre ellas que podrían llegar a darse en aplicaciones móviles, donde las baterías podrían someterse a diferentes condiciones de vibración y fuerzas inherentes al movimiento y manejo de los vehículos en los se pretende implementar las celdas de combustible.

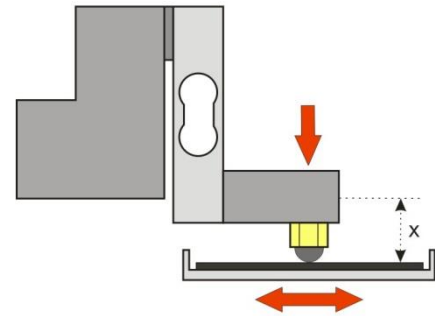


Figura 3.5 – Esquema del ensayo de tribología.

La prueba de desgaste se realizó en una máquina de fabricación independiente, diseñada y construida por el Grupo de Tribología de la UNS. Se muestra una fotografía en la figura 3.6. Como se puede observar, la máquina consta de un pistón-solenóide que se encarga de dar movimiento recíprocante rectilíneo a la base donde se coloca el material del ensayo, como se ilustra en la figura 3.5.

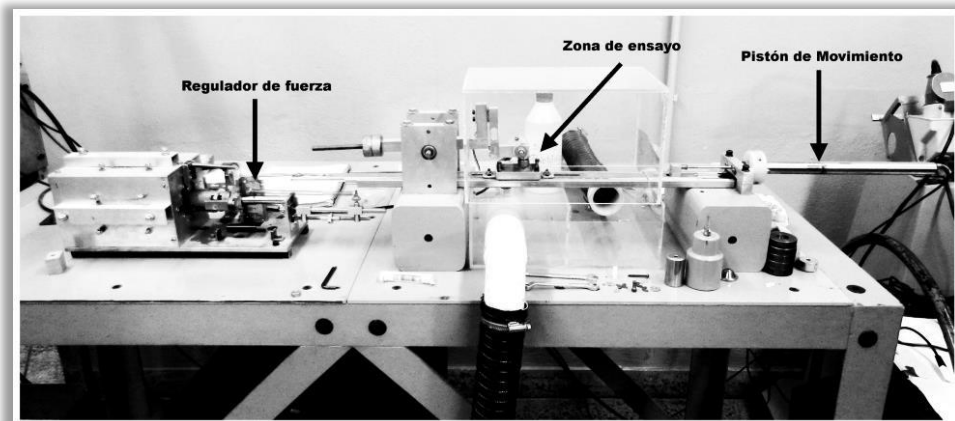


Figura 3.6 – Fotografía de la máquina de prueba recíprocante de tribología.

El pistón es alimentado y regulado por una fuente de poder que modula los ciclos y determina la distancia de deslizamiento; la base de la placa de ensayo está sujeta a un sistema de resortes que se encarga de regresar la base a su posición original para generar en conjunto el movimiento recíprocante continuo durante dicho número determinado de ciclos.

III. Metodología Experimental

Para hacer los ensayos de las muestras de los materiales se cortaron con un troquel circunferencias de 5mm de diámetro y fueron pegadas en placas metálicas de 1cm², las cuales actúan como soporte; se puede apreciar el detalle en la figura 3.7 (b). Estas muestras se colocan en el sujetador.

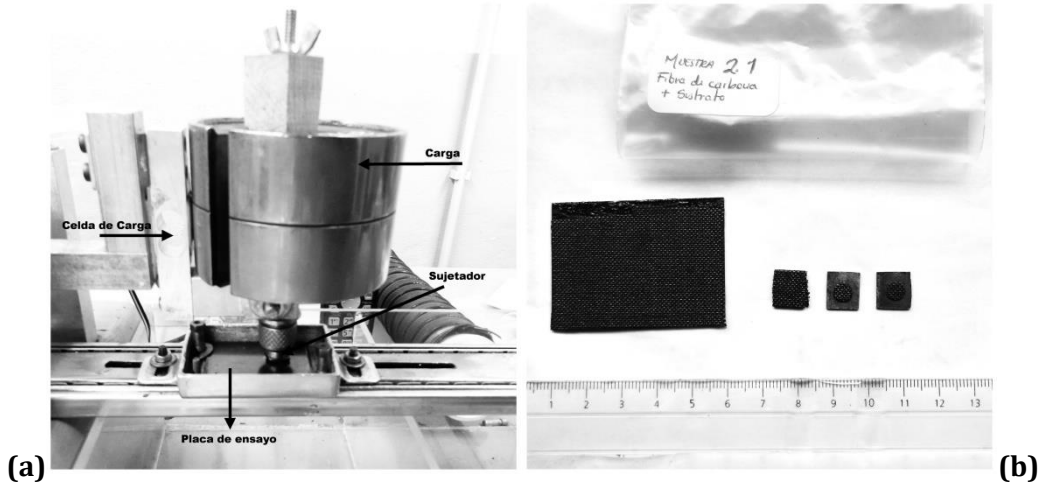


Figura 3.7 – (a) Detalle de la zona de ensayo. (b) Ejemplo de la muestra de ensayo.

Dada la naturaleza de las celdas de combustible, las placas bipolares de las baterías son todas del mismo material. El ensayo simula esto y las superficies sometidas a desgaste son del mismo material, es decir, se prueban materiales idénticos en cada ensayo.

Los parámetros de la prueba se encuentran resumidos en la tabla 3.1. Se pensó en 5000 ciclos para tener un escenario aproximado a lo que se podría presentar en una celda de combustible en donde lo ideal es evitar el movimiento relativo de las placas de combustible. La frecuencia de 3Hz obedece igualmente a la aproximación de la velocidad en que se da el movimiento.

Parámetro	Valor
Frecuencia	3 Hz.
Tipo de sensor	Alta Amplitud
Cte Sensor Baja Amplitud	1000 mV/mm.
Cte Sensor Alta Amplitud	1000 mV/cm.
Cte Celda de Carga	100 mV/kg.
Amplitud de Salida	2 mmpp.
Cantidad de Ciclos	5000
Sensibilidad	5 %.
Cantidad de datos guardados	5000

Tabla 3.1 – Parámetros de la prueba de desgaste.

III. Metodología Experimental

Las mediciones correspondientes al desgaste se realizaron mediante la técnica de diferencia de peso y para ello se utilizó una balanza de precisión marca *Preciza* de 10-4g de sensibilidad. Se midió el peso antes y después de cada ensayo para inferir el grado de desgaste a través de la pérdida de peso de la placa sometida a desgaste. Mediante este ensayo también fue posible determinar los coeficientes de fricción.

Lo que se busca de los resultados es verificar que las muestras de material soporten el ensayo sin daños considerables, lo que validaría su aplicación en celdas de combustible para aplicaciones móviles. Veremos cuál de los materiales es el que menos desgaste presenta y los coeficientes de fricción que se generan por el deslizamiento contra sí mismo de cada material.

3.6 ELECTROQUÍMICA

Los ensayos electroquímicos son la sección medular de este proyecto, ya que la caracterización del comportamiento electroquímico de las celdas de combustible será lo que va a marcar finalmente si los materiales propuestos para las placas son o no viables para esta aplicación particular.

Las placas bipolares cumplen varias funciones en la celda de combustible, entre otras está la función de recolectar la corriente y conducirla de celda en celda, y es por esta razón que la conductividad en el material que se use para las placas bipolares está directamente relacionada con la eficiencia energética de la celda de combustible [91]. Una placa bipolar debe poseer una baja resistividad para que permita un flujo más libre de electrones; sin embargo, al mismo tiempo deberá poseer una excelente resistencia a la oxidación o degradación del material en el medio ácido de la celda [73,74]. Otra peculiaridad de las placas, es que como su nombre lo dice, y como se expuso en el capítulo correspondiente a la introducción, es que estas están sometidas a diferentes polaridades en una misma placa, es decir, que de un lado en una celda actúan como cátodo mientras que en la celda contigua esta misma placa tiene el papel de ánodo, por lo cual el material deberá ser tal que su comportamiento no presente polarización, ni en la región catódica o su contraparte, la anódica. El carácter del material deberá ser neutral y deberá permitir un buen desempeño en ambas regiones eléctricas: catódica y anódica [75].

Para validar la efectividad electroquímica de los materiales propuestos en este proyecto, así como los materiales provistos por el IIE con fines de comparación, se realizó una serie de pruebas electroquímicas, siendo la primera de ellas la técnica de Ruido Electroquímico (REQ), que es una técnica donde no hay perturbación. Después se aplicó la técnica de espectroscopia de impedancia electromagnética (EIS, por sus siglas en inglés), considerada como una técnica de análisis no destructiva y de baja perturbación, y finalmente la técnica de voltamperometría cíclica (CV), en la cual se utilizan potenciales más altos, y por esto se considera una técnica destructiva de alta perturbación.

III. Metodología Experimental

Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Si bien hubiera sido deseable explorar los efectos de las condiciones de operación a alta temperatura de operación, que ronda los 80-90°C para las celdas de combustible de intercambio protónico, los alcances de este proyecto no lo incluyen por cuestiones de tiempo.

Celda electroquímica. Para la realización de las pruebas EQs se utilizó una celda electroquímica diseñada por CENISA; se observa en la figura 3.8. Fabricada a base de acrílico, pues es un buen dieléctrico; posee un cuerpo cilíndrico con un orificio en la base donde se coloca el electrodo de trabajo con un área de exposición de 1.3899cm²; posee un sistema de tornillo para sujetar al electrodo y soportes de metal con bases plásticas para aislar la celda. Se colocaron las palcas de grafito (electrodos de trabajo) sobre bases acrílicas, para que no tuvieran contacto con los tornillos metálicos de sujeción.

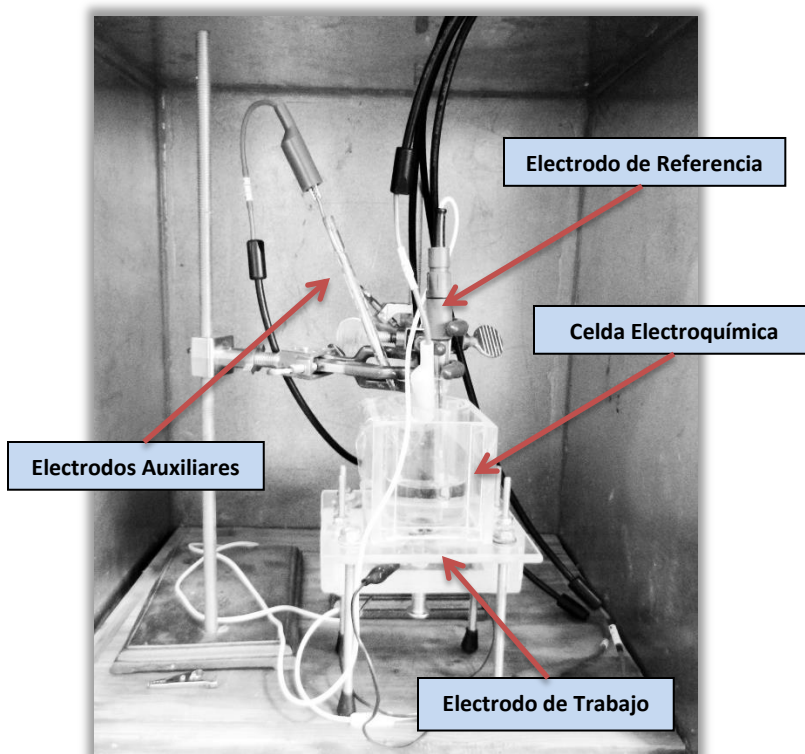


Figura 3.8 – Fotografía de la celda electroquímica.

Electrolito. Para realizar las pruebas electroquímicas se ha seleccionado un electrolito que busque simular las condiciones de operación en las celdas de combustible. Puesto que las placas bipolares se encuentran en contacto con las membranas de intercambio protónico¹⁵, las cuales sirven de canal para el movimiento de los iones Hidrógeno (H⁺), y en condiciones de operación de las celdas de combustible, las PEM se disuelven

¹⁵ La Membrana de Intercambio Protónico (PEM, en inglés), las capas de catalizadores y las placas bipolares forman en conjunto lo que se conoce como MEA, Ensamble Membrana-Electrodo. Ver capítulo 1.

III. Metodología Experimental

liberando al medio iones $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{SO}_3)^{2-}$ y $(\text{HSO}_4)^{-}$ [93], lo que causa acidificación del medio, con valores de pH de 0 a 3.5 [94]. Es por esta razón que el electrolito que se usa generalmente para las pruebas electroquímicas es una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y otros aditivos en cantidades menores como el ácido fluorhídrico (HF) para simular lo mejor posible el entorno al que se someten las placas bipolares. En la literatura se han reportado electrolitos de baja concentración de H_2SO_4 , con molaridades que van de 0.001M [73], 0.01M y 0.1M, hasta otras de alta concentración, llegando a concentraciones de 1M [95]. Sin embargo, la concentración más usada, y quizá la más apropiada para los ensayos electroquímicos es de 0.5M [75,92] ya que es una solución ácida para ensayos acelerados de electroquímica sin que esta sea una concentración muy agresiva para las muestras. Por estas razones, se ha elegido para este proyecto usar una **concentración de H_2SO_4 0.5M** en agua destilada sin aditivos, ya que a pesar de que se ha reportado el uso extendido de unas pocas partes por millón (ppm) de HF, también es cierto que este aditivo no afecta significativamente a los sistemas propuestos en este trabajo, que son a base de grafito; la adición de HF afecta especialmente a materiales metálicos.

Electrodos. Para las pruebas EQs de impedancia y voltamperometría se ha optado por el arreglo clásico de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el auxiliar (también denominado contraelectrodo o electrodo de sacrificio) y el electrodo de referencia. El electrodo de trabajo corresponde a las placas de grafito y a los materiales de comparación, así como a los sistemas propuestos. Como ya se indicó, el área de exposición de los electrodos de trabajo es de 1.3899cm^2 .

Como electrodo de referencia (RE) se usó un electrodo de mercurio/sulfato de mercurio¹⁶ acorde al electrolito, puesto que la contaminación por cloruros es indeseable y afecta en gran medida a las mediciones en estos sistemas. El electrodo usado es marca HACH, modelo Radiometer Analytical REF621 (#E21M006), estable en el rango de temperatura de 0 a 60°C .

Para el electrodo auxiliar se usó lámina de grafito, buscando áreas de exposición similares al área de exposición del electrodo de trabajo.

En el caso de la prueba de Ruido Electroquímico se usó como electrodo de trabajo el mismo que para otras pruebas, pero se midió respecto a un electrodo de platino con un área de exposición muy pequeña (despreciable) para minimizar los efectos de ruido generados por otros electrodos.

Antes de cada prueba se dio un periodo de reposo para asegurar las condiciones estacionarias durante los ensayos y se revisó la limpieza de la superficie del electrodo

¹⁶ El electrodo similar y más común es el electrodo de calomel (SCE), de cloruros; propiamente dicho es de mercurio/cloruro mercurioso/cloruros ($\text{Hg}(\text{l}) / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$), mientras que el de sulfatos es de mercurio/sulfato mercurioso/sulfatos ($\text{Hg}(\text{l}) / \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$). Se tiene que los potenciales de referencia son 0.336V para el de cloruros y 0.640V para el de sulfatos a 278K. [97]

III. Metodología Experimental

de trabajo, cuidando especialmente de retirar burbujas en los casos que se formaron ya que éstas tienen un carácter resistivo y alteran las mediciones dando resultados que no reflejan la situación real de los materiales ensayados.

3.6.1 Ruido Electroquímico (REQ)

Desde el punto de vista electroquímico se considera ruido a toda aquella perturbación eléctrica en un sistema dado, que interfiere sobre las señales monitoreadas de dicho sistema. La señal y el 'ruido' registrado en ella es producto de una serie de fenómenos físicos y químicos del sistema; puede ser producto de las interacciones electrónicas en las reacciones químicas que tienen lugar en el sistema, o bien, pueden ser producto de factores externos tales como interferencias de señales de componentes electrónicos ajenos al sistema. [76]

En términos simples, lo que hacemos cuando aplicamos la técnica de REQ es "escuchar" lo que está sucediendo en el sistema, ya que no se aplican perturbaciones de ni un tipo y se monitorea lo que sucede en el sistema para después interpretar los fenómenos electroquímicos que suceden en su interior.

La medida del REQ se hace de dos maneras, generalmente simultáneas; la primera es midiendo las fluctuaciones del potencial de un electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia o entre dos electrodos de trabajo idénticos. El otro modo del REQ es la medición de las fluctuaciones de corriente entre los electrodos de la celda mediante un amperímetro de cero resistencia (*Zero Resistance Ammeter, ZRA*) para asegurar que los electrodos se encuentran al mismo potencial. Las mediciones son sencillas pero se deben tener ciertas consideraciones encaminadas a disminuir o evitar varios problemas, como lo es el ruido de la instrumentación, el sub-muestreo (*aliasing*) entre otros fenómenos, de manera que las mediciones reflejen mayormente lo que sucede al interior del sistema. [77]

La medición simultánea del ruido en potencial y corriente permite obtener mediante tratamiento estadístico algunos valores importantes como el promedio de la corriente y el potencial, así como la varianza de los mismos (σ_v , varianza del potencial y σ_I , varianza de la corriente), que a su vez se pueden interrelacionar para obtener la resistencia al REQ (R_n) usando la ley de Ohm según la ecuación 3.3; varios trabajos han demostrado que esta resistencia es equivalente a la Resistencia de Polarización, R_p y es igualmente válida para calcular parámetros de corrosión, tal como la velocidad de corrosión. [77,100]

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_I} \quad \text{Ec. 3.3}$$

III. Metodología Experimental

La observación de los espectros de ruido nos da información cualitativa de los fenómenos electroquímicos del sistema, pues se pueden observar las fluctuaciones en el espectro de corriente debido a fenómenos relacionados con transferencia de carga o bien, oscilaciones en el potencial que reflejan cambios de resistencia de la interface debidas a nucleación, crecimiento y desprendimiento de burbujas.

En este proyecto se midió ruido y potencial simultáneamente y se hicieron series de tiempo, con la evolución temporal de los diferentes sistemas durante periodos de hasta 360hrs. Las celdas electroquímicas se colocaron al interior de una jaula de Faraday para minimizar el ruido electromagnético ambiental, aislando al sistema para obtener resultados más limpios. Los parámetros de esta prueba se encuentran enlistados en la tabla 3.2.

Contraelectrodo	Filamento de Platino
Electrolito	H ₂ SO ₄ 0.5M
Mediciones	4098
Velocidad de barrido	0.5 s
Área de exposición	1.3899 cm ²
Tiempo de reposo	60 s

Tabla 3.2 – Parámetros de la prueba de Ruido Electroquímico.

En esta prueba se buscará ver los fenómenos electroquímicos de los sistemas y materiales propuestos; se pondrá especial atención a los espectros de potencial, ya que se busca materiales que puedan cambiar en las regiones anódicas y catódicas o que no presenten polarización en alguna de las zonas, sino que más bien sean materiales neutrales, puesto que en condiciones de trabajo el material en la placa bipolar se encontrará en zona anódica y zona catódica para una misma placa. Lo anterior es fácil de ver en las series de potencial.

Igualmente se verá las series de tiempo para juzgar la evolución de los materiales respecto al tiempo, pues este punto es vital; el material en las celdas de combustible debe tener estabilidad química y no degradarse durante la vida útil de la celda para no afectar la eficiencia energética de esta durante su operación.

3.6.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esta técnica, EIS, por sus siglas en inglés (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas en electroquímica ya que su aplicación es relativamente fácil y es capaz de dar mucha información en los resultados. Esta técnica es muy útil para la caracterización de los mecanismos de corrosión en un material (electrodo de trabajo); es posible obtener la Resistencia a la Polarización (**R_p**), la velocidad de corrosión y el mecanismo de corrosión que tiene lugar en el

III. Metodología Experimental

sistema, ya sea de manera gráfica o mediante el modelado mediante 'circuitos eléctricos equivalentes'.

La técnica EIS consiste en la aplicación de una perturbación de corriente alterna en forma de una señal sinusoidal de pequeña amplitud sobre el sistema y se mide la corriente de respuesta en dominio de la frecuencia. El equipo procesa las mediciones de potencial, tiempo y corriente dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada valor de frecuencia estudiada.

Los datos obtenidos en esta técnica son reportados generalmente en una o ambas de las siguientes formas:

- Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase (φ) contra la frecuencia; se le(s) denomina gráficos de Bode.
- Componente real de la impedancia total (Z') contra la componente imaginaria de impedancia total (Z''), llamado diagrama de Nyquist.

A diferencia del diagrama de Nyquist, los gráficos de Bode contienen toda la información del ensayo de EIS ya que incluyen las frecuencias; incluso por lo mismo es más difícil extraer la información, al contrario de los diagramas de Nyquist, que se presentan de manera más intuitiva. Sin embargo ambas representaciones son complementarias, ya que es a través del examen de ambas que se obtiene la mayor cantidad de información del material en estudio. [78,79]

En este proyecto se utiliza la técnica de EIS para caracterizar la electroquímica del sistema y poder definir la resistividad de los materiales y así tener más referencias para determinar si los materiales aquí propuestos son ideales para su aplicación en las placas bipolares y compararlos con los materiales proporcionados con el IIE.

Se siguen las recomendaciones hechas por Juan Mendoza Flores et al en sus notas sobre EIS en Corrosión [78] para obtener óptimos resultados tales como la utilización de una amplitud de señal pequeña (10mV) para cumplir con los requerimientos de linealidad y así poder aplicar la teoría que soporta la técnica de EIS; utilización de áreas similares en el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar para obtener una distribución de corriente uniforme; un buen diseño de la celda electroquímica (Figura 3.9 de la celda electroquímica), aislamiento de la celda, y conexiones a tierra para eliminar la estática y reducir señales parásitas; barrido en un amplio rango de frecuencia de 5 décadas de frecuencia (10 kHz a 10 mHz) y tomando 10 puntos de muestreo por década de frecuencia, lo que representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos. Los parámetros de la prueba están enlistados en la tabla 3.3.

III. Metodología Experimental

Electrodo de Referencia	Hg(l) / Hg ₂ SO ₄ (s) / SO ₄ ²⁻ (aq)
Contra-electrodo	Lámina de grafito
Electrolito	H ₂ SO ₄ 0.5M
Área de exposición	1.3899 cm ²
Equipo	ACM Gill AC Instruments
Frecuencia	10 kHz a 10 mHz vs. OCP
Amplitud de señal	10 [mV]
Velocidad de barrido	10 puntos por década
Puntos de medida	51
Tiempo de reposo	60 s

Tabla 3.3 – Parámetros de la prueba de Impedancia EQ.

Para las mediciones se dejó reposar las celdas electroquímicas 24 horas para asegurar la estabilidad del sistema antes de las mediciones, igualmente se hizo seguimiento en el tiempo, por periodos de alrededor a 360hrs (15 días) para estudiar la evolución temporal de los sistemas y verificar su estabilidad, que es un parámetro importante para validar estos materiales.

3.6.3 Voltamperometría Cíclica (CV)

La técnica de Voltamperometría Cíclica (CV) es otra de las técnicas electroquímicas ampliamente utilizadas que permite adquirir valiosa información cualitativa y cuantitativa respecto a las reacciones electroquímicas que tienen lugar en un sistema. La propiedad de esta técnica es que ofrece, a través del examen visual de las gráficas, una rápida localización de los potenciales *redox* de determinado sistema (material-medio); dicho de otra manera, con esta técnica es posible determinar los potenciales en que ocurren las reacciones de oxidación y reducción de un material, así como otros fenómenos relacionados.

La Voltamperometría en general es una de las técnicas que se emplean para investigar los mecanismos de electrolisis y las hay de tres tipos: Voltamperometría de paso de potencial, de barrido lineal y la cíclica. En todos los casos se aplica un voltaje o serie de voltajes sobre un electrodo estacionario sumergido en un electrolito en reposo y se mide la respuesta en corriente del sistema.

La Voltamperometría Cíclica es similar a la del tipo de barrido lineal, pero en este caso el barrido de voltaje se da entre dos valores determinados de potencial, V_1 y V_2 , a una velocidad de barrido fija; se realiza partiendo de un potencial determinado, que generalmente es el potencial de circuito abierto **OCP** (*Open Circuit Potential*), o también llamado potencial de reposo de la celda, y se aplica el potencial. Cuando el barrido alcanza la cota superior de potencial V_2 , entonces el sentido del barrido se revierte y se hace en sentido opuesto hasta que el potencial alcanza la cota inferior de potencial V_1 ; se dice que la voltamperometría es cíclica ya que se puede realizar este barrido de corriente entre V_1 y V_2 tantas veces como uno desee, dando la posibilidad

III. Metodología Experimental

de observar si el sistema cambia en su respuesta en los diferentes ciclos del sistema. [79,80,81]

En este proyecto se realizó la prueba de CV con el mismo arreglo de electrodos que en el caso de la técnica de EIS. Como esta técnica es de alta perturbación, se considera que es destructiva, ya que el material no presenta las mismas características una vez que se aplica esta técnica; es por esta razón que esta técnica se aplicó al final de las otras pruebas electroquímicas (REQ y EIS), aproximadamente a las 250-360 horas de inmersión en la celda electroquímica. El equipo es un potenciostato/galvanostato marca Radiometer modelo PGP 201. Las condiciones específicas de la prueba se encuentran enlistadas en la tabla 3.4.

Electrodo de Referencia	Hg(l) / Hg ₂ SO ₄ (s) / SO ₄ ²⁻ (aq)
Contra-electrodo	Lámina de grafito
Electrolito	H ₂ SO ₄ 0.5M
Área de exposición	1.3899 cm ²
Equipo	Radiometer PGP 201
Rango de barrido	-2000 mV a +2000 mV (vs OCP)
Velocidad de barrido	3 [mV·s ⁻¹]
Ciclos	1

Tabla 3.4 – Parámetros de la prueba Voltamperometría.

En este caso solo se reporta el primer ciclo de las CV, ya que para fines prácticos de este proyecto, solo se necesita el espectro correspondiente al primer ciclo para determinar la información que interesa. Se busca obtener los potenciales redox de los sistemas formados por los diferentes materiales en el medio ácido (H₂SO₄, 0.5M). Se buscará ver el desempeño de los materiales sometidos a potenciales similares a los observados en condiciones de operación de las celdas de combustible (véase capítulo 1 y 2) [91], poniendo especial atención a que no presenten problemas de corrosión/degradación en dichos potenciales de operación; igualmente se estudiará las zonas de pasivación de los materiales, ya que no es deseable que estos presenten dicho fenómeno cerca a los potenciales de operación, pues la pasivación significa una disminución en la transferencia de carga del material al medio, generando problemas y caídas en la eficiencia de los materiales. Esto podrá verificarse fácilmente a través del examen de las curvas resultantes de esta prueba.

Una vez terminada la CV se descartan las muestras de material, debido a la alteración de las propiedades producto de la perturbación impuesta por esta técnica. Se observará la condición final de las muestras. En la figura 3.10 se pueden apreciar los equipos usados para los ensayos electroquímicos.

III. Metodología Experimental



Figura 3.10 – (a) Equipo ACM Instruments Gill AC usado para los ensayos de REQ y EIS. (b) Potenciostato/galvanostato Radiometer PGP 201, usado para la Voltamperometría.

3.7 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (a través del plano)

Independientemente a las pruebas electroquímicas se realizaron pruebas para conocer la conductividad/resistividad de los diferentes sistemas, ya que uno de los requerimientos más importantes de la DOE en el campo de las celdas bipolares es el de conductividad¹⁷ que marca un mínimo de 100 S/cm^{-1} ; este valor es importante ya que se relaciona directamente con la eficiencia energética y potencia de salida de la celda de combustible [91].

Para realizar las mediciones de la resistividad de las muestras de materiales se recurrió a una técnica ampliamente usada, conocida como ensayo de 4 puntos; muchos trabajos en esta área han reportado estos arreglos [73,98]. El ensayo se realizó de tal manera que se hiciera pasar una corriente eléctrica sobre el material y se pudiera hacer uso de la ley de Ohm para obtener la resistencia de los materiales; tomando en cuenta las dimensiones de los materiales, se puede inferir la resistividad, o su recíproco, la conductividad y comparar los valores obtenidos por los diferentes materiales.

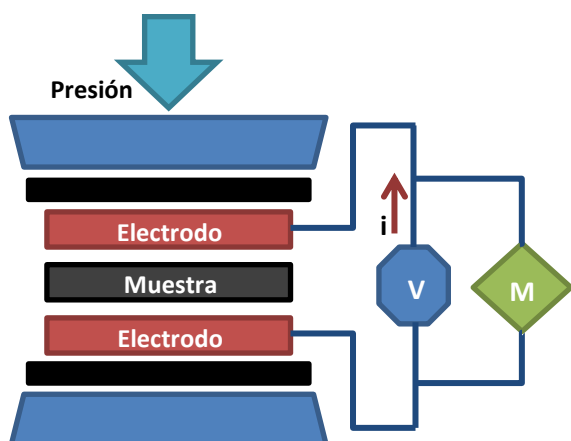


Figura 3.11 – Esquema del ensayo de medición de conductividad.

La Figura 3.11 muestra el esquema del dispositivo montado para esta prueba; siguiendo un método similar al propuesto en otros trabajos de investigación en la materia, tales como el estudio de conductividad y estabilidad realizado por A. Pozio et al [84], o el trabajo de Yu Fu et al, de películas a base de grafito sobre acero 316L [85]. Como primer acercamiento en este trabajo no se usó papel carbón, pues no es de interés en esta etapa conocer las ICRs de los materiales aquí

¹⁷ La conductividad es inversamente proporcional a la resistividad, por lo que se puede usar cualquiera de ambos términos para fines prácticos. Tómese en cuenta que uno es el inverso del otro.

III. Metodología Experimental

propuestos y los arreglos de la MEA; lo que se busca es dar una idea de las conductividades logradas.

El dispositivo fue montado en una máquina *Instron* de ensayos universales, que será la que se encargue de suministrar las presiones requeridas para la prueba. En el esquema del ensayo se observa que los electrodos van conectados a una fuente de poder de precisión, denotada por la letra V; dicha fuente suministra una corriente constante de 0.6A y 3.4V de corriente directa. La medición de la caída de potencial entre los electrodos fue medida mediante un multímetro profesional de precisión, marca *Steren* modelo MUL-600. Se usó material dieléctrico entre los electrodos y las superficies de la máquina, para garantizar un circuito aislado.

Para realizar esta prueba se siguió el protocolo marcado por el Consejo de Celdas de Combustible¹⁸ (USFCC – *US Fuel Cell Council*) del Departamento de Energía de los Estados Unidos correspondiente a las pruebas de conductividad eléctrica a través del plano para materiales compósitos [18]. En dicho protocolo se establece los electrodos que se pueden usar, que en este caso son electrodos de cobre electrolítico pulido con terminado espejo en las superficies que estarán en contacto con las muestras; se observan en la figura 3.12. Son cuadrados con una superficie de contacto de 1 pulgada cuadrada (6.45cm^2) y 5mm de grosor.

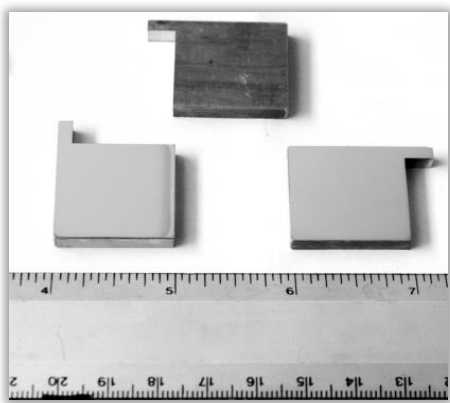


Figura 3.12 – Electrodos de cobre.

El protocolo de pruebas antes citado remarca que para las pruebas de conductividad los materiales deben someterse a una presión 6895 KPa, asegurando una distribución uniforme de la presión. En la literatura se ha remarcado el hecho de que la presión (fuerza de contacto) afecta directamente a las mediciones de conductividad, pues a mayor presión, mayor área de contacto [73,86]; en este trabajo se explora los efectos de la presión sobre las medidas de conductividad, razón por la cual se tomaron diferentes medidas para cada material variando la presión. Se tomó el

valor estipulado por el protocolo de 6893KPa y se varió en $\pm 50\%$, tomando 10 medidas entre estos valores. Se graficaron los valores de conductividad y se analizó el efecto de la presión para los diferentes materiales.

¹⁸ El Consejo de Celdas de Combustible (USFCC) ha dejado de existir como tal; se fusionó en el 2010 con la Asociación Nacional de Hidrógeno (NHA) de EU y formalmente se llama ahora *Fuel Cell and Hydrogen Energy Association* (FCHEA).

3.8 ÁNGULO DE CONTACTO – HIDROFOBICIDAD

Durante las pruebas electroquímicas realizadas a los materiales, se observó la humectación de las placas de EG/PPS (Sistema 1) después de varios días expuestas al medio electrolítico. Dado que la humectación es indeseable en las placas bipolares de las PEMFCs, se probó con un aditivo hidrofóbico y se realizó un estudio complementario para observar el efecto del aditivo.

En esta etapa se midió el ángulo de contacto por gota de agua, ya que se desea que la superficie final del material obtenido para las placas bipolares sea impermeable y con cierto grado de hidrofobicidad, de manera que no se acumule el agua residual en la superficie de las BPs y en los canales de los gases combustibles. Se ha reportado que si la superficie presenta tendencia a la hidrofilia, puede generar problemas de inundamiento por el agua producto de la reacción, lo que genera disminución de la eficiencia hasta el colapso del circuito eléctrico. Esto se da generalmente del lado del cátodo [98,99].

La prueba fue realizada en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la UNAM, en un equipo marca Krüs modelo DSA100, tal como el que se muestra en la fotografía de la figura 3.13.

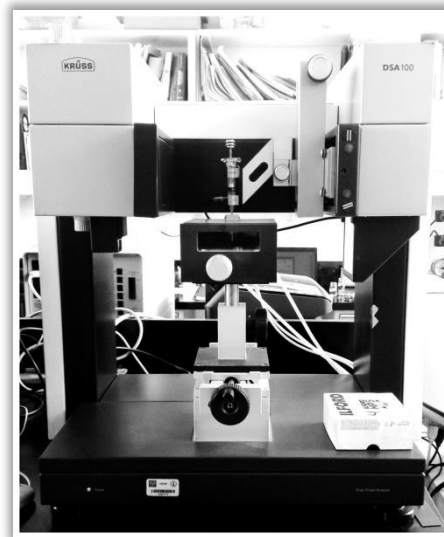


Figura 3.13. Goniómetro del ICN, UNAM.

Se midió el ángulo de contacto superficial de la gota de agua inmediatamente al entrar en contacto con la superficie, y se midió 30 segundos después, permitiendo la humectación, para observar la evolución de la gota de agua sobre la superficie.

Igualmente se estudió en este punto el comportamiento de la superficie después de aplicar un producto químico para hacer la superficie repelente al agua. Se trata de la fórmula **CHEMGUARD® FE-5000**. Según información del fabricante la fórmula repele muy bien el agua y otras sustancias, es químicamente muy estable, soluble al agua y no requiere calor para el curado [70].

Se aplicó la fórmula FE-5000 sobre muestras de las placas del sistema 1 de dos maneras diferentes, por inmersión y por spray, y se estudiaron sus efectos tanto en electroquímica como el ángulo de contacto de agua en su superficie, para verificar las

III. Metodología Experimental

propiedades del material sin el aditivo y los cambios que había según el modo de aplicación de la fórmula.

De los métodos de aplicación: Se aplicó la fórmula sin diluir, tal como viene; en el caso del depósito por inmersión, se sumergió totalmente la muestra de material en el químico durante 5 segundos y se retiró lentamente. En el caso de la técnica de spray, se roció la muestra con el químico por medio de un aerógrafo cubriendo bien ambas superficies. Posterior a la aplicación del químico por ambos métodos, se dejó secar a la intemperie durante un mínimo de 24 horas antes de hacer cualquier prueba.

En algunos trabajos se ha reportado que para el grafito y placas bipolares de materiales compósitos a base de grafito se tienen ángulos de contacto de entre 90 y 100° [98], lo que indican comportamientos intermedios entre superficies hidrofóbicas e hidrofílicas. Se observarán los ángulos de contacto para las placas del sistema 1 con y sin aditivo, y se compararán con los datos reportados. Igualmente se reportarán las imágenes obtenidas por la cámara para los casos más significativos.

Hasta este punto queda establecida y detallada la metodología experimental que se ha seguido para el estudio y caracterización de los materiales en este proyecto; ahora se da paso a la etapa correspondiente a la presentación de resultados y análisis de los datos obtenidos en cada una de las pruebas descritas en esta sección.

IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE DATOS

En esta sección se presenta la parte referente a los resultados obtenidos por las diferentes pruebas de caracterización y ensayos que se realizaron sobre las muestras de los materiales propuestos por este proyecto, así como las muestras del material para su comparación.

Este proyecto y la caracterización de los materiales generó mucha información; datos, tablas y gráficas, razón por la cual se ha hecho un minucioso manejo de datos y se presentará a continuación una síntesis de los datos obtenidos para cada prueba, tratando de que la información sea clara y concisa, apoyado por gráficos que se puedan analizar fácilmente.

4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA - EDS

Como primer ensayo de caracterización se tiene, a la par de microscopía, los resultados del análisis químico elemental de EDS.

La finalidad de este ensayo es conocer los elementos químicos de los materiales, y en orden de realización, primero se presentan los resultados para los materiales de grafito, desde la presentación natural (NG), pasando por la etapa del Grafito Expandible (GIC) y el grafito expandido (EG), que servirá de materia prima para fabricar las placas de grafito con resina PPS del Sistema 1.

El Grafito Natural que nos sirvió de materia prima está suministrado por la compañía *Brunssen de Oxidente S.A. de C.V.*, México. El producto es Grafito Cristalino en hojuelas tipo "B", con un tamaño de partícula de 220 μ m en promedio. En las especificaciones del fabricante [101] se dice que la pureza del grafito es de 94 a 95% de carbono. El análisis de EDS (figura 4.1) mediante electrones retrodispersados (*Back Scattering Electrons*, BSE) revela que al parecer la pureza del grafito es menor, pues se puede observar que la cantidad de carbono es de 81.2% elemental y 85.85% atómico; el segundo valor es más alto probablemente a que el carbono se encuentra en combinación con otros elementos.

Se observa en la tabla que hay presencia de Silicio y de Hierro, lo que podría ser un indicador de que el grafito ha sido extraído de un yacimiento natural de este mineral, pues el Silicio se encuentra naturalmente en la corteza terrestre, al igual que el Hierro formando óxidos, como podría pensarse en este caso debido a la importante cantidad de oxígeno presente en la muestra.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Elem	Tipo Espetr	Elem %	Atomic %
C K	ED	81.2	85.85
O K	ED	16.92	13.43
Mg K	ED	0.11	0.06
Al K	ED	0.28	0.13
Si K	ED	0.64	0.29
S K	ED	0.14	0.06
Ca K	ED	0.19	0.06
Fe K	ED	0.52	0.12
Total		100	100

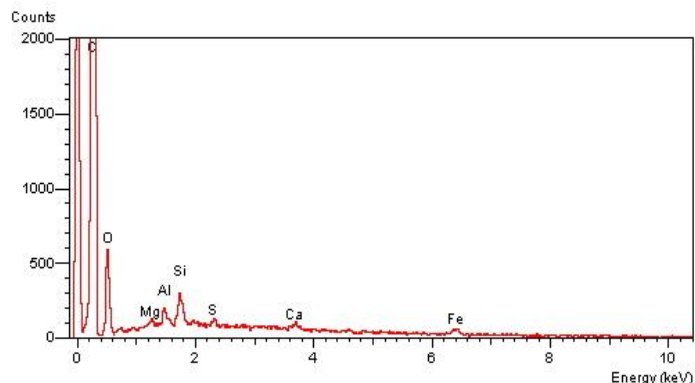


Figura 4.1 - Tabla de resultados EDS y espectroscopía (izquierda) del Grafito Natural (NG).

En la Figura 4.2 se muestra el mapeo EDS del material a 140X, y se observa la presencia del oxígeno en el material, con una distribución uniforme, pero también en pequeños cúmulos que probablemente sean evidencia de la combinación del oxígeno con otros elementos, formando óxidos.

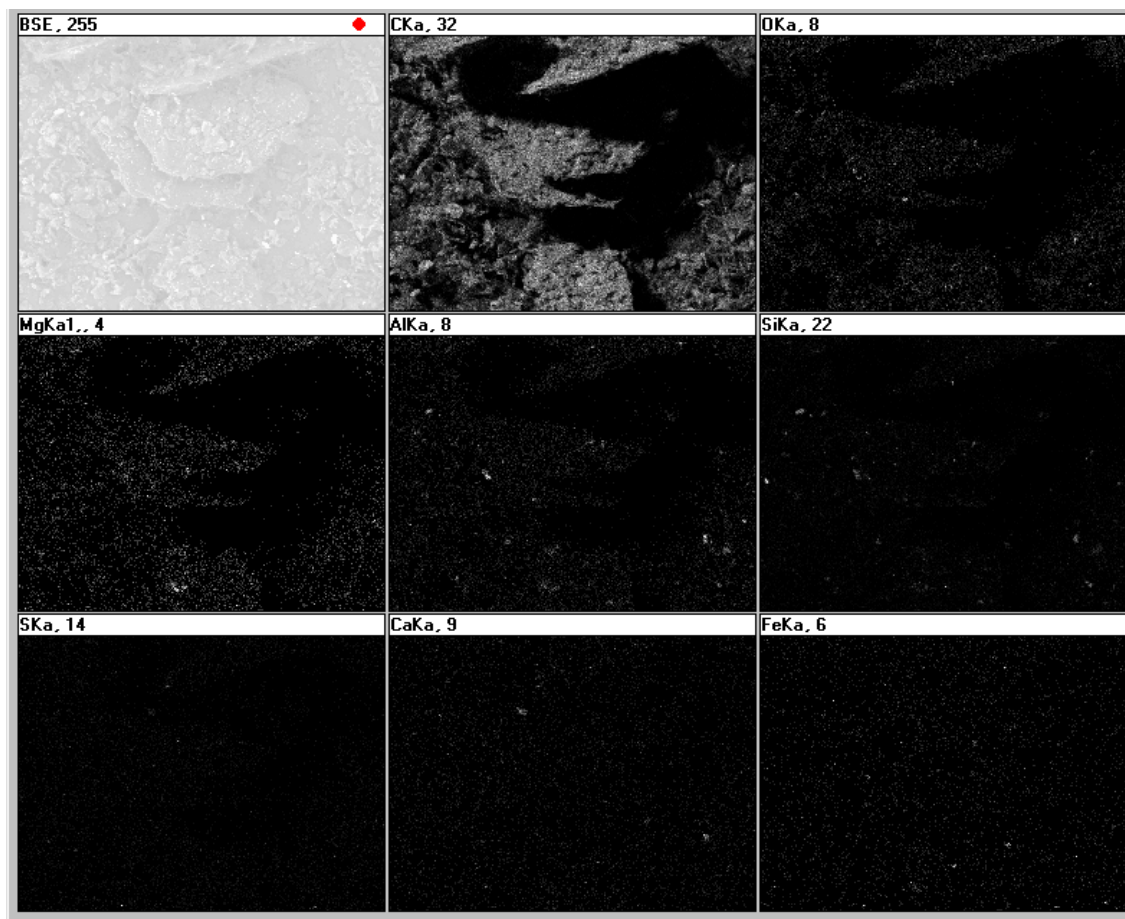


Figura 4.2 - Mapeo EDS del Grafito Natural (NG).

IV. Resultados y Análisis de Datos

En la Figura 4.3 se muestran los resultados del EDS y la gráfica de espectroscopía para el Grafito Expandible¹⁹, o Compuesto Intercalado de Grafito (GIC) donde se aprecia una sensible disminución del porcentaje del carbono del 81.2% a 77.57% elemental. Esta disminución se debe al aumento en otros elementos, tal como en el caso del oxígeno o la aparición del cloro (1.02%), el cromo y el potasio que anteriormente no estaban presentes en el análisis (ver Figura 4.1). Este cambio en la composición se debe a los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos que se usan en la etapa de oxidación del grafito o de intercalación química (para mayores detalles, regresar al capítulo 2). Los compuestos químicos usados en la etapa de intercalación química son el anhídrido acético, el ácido perclórico y el dicromato de potasio. El anhídrido acético (C₄H₆O₃) sólo agregaría oxígeno al conteo elemental, ya que esta técnica no es sensible al hidrógeno, y el carbono no podría distinguirse de entre el que forma el material o el que forma el compuesto químico; el ácido perclórico (HClO₄) se ve reflejado en la aparición del cloro en el conteo EDS. El dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) se refleja en la aparición de cromo y potasio en los porcentajes, siendo el cromo más alto que el potasio, en un porcentaje de 0.6%.

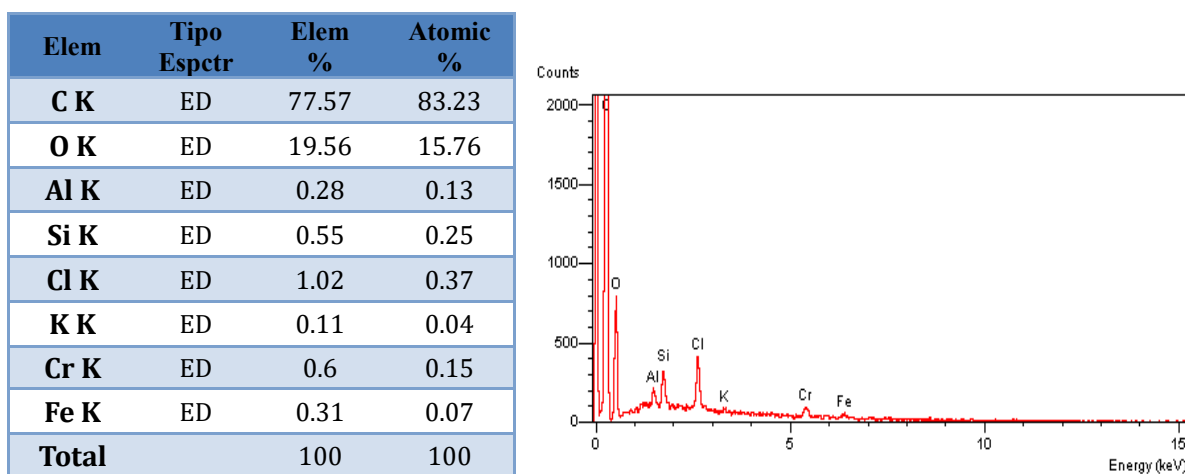


Figura 4.3 - Tabla de resultados EDS y espectroscopía (izquierda) del Compuesto Intercalado de Grafito (GIC).

Aunque el GIC fue lavado a neutralidad con agua destilada y secado posteriormente en horno, es posible que el material pudiera tener aún algunas trazas de estos materiales, los cuales no se pueden distinguir si se trata de restos de la reacción, o si se trata de los compuestos intercalados atrapados por el grafito, lo que permitirá la expansión térmica del GIC.

En la figura 4.4 se puede apreciar claramente que el cromo y el potasio tienen una distribución uniforme en la superficie analizada, lo que indicaría que los compuestos de intercalación fueron absorbidos en la estructura del grafito. El potasio da muestras de formar cúmulos en la superficie, lo que indicaría en éste que se trata de partículas residuales del dicromato de potasio que no se alcanzaron a lavar.

¹⁹ El Compuesto Intercalado de Grafito (GIC) y el Grafito Expandible (EG) son términos que se refieren a lo mismo; en este trabajo se hará referencia generalmente a GIC.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Después de someter al GIC a al choque térmico mediante microondas, los compuestos químicos intercalados entre los planos compactos del grafito se evaporan y salen de la estructura del grafito; sin embargo, al evaporarse los compuestos, expanden su volumen provocando la separación de los planos compactos del grafito entre los que se encontraban los químicos; así el grafito queda expandido.

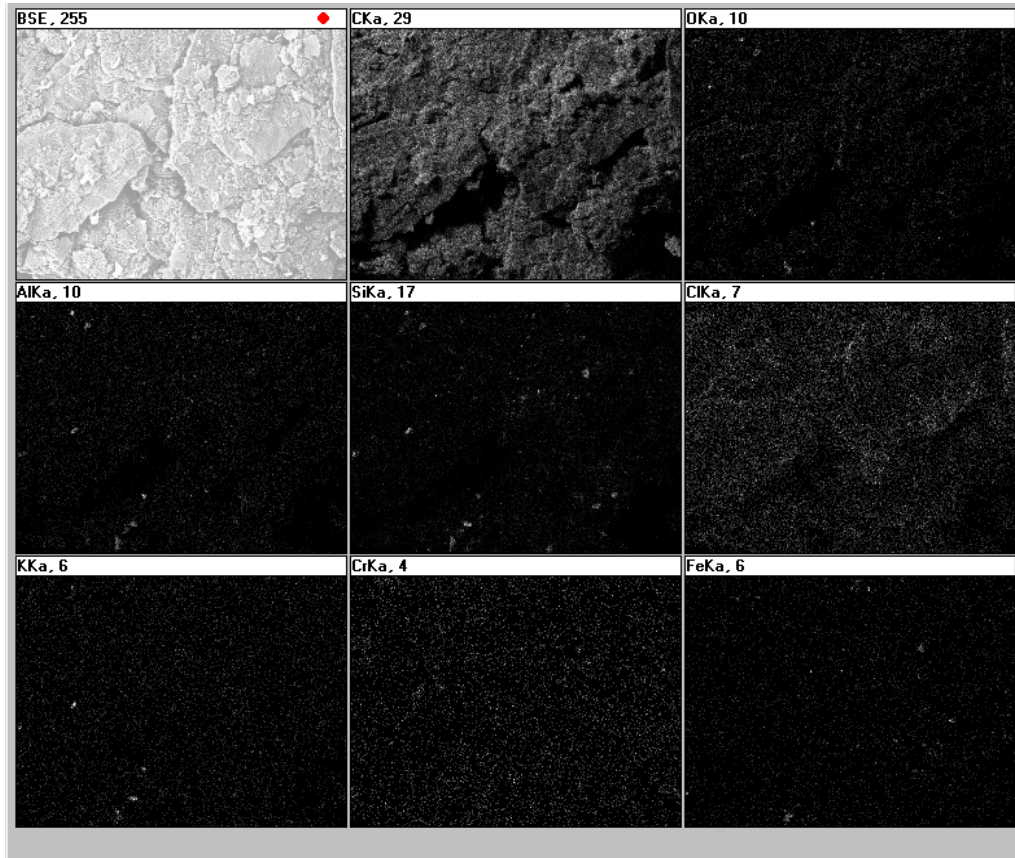


Figura 4.4 - Mapeo EDS del Compuesto Intercalado de Grafito (GIC).

La figura 4.5 muestra el análisis EDS del grafito expandido. Se observa que la pureza del grafito se ha incrementado, dando un valor de 92.66% de carbono elemental; otros elementos ya no figuran en el análisis, tal como el cromo y el potasio, que probablemente se evaporaron en la expansión térmica. Esto también se ve por la disminución del cloro, que pasó de 1.02% a un 0.36% elemental, mientras que el silicio se mantuvo más o menos estable, pues es una impureza de origen.

Elem	Tipo Espctr	Elem %	Atomic %
C K	ED	92.66	95.09
O K	ED	5.19	4.00
Si K	ED	1.79	0.79
Cl K	ED	0.36	0.12
Total		100	100

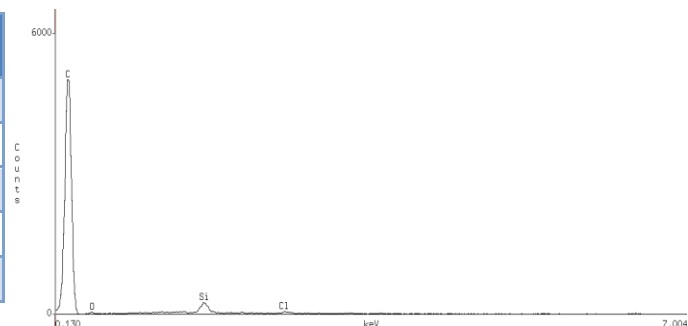


Figura 4.5 - Tabla de resultados EDS y espectroscopía (izquierda) del Grafito Expandido (EG).

MORFOLOGÍA

4.2 SEM

En esta sección se muestran diferentes micrografías de los materiales estudiados: NG, GIC y EG, para conocer visualmente su morfología.

Primero se muestran, en la figura 4.5, las micrografías del grafito natural. Se observa que las partículas originales vienen en forma de hojuelas con tamaño $\sim 220 \mu\text{m}$, con una gran cantidad de polvo fino de grafito de 10 a $20 \mu\text{m}$, como se puede comprobar en la micrografía de la derecha (fig. 4.5).

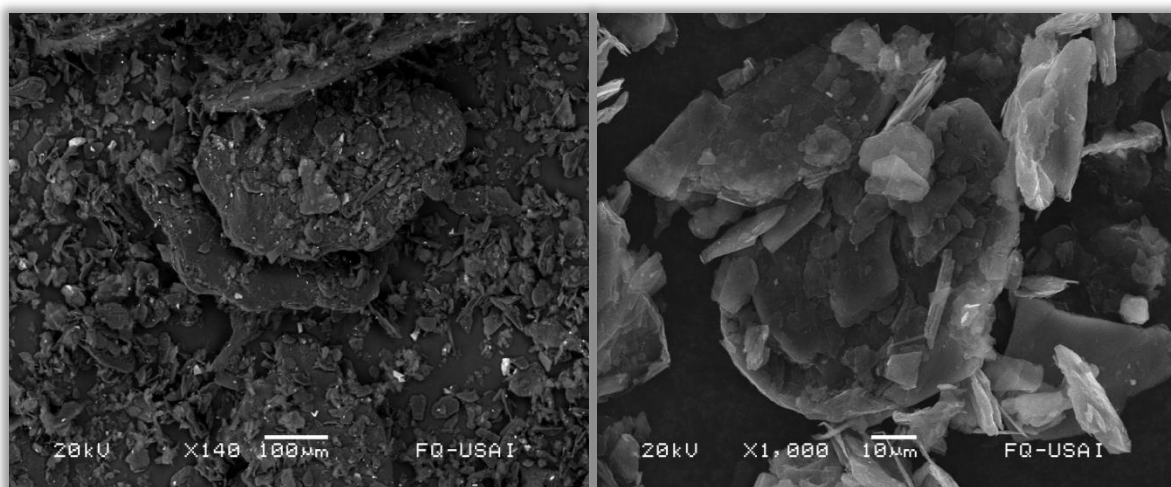


Figura 4.5 - Micrografías del NG a 140x (izquierda) y 1000x (derecha).

A continuación, en la figura 4.6, se muestra las micrografías correspondientes a la etapa intermedia, donde se tiene el GIC; se observa perfectamente como las hojuelas forman ahora cúmulos más grandes, producto de la humectación con los reactivos químicos y su posterior etapa de lavado y filtrado, que produce **aglomeración** de partículas.

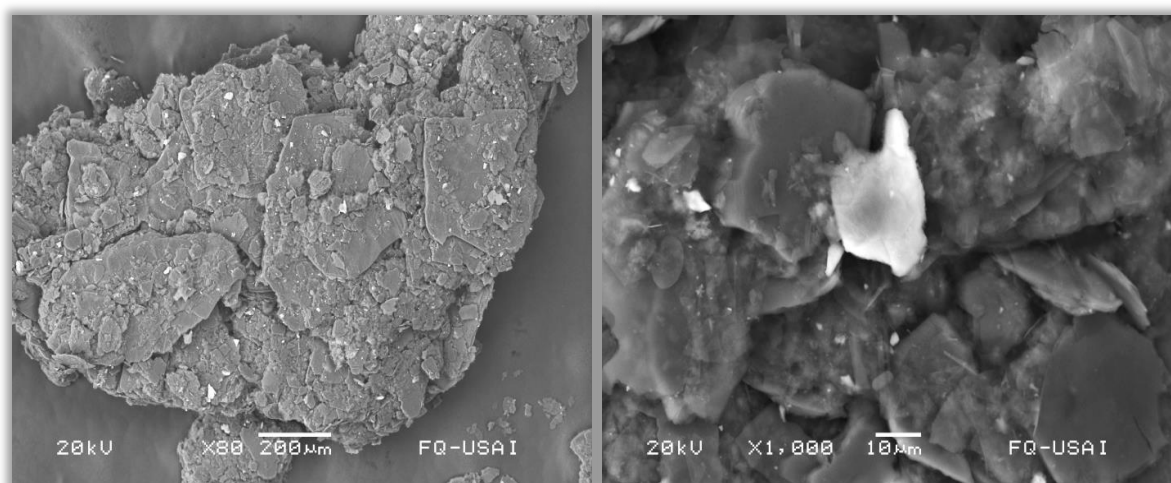


Figura 4.6 - Micrografías del GIC a 80x (izquierda) y 1000x (derecha).

IV. Resultados y Análisis de Datos

Se observa en la imagen anterior correspondiente a los 1000x un detalle de una partícula, que probablemente serían restos de dicromato de potasio, el único componente sólido de la reacción de intercalación química. Esto es importante, ya que en el examen EDS y estas imágenes producto del SEM, se observa la presencia de restos de dicromato de potasio indican que se puede **disminuir** la cantidad de dicromato que se usa en la reacción, ya que no se diluye en su totalidad y hay un exceso que se revela en forma de restos sólidos.

La figura 4.7 muestra las imágenes correspondientes al Grafito Expandido (EG).

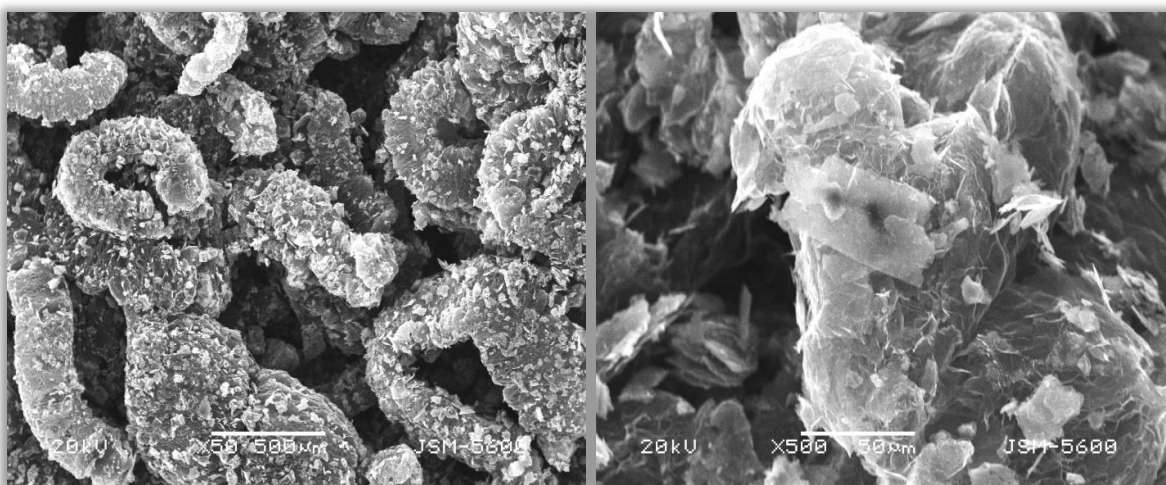


Figura 4.7 - Micrografías del Grafito Expandido a 50x (izquierda) y 500x (derecha).

La imagen del GE a 50x muestra que el grafito ha adquirido la estructura característica del Grafito Expandido; ésta es la estructura vermicular²⁰. Las imágenes son similares a las reportadas en muchos trabajos referentes al tema de la expansión, tal como el caso de la preparación del GE a partir de hojuelas de grafito de 160µm [102], lo que prueba que el grafito ha alcanzado la estructura deseada, y así está listo para usarse en la fabricación de las placas bipolares del sistema 1 y 2. En la imagen a 500x de la figura 4.7 se observa el detalle de la expansión del grafito; los planos compactos quedan separados y algunos se separan completamente. Se ha reportado que esta técnica se utiliza para obtener grafeno [103], pues una vez que el grafito está expandido, se pueden exfoliar las capas y mediante tratamientos específicos se puede obtener el grafeno, un importante material en investigación.

²⁰ Del lat. *vermicūlus*, gusanillo. Que se parece a los gusanos o participa de sus cualidades. Definición de la RAE.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Como imágenes complementarias a este estudio se incluyen en la figura 4.8a un detalle a 1000x de una hojuela de grafito vista de perfil, donde se pueden observar el apilamiento de los planos compactos del grafito, antes de que someterlo al proceso de expansión. Por otro lado, en la figura 4.8b tenemos una micrografía de una muestra de Sigraflex, placa hecha de grafito expandido, pero comprimido nuevamente, probablemente por proceso de laminado.

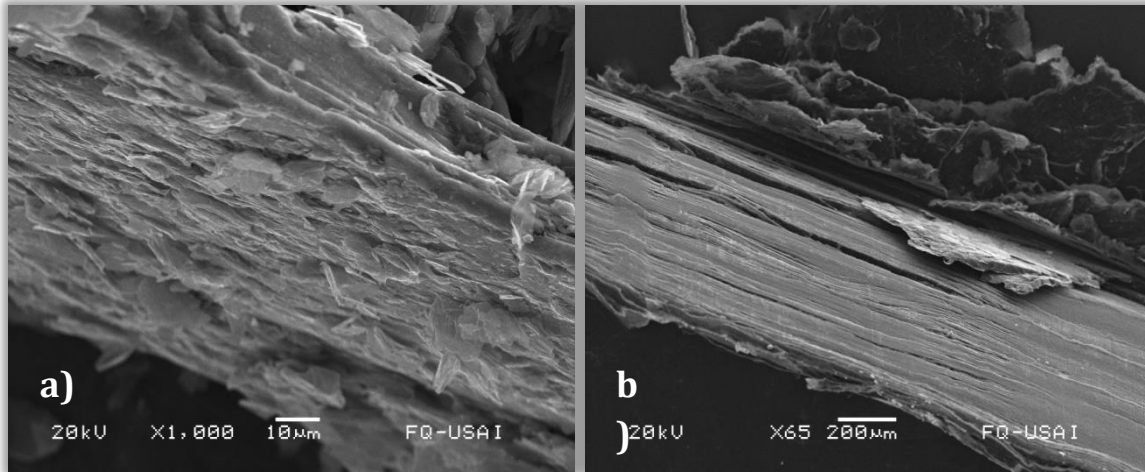


Figura 4.8 - Micrografías: a) del NG a 1000x y b) Sigraflex a 65x.

4.3 RAYOS X

Los patrones de difracción obtenidos por la espectroscopía de rayos X para las muestras de grafito se muestran en la figura 4.9. Los espectros fueron analizados y coincidieron con el **índice número 03-065-6212** para carbono en forma de grafito,

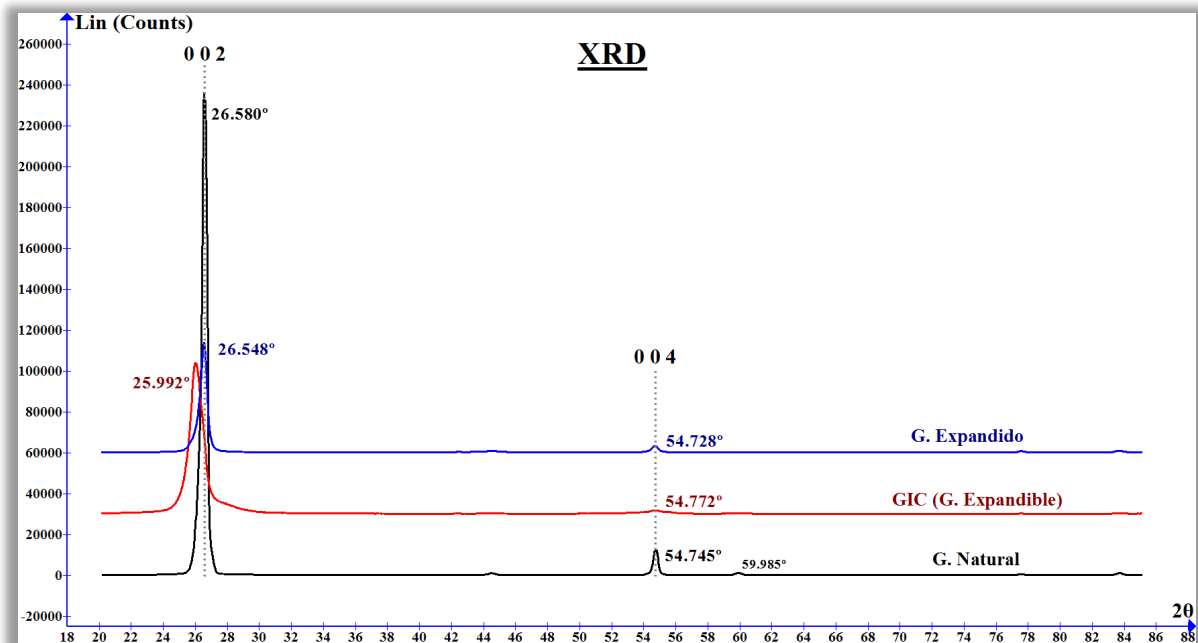


Figura 4.9 - Patrones de difracción de rayos x del Grafito Natural, el GIC y el G. Expandido.

IV. Resultados y Análisis de Datos

tomado de la base de datos del *International Centre for Diffraction Data*® (ICDD)[104].

Se aprecia que los patrones son limpios y no se presentan otros picos ajenos al índice referido, lo que nos indica que el material no tiene impurezas considerables u otras fases presentes.

De acuerdo al índice de caracterización anteriormente mencionado, así como a otros trabajos de caracterización del grafito y el grafito expandido [105,106], se observa el pico característico de difracción **0 0 2** en $2\theta=26.58^\circ$ y el pico **0 0 4** en $2\theta=54.75^\circ$, correspondiente a niveles atómicos de orden superior. Ambos picos corresponden a la celda hexagonal. Los valores de 2θ obtenidos en este trabajo son prácticamente idénticos a los obtenidos en el trabajo de preparación y caracterización de Grafito Expandible a baja temperatura [106], donde se reportan los valores de $2\theta=26.55^\circ$ para el pico **0 0 2** y $2\theta=54.5^\circ$ para el pico **0 0 4**.

De los espectros XRD obtenidos de los diferentes materiales de carbono, se observa que el NG es el que presenta las intensidades más grandes en los conteos, lo que indica que posee el mayor grado de cristalinidad entre las muestras; esto se debe a que los planos compactos de carbono no están alterados y presenta la distancia interplanar natural correspondiente a este arreglo atómico. Para las otras dos presentaciones de grafito vemos que las intensidades son menores; se puede apreciar en todos los picos, pero se ve más claramente en los correspondientes al pico **0 0 4** (fig. 4.9).

Se observa en el pico **0 0 4** que la posición es muy similar para todos los casos, sin embargo, para el GIC y el EG el pico se reduce apreciablemente, lo que nos indica un cambio en el arreglo atómico de largo alcance; es evidencia de que el EG presenta arreglos de menos capas de planos compactos juntas, ya que la expansión hace eso precisamente: separar los planos compactos del grafito, tal como se observa en las imágenes del SEM correspondientes a ésta etapa del material (figura 4.7), dotándolo de propiedades particulares que posee.

La figura 4.10 muestra en detalle el pico principal, **0 0 2**, de los materiales de grafito. Esto es importante, ya que se puede apreciar perfectamente como los picos correspondientes al NG y el EG se encuentran prácticamente en la misma posición, mientras que el pico observado para el GIC es más ancho, menos intenso y se encuentra desplazado ligeramente a la izquierda, tal como se esperaba, debido a esfuerzos residuales [107] de la intercalación de los compuestos químicos usados en la reacción a propósito.

Los espectros correspondientes al GN y al EG muestran la reflexión **0 0 2** prácticamente en la misma posición $2\theta=26.58^\circ/26.55^\circ$, lo que indica que la oxidación

IV. Resultados y Análisis de Datos

del grafito y el proceso de expansión térmica no altera la escala de la estructura inicial del grafito.

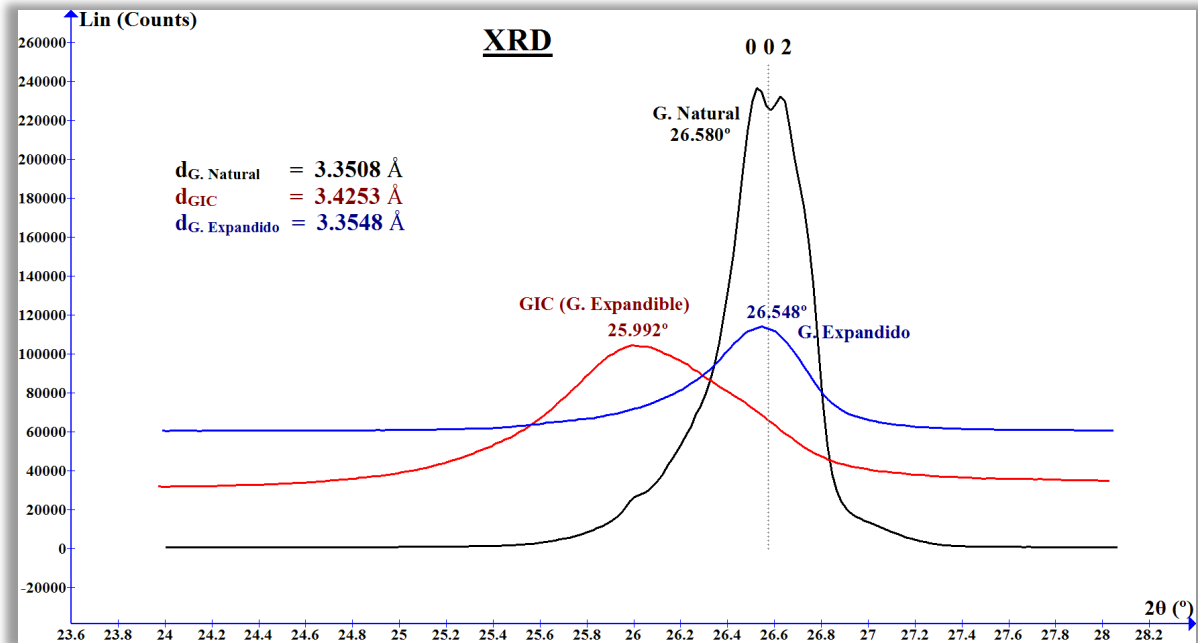


Figura 4.10 - Detalle del pico 0 0 2 de los XRD para los materiales de carbono.

Los datos obtenidos hasta aquí nos llevan a la siguiente cuestión de importancia: ¿Qué tanto se ha modificado la distancia entre los planos compactos del grafito? Para responder a esta pregunta se debe recurrir directamente a la Ley de Bragg (ec. 4.1), que nos permite definir las distancias interplanares [108].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta_{hkl} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde λ es la longitud de onda del haz de rayos x incidente, que en este caso y generalmente es $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$; n es el orden del espectro, generalmente se trabaja en el primer orden, donde las señales son más intensas. θ_{hkl} corresponde al ángulo formado entre el ángulo incidente y el plano hkl de incidencia. Finalmente, la distancia interplanar entre los planos hkl está dada por d_{hkl} .

	$d_{hkl} [\text{Å}]$	$c [\text{Å}]$	Aumento relativo
Grafito Natural	3.3508	6.702	Referencia
GIC	3.4253	6.851	2.22%
Grafito Expandido	3.3548	6.71	0.12%

Tabla 4.1 - Distancias interplanares y parámetros de celda de los materiales.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Se obtuvieron las distancias interplanares del pico **0 0 2** para cada material; se muestran en la tabla 4.1, así como el parámetro *c* de la estructura hexagonal, lo que permitió calcular el cambio de dimensiones de la celda hexagonal entre las diferentes etapas de preparación del material.

Al hacer el análisis global de los datos de XRD presentados en este trabajo se sacan varias conclusiones: la estructura del material de que se parte es de grafito hexagonal; en la etapa de GIC se tiene evidencia de la intercalación química por el **aumento del 2.22% en el parámetro *c*** de la celda hexagonal, que cambia de 6.702 [Å] a 6.851[Å], a penas más pequeño que el valor de 6.895[Å] reportado para el mejor caso de una expansión con reactivos similares [109]. Una vez que el GIC se somete a un choque térmico por radiación de microondas, se presenta la **expansión del grafito** debida a la evaporación y desalojo de los químicos intercalados entre los planos compactos, lo que hace que la distancia interplanar y el parámetro *c* de la celda se reduzcan nuevamente, casi al mismo valor que tenía en su estado natural; el EG tiene una diferencia poco considerable de 0.12% en el parámetro *c* respecto al GN.

El proceso de expansión está correctamente realizado y verificado por estas técnicas de caracterización.

4.4 MIR - FTIR

Para continuar con la caracterización de los materiales para este proyecto, se presenta a continuación, en la figura 4.11, los espectros obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de IR (MIR). Los datos han sido procesados en mediante la Transformada de Fourier del espectro IR (FTIR) y están normalizados para poder comparar los diferentes espectros y así facilitar la interpretación de los datos.

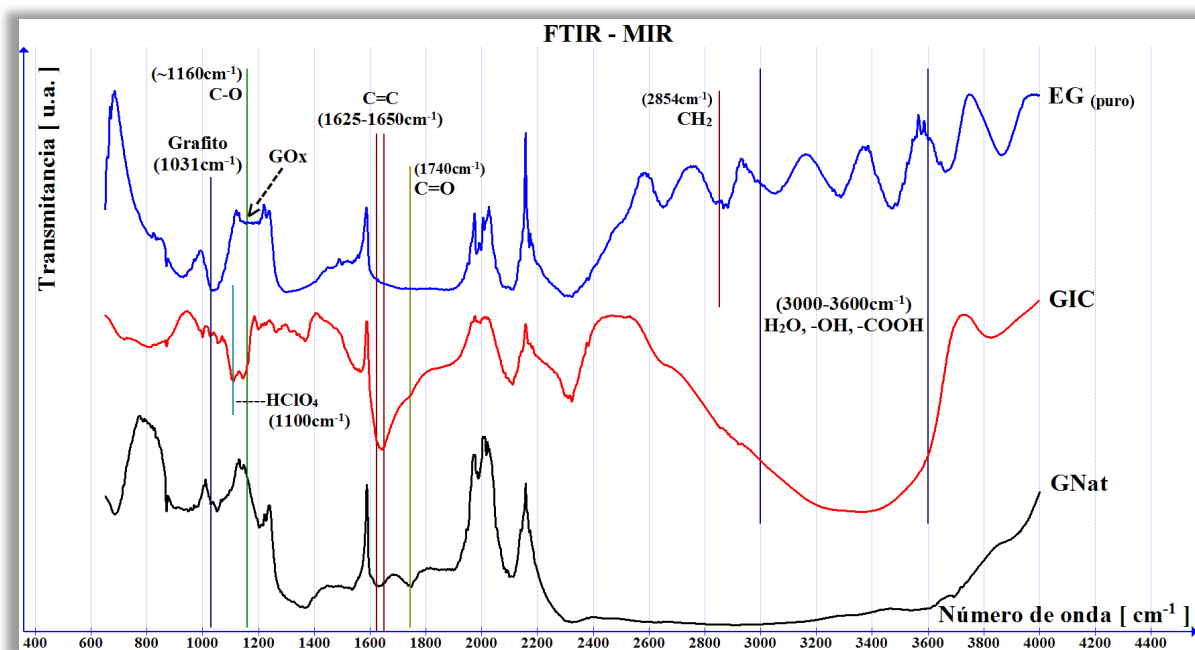


Figura 4.11 - Espectros de MIR de los materiales de grafito, GNat, GIC y EG.

IV. Resultados y Análisis de Datos

De la gráfica anterior, la figura 4.11, se observan los espectros correspondientes a las tres etapas de obtención del grafito expandido. En primer lugar la etapa inicial de grafito natural (GNat) en negro, después la etapa intermedia, donde se tiene intercalación química entre los planos compactos del grafito (GIC) en rojo, y finalmente el Grafito Expandido (EG) en color azul²¹.

El análisis de los espectros de estos materiales, a base de grafito, es de naturaleza compleja debido a las características intrínsecas de la técnica de IR en combinación con la estructura del carbono [110]; sin embargo, se puede apreciar información significativa: lo primero que se puede observar es una gran banda de absorción entre 3000 y 3600 cm^{-1} en el espectro correspondiente al GIC; se ha reportado que esta banda de absorción corresponde a enlaces de tipo **-OH** procedente de la reacción del anhídrido acético **-COOH**, **C-OH**, y **H₂O** [111,117], lo que demuestra nuevamente la efectiva intercalación química del grafito en la etapa GIC, acorde a los resultados de XRD mostrados en el apartado anterior, así como la humedad restante de la etapa de lavado y filtrado. En la expansión térmica ocurre la desoxigenación del material debido a la evaporación de la humedad y de los compuestos orgánicos, lo que se ve reflejado en el espectro correspondiente al EG (en color azul), donde se aprecia que la banda de absorción antes mencionada ha desaparecido para dar lugar una serie de pequeñas bandas de absorción en la misma región, producto de los restos de los compuestos intercalados, como por ejemplo aquella correspondiente a los grupos **-CH₂** alrededor de los 2854 cm^{-1} y otras pequeñas bandas de interacciones localizadas de tipo **-OH** y **-COOH** [112].

A más altas energías, se encuentran otros picos de absorción relacionados al proceso de expansión del grafito; a 1745 cm^{-1} se observa la banda de absorción correspondiente a enlaces del tipo **C=O** para los tres casos, aún en el GNat se observa levemente. Después tenemos las bandas de absorción en la región de 1625-1650 cm^{-1} , que están asociadas a las vibraciones de tipo **C=C** [113,114] de la estructura natural del grafito; esta banda está naturalmente presente en todos los espectros.

En la región de energía alrededor de 1220 a 1060 cm^{-1} se observan bandas de absorción debidas a vibraciones de alargamiento (*stretching*) de tipo **C-O**, así como a vibraciones esqueléticas del dominio del grafito no oxidado [115]; esta banda se aprecia perfectamente en los casos del GIC y del EG, especialmente del segundo marcado con la leyenda 'GOx', que denota óxido de grafito; esta banda no se observa en el espectro del GNat y da prueba de la oxidación que toma lugar durante el proceso de intercalación química²² así como remanentes de este óxido en el EG.

En la región alrededor de 1160 cm^{-1} se ha reportado [116] que la banda de absorción se asocia al ion perclorato (ClO_4^-) proveniente del ácido perclórico (HClO_4), así que esta

²¹ Para mejorar la visualización de los espectros se ha sumado un porcentaje a los espectros base de los materiales: +50% para el GIC y +150% para el GEx.

²² En otros trabajos citados se refieren a este proceso como oxidación del grafito, debido a este efecto.

IV. Resultados y Análisis de Datos

banda solo es observable en el espectro del GIC, ya que forma parte de la intercalación química; en los otros dos espectros no es apreciable, puesto que en el GNat no lo contiene y en EG probablemente fue expulsado casi en su totalidad mediante la expansión térmica [118].

Por último, a mayor energía aparece otra banda de absorción asociada la estructura del grafito en forma pura, este se encuentra en la posición 1031cm^{-1} ; espectros de este tipo se pueden encontrar en literatura sobre grafeno [117,122].

Esta técnica, al igual que los análisis XRD, validan el proceso de expansión del grafito propuesto para este trabajo, tomando en cuenta la premisa de que los procesos de fabricación de los materiales para este proyecto deben poder obtenerse con tecnología al alcance y de fabricación sencilla, así como económica. Se observa mediante ambas técnicas la etapa de intercalación química, así como la exitosa expansión del grafito, obteniendo un material adecuado para su utilización como materia prima para la fabricación de las placas bipolares de las PEMFC.

En el siguiente gráfico, la figura 4.12, se muestran los espectros FTIR-MIR correspondientes a los materiales de las placas bipolares: el EG de la materia prima y el **Sistema-1**, que es la placa de EG+PPS (15% en peso de resina PPS), así como también los espectros de los materiales de comparación: el G-IIE, que designa a la placa de grafito proporcionada por el IIE, y finalmente la placa de Sigraflex, hecha de EG de fabricación alemana.

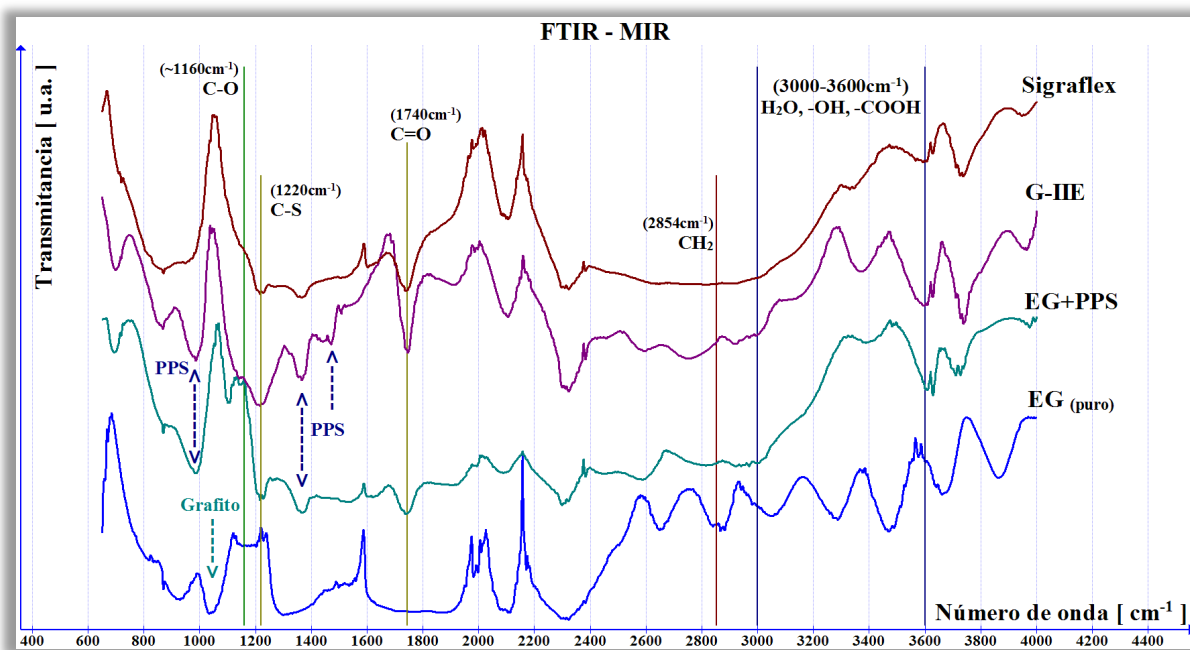


Figura 4.12 - Espectros de MIR de los materiales para las placas bipolares: EG, EG+PPS, G-IIE y Sigraflex.

IV. Resultados y Análisis de Datos

En el gráfico se puede apreciar que todos los espectros presentan algunas similitudes, pues son todos a base de grafito, sin embargo, también se pueden apreciar algunas diferencias según la particularidad de cada material.

La primera comparación, y la más importante, está dada por los espectros correspondiente a EG y EG+PPS (**Sistema-1**). La comparación es importante puesto que la placa bipolar del **Sistema-1** se fabrica a partir del EG al que se le agrega PPS y se compacta a alta temperatura (revisar el capítulo II correspondiente a la fabricación de las placas para consultar los detalles); ambos espectros son muy parecidos, pero se observa una atenuación de los picos y las bandas de absorción que probablemente se deba al contenido de PPS en la segunda. Es difícil analizar el espectro correspondiente al EG/PPS: bibliografía especializada en el tema sostiene que es muy poca la información que se puede extraer de los espectros IR pueden para los compuestos de tipo '**R-S-R**' (sulfuros) [119], que es el caso de la resina PPS (Sulfuro de poli-fenileno) para el sistema EG/PPS; sin embargo se han obtenido espectros FTIR de este polímero y se señalan que presenta algunos picos característicos tanto para la región cristalina y la amorfa del polímero. Los picos principales que se citan [123] son en los números de onda 1464cm^{-1} , 1369cm^{-1} y 1013cm^{-1} y estos aparecen claramente en el espectro de EG+PPS y G-IIE. En el primer caso es natural, pero en el caso del G-IIE podría sugerir que posee cierto contenido de PPS en la composición del material.

Todos los espectros poseen la banda de absorción en la región 1740cm^{-1} correspondiente al enlace tipo **C=O** tipo *stretch*. En el caso de los espectros EG y EG+PPS la interacción del carbono con los ácidos de la reacción de intercalación química podría formar ésteres que se verían reflejados en una banda de absorción en esta región, mientras que para los espectros G-IIE y Sigraflex se tiene la incertidumbre del origen exacto de esta banda de absorción, pero se puede suponer que es por interacciones carbono-oxígeno, dada la naturaleza de los materiales.

Ahora, si se centra la atención en la región de energía comprendida entre 3000 y 3600cm^{-1} , correspondiente a los enlaces de tipo **-OH**, **-COOH**, y **H₂O**, se puede notar que los espectros de EG+PPS, G-IIE y el de Sigraflex no poseen banda de absorción significativos en esta región, lo que significa que no hay humedad (H_2O) u otros enlaces de tipo **-OH** en el material. Para el caso del EG+PPS, la pérdida de humedad y otros enlaces presentes en el EG del que se parte, probablemente es debida a que para la fabricación de estas placas se comprime el EG junto a la resina PPS y se calienta a 310°C durante 12 minutos, lo que terminaría por evaporar tanto la humedad, como los restos de los compuestos de intercalación responsables de las otras bandas de absorción en esta región. Esto se observa igualmente para el caso del Sigraflex, lo que concordaría con la información que se tiene: es una placa laminada hecha a base de grafito expandido puro, sin aglutinantes. Para el espectro del grafito G-IIE, del que no se posee la información, se tienen bandas de absorción en la región **-OH**, lo que nos haría pensar que para la fabricación de estas placas, se usa algún tipo de aglutinante

IV. Resultados y Análisis de Datos

en la compresión, o que ha guardado un poco de humedad, ya sea por la fabricación, o por el almacenaje y manejo que de este material se tiene.

4.5. TRIBOLOGÍA

4.5.1. Topografía/rugosidad.

Como preámbulo y análisis complementario al desgaste, se hace la caracterización superficial de las muestras de material y se presentan a continuación los datos y resultados obtenidos. En primera instancia se muestran las imágenes obtenidas por medio de microscopía óptica.

En la figura 4.13 se muestran las micrografías correspondientes al G-IIE: placas de grafito comprimido. Se observa que las placas están formadas por polvo de grafito de diferentes tamaños; se logran distinguir zonas donde el polvo es fino y otras zonas donde se tienen partículas más grandes, como se aprecia en la imagen a 500x de la figura siguiente. En la imagen a 100x de la figura 4.13 se aprecia que las placas de G-IIE tienen un acabado superficial; se aprecian líneas similares a las de maquinado o lija unidireccional; esto es importante ya que las estrías de la textura tendrán impacto en las mediciones de rugosidad.

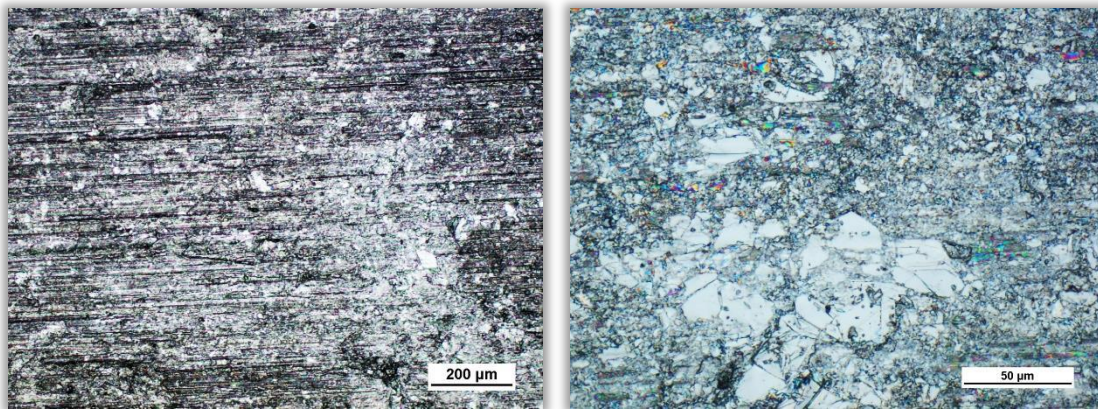


Figura 4.13 - Micrografías del G-IIE a 100x (izquierda) y 500x (derecha).

En la figura 4.14 se aprecian las imágenes obtenidas de la lámina de Sigraflex; se aprecia a 50x que tiene algunas rayas, debidas posiblemente al manejo de la lámina, aunque tenuemente se aprecian líneas más o menos paralelas que podrían deberse al proceso de laminación durante su fabricación. A 500x se nota el detalle en la superficie de las hojuelas de grafito expandido del que está conformada la placa. Este material tiene un acabado superficial fino, adecuado a las aplicaciones para las que fue concebido: juntas mecánicas y sellos.

IV. Resultados y Análisis de Datos

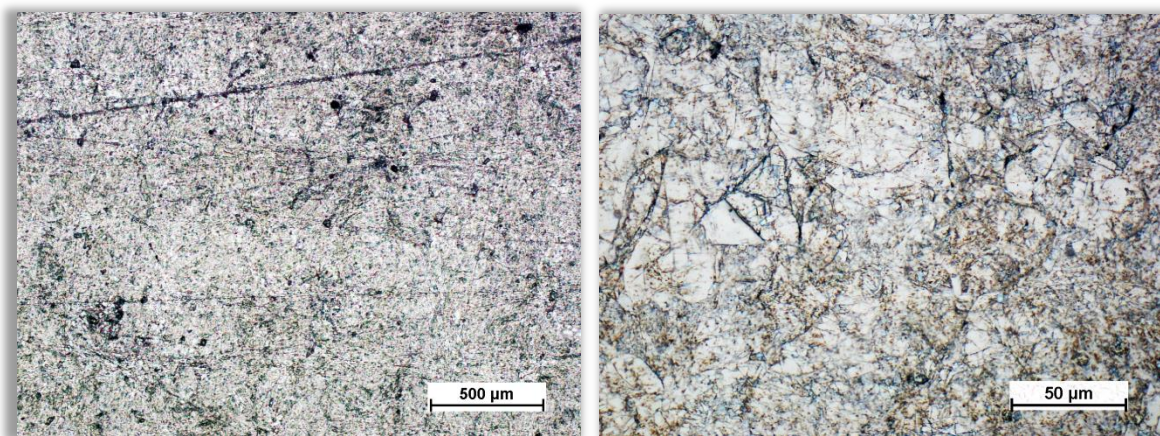


Figura 4.14 - Micrografías de la lámina Sigraflex a 50x (izquierda) y 500x (derecha).

Las siguientes imágenes, en la figura 4.15, corresponden al material de estudio propuesto en este proyecto, el **Sistema 1**, fabricado a partir del EG y un bajo porcentaje de resina PPS; se mezclan ambos y se compactan a alta temperatura para formar un material compuesto que busca ser una alternativa a los materiales de las placas bipolares usado actualmente en el desarrollo de las PEMFC.

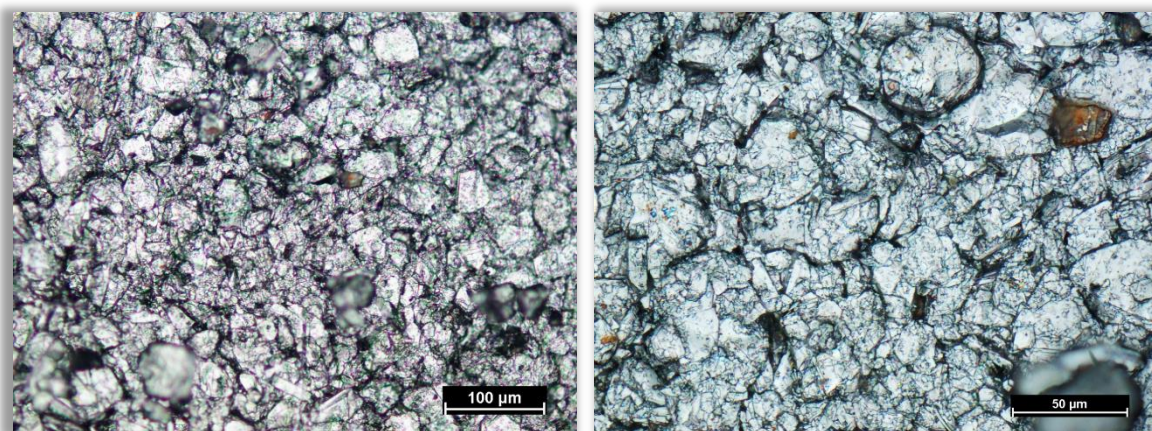


Figura 4.15 - Micrografías de la placa de EG+PPS15% a 200x (izquierda) y 500x (derecha).

En la figura 4.15, imagen a 200x (izquierda), se aprecia la superficie de la placa: nótese la textura formada por los las hojuelas de grafito; gran parte del grafito observado ha de ser parte de la pintura de grafito y alcohol que se usó como desmoldante de la placa durante su fabricación. El polvo de grafito queda suelto en la superficie y puede apreciarse al tocar las placas, pues deja restos de dicho polvo al manipular las placas. En la imagen de la derecha, a 500x, se aprecia el detalle de las hojuelas de grafito de diferente tamaño; la topografía es más accidentada que para los casos anteriores. Esto también se verá reflejado en los resultados de perfilometría que se incluyen más adelante.

IV. Resultados y Análisis de Datos

El siguiente material de estudio es el **Sistema 2**, que está formado por un sustrato metálico y una placa de EG/PPS (**Sistema 1**) adherida mediante un pegamento conductor y en la superficie, también adherida, va una capa de fibra de carbono entretejida. Se aprecia en la figura 4.16 el detalle, a 50x (izquierda) de la fibra de carbono usada y a la derecha, a los mismos aumentos, como queda en la superficie la fibra de carbono adherida en la placa; en los valles formados entre las fibras de carbono se puede observar la resina que se utilizó para pegar la fibra de carbono a la placa de EG/PPS y esta a su vez al sustrato metálico.

La textura de la fibra de carbono será la que dote a estas placas de sus características particulares en la superficie.

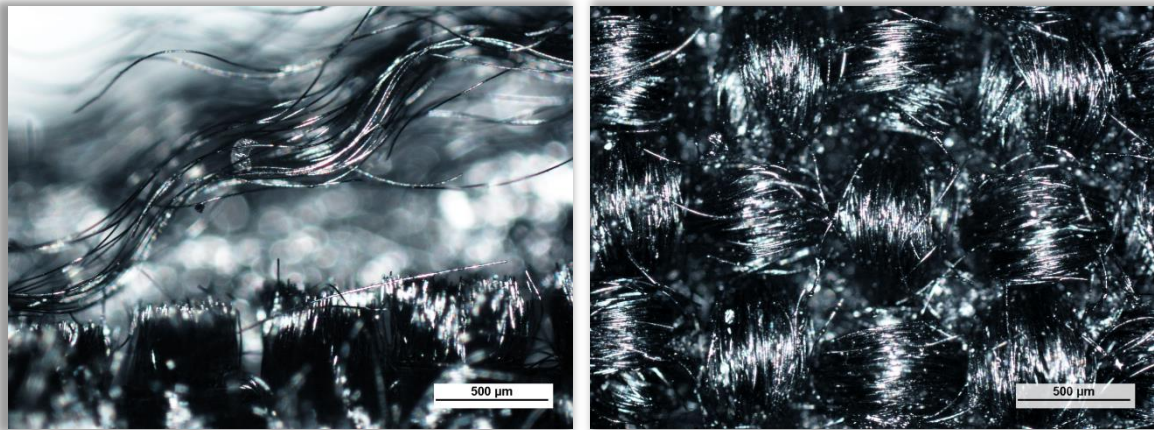


Figura 4.16 - Micrografías de la placa del **Sistema 2** a 50x. Izquierda: detalle de la CF. Derecha: superficie.

Ya que se tiene la imagen visual de cada material, se puede hablar del perfil superficial de cada uno, obtenido mediante un rugosímetro de palpador. De los perfiles obtenidos se puede obtener mucha información, sobre todo los parámetros principales de caracterización de rugosidad, que sirven como parámetros comparativos cuantitativos entre estos y otros materiales, para dar una idea clara y precisa de las condiciones de superficiales; sobre todo porque las condiciones de la superficie van estrechamente ligadas al fenómeno de desgaste. En la tabla 4.2 se muestra un sumario con la descripción de los parámetros principales de rugosidad superficial. [120]

Para estas pruebas se ajustó el dispositivo a una longitud de evaluación L_t de 4.80mm en recorridos individuales L_c ; la longitud de corte²³ (*cut off*) L_c seleccionada es de 0.8mm, lo que significa que cualquier irregularidad mayor a 0.8mm se considera ondulación y será filtrado del perfil de rugosidad superficial. El rango de medición, que determina la máxima sensibilidad en irregularidades, fue de 80μm.

²³ La longitud de corte o *Cut Off* es la distancia que se utiliza para diferenciar la ondulación del material respecto a la rugosidad de la superficie. La selección de un buen L_c es primordial para la obtención de buenos resultados. Generalmente se recomienda que la longitud total de recorrido L_m sea al menos 5 veces L_c .

IV. Resultados y Análisis de Datos

R_a	Valor de Rugosidad Media	Es la media aritmética de la discrepancia del perfil de rugosidad filtrado respecto a la línea media dentro del recorrido total de la medición (Lm).
R_t	Rugosidad total o máxima	Distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo en toda la distancia de medición (Lm).
R_{max}	Máxima profundidad individual	Máxima profundidad de los recorridos individuales (Lc) constatada dentro del recorrido total (Lm).
Rz	Profundidad media	Media aritmética de las profundidades de rugosidad aisladas, tomadas en cada recorrido individual Lc del perfil de rugosidad filtrado.

Tabla 4.2 - Principales parámetros de rugosidad y sus descripciones.

Ahora se muestran algunos de los perfiles gráficos de rugosidad superficial obtenidos de las pruebas realizadas.

En la figura 4.17 se muestra el perfil correspondiente a la placa de grafito G-IIE, con las medidas hechas en las orientaciones paralela y perpendicular a las estrías del material (ver figura 4.13), para observar los efectos de la orientación del material en el perfil de rugosidad. Se nota que en la orientación perpendicular la rugosidad es menor, pero no mucho.

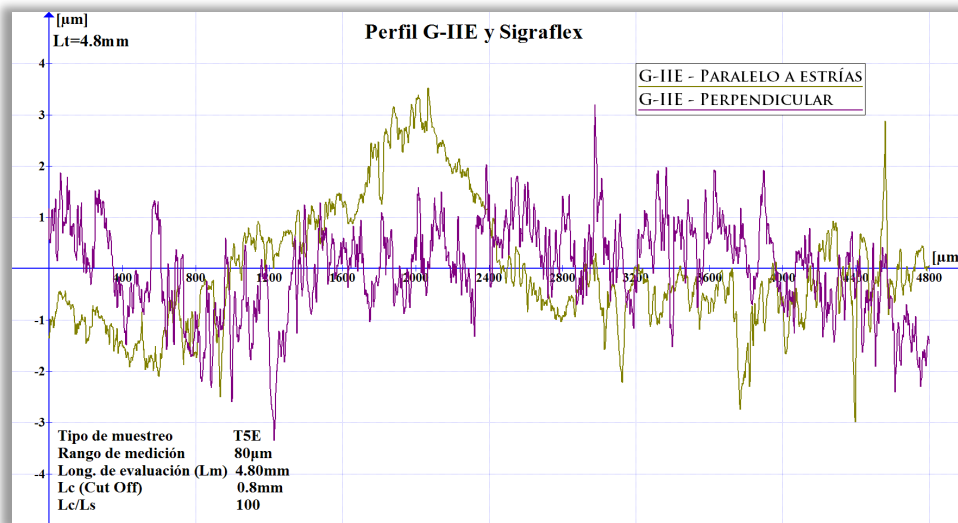


Figura 4.17 - Perfiles de rugosidad de la placa G-IIE, perpendicular y paralelo a las estrías.

En la figura 4.19 se muestra el perfil del G-IIE perpendicular y el de la palca Sigraflex para comparar; por el espectro más suave se nota que la superficie es más lisa en el Sigraflex, aunque este último presenta irregularidades más grandes que el G-IIE; en resumen, son superficies muy similares en términos prácticos.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Las placas del **Sistema 1** (EG/PPS) muestran un perfil sensiblemente diferente. La figura 4.20 muestra el perfil del Sigraflex y la placa de EG/PPS, la cual presenta un perfil más áspero, acorde con las imágenes del microscopio (figura 4.15). Se tomó una imagen de la marca que dejó el palpador sobre la superficie de la placa de EG/PPS; se muestra en la figura 4.18. El material en la superficie de la placa fue removido por el palpador, lo que podría indicar dos cosas: se trata en parte del grafito suelto procedente de la pintura desmoldante del grafito o también tiene que ver con la compresión y adhesión del material, lo que indica que el grafito aún puede comprimirse para formar una estructura más sólida y compacta.

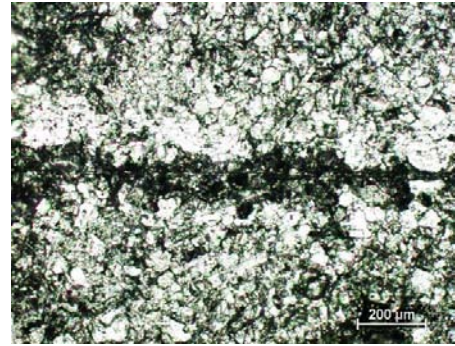


Figura 4.18 - Micrografía a 100x de la marca del palpador sobre la placa EG+PPS

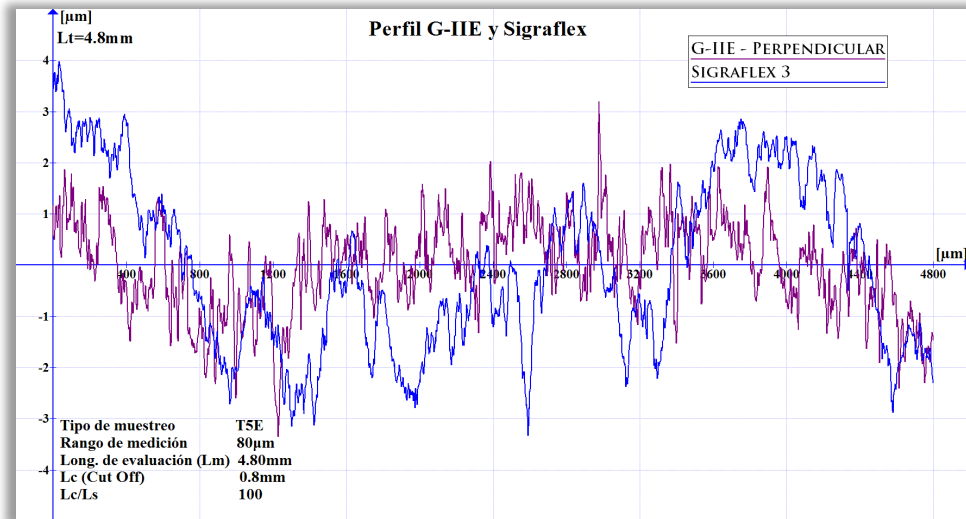


Figura 4.19 - Perfiles de rugosidad de la placa G-IIE perpendicular y la placa Sigraflex.

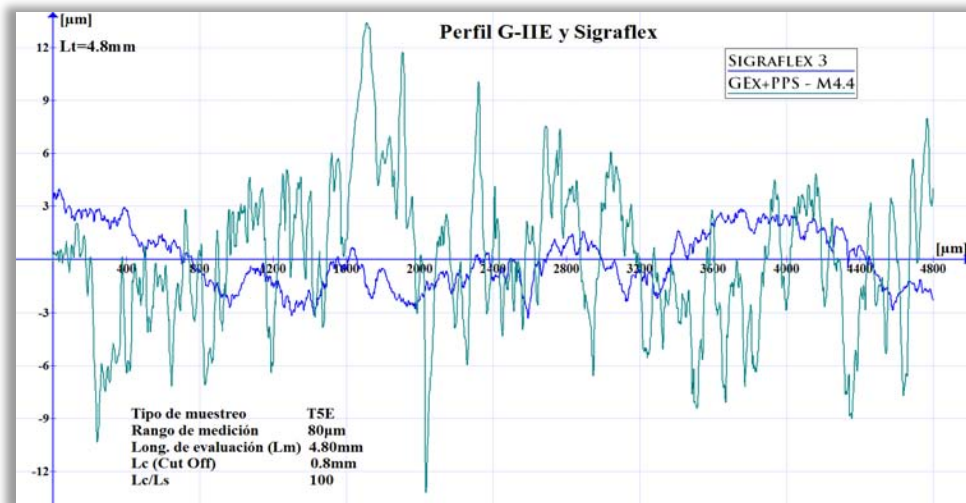


Figura 4.20 - Perfiles de rugosidad de la placa Sigraflex y la placa de EG+PPS.

IV. Resultados y Análisis de Datos

El perfil, en color verde, de la placa EG/PPS (figura 4.20) muestra un cambio de escala en un orden de magnitud superior, por lo que la rugosidad será notablemente más alta para este material respecto a los evaluados anteriormente.

El perfil correspondiente a la placa del **Sistema 2** no será mostrado, ya que la rugosidad de esta placa, debido a la fibra de carbono en la superficie, superó el rango de medición del rugosímetro, a pesar de que se cambió al máximo permisible de $160\mu\text{m}$; por esto los perfiles arrojaron irregularidades en algunas zonas. Lo que se puede extraer de ellos es que la escala de rugosidad cambia a un orden de magnitud superior respecto a la placa GEx+PPS, lo que significa una mayor rugosidad evidentemente causada por la forma de la tela de fibra de carbono. Los datos cualitativos se muestran más adelante, junto a los otros materiales.

Los resultados cuantitativos adquiridos a partir de los perfiles se exponen en la figura 4.22, en forma de gráfica de barras. Estos son los parámetros de rugosidad principales obtenidos mediante el promedio aritmético de una serie de mediciones en diferentes regiones de las placas, de manera que se presente un modelo estadístico de la información adquirida por el rugosímetro. Fueron 6 mediciones para cada material.

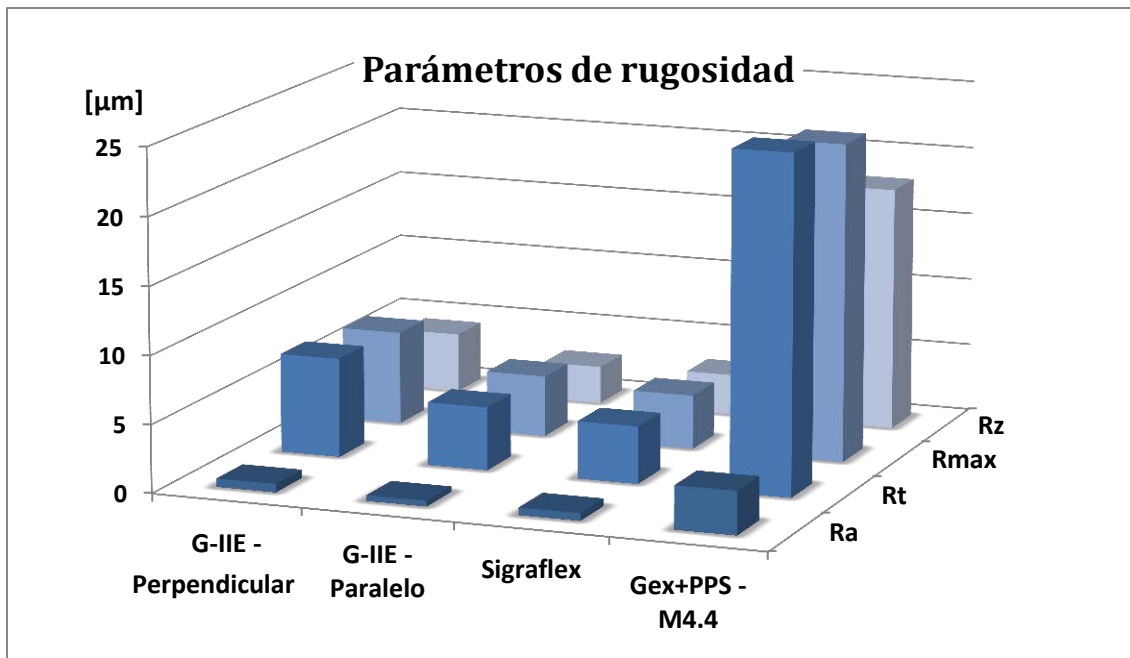


Figura 4.22 - Gráfico de barras de los parámetros de rugosidad para las placas de G-IIE Sigraflex y GEx+PPS.

Los valores numéricos de los parámetros de rugosidad correspondientes a la gráfica anterior se muestran en la tabla 4.3; en esta tabla se incluye los valores resultantes del **Sistema 2**.

IV. Resultados y Análisis de Datos

		G-IIE - PP	G-IIE - P	G-IIE Prom	Sigraflex	Gex+PPS	Sistema2
Ra	[μm]	0.623	0.404	0.513	0.552	3.178	23.315
Rt		7.307	4.656	5.982	4.222	24.82	191.115
Rmax		6.888	4.496	5.692	3.999	23.407	167.35
Rz		4.4	2.784	3.592	3.02	17.983	126.685

Tabla 4.3 - Parámetros de rugosidad: promedios de los resultados de la prueba.

Los valores de la tabla son el resultado de los promedios aritméticos de las mediciones realizadas a los materiales. Como se observa de la gráfica en la figura 4.22 y la tabla, los valores de rugosidad son similares para el G-IIE²⁴ y la lámina de Sigraflex, con un valor de **Ra** de 0.513 y 0.552 μm respectivamente. La placa del **Sistema 1** (GEx+PPS) presenta un valor considerablemente más alto: 3.178 μm . Según las clasificaciones de acabados, para las láminas G-IIE y Sigraflex, el acabado es del orden del nivel N5, acabado fino cercano a la superficie pulida, mientras que el acabado para la placa del **Sistema 1** es N8, un acabado semi-fino característico en superficies sin requisitos especiales de calidad, así como para superficies findidas y estampadas. [121]

Para la placa del **Sistema 2**, se tiene un **Ra** de 23.3 μm : un valor de rugosidad muy alto, debido a las características que imprime en la superficie la fibra de carbono entretejida, por esta razón este material no será comparado con el resto ya que técnicamente hablando esta no es una superficie plana como las demás placas, y como tal, posee características diferentes.

Aunque el acabado superficial no es primordial en el desarrollo de las placas bipolares, el análisis de estos datos hace reflexionar sobre los valores obtenidos para las placas de grafito expandido fabricadas mediante este método: el acabado no es malo, sin embargo, falta mejorarse para que éste sea equiparable a las rugosidades obtenidas para los materiales de comparación, que se pueden tomar como referencias para acabados en este tipo de aplicaciones.

Se deberá trabajar más en el método de fabricación, especialmente en el diseño y material del molde; para mejorar el acabado de las placas se deberá buscar un material que sea de fácil desmoldeo y que libere al proceso de la utilización de la pintura desmoldante de grafito, que en gran medida es responsable del acabado que se tiene actualmente.

²⁴ Nótese que se hicieron dos ensayos de perfilometría estudiando los casos extremos de orientación de la muestra: cuando el recorrido es perpendicular a las estrías de la placa (G-IIE – PP) y cuando el recorrido es paralelo a las estrías (G-IIE – P), posteriormente se realizó un promedio de ambos casos (G-IIE Prom) para representar a este material.

IV. Resultados y Análisis de Datos

4.5.2 Desgaste

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de desgaste. Los resultados son los valores del promedio aritmético de las diferentes pruebas realizadas para cada material. La figura 4.23 muestra la gráfica y los valores correspondientes a la diferencia de pesos (en gramos) para los materiales de comparación y muestras del **Sistema 2**. El **Sistema 1** no está incluido debido a un desgaste más significativo; este es incluido posteriormente. En color oscuro es el valor correspondiente a la muestra del sujetador y en color claro está el valor de la placa base del mismo material contra la cual se frotó la muestra.

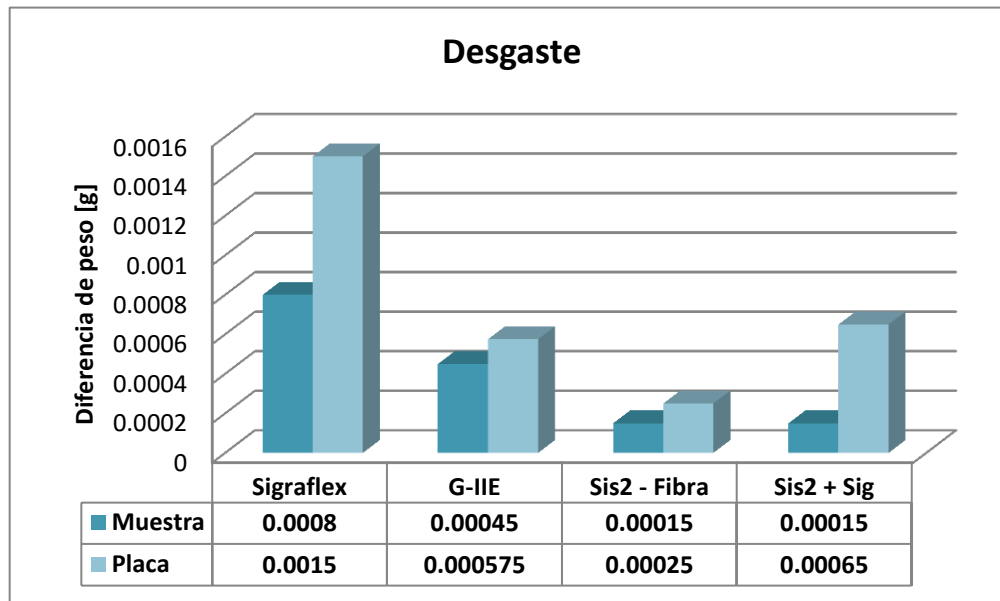


Figura 4.23 - Gráfico y datos del desgaste, medido por pérdida de peso de los materiales G-IIE, Sigraflex y **Sistema 2** (GEx+PPS) + Fibra de carbono.

En primer lugar se observa que los valores de desgaste son muy pequeños para todas las muestras, con valores menores a la milésima de gramo para casi todos los casos. La muestra de Sigraflex presentó el valor de desgaste más alto, prácticamente el doble a lo obtenido para la placa de G-IIE. Esto se debe probablemente a que el Sigraflex que está fabricado de grafito expandido pudiera sufrir de exfoliación de las hojuelas de grafito en su superficie, debido a que los enlaces interplanares son más débiles por la expansión. En el caso de la placa G-IIE hay menos desgaste porque está formado por polvo compactado de grafito natural: es más difícil la descamación en este material y por consiguiente la pérdida de peso por desgaste es menor al caso de Sigraflex. Sin embargo, los valores de desgaste menores corresponden a las placas del **Sistema 2** (metal+EG/PPS) recubiertas con fibra de carbono; esto resulta sorprendente puesto que estas placas fueron las que presentaron la superficie más rugosa (ver tabla 4.3), por lo que se esperaba que el desgaste también fuera superior y resultó lo contrario. Esto podría explicarse por la resistencia que las fibras de carbono aportan a la

IV. Resultados y Análisis de Datos

superficie al estar cubiertas por este material, ya que se sabe que las fibras de carbono tienen propiedades similares a las del acero²⁵. La muestra '**Sis2 - Fibra**' indica la configuración de una placa de sustrato metálico, una placa de **Sistema 1** y fibra de carbono entretrejida en la superficie; la muestra '**Sis2 + Sig**' es una variante donde se sustituye la placa de **Sistema 1** por una de Sigraflex y observar lo que sucede: la muestra de '**Sis2 - Fibra**' es la que presenta menor desgaste de todas las muestras; esto podría deberse a que esta muestra al tener un sustrato de placa EG/PPS más suave que la placa Sigraflex podría permitir cierto amortiguamiento del material, favoreciendo ligeramente un desgaste menor.

En la figura 4.24 se muestran los valores de los materiales, pero esta vez se incluye los resultados de la placa del **Sistema 1**; así se pueden comparar todos y observar la marcada diferencia de valores.

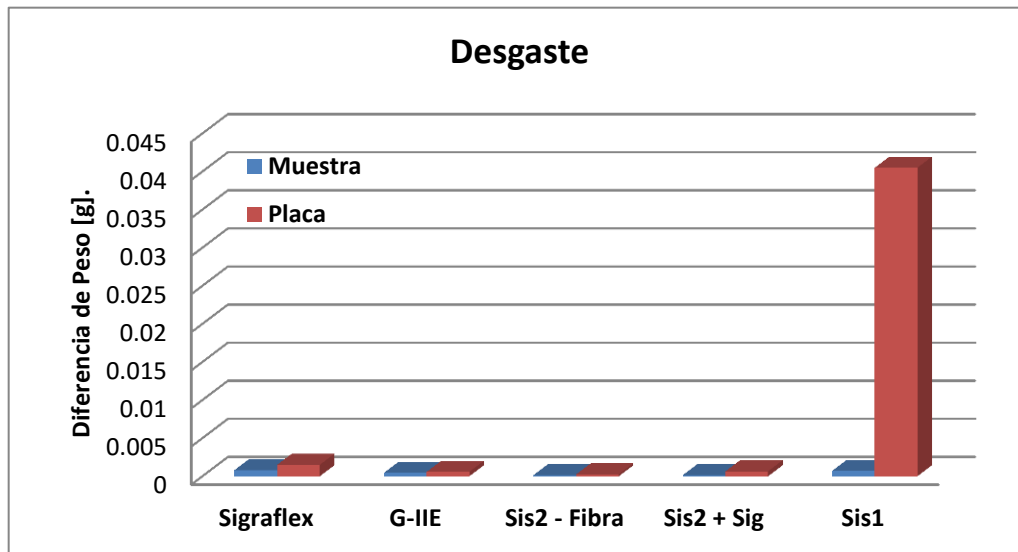


Figura 4.24 - Gráfico y datos del desgaste, medido por pérdida de peso de los materiales G-IIE, Sigraflex, **Sistema 2** (GEx+PPS) + Fibra de carbono y **Sistema 1** (GEx+PPS).

La diferencia de peso para la placa del **Sistema 1** es de 0.0405g; mucho más alta que para el resto. Esto bien podría deberse a que el grafito en la superficie de la placa puede ser removido fácilmente, sobre todo el polvo de grafito proveniente de la pintura desmoldante.

Para completar la caracterización tribológica de la superficie, se muestran a continuación, en la figura 4.25, los coeficientes de fricción medidos durante la prueba de desgaste, calculados para el **Sistema 2**, que resultó el de menor desgaste. Como sucede en la mayoría de los casos, el coeficiente de fricción estático μ_e resultó mayor que el coeficiente de fricción dinámico μ_d con tendencia a los valores de 0.34 y 0.23 respectivamente. Es de notar que el material tiene un comportamiento muy estable y

²⁵ <http://www.madehow.com/Volume-4/Carbon-Fiber.html>

IV. Resultados y Análisis de Datos

se desliza suavemente, con una ligera pendiente negativa que probablemente se debe al asentamiento de la superficie por la acumulación de ciclos de frotamiento. También es notable que al principio de los ensayos los coeficientes de fricción son menores; esto tal vez se deba a las características topográficas de la fibra de carbono, que en un principio ofrece menos área de contacto debido a las crestas del tejido y conforme se desgastan se incrementa el área de contacto, aumentando consigo los valores de los coeficientes de fricción, tal como se observa en la gráfica.

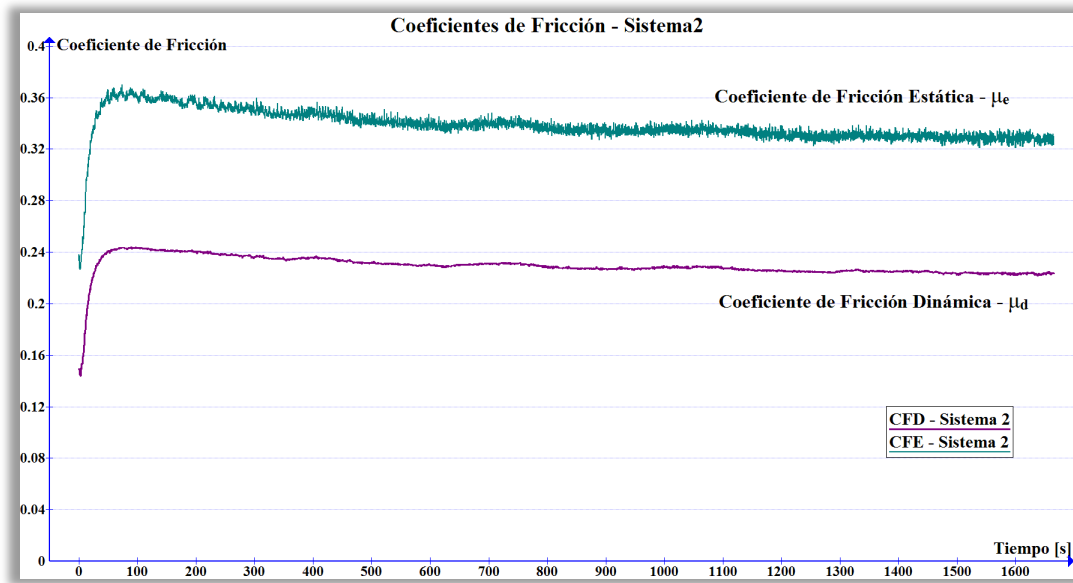


Figura 4.25 - Gráfica de los coeficientes de fricción estática y dinámica de las placas del **Sistema 2** (EG+PPS) + Fibra de carbono.

El análisis todos los datos prueba que el material del **Sistema 1**, en las condiciones de fabricación actuales, no tiene un buen desempeño contra el desgaste por frotamiento debido a la facilidad con que se desprende materia de la superficie, pero esta situación se puede mejorar considerablemente cambiando los parámetros de fabricación y el molde usado: si se mejora el acabado superficial, así como el nivel de compactación y homogeneidad en las placas, el desgaste podría reducirse considerablemente, llegando a alcanzar niveles tal vez similares a los de la placa Sigraflex, referente en este trabajo. Otra alternativa viable probada en este proyecto es la de recubrir a este material con fibra de carbono, tal como se propone en el **Sistema 2**; la fibra de carbono será responsable de las propiedades en la superficie de la placa, pues en esta prueba se notó las muestras con fibra de carbono en la superficies fueron las que presentaron un desgaste menor que el resto de las muestras.

El ensayo de los materiales nos permite concluir que el desgaste en las placas de Sigraflex, así como en la muestra G-II-E son los menores; el Sigraflex es un ejemplo de las características que se pueden alcanzar y el tipo de superficie que resulta deseable para placas bipolares fabricadas de EG.

4.6 ELECTROQUÍMICA

En esta sección se presentan los datos correspondientes a las mediciones electroquímicas realizadas en la caracterización de los materiales propuestos para este proyecto. Esta etapa es la columna vertebral de todo el trabajo, pues es la que y evaluará a profundidad los materiales y determinará su viabilidad, haciendo la comparación con los materiales provistos por el IIE. De entre todas las pruebas, estas mediciones EQ fueron las más exhaustivas.

4.6.1 Ruido Electroquímico (REQ)

Mediante la inspección visual de los espectros de potencial y densidad de corriente obtenidos simultáneamente, que se presentan en esta sección, se ha extraído valiosa información para la caracterización electroquímica de los materiales propuestos. Los resultados son alentadores.

En primer lugar se presentan los resultados del espectro de REQ en potencial, en la figura 4.26, seguido del espectro en de REQ en corriente, en la figura 4.27. Para ambos casos y con fines de simplificación se han elegido únicamente los espectros de mayor tiempo de exposición al medio y que mejor representan el comportamiento de los materiales seleccionados a través de las series de tiempo.

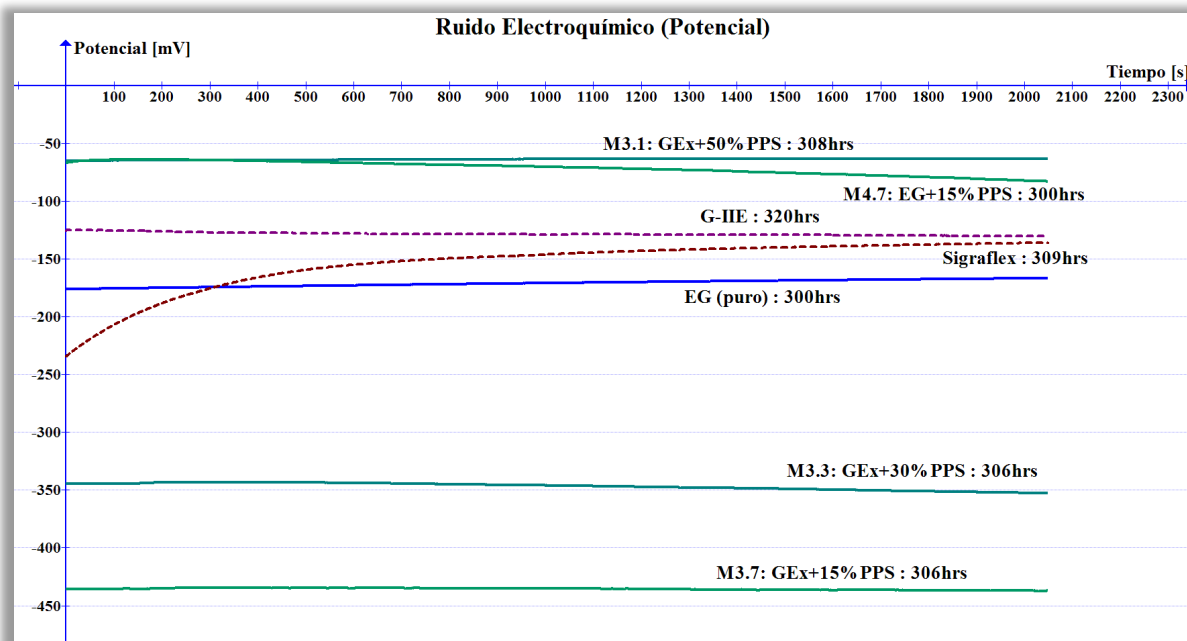


Figura 4.26 - Gráfica del espectro de REQ en Potencial [mV] de los materiales seleccionados.

IV. Resultados y Análisis de Datos

En las gráficas de los espectros las líneas discontinuas representan a los materiales de referencia, el G-IIE en morado y el Sigraflex en marrón. Igualmente se incluyen 3 de las muestras preliminares en turquesa oscuro (M3.1, M3.3 y M3.7), donde se explora el efecto de la cantidad de resina PPS en las placas con contenidos en peso de 50%, 30% y 15% a dos toneladas de fuerza en la compactación, y finalmente en verde se tiene la muestra del material que mostró mejor desempeño y se seleccionó para este proyecto: la muestra M4.7, con 15% de resina PPS y 3 toneladas de compactación; esta última representa los parámetros que sirvieron como base para la placa del **Sistema 1** y **Sistema 2**.

De los espectros en potencial, figura 4.26, se puede notar que todas las muestras tienen un comportamiento estable, con potenciales negativos que van aproximadamente de los -63.6 a los -435.6 mV para los casos extremos, en valores promedio. Las pruebas revelaron que los materiales no mostraron tendencias a polarizarse; esto se puede notar en el comportamiento casi horizontal de los espectros. Dicho comportamiento es deseable, puesto que una placa bipolar deberá actuar en la zona anódica y catódica en condiciones de trabajo en la celda de combustible. Una tendencia a polarizarse afectaría el desempeño óptimo de la placa en alguna de las regiones de trabajo.

En la figura 4.26 se observa que el comportamiento de las placas de los materiales de referencia son muy similares; el G-IIE y el Sigraflex, que tienden a estabilizarse alrededor del mismo valor: -140mV. Se En el espectro color azul se aprecia el comportamiento de una placa fabricada del grafito expandido puro (EG) obtenido en este proyecto; se fabricó con fines de evaluación y referencia. El comportamiento de la placa de EG es similar a los materiales de referencia provistos por el IIE.

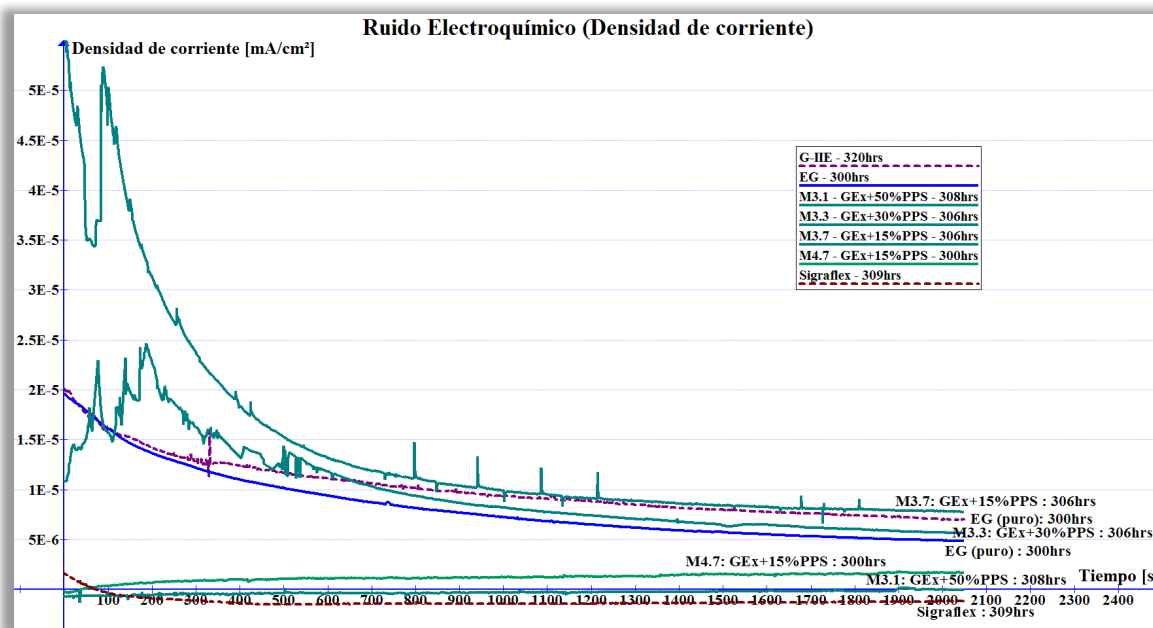


Figura 4.27 - Gráfica del espectro de REQ en Densidad de Corriente [mA/cm^2] de los materiales seleccionados.

IV. Resultados y Análisis de Datos

De los espectros de corriente (figura 4.27) se puede notar que todas las muestras de los materiales seleccionados arrojaron lecturas de densidad de corriente²⁶ en órdenes de magnitud muy bajos, lo que es una característica deseable, pues refleja que en estados de reposo (no excitados) los materiales presentan una baja actividad electrónica, garantizando su estabilidad electroquímica. Los valores promedio de las intensidades de corriente equivalentes se encuentran en la tabla 4.4, con valores que están del orden de 1×10^{-7} a 1×10^{-5} mA. A pesar de que en el espectro de potencial la muestra de Sigraflex y la de G-IIE tienen un comportamiento muy similar, en el espectro de corriente sí hay diferencias; la muestra de Sigraflex mostró una corriente de -8.77×10^{-7} mA, notablemente baja, mientras que la de G-IIE dio un valor de 3.1×10^{-6} mA, uno de los valores más altos registrados para las muestras. De las placas fabricadas, nuevamente la que presentó el mejor comportamiento es la muestra M4.7, que es la muestra seleccionada y sus parámetros elegidos en este proyecto.

	U	G-IIE 320hrs	Sigraflex 309hrs	EG 300hrs	M3.1 308hrs	M3.3 306hrs	M3.7 306hrs	M4.7 300hrs
V_{prom}	mV	-146.580	-154.026	-285.406	-63.633	-346.766	-435.648	-71.191
I_{prom}	mA	3.41E-06	-8.77E-07	6.00E-06	-2.22E-07	6.65E-06	1.04E-05	8.54E-07
σ_v	mV	3.44E+00	2.18E+01	3.60E+00	5.60E-01	2.98E+00	7.97E-01	5.73E+00
σ_i	mA	1.33E-06	3.22E-07	2.50E-06	1.22E-07	4.49E-06	7.46E-06	2.82E-07
R_n	Ω	2.59E+06	6.77E+07	1.44E+06	4.59E+06	6.63E+05	1.07E+05	2.03E+07

Tabla 4.4 - Valores estadísticos resultantes de los datos de REQ de los materiales seleccionados.

Otro punto importante de las pruebas realizadas, es que se puede observar el efecto de la cantidad de resina PPS en las muestras, ya que se tiene muestras sin resina PPS (EG, en azul), así como los espectros a 50%, 30% y 15% de PPS compactados a 2 toneladas de fuerza (M3.1, M3.3 y M3.7, respectivamente, en color turquesa oscuro); también se aprecia el efecto de la fuerza de compactación, pues la muestra M3.7 y M4.7 poseen la misma cantidad de PPS, pero la última está compactada a 3 toneladas de fuerza; una más que para la serie M3 de muestras. Tanto del espectro de potencial como el de corriente muestran que la placa M3.1 con 50% de resina PPS presenta los valores más pequeños, tanto de potencial como de corriente, pero durante su fabricación se observó un exceso de PPS, pues se derramó considerablemente del molde al momento de la compactación. Se redujo a la mitad el contenido de PPS: la muestra M3.3 con 30% de resina es el resultado; igualmente presentó exceso de resina durante su fabricación. Un vez más se redujo a la mitad el contenido de resina, hasta 15% de PPS (M3.7). Se apreció que ya no había exceso de resina y las placas quedaron más uniformes, por lo cual se optó por este contenido de resina. Después se varió la fuerza

²⁶ La Densidad de Corriente Eléctrica [mA/cm^2] es la magnitud que mide la corriente media que pasa por unidad de área; si se desea obtener la intensidad de corriente (I), se debe multiplicar por el área del electrodo de trabajo, que en este caso es de 1.389cm^2 .

IV. Resultados y Análisis de Datos

de compactación y se aumentó en una tonelada; la muestra M4.7, en color verde, es el resultado y después se compararon los efectos respecto a las otras muestras.

Con estas mediciones se notó que si bien la muestra M3.7 y M4.7 tienen la misma cantidad de resina, la fuerza de compactación afecta significativamente las propiedades de la placa: la muestra con 3 toneladas de compactación (M4.7) mostró un comportamiento mejor a las de 2 toneladas, pues sus valores tanto de potencial como de corriente fueron sensiblemente menores que para las placas de la serie M3 de 2 toneladas de compactación.

En la Figura 4.28 se aprecia la gráfica de los valores de Resistencia al REQ (R_n) obtenidos por el tratamiento estadístico de los datos; así es fácilmente visible que la combinación de lecturas en corriente y potencial arrojan que la muestra **M4.7** es la que tiene una R_n más alta entre las placas obtenidas por el método propuesto, con un valor de $2.03 \times 10^7 \Omega$, superando incluso a la muestra de G-IIE que se usan actualmente; este valor solamente superado por la placa de Sigraflex con un valor de $6.67 \times 10^7 \Omega$ y la cual no está incluida en la gráfica para que no afecte la escala de comparación entre las otras muestras.

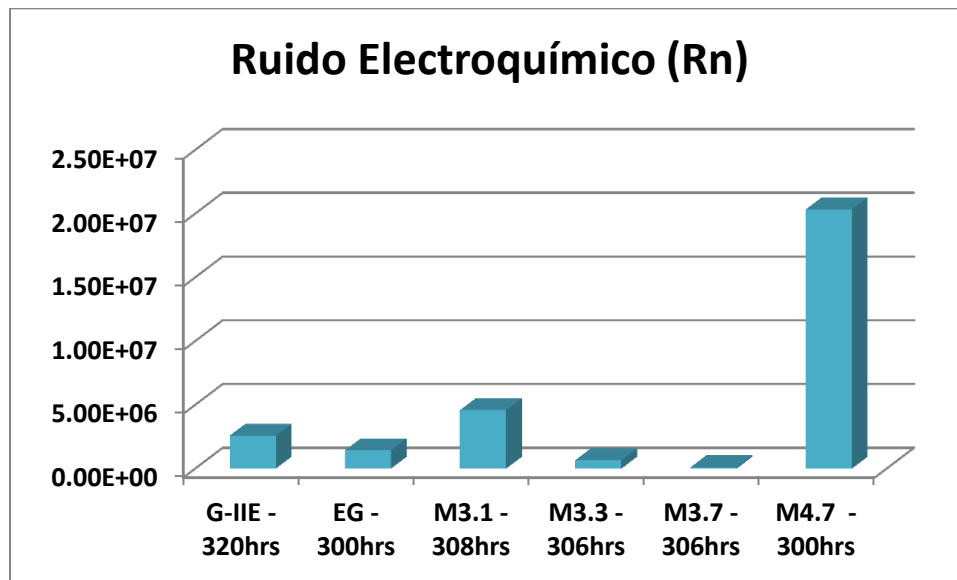


Figura 4.28 - Gráfico de los valores de la Resistencia al REQ (R_n) para las muestras seleccionadas.

También se exploró el efecto de añadir una pequeña cantidad de polvo de 'negro de humo', **CB** (*Carbon Black*); este material es una variación amorfa del carbono con altas propiedades conductoras. Se agregó 5% de CB a las placas (M4.3 en color gris) y se observó el comportamiento de las placas. En las figuras 4.29 y 4.30 se aprecian los espectros de potencial y densidad de corriente, respectivamente.

IV. Resultados y Análisis de Datos

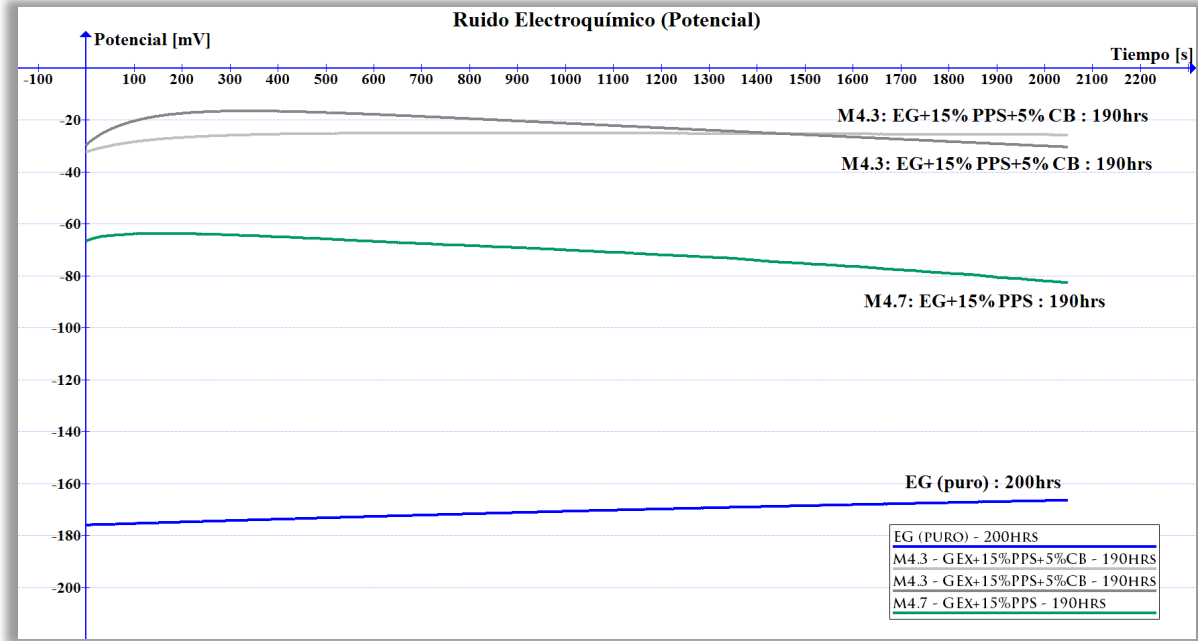


Figura 4.29 - Gráfica del espectro de REQ en Potencial [mV] de las placas con y sin CB.

En ambos espectros se aprecia que los comportamientos son similares y presenta valores más cercanos a cero tanto en el dominio de potencial como de la densidad de corriente, lo que podría hacer pensar que este material es mejor, sin embargo, del estudio estadístico y el valor obtenido de las resistencias al ruido R_n , que se pueden observar en la tabla 4.5, revelan que los valores más altos, y por lo tanto mejores, siguen correspondiendo a las placas con 15%PPS sin CB añadido, tanto a las 22 horas de inmersión, como a 190 horas, demostrando así que también conserva la estabilidad al paso del tiempo. Durante la fabricación de las placas se observó en las placas con CB que la distribución de este polvo en la placa no era homogénea; el CB presenta una marcada tendencia a formar grumos, lo que afecta la regularidad de la placa.

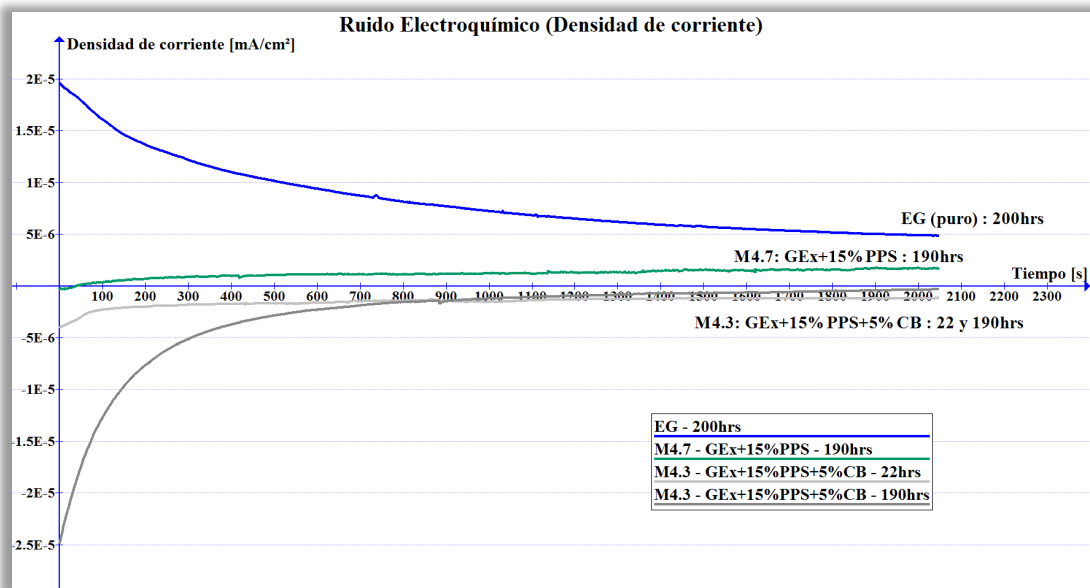


Figura 4.30 - Gráfica del espectro de REQ en Densidad de Corriente [mA/cm²] de las placas con y sin CB.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Posiblemente el fenómeno anterior sea responsable también de la pérdida de propiedades en cuanto a R_n de las muestras. Nuevamente estos resultados dejan a la muestra M4.7 como la mejor opción: **15%PPS sin CB a 3 toneladas de compactación.**

	U	M4.7 22hrs	M4.7 190hrs	M4.3 22hrs	M4.3 190hrs
V_{prom}	mV	-3.67E+01	-7.12E+01	-2.57E+01	-2.25E+01
I_{prom}	mA	-5.32E-07	8.54E-07	-1.10E-06	-2.06E-06
σ_v	mV	8.17E+00	5.73E+00	1.24E+00	4.33E+00
σ_i	mA	1.96E-07	2.82E-07	3.26E-07	3.03E-06
R_n	Ω	4.17E+07	2.03E+07	3.81E+06	1.43E+06

Tabla 4.5 - Valores estadísticos resultantes de los datos de REQ de las placas con CB (M4.7) y sin CB (M4.3).

En cuanto al **Sistema 2**, también fue estudiado, sin embargo, durante las pruebas se observó cierto grado de humectación de las placas, efecto que resulta indeseable, ya que la base o sustrato es una placa metálica de acero y cuando el acero se humecta pierde toda la protección que le brindan las capas superiores, siempre y cuando estas



Figura 4.31 – Figura de la marca de corrosión del acero sin recubrimientos.

sean impermeables. El grado de humectación de las muestras se ve reflejado en el comportamiento de las muestras durante las medidas de REQ. Se aprecia en las figuras 4.32 y 4.33, correspondientes comportamiento de la placa de acero al carbono, de las placas del **Sistema 2** a diferentes tiempos de exposición y las placas de EG puro y EG+PPS, como referencia. Nótese primero los valores del acero desnudo; presenta un potencial más alto que para los materiales de grafito y en cuanto a las densidades de corriente son mucho mayores, varios órdenes de magnitud más altos que para los materiales de grafito; este comportamiento es natural pues el medio es altamente corrosivo para los aceros (ácido sulfúrico 0.5M) reflejado en una alta actividad electroquímica; de hecho, se observó que algunas de las

placas de acero que se analizaron no resistieron las 360hrs de exposición. Se picaron y se fugó el electrolito alrededor de las 200-280hrs; se aprecia un detalle de esto en la fotografía de figura 4.31, correspondiente a una de láminas de acero de prueba.

En las mismas figuras (4.32 y 4.33) se presenta las series de tiempo en potencial y densidad de corriente de las placas del **Sistema 2**, las cuales al paso del tiempo en el electrolito se van asemejando al comportamiento del acero desnudo. Suponemos que conforme se humectan las placas de grafito que recubren al sistema, el electrolito interactúa directamente con la placa de acero base, hasta que finalmente, alrededor de las 200hrs de exposición, el comportamiento del **Sistema 2** es prácticamente el mismo

IV. Resultados y Análisis de Datos

que el acero desnudo. Este resultado es indicador de que las placas de grafito deben ser impermeables, al igual que el pegamento que se usa para adherir las placas, para que así el medio no entre en contacto directo con el sustrato metálico y las propiedades de conducción eléctrica y de protección a la corrosión sean las de las placas de grafito expandido del **Sistema 1**, que probaron su buen desempeño en condiciones de reposo, con valores de resistencia al ruido R_n muy altos; este valor es equivalente a la resistencia a la polarización R_p .

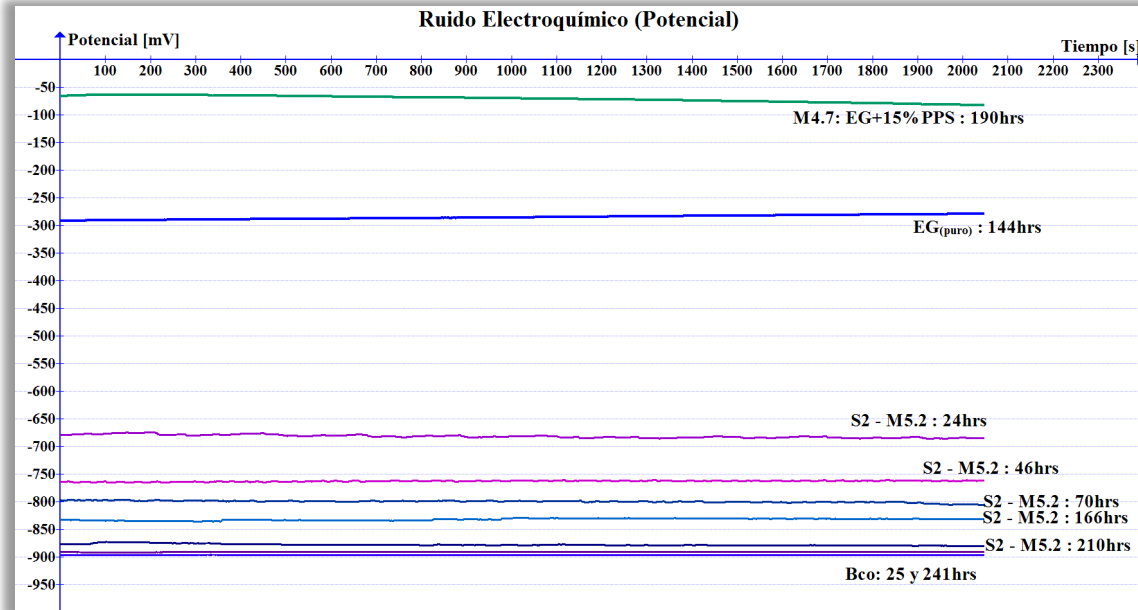


Figura 4.32 - Gráfica del espectro de REQ en potencial [mV] del Sistema 1 (M4.7) y Sistema 2.

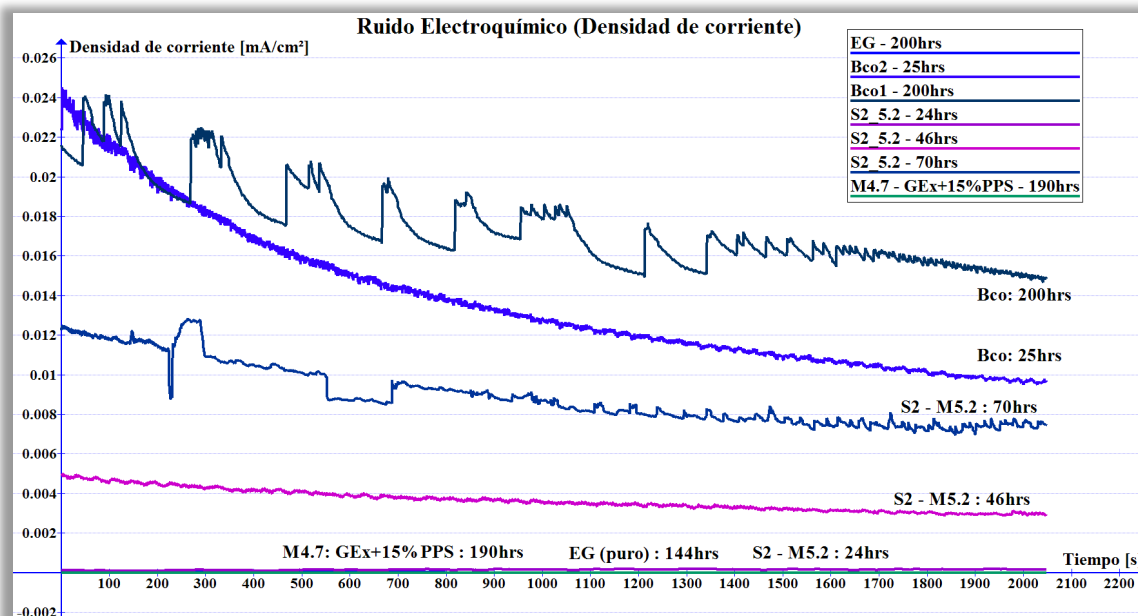


Figura 4.33 - Gráfica del espectro de REQ en Densidad de Corriente [mA/cm²] del Sistema 2.

IV. Resultados y Análisis de Datos

4.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

A continuación se presentan los espectros de las pruebas de EIS, resultado de una excitación del sistema con una señal eléctrica de pequeña amplitud: 10mV. En primer lugar se presentan los resultados correspondientes a los diagramas de Nyquist de los diagramas seleccionados.

En la figura 4.34 se aprecian los diagramas de a) los materiales de referencia, el Sigraflex y el G-IIE, y b) los diagramas correspondientes a las placas del **Sistema 1**, hechas a base de EG y resina PPS, además los diagramas obtenidos para acero al carbono que sirve de base para el **Sistema 2** y como referencia en las pruebas.

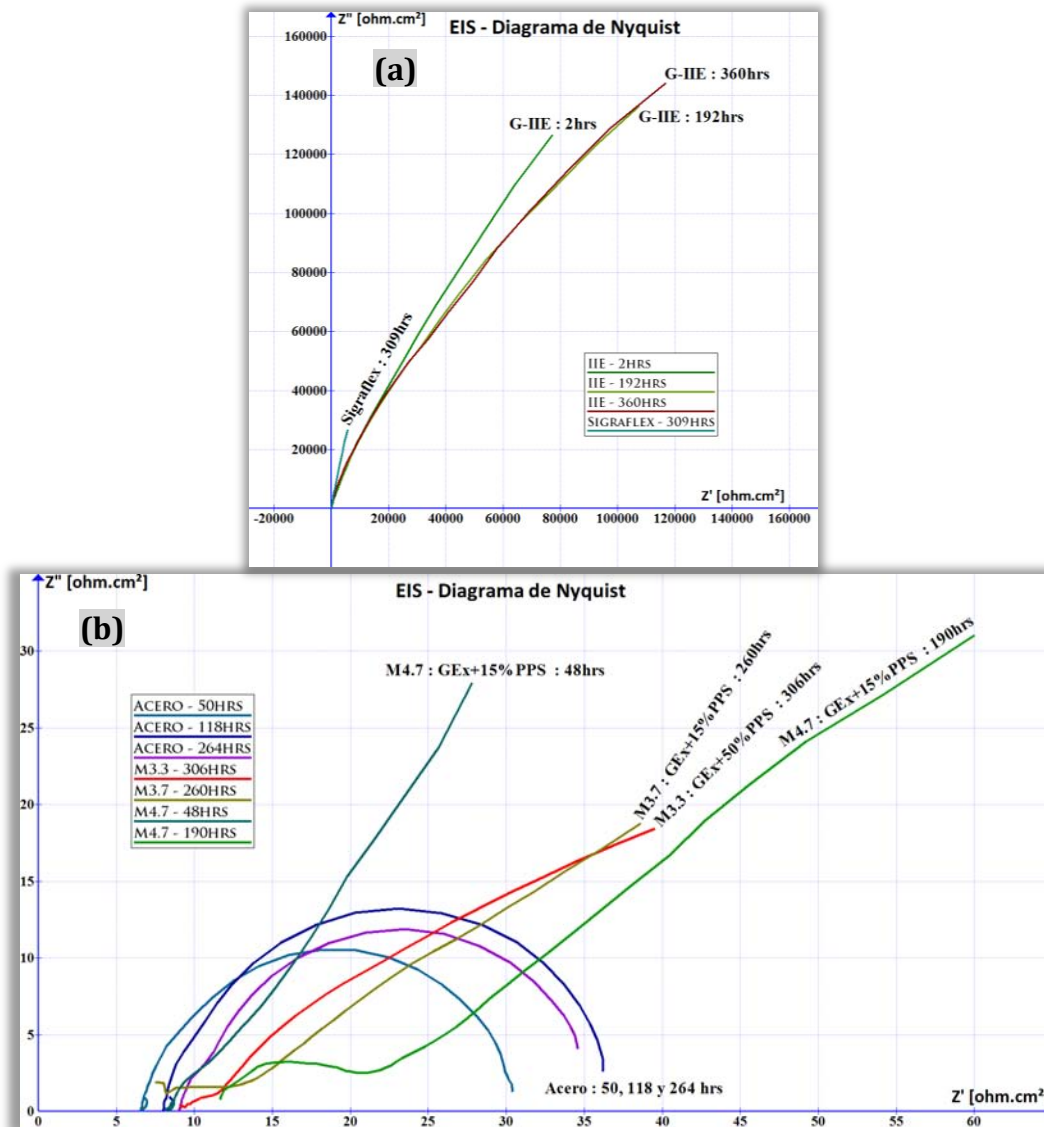


Figura 4.34 – Diagramas de Nyquist. (a) De G-IIE y Sigraflex y (b) de placas de GEx+PPS (Sistema 1).

IV. Resultados y Análisis de Datos

De la **figura 4.34(a)** lo primero que se puede notar es que los valores de la impedancia que nos arrojan los materiales de referencia son muy altos, en comparación a las placas de grafito expandido obtenidas en este proyecto; es sorprendente la diferencia en estos valores, pues resulta de varios órdenes de magnitud. Los valores más altos los presentan las placas de G-IIE con cifras que rondan los $120'000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el eje real (Z') y $140'000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el eje imaginario (Z''); después le sigue la muestra de Sigraflex, con marcada diferencia ronda los $5700 \Omega \cdot \text{cm}^2$ de impedancia en el eje real y $26'000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en el eje imaginario. Ahora, al comparar estos resultados con los diagramas del resto de los materiales se tiene que hacer un cambio total de escala, tal como se aprecia en la **figura 4.34(b)**; el cambio en la escala pasa a ser del orden de decenas, contra las decenas o centenas de miles de las muestras de referencia (fig 4.34a). Esto es sorprendente, pues aunque todos son materiales fabricados a base de grafito, presentan comportamientos diferentes ante las perturbaciones de carácter eléctrico. Este comportamiento es deseable, pues se considera que entre menor sea la resistencia²⁷ del sistema a las perturbaciones electrónicas externas, mejor será la conductividad que presenten en condiciones de trabajo; en este caso pueden ser las encargadas del transporte de carga en las celdas de combustible PEM.

En la **figura 4.34(b)** se tiene los resultados de las placas de EG fabricadas por el método propuesto en este proyecto, así como un espectro correspondiente a una lámina de acero al carbono de uso común que sirve de referencia. Es de notar los dos tipos de comportamientos en los materiales: en el caso del metal la gráfica describe un semicírculo bien definido, que indica la región controlada por la transferencia de carga típica de los materiales metálicos; mientras tanto, para el caso de las placas de EG se aprecia el comportamiento lineal que indica la región controlada por fenómenos difusivos. Se colocó a propósito el diagrama del metal para comparar y hacer evidentes las diferencias entre los comportamientos y los valores de las placas, y así resaltar el hecho de que aunque sean de naturalezas diferentes los materiales, los valores de impedancia sorprendentemente están en el mismo orden de magnitud.

Los comportamientos de las muestras M3.3 (EG+50%PPS) y M3.7 (EG+15%PPS) son muy parecidos entre sí, y no difieren demasiado del comportamiento de la muestra M4.7 (EG+15%PPS y 3Ton), la cual muestra una pendiente más vertical con valores más altos en el eje Z'' y más bajos en el eje real, Z' , lo que hace pensar que esta es la mejor opción.

El REQ revela nuevamente que la muestra M4.7 es la que sigue obteniendo los mejores resultados; aunado esto al resto de las pruebas y observaciones, se definió que **los parámetros usados en la M4.7 son los mejores y se convierte en el material seleccionado** para la propuesta del **Sistema 1** y el **Sistema 2**. En la figura 4.35 se

²⁷ La resistencia es directamente proporcional a la resistividad, que es la resistencia eléctrica específica donde se toma en cuenta la superficie y el largo del material, sus unidades son $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

IV. Resultados y Análisis de Datos

muestran los resultados obtenidos tanto para los materiales M4.7 y acero, que servirán de referencia para comparar ahora contra una placa de EG sin la resina PPS y materiales del **Sistema 2**. Es de notar que las placas del **Sistema 2** tienen un comportamiento más similar a las placas de EG+15%PPS (M4.7) que a las placas de acero que forman la base de las placas de este sistema. Su forma es la de la línea recta, con pendientes menores a los 45° , a diferencia de la línea de la muestra M4.7 (**Sistema 1**) con una pendiente superior a los 45° ; la línea azul corresponde a una placa de EG puro, y se encuentra alrededor de los 45° , marcando un comportamiento intermedio entre ambos sistemas.

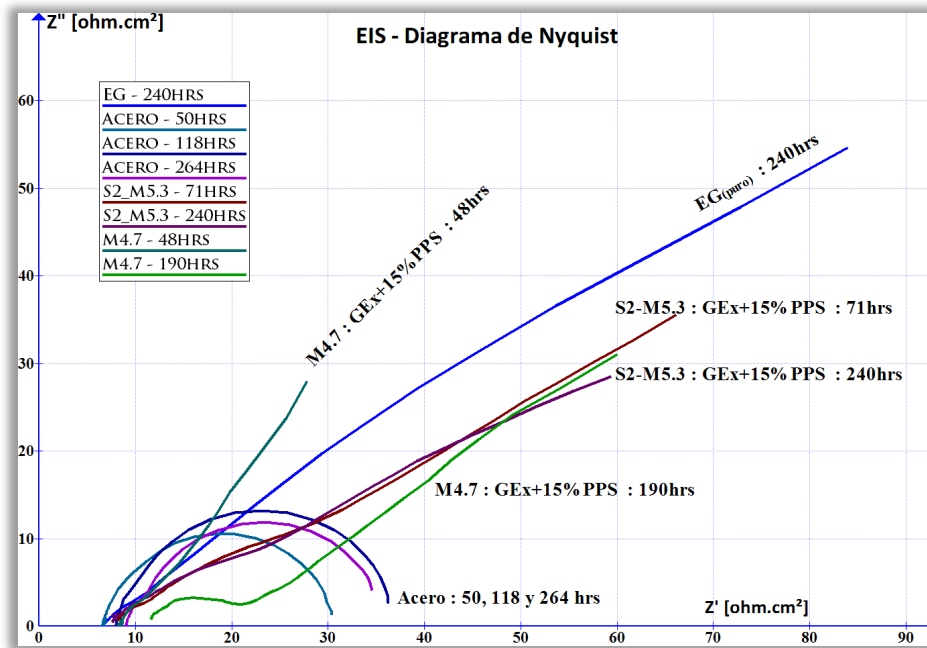


Figura 4.35 – Diagramas de Nyquist del acero, EG puro, placas del **Sistema 1** (M4.7) y del **Sistema 2**.

Aunque los sistemas presentan algunas diferencias, los valores de impedancia se encuentran en el mismo orden de magnitud y en ni un caso superan los $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual es indicio de las buenas propiedades de conducción eléctrica ante estímulos externos del material. Hay que recordar que el objetivo del **Sistema 2** es combinar las propiedades mecánicas del metal, el cual sirve de base de la placa, con las propiedades conductoras y estables de las placas de EG en la superficie; sin embargo, por las pruebas de ruido (figura 4.32 y 4.33) e inspección visual, se ha podido comprobar que las placas no son completamente impermeables y se humectan con el paso del tiempo.

La humectación es indeseable, puesto que si el electrolito entra en contacto directo con el acero, las características corrosivas del medio atacarán severamente el sustrato metálico, provocando picaduras a tal grado que en un término de aproximadamente 280 horas el electrolito perfora la placa: en términos de condiciones de trabajo, esto sería una falla catastrófica, inhabilitando a la celda individual y afectando en el desempeño del arreglo de la celda de combustible.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Para evitar la humectación y mejorar las propiedades en este aspecto de las placas de EG se utilizó un aditivo hidrofóbico de nombre comercial **CHEMGUARD® FE-5000**. Los resultados obtenidos para las EIS se muestran en la figura 4.36. La presentación del producto es líquida; se usaron dos métodos de aplicación: inmersión y spray.

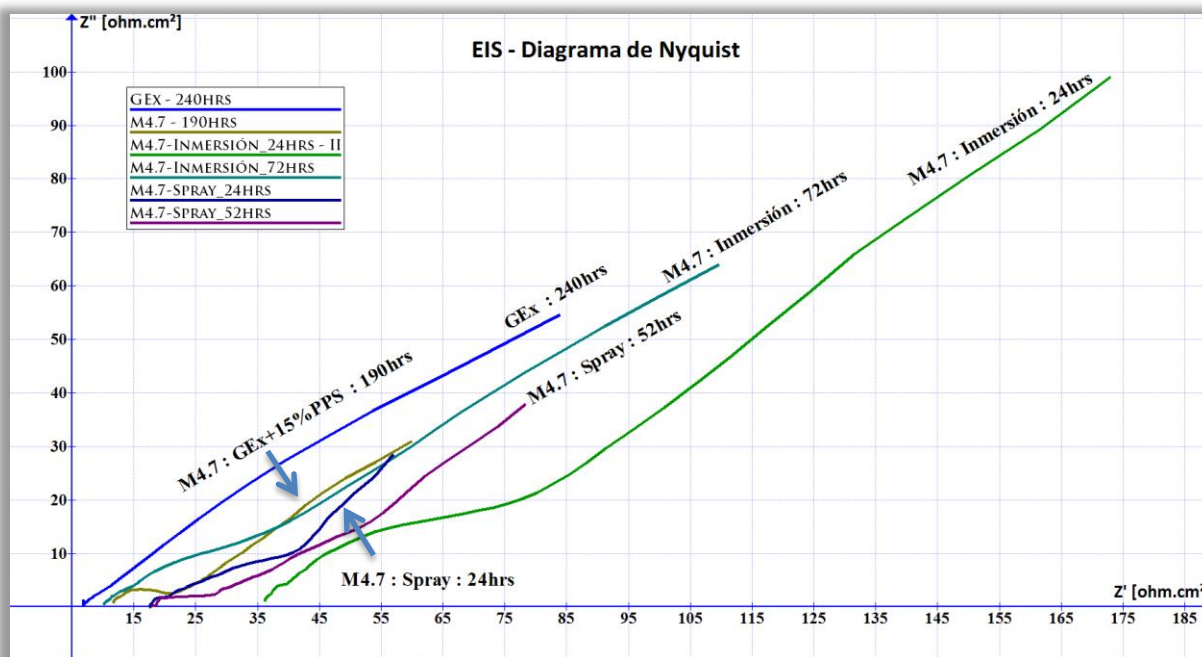


Figura 4.36 – Diagramas de Nyquist de las placas del Sistema 1 (M4.7) con aditivo hidrofóbico, aplicado por spray e inmersión.

Se observa en el gráfico anterior que las muestras de aplicación por inmersión (en color verde) presentaron una resistividad más alta en ambos ejes, lo que podría afectar el desempeño eléctrico de las placas. Para el caso de las placas con el aditivo aplicado en spray (azul y morado) presentaron mejores resultados, pues las resistencias son más bajas, similares a las que presentan las placas sin el aditivo (M4.7-EG+15%PPS). Otro punto a favor de la aplicación mediante spray es que este método se puede aplicar de manera uniforme fácilmente y requiere una menor cantidad de químico. Al paso del tiempo, para ambos casos de aplicación, se puede observar una caída de la resistencia que podría deberse a la disolución del aditivo sobre las placas o por algún grado de humectación de estas al estar en contacto prolongado con el medio. Visualmente no se aprecia humectación de las muestras y los resultados de la prueba de hidrofobicidad también favorecieron a la aplicación en spray; estas pruebas se muestran en la parte final de este capítulo. Se sugiere hacer más pruebas específicas de permeabilidad a líquidos y gases, así como pruebas de estabilidad a largo plazo sobre las placas con aditivos para caracterizar completamente el comportamiento del aditivo sobre este material y este medio en particular, pero las pruebas en este proyecto sugieren que el efecto de este aditivo es benéfico para los materiales propuestos.

IV. Resultados y Análisis de Datos

Resultados complementarios a esta prueba son provistos por los diagramas de Bode, resultantes de graficar el módulo de la impedancia $|Z|$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) en función de la frecuencia (Hz); se presentan a continuación. En la figura 4.37 se comparan los resultados obtenidos para los materiales de referencia (las placas G-IIE y Sigraflex) en líneas discontinuas, y el líneas sólidas las placas de EG puro (azul) y de la muestra elegida para propuesta del **Sistema 1**, la M4.7 (verde) con 15%PPS y 3 Ton de compactación.

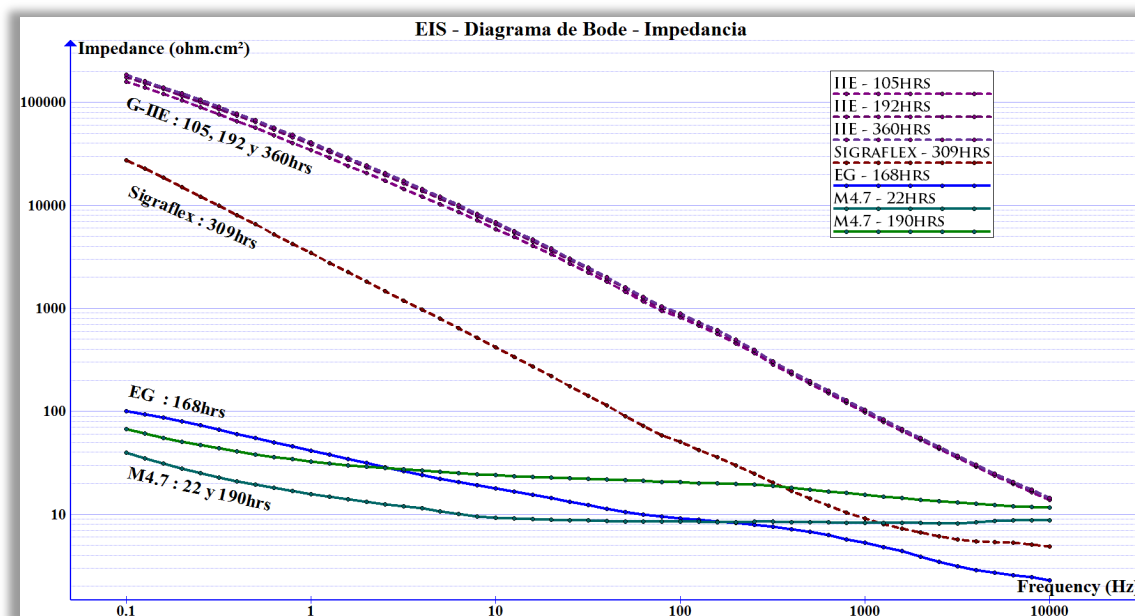


Figura 4.37 – Diagramas de Bode de las placas del **Sistema 1** (M4.7) y materiales de referencia.

Gracias a las escalas logarítmicas, lo primero que se puede notar de este diagrama es la marcada diferencia en los resultados del módulo de impedancia a bajas frecuencias, donde las placas de los materiales de referencia (Sigraflex y G-IIE) muestran valores más altos por varios órdenes de magnitud que los materiales a base de EG desarrollados durante el transcurso de este proyecto. La región de bajas frecuencias refleja el comportamiento del material hacia el interior, alejándose de la superficie y la interface material-electrolito; con esto en mente se puede decir que se tiene una resistividad más alta para los materiales de referencia. Los valores más bajos se observan en las muestras de la placa M4.7, con valores menores a $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 22 y 190 horas, sugiriendo un mejor desempeño eléctrico que se mantiene en el tiempo para el material propuesto, en comparación con las placas de los materiales de referencia en condiciones de trabajo de las celdas de combustible.

En contraste, se observa que en la zona de altas frecuencias todos los materiales tienen aproximadamente el mismo comportamiento. Los valores aunque son diferentes entre sí, todos están en el mismo orden de magnitud. En las zonas de altas frecuencias se refleja el comportamiento superficial de las muestras o más aún, la

IV. Resultados y Análisis de Datos

interface electrolito-muestra, lo que explica que todas las muestras tengan más o menos el mismo comportamiento en esta región, pues al menos el electrolito es el mismo para todos los casos y los materiales son similares: todos a base de carbono.

En cuanto al **Sistema 2**, en la figura 4.38 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para las placas de este segundo sistema propuesto y se compara con los materiales base: la placa de acero (azul oscuro), la placa de EG puro (azul claro) y la muestra de la placa del **Sistema 1** (M4.7, en verde).

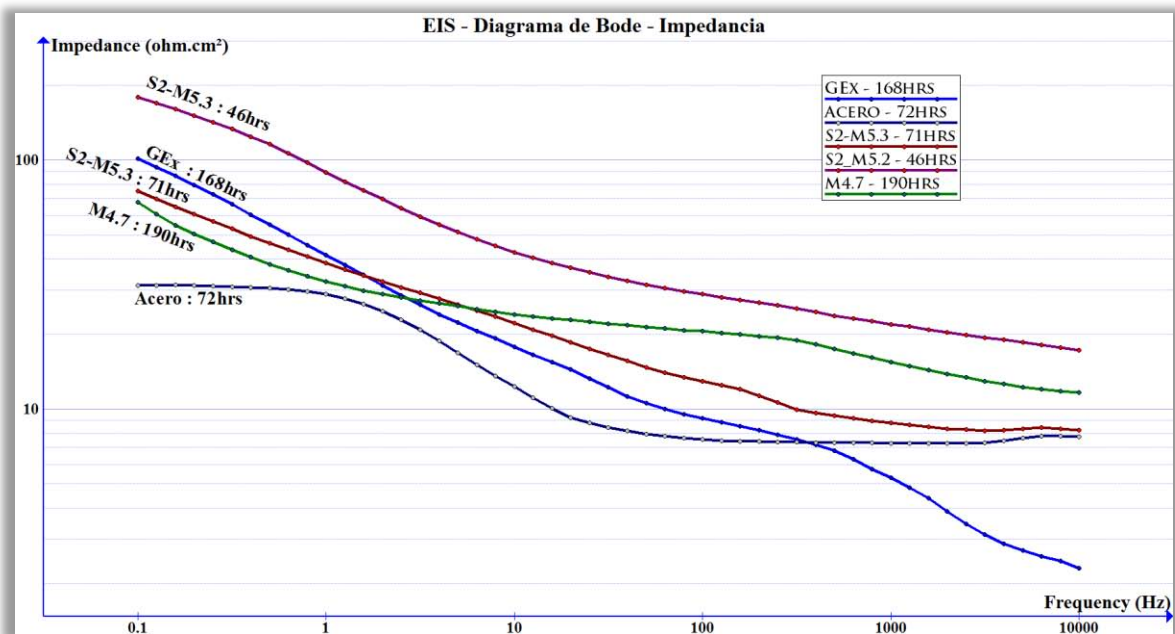


Figura 4.38 – Diagramas de Bode de las placas del Sistema 1 (M4.7) y Sistema 2 (S2-M5.2 y S2-M5.3).

Naturalmente la placa de acero es la que presenta el módulo de impedancia más bajo, dada su naturaleza de conductor eléctrico; lo sorprendente es que el resto de los materiales propuestos tienen valores de impedancia que no están muy alejados, todos en el mismo orden de magnitud, lo que demuestra el excelente desempeño de este material, el EG, como conductor eléctrico: se comporta como un semimetal. Esto es muy importante, y sobre esto se fundamenta este proyecto, pues el material que propone presenta una buena aproximación a las ventajas de un material metálico (en cuanto a conductividad eléctrica) y al mismo tiempo no presenta las desventajas de los metales, que tienden a corroerse muy fácilmente en este medio; por el contrario, el grafito es un material químicamente estable, prácticamente inerte en este medio, lo que garantiza una extendida vida útil en funcionamiento en celdas de combustible.

IV. Resultados y Análisis de Datos

La única carencia del grafito respecto a los metales son sus propiedades mecánicas, pues el grafito es un material frágil que por sí mismo no resiste bien la carga ni la torsión. Por esta razón es que en este trabajo se pretende ir más allá y aprovechar el material desarrollado combinado con otros materiales para dar una posible solución a estos problemas mecánicos.

La propuesta propiamente dicha es combinar los materiales del **Sistema 1** (placa de EG+15%PPS) con una base metálica unida mediante un adhesivo conductor para dar lugar al **Sistema 2**: idealmente, la placa de grafito en la superficie se encarga de las propiedades eléctricas de la placa bipolar, así como de la estabilidad y la protección contra la corrosión, mientras que el metal base aporta las propiedades mecánicas de soporte y al mismo tiempo ayuda al transporte de carga a través de toda la placa bipolar. Siendo así, es muy importante que la placa de grafito sea impermeable al medio para que la placa sustrato de metal permanezca aislada del medio para que no se dé lugar a la corrosión en el metal. Igualmente importante es el adhesivo, que deberá ser conductor ya que funciona al mismo tiempo como adhesivo entre las placas que forman al sistema, y actúa también como contacto eléctrico entre dichas placas; de manera que se obtenga una transferencia eficaz de carga eléctrica entre la placa de grafito de la superficie y la placa metálica del sustrato.

En la figura 4.38 se aprecia esto: se tienen 2 muestras del **Sistema 2** (S2-M5.2 y S2-M5.3); ambas muestran un comportamiento similar a las placas del **Sistema 1** (M4.7), pero en ambos casos las resistividades son más altas. En el caso de la placa S2-M5.3 los valores están muy cercanos a la muestra M4.7, pero en el caso de la muestra S2-M5.2, hay un incremento sensible en la resistividad, indicando que el comportamiento electrónico de la muestra está dominado por lo que sucede en la superficie, sin embargo, mucho tiene que ver también el adhesivo, que en este caso no resultó ser tan eléctricamente conductor como se hubiera deseado²⁸ pues en la muestra S2-M5.2 con valores de impedancia más altos, se notó una mayor cantidad de adhesivo, el cual en exceso puede resultar responsable por el incremento de la resistencia al no ser un buen conductor eléctrico.

A raíz de la humectación observada en las placas, se estudia también el efecto del aditivo hidrofóbico y se compara el comportamiento de este sobre las placas según su método de aplicación: por inmersión o por spray; en la figura 4.39 se puede apreciar el efecto de los aditivos basado en los diagramas de Bode.

²⁸ No se consiguió la resina Vinil-Ester marcada por la fórmula original, por lo que se optó por una resina epóxica con características adherentes a la que se le añadió partículas conductoras: polvo de grafito y negro de humo, sin embargo los resultados no fueron del todo satisfactorios; es probable que estos resultados se mejoren con la resina adecuada.

IV. Resultados y Análisis de Datos

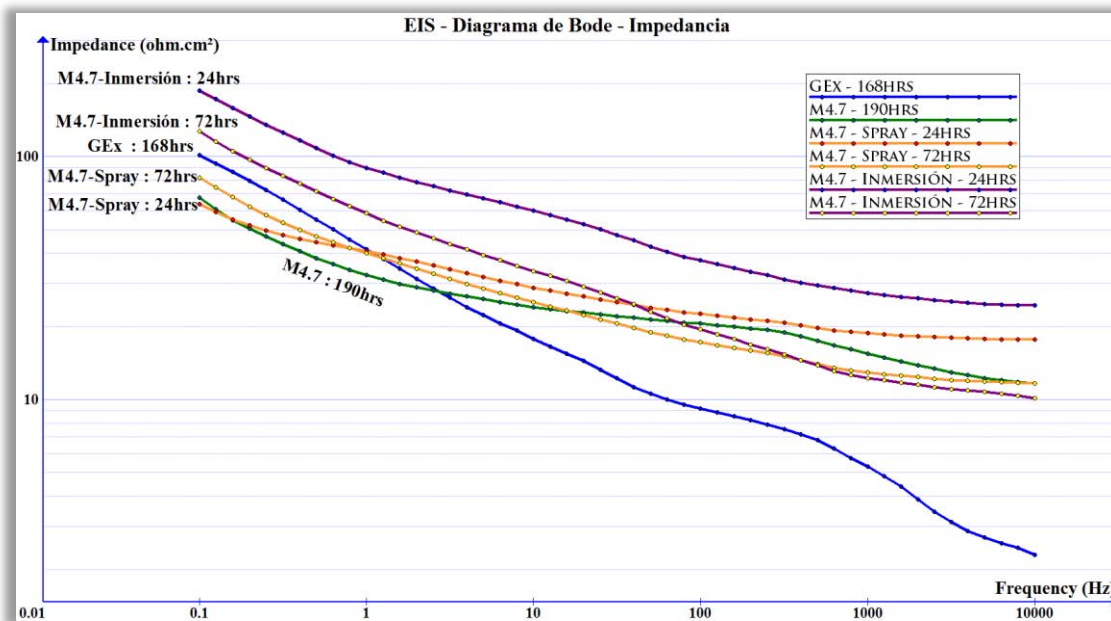


Figura 4.39 – Diagramas de Bode de las placas del Sistema 1 (M4.7) con aditivo hidrofóbico aplicado por inmersión y por spray.

Del diagrama anterior se puede apreciar nuevamente, en concordancia con los diagramas de Nyquist, que el aditivo hidrofóbico no modifica en gran medida el comportamiento electroquímico de las muestras y que de los dos métodos de aplicación estudiados, el que da mejores resultados es el aditivo aplicado mediante la técnica de spray, con valores del módulo de impedancia a bajas frecuencias muy cercanos a los que arroja la muestra M4.7 sin el aditivo hidrofóbico; a altas frecuencias también tiene un desempeño superior. Además, visualmente la muestra de aplicación por spray es la que presenta mejor aspecto, pues la fina capa de aditivo depositada por esta técnica apenas es perceptible a la vista. En el caso de la aplicación del aditivo mediante inmersión se nota en las placas una mayor acumulación del químico en la superficie y probablemente hacia el interior del material también, lo cual afectaría negativamente la conductividad de la placa, sobre todo a niveles internos en el material; es precisamente esto lo que se ve reflejado como un aumento en la impedancia a bajas frecuencias. A altas frecuencias, en niveles superficiales, las dos aplicaciones tienen valores similares en el módulo de impedancia, lo que prueba nuevamente que la técnica de spray es capaz de proteger la superficie sin afectar el interior de la placa, como lo hace la técnica de inmersión, que dada la naturaleza porosa del GEx tenderá a alojarse en el interior de la placa, afectando en mayor grado las propiedades de conducción eléctrica de este material.

IV. Resultados y Análisis de Datos

4.6.3 Voltamperometría Cíclica

Una vez que se han probado las técnicas electroquímicas no destructivas, sin perturbaciones (REQ) y con bajas perturbaciones (EIS), se aplica al final una técnica considerada como destructiva, pues se hace pasar una corriente eléctrica de amplitud considerable (-2000 a 2000 mV vs. OCP) y se lleva al límite a los materiales para conocer los procesos electroquímicos que tienen lugar en dichas circunstancias: las regiones activas y pasivas del material, así como los potenciales de corrosión. Esta información es vital y complementaria puesto que ayuda a generar un perfil de caracterización más completo del material y así entender en un mayor grado lo que sucedería a los materiales propuestos en este proyecto en condiciones similares a las de trabajo.

La figura 4.40 muestra los diagramas correspondientes a las ramas de barrido en sentido catódico del primer ciclo de la voltamperometría para los materiales de referencia y las placas del material seleccionado para el **Sistema 1**; se puede observar que los materiales de referencia (G-IIE y Sigraflex; líneas punteadas) presentan una zona de pasivación en la región catódica, limitando la densidad de la corriente en un rango amplio de potencial, alrededor de -1 a 1 V en ambos casos. Esto significa que la transferencia de carga se verá afectada en esta región, que de hecho concuerda con los valores de potencial que se presentan usualmente en condiciones de operación de las celdas de combustible. De lo anterior se deduce que estos materiales no son buenos candidatos para su uso en las placas bipolares, pues la pasivación en estas regiones de potencial afectaría el desempeño de las placas en condiciones de trabajo. Esta aseveración es muy importante ya que son los materiales que usan actualmente para

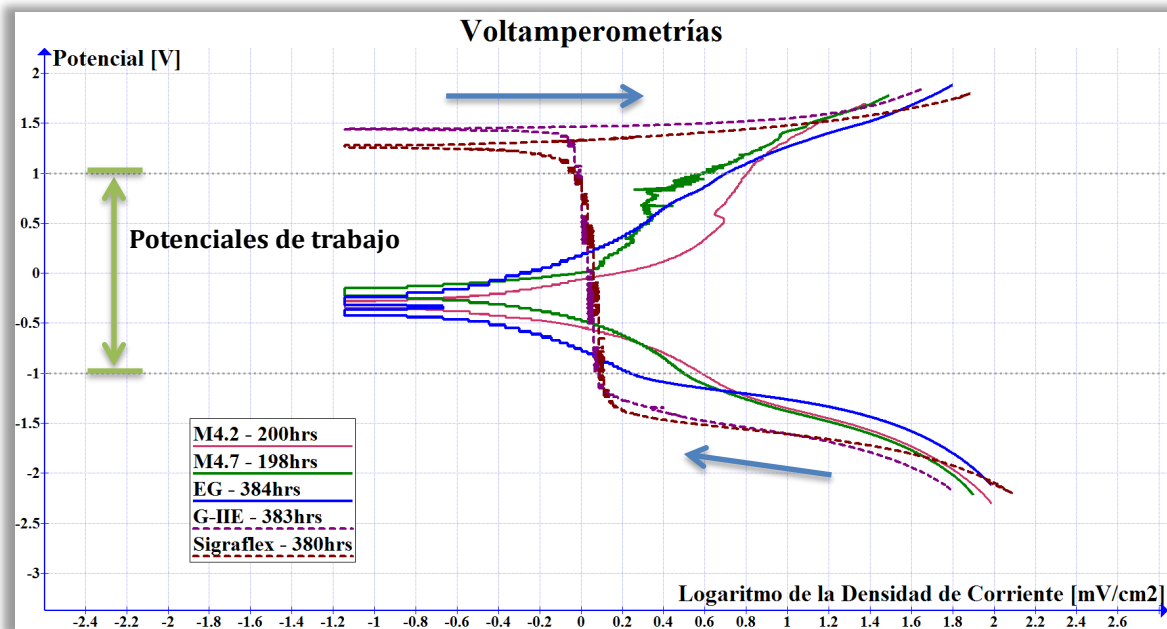


Figura 4.40 – Voltamperometrias de placas de materiales de referencia y del Sistema 1 (M4.7, M4.2).

IV. Resultados y Análisis de Datos

investigación y desarrollo en el IIE y las gráficas obtenidas sugieren que no son los mejores candidatos para aplicar en las celdas de combustible. Después de la zona de pasivación se presentan los picos correspondientes a los potenciales de reacción, $\sim 1.3V$ para el Sigraflex y $\sim 1.5V$ para G-IIE, marcando el final del mecanismo de transferencia de carga, para dar paso a la región controlada por procesos de difusión.

Los materiales que se proponen por este trabajo de investigación presentan un comportamiento más adecuado para las condiciones de trabajo de las celdas de combustible, ya que los diagramas correspondientes a las placas de EG puro (azul) así como del **Sistema 1** (M4.2 y M4.7; rojo y verde respectivamente) **no presentan zonas de corriente límite** tan marcadas como los materiales de referencia; en las zonas catódicas se presenta generalmente zona de activación con un ligero cambio de pendiente entre -0.2 y -0.4 V; para fines prácticos estos potenciales se encuentran lejanos a las regiones de operación de las placas bipolares que son de 1 y -1 V. Respecto a la zona anódica y pasando por el potencial de corrosión se presentan diferencias entre las placas de EG puro y las de EG/PPS (M4.7 y M4.2): el EG puro presenta una zona activacional constante mientras que las placas de EG/PPS presentan una marcada zona de pasivación en potenciales alrededor a $+0.5V$; este comportamiento es debido probablemente al contenido de resina PPS en las placas, que dan origen a esta zona pasiva, sin embargo, esta no afectaría el desempeño de las placas ya que no abarcan hasta la zona de $+1V$, donde está el potencial de trabajo de las celdas de combustible. Estas placas están activas en la región de trabajo de las celdas de combustible, lo que es muy importante en términos de la eficiencia en transferencia de carga puesto que ésta no se verá afectada por una zona de pasivación en las regiones de trabajo.

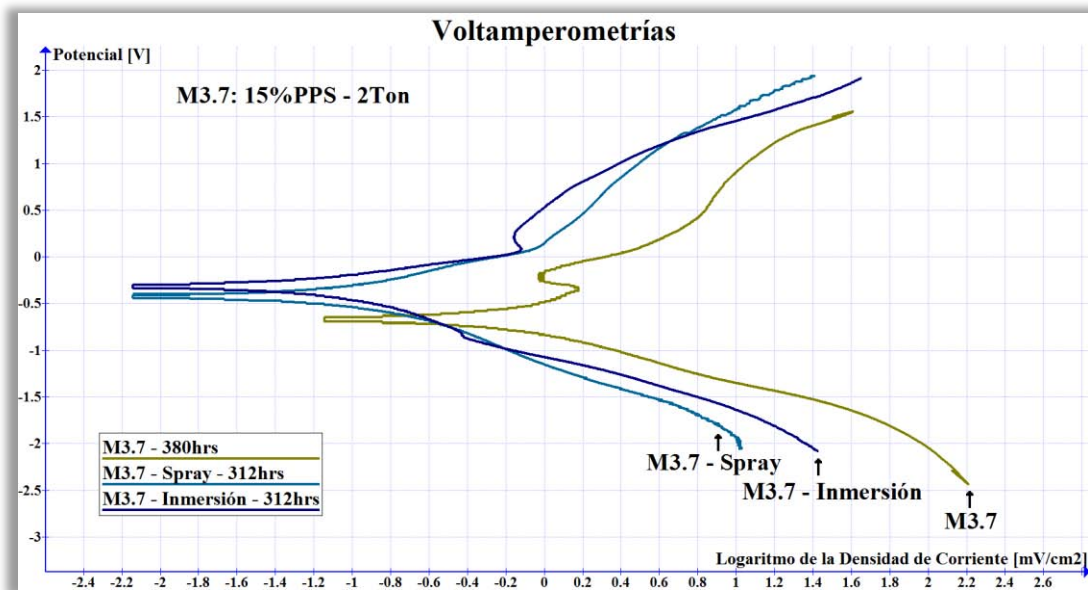


Figura 4.41 – Voltamperométrías de placas del Sistema 1 con y sin aditivo hidrofóbico (M3.7).

IV. Resultados y Análisis de Datos

Para aumentar el desempeño de las placas del Sistema 1 se utilizó el aditivo hidrofóbico **CHEMGUARD®** FE-5000; los efectos en las voltamperometrías después de las 300 horas de exposición al medio se aprecian en la figura 4.41 de la página anterior.

De acuerdo a los diagramas se observa que sobre una misma placa de EG+15%PPS, es decir la muestra 3.7, se obtiene un comportamiento muy similar para ambos métodos de aplicación del químico: por inmersión o por spray; en colores azules. Ambas curvas comienzan en potenciales menos anódicos que la placa base sin químicos (M3.7), con una diferencia aproximada de 0.5V. El comportamiento catódico de estas placas con el aditivo presenta un comportamiento activacional con pendiente lineal.

De los dos métodos de aplicación, el más estable en la zona de potencial de trabajo es la muestra tratada con aditivo aplicado mediante spray, pues no presenta zonas de pasivación (≈ 0 a $+0.3V$) como con la muestra por inmersión (color azul oscuro). El comportamiento cuasi-lineal de la muestra con el aditivo depositado por spray se ve reflejado inclusive a valores de potencial de $\pm 2.0 V$, lo que indica que el aditivo se mantiene estable en todo este rango de potencial.

Comprobada la efectividad de las placas del **Sistema 1** se analizan las placas del **Sistema 2**. La Figura 4.42 muestra los resultados de esta prueba realizada sobre la placa de acero que sirvió de base para las placas del **Sistema 2**, a las cuales se pegó una placa de EG+PPS encima; se compara con la placa del **Sistema 2** (S2-M5.2) y con la placa del **Sistema 1** (M4.7) para ver cómo afecta el acero y el adhesivo al comportamiento del sistema.

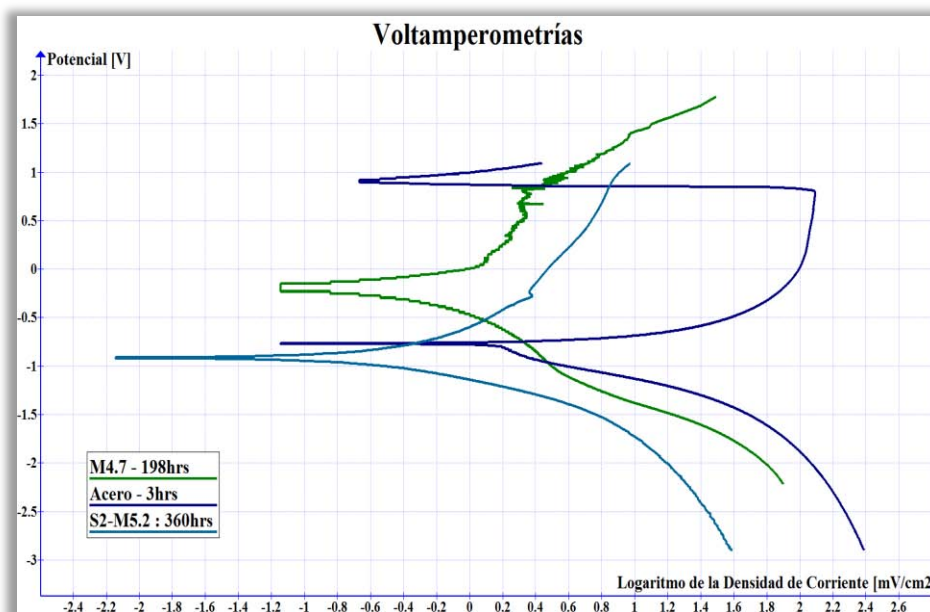


Figura 4.42 – Voltamperometrías del Sistema 2 y del Sistema 1 (M4.7, M4.2).

IV. Resultados y Análisis de Datos

En color azul oscuro está la placa de acero desnudo. Se puede observar un comportamiento totalmente diferente a las placas de EG; el acero presenta dos picos de potencial de corrosión a lo largo del recorrido, el primero en sentido catódico cercano a -1 y el segundo en torno a $+1V$ lo que sería muy perjudicial en las placas bipolares ya que se trabajaría en esta región de potencial, lo que generaría una corrosión acelerada en las placas de acero desnudo. Los dos picos indican dos reacciones diferentes en el acero, lo que se traduce en un deterioro importante en la placa.

Respecto al **Sistema 2** (S2-M5.2) se puede notar que el comportamiento de la gráfica es más parecido a la del **Sistema 1** (M4.7), con solo un pico de potencial de corrosión y sin zonas de pasivación; sin embargo, este potencial (sistema 2) se encuentra cercano a $-1V$, lo que resulta indeseable, ya que se deduce que cuando la placa bipolar trabaje en la región de potencial negativo (una de las caras) se presentará un proceso electroquímico variable en la superficie de la placa, y aunque en la otra superficie no se presente este efecto, el desempeño general de la placa bipolar y la celda de combustible se verá afectado. Este fenómeno probablemente es debido al largo tiempo de humectación de esta prueba ya que en otros experimentos realizados sobre estas mismas placas del Sistema 2 con menos tiempo de exposición, el comportamiento era más parecido a las mostradas por las placas del **Sistema 1**. Este sistema 1 muestra las condiciones electroquímicas óptimas para su uso en celda de combustible ya que no se presentan zonas de pasivación en el intervalo de $\pm 1 V$.

A continuación, en la figura 4.43, se muestran algunas de las imágenes obtenidas de las placas al final de la caracterización electroquímica, posterior a las voltamperometrías; principalmente se puede apreciar el efecto de la voltamperometría, que es la más destructiva de las pruebas realizadas; además podemos ver que las

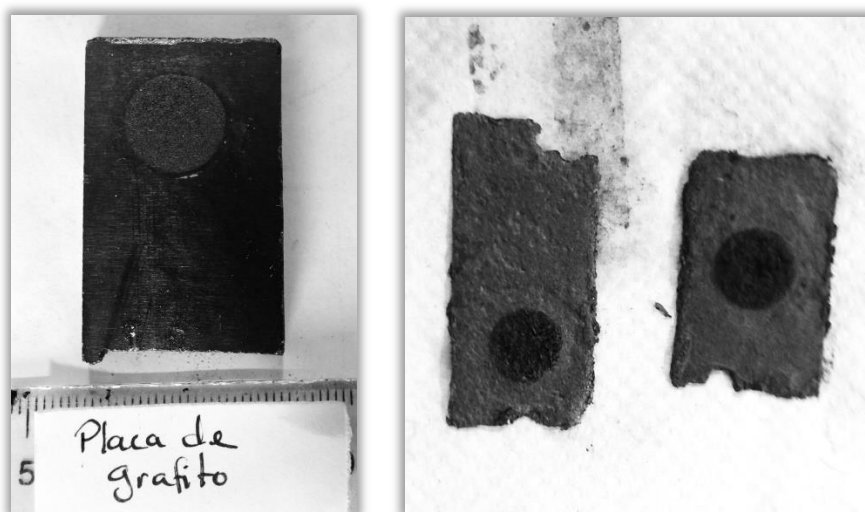


Figura 4.43 – Fotografías posteriores a las pruebas electroquímicas de la placa G-IIe y del **Sistema 1** (M4.7, M3.7) y materiales de referencia.

IV. Resultados y Análisis de Datos

marcas son más suaves en la lámina de G-IIE, debido a la compactación del grafito, mientras que en las placas de EG/PPS mostraron marcas más severas debido a la naturaleza del EG, que en la prueba de voltamperometría presentó descompactación del polvo de EG y pérdida de PPS superficial; este efecto solo fue a nivel superficial y no compromete el buen desempeño del material en las celdas de combustible.

Los resultados de la voltamperometría van de acuerdo con los otros ensayos electroquímicos, pues reflejan que la muestra M4.7 es la que presenta mejores características electroquímicas y la perfilan como el mejor candidato en su aplicación en pacas bipolares para PEMFCs.

4.7 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (a través del plano)

En cuanto a la conductividad eléctrica a través del plano, en la figura 4.44 se presentan los resultados de esta prueba de conductividad sometida a presión para los materiales de referencia y las placas de EG seleccionadas como representantes del **Sistema 1**.

Tal como se esperaba, las mediciones mostraron que la conductividad eléctrica depende de, entre otras cosas, la presión de contacto entre las superficies conductoras y se ve reflejado en el aumento de la conductividad conforme se aumenta la presión de contacto.

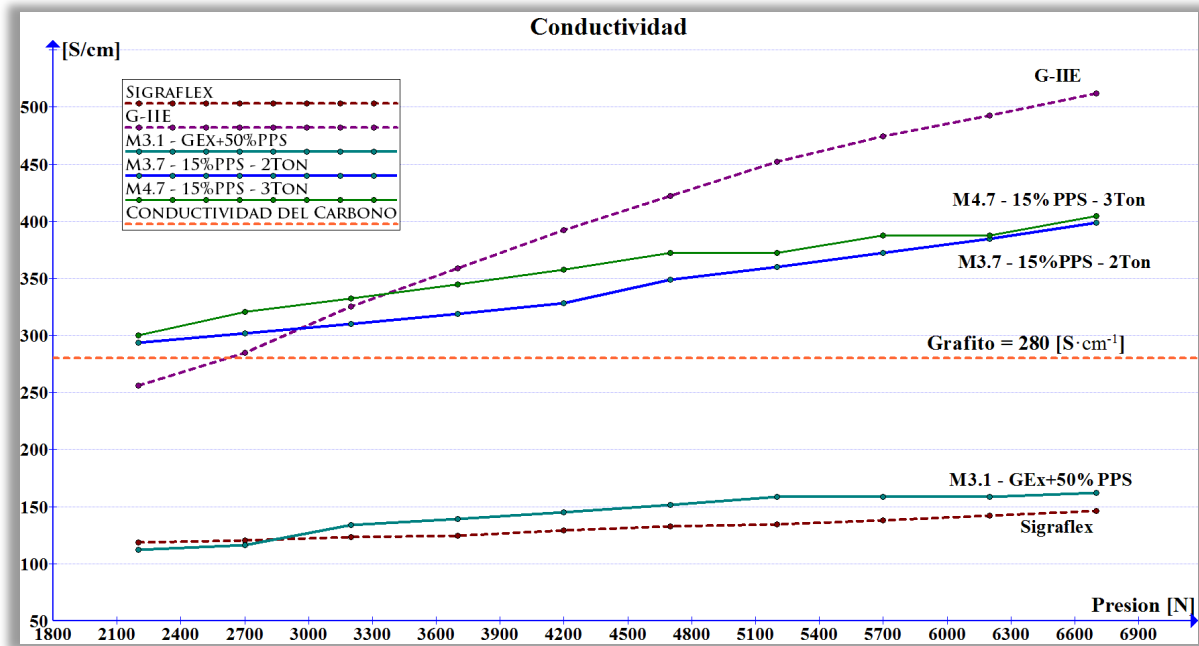


Figura 4.44 – Lecturas de conductividad del Sistema 1 (M4.7, M3.7) y materiales de referencia.

IV. Resultados y Análisis de Datos

En la figura anterior se puede apreciar que todas las placas cumplieron con el requisito fijado por la DoE de una conductividad mínima de $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para aplicaciones en las placas bipolares de las celdas de combustible; esto es bueno, sin embargo, se aprecia que entre las placas, la de Sigraflex es de las que tienen la conductividad más baja, y aunque está fabricada con grafito expandido, no se sabe si tiene otros aditivos, o si el grado de compactación de la placa ha afectado negativamente la conductividad eléctrica del EG del cual se parte para su fabricación.

Después se pueden observar los resultados para la muestra M3.1, fabricada de EG+50%PPS; en este caso nota el efecto negativo sobre la conductividad que representa el exceso de resina PPS en la placa; hay que tomar en cuenta que la resina no es conductora y su función es para mantener unido al EG y dotar de más rigidez y propiedades mecánicas a las placas fabricadas de este modo. Lo ideal es utilizar un porcentaje bajo de resina PPS, así, se encontró que un 15% de resina PPS funciona muy bien para la placa, mostrando conductividades altas, del orden de los 300 a los $400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ según la presión aplicada; estas placas son de las muestras M3.7 y M4.7, la única diferencia entre ambas es la fuerza de compactación, que es 2 y 3 toneladas, respectivamente. El efecto de la fuerza de compactación durante la fabricación de la placa afecta ligeramente sus propiedades, y se puede observar que los mejores resultados los presenta la placa con 3 toneladas de compactación (M4.7) que concuerda con las pruebas electroquímicas realizadas sobre las muestras, que arrojan igualmente que la muestra M4.7 es la mejor opción.

Para el carbono en forma de grafito, definido como un material semiconductor, se reportan²⁹ datos de conductividad eléctrica de $280 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, esto se puede apreciar en la figura 4.43 con una línea punteada color naranja, y se nota fácilmente que los materiales propuestos en este proyecto (M3.7 y M4.7) poseen mejores características en cuanto a conductividad eléctrica se refiere, gracias a las propiedades conductoras del EG.

La placa de G-IIE mostró una alta conductividad, de hecho la más alta a presiones más grandes. Aunque comienza con una conductividad más baja que las placas M4.7 y M3.7, con la presión rápidamente aumenta su conductividad superando rápidamente a las otras placas, alcanzando un valor poco mayor a $500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 100 más que los obtenidos para las placas M3.7 y M4.7.

El efecto del aumento de la conductividad eléctrica respecto a la presión aplicada tiene que ver con la compactación del material al interior de placa, favoreciendo el contacto eléctrico entre las partículas que lo forman, así como la misma superficie de las placas,

²⁹ Hay que recordar que el grafito es un material alotrópico, por lo cual se han medido conductividades de 2000 a $3000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en la dirección de los planos basales, sin embargo en la dirección perpendicular a estos planos la conductividad cae a valores de $3.3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Se han reportado en la literatura del tema [49,55] valores de $280 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para placas de grafito sin orientación específica.

IV. Resultados y Análisis de Datos

pues entre más regular sea, mejor contacto habrá entre las superficies, favoreciendo igualmente a la conductividad. En este punto se puede recordar que las placas G-IIE y Sigraflex mostraron las superficies más suaves en los perfiles de rugosidad, mientras que los propuestos en este proyecto mostraron mayores rugosidad debido al molde y el uso de grafito desmoldante, razón por la cual creemos que si se mejora el acabado superficial de las placas también se verá beneficiada la conductividad eléctrica del material, pudiendo asemejarse más a la placa G-IIE o superarla.

4.8 ÁNGULO DE CONTACTO – HIDROFOBICIDAD

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos del análisis del ángulo de contacto de una gota de agua sobre las superficies de una placa de EG/PPS (M4.3) sin aditivo hidrofóbico y con aditivo aplicado mediante spray y por inmersión. Los resultados que se muestran en la tabla 4.5 son el resultado del promedio aritmético entre las mediciones realizadas y de los ángulos derechos e izquierdos de las gotas de agua. Igualmente se muestran los ángulos obtenidos para en instante inicial (tiempo 0seg), así como para la evolución en 30 segundos a partir de que la gota entra en contacto con la superficie y poder observar el comportamiento de esta propiedad respecto al tiempo de humectación. Finalmente, se muestra en la tabla el porcentaje relativo de mejora en la propiedad de hidrofobicidad, reflejado en el aumento del ángulo de contacto de las gotas.

Muestra	θ - 0 seg	θ - 30 seg	Mejora - 0 seg	Mejora - 30 seg
	[°]	[°]		
M4.3 - Blanco	94.1	67.4		
M4.3 - Inmersión	99.8	88.3	6.05%	30.96%
M4.3 - Spray	105.6	98.3	12.17%	46%

Tabla 4.6 – Resultados promediados de las lecturas de ángulo de contacto del **Sistema 1** (M4.3) con y sin aditivo hidrofóbico.

Se aprecia claramente que para ambos casos de la aplicación del aditivo hidrofóbico, este resulta benéfico en las propiedades de hidrofobicidad pues ambas muestras con aditivo (aplicado por inmersión y por spray) han registrado un claro aumento en los ángulos superficiales formados por la gota de agua respecto a los ángulos de la muestra sin aditivo (blanco). En cuanto al comportamiento de la muestra sin el aditivo se puede apreciar como la gota en 30 segundos de contacto ha disminuido considerablemente el ángulo de contacto, de 94° iniciales en promedio, a 67.4° en promedio, lo que indica una clara humectación de la superficie. Esto se puede apreciar mejor en las fotografías de la figura 4.45 (a).

IV. Resultados y Análisis de Datos

En cambio, para las placas con el aditivo hidrofóbico aplicado, tanto por inmersión como por spray, se aprecia un aumento del ángulo de contacto de 6.05% y 12.17% respectivamente en el instante inicial de exposición a la gota de agua, e igualmente es apreciable una menor disminución en el ángulo de contacto respecto al tiempo de contacto, lo que indica la efectividad del recubrimiento. La mejora relativa respecto al blanco a los 30 segundos es de 30.96% y 46% para la muestra de inmersión y spray respectivamente; tal como se observa en la gráfica de la figura 4.46.

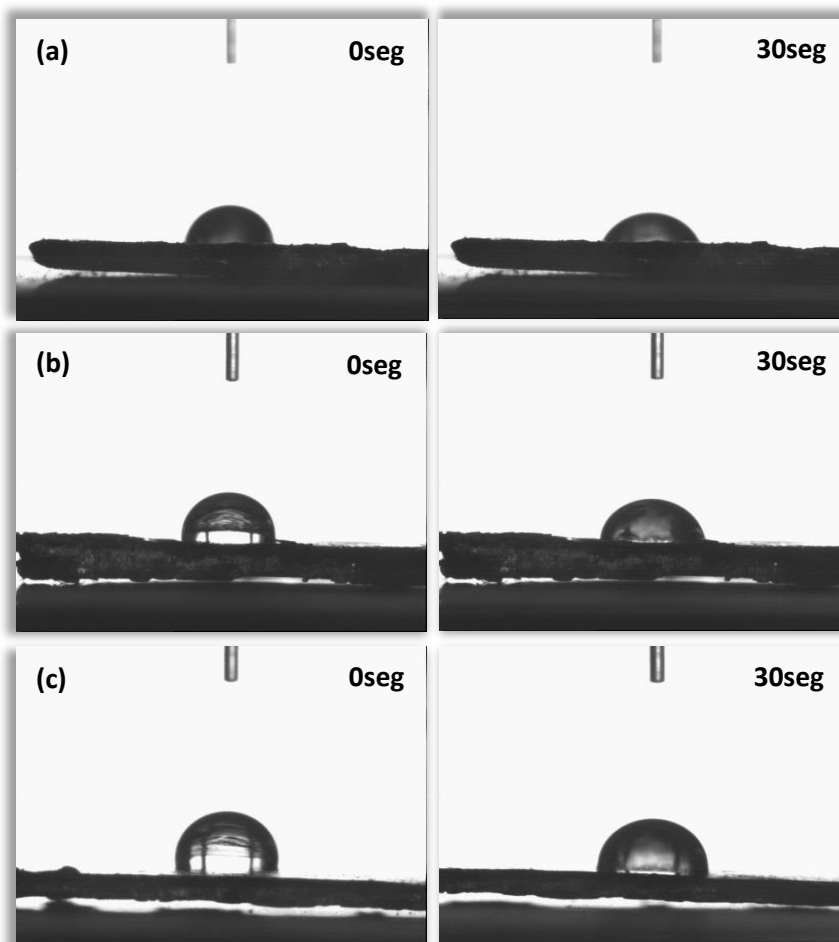
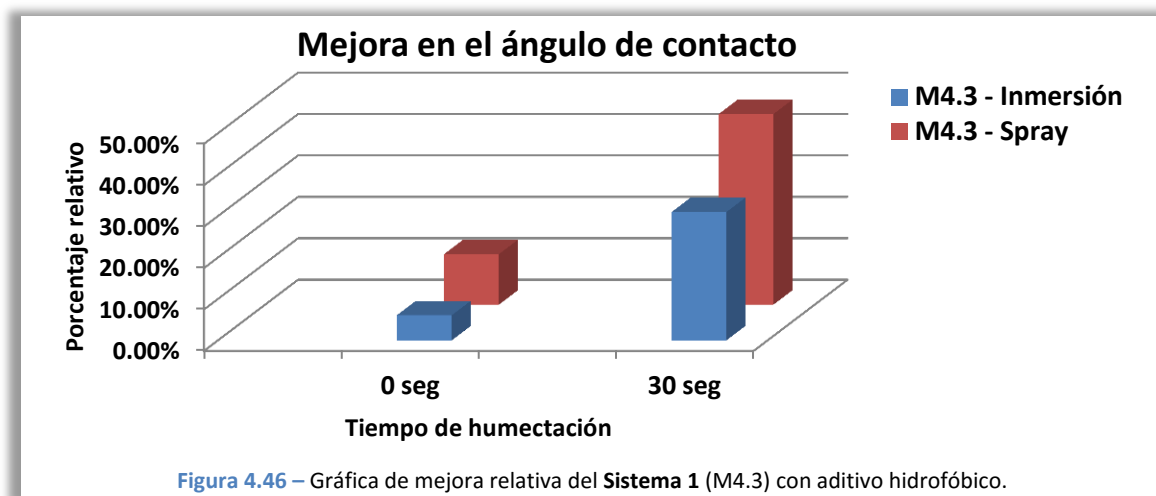


Figura 4.45 – Fotografías de las lecturas de ángulo de contacto del Sistema 1 (M4.3). (a) Sin aditivo, (b) Aditivo aplicado por inmersión y (c) Aditivo aplicado por spray; medidos a 0 y 30 seg.

IV. Resultados y Análisis de Datos



De acuerdo a las figuras y los datos anteriores, las placas de EG/PPS pueden ser tratadas mediante un aditivo especial para proteger a la superficie y tornarla hidrofóbica; la mejor manera de hacerlo es aplicar el aditivo mediante spray, ya que además de economizar producto, la superficie tratada de esta manera presenta mejores resultados en la medición del ángulo de contacto, asegurando así una superficie menos humectante.

Con este ensayo se termina la parte del estudio y caracterización de los materiales involucrados en este proyecto; finalmente tras el análisis de todos los datos y resultados de los ensayos, así como de una correlación entre ellos, solo resta hacer las conclusiones a este respecto, las cuales se enlistan en la siguiente sección.

Conclusiones Parciales

- ✓ Las pruebas electroquímicas y de desempeño en conductividad han demostrado que el material principal propuesto en este proyecto, denominado **Sistema 1 (placas de EG/15%PPS)**, posee un conjunto de buenas propiedades que en estos aspectos determinantes han superado las características que ofrecen los materiales de referencia que se usan actualmente en el IIE, que son la placa de polvo de grafito y el lámina Sigraflex.
- ✓ Las pruebas electroquímicas, especialmente la de ruido electroquímico, demostraron la estabilidad del **Sistema 1** contra la corrosión o degradación en el medio ácido que simula las condiciones de operación de la celda de combustible PEM a temperatura ambiente. Dadas las características de los materiales usados se estima que su desempeño a la temperatura de trabajo de la celda de combustible (80-100°C) será semejante, pues tanto para el grafito como para el PPS dicha temperatura es relativamente baja como para afectar notablemente sus propiedades, sin embargo esta suposición deberá ser verificada en futuras investigaciones.
- ✓ El ensayo de EIS demuestra el comportamiento altamente conductor de las placas del sistema EG/PPS cuando se hace pasar una pequeña corriente eléctrica; los valores de estas placas en el módulo de impedancia son del mismo orden que los metales (en este caso comparado con el acero desnudo), pero su comportamiento es de carácter resistivo, lo que lo protege contra la corrosión electroquímica.
- ✓ La prueba de conductividad refleja que los resultados obtenidos para el **Sistema 1** cumplen con los requisitos del DOE con conductividades notablemente altas; los resultados muestran que superan por mucho a la lámina Sigraflex y presiones altas es equiparable a la placa de polvo de grafito.
- ✓ En los ensayos electroquímicos, las muestras de placa EG/PPS expuestas por largos periodos de tiempo al electrolito ha mostrado humectación posiblemente debida a la naturaleza porosa del GE; esto último es indeseable y da indicios para pensar en la permeabilidad de las placas ante los gases. Para disminuir este fenómeno se trataron muestras de placas con un aditivo hidrofóbico y se demostró mediante las pruebas de medición de ángulo de contacto que la superficie se hace más hidrofóbica y al mismo tiempo las pruebas electroquímicas demostraron que su comportamiento eléctrico no se modifica significativamente, pues conserva sus propiedades conductoras y de estabilidad química.

Conclusiones

- ✓ El **Sistema 2**, híbrido metal-GE/PPS ha mostrado características combinadas del metal y la placa de EG/PPS que lo recubre, lo que resulta en una prometedora alternativa basada en el sistema principal propuesto; sin embargo, la placa del **Sistema 1** aún no es adecuada para su implementación como recubrimiento de una placa metálica, debido principalmente a la humectación gradual de la placa. Se deberá perfeccionar la placa del Sistema y adecuarla para que se desempeñe como recubrimiento de un metal; también es necesario encontrar un adhesivo conductor adecuado que no incremente la resistividad del sistema.
- ✓ Otro punto a favor es la flexibilidad del **Sistema 1** aquí propuesto, ya que aunque aquí sólo se probó una vía de moldeo, el material posee la ventaja de que se puede adecuar a varios procesos de manufactura, tal como la laminación del EG puro, al estilo de la lámina Sigraflex, o puede también ser adecuado al proceso de moldeo por inyección, que resulta especialmente conveniente para procesos industriales. El **Sistema 2** también es una variante del **Sistema 1** que resulta prometedora, pero se deberá perfeccionar este sistema y estudiar más sus propiedades.

CONCLUSIÓN GENERAL

Aunque aún no es un producto final, el **Sistema 1** (EG/PPS) ha demostrado poseer características prometedoras para ser propuesto como material alternativo para las BP de las PEMFCs: **cumple con los requisitos de conductividad eléctrica y estabilidad química** marcados por el US-DOE para las placas bipolares de las PEMFCs.

Aunado a esto el **sistema de materiales propuesto cumple con los requisitos del Instituto de Investigaciones Eléctricas** en cuanto a que supera las prestaciones de los materiales que se usan actualmente en dicho instituto y que cuenta con la posibilidad de su eventual industrialización en México, gracias a que el material es económico y puede ser procesado mediante tecnología existente y procesos sencillos.

Recomendaciones

- Estudiar el material propuesto en este proyecto pero fabricado mediante inyección: probablemente se deberá aumentar el contenido de PPS para reducir la viscosidad del sistema y así facilitar el proceso de moldeo por inyección. En este proceso se podría añadir negro de humo (CB) para contrarrestar la disminución en la conductividad causada por el aumento del contenido de PPS.
- Se deberán realizar pruebas específicas de permeabilidad a los gases para caracterizar su comportamiento en las condiciones de operación de la PEMFC. Deberá cubrir los requisitos del DOE en este aspecto o de lo contrario ajustar los parámetros para resolver el problema.
- Se deberá realizar la caracterización electroquímica a la temperatura de trabajo de la PEMFC ($\sim 80^{\circ}\text{C}$).
- El **Sistema 1** aún puede ser mejorado: se pueden añadir otros materiales tales como la fibra de carbono o los nanotubos de carbono multi-pared que gracias a su alto grado de conductividad eléctrica han demostrado ser benéficos y aumentar esta propiedad en otros sistemas de materiales. También se puede experimentar con la exfoliación del mismo EG para obtener una mayor cantidad de partículas de grafeno antes de ser moldeada la placa, lo cual supone igualmente un incremento en la conductividad del sistema.

CAPÍTULO I

- [1] EG&G Technical Services, Inc. **Fuel Cell Handbook**. 7th Edition, 2004. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575 of U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory.
- [2] Hooger, Gregor. **Fuel Cell Technology Handbook**. 2003, CRC Press LLC, ISBN 0-8493-0877-1.
- [3] Rodríguez V., F. J., Solorza F., O. **Celdas de Combustible**. Published in Canada, September, 2010. ISBN 978-0-9809915-2-9.
- [4] Figura 1.1, extraída de - http://es.wikipedia.org/wiki/Pila_de_combustible.
- [5] Fayette Taylor, Charles, **The Internal Combustion Engine in Theory and Practice: Vol. 1**. 2nd Edition, Revised, MIT Press, 1985. ISBN: 9780262200516.
- [6] <http://www.diariomotor.com/tecmovia/2012/10/02/los-limites-de-la-eficiencia-termica-en-motores-gasolina-y-diesel/>
- [7] Bagotsky, Vladimir S., Skundin, Alexander M. **Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors**. ECS / Wiley, 2015. 400p. ISBN: 978-1-118-46023-8.
- [8] <http://www.fuelcells.org/uploads/FuelCellTypes.jpg>
- [9] Hill, John W., Kolb, Doris K. **Química Para El Nuevo Milenio**. 8va edición, Pearson Educación, 1999. 667p. ISBN: 9701703413, 9789701703410.
- [10] <https://es.wikipedia.org/wiki/Disociaci%C3%B3n>
- [11] J. Wind, R. Späh, W. Kaiser, G. Böhm. **Metallic bipolar plates for PEM fuel cells**. Journal of Power Sources, Volume 105, P. 256–260, Elsevier; 2000.
- [12] Imagen tomada de la revista electrónica **Seguridad y Medio Ambiente**. Año 32, No. 126. Fundación Mapfre, 2012. Del Artículo '**Membranas para la fotosíntesis artificial**' por Gillam Gillabert Oriol, p. 48-57.
- [13] Imagen tomada de artículo digital por James Lewis, '**Fuel-cell economics: a hot plate special**', Electronic Design Europe News Brand, 2006. | <http://electronicdesign.com/power/fuel-cell-economics-hot-plate-special>
- [14] Imagen tomada del artículo de Gou, Nannan; Leu, Ming C. **Additive manufacturing: technology, applications and research needs**. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2013, 8(3): 215-243.
- [15] <http://www.ballard.com/fuel-cell-products/>
- [16] <http://www.utc.com/Our-Businesses/Pages/At-A-Glance.aspx#bis>
- [17] <http://www.plugpower.com/products/relion/>

Bibliografía

- [18] Crawley, G. **PEM Technology, Status and Development**, 2006. Fuel Cell Today. / www.fuelcelltoday.com
- [19] Pozio, A.*, Zaza, F. **Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study**. Journal of Power Sources 179, 2008; p631–639.
- [20] Antunes, Renato A, Oliveira, Mara Cristina. **Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review**. International Journal of Hydrogen Energy 35 ,2010; p. 3632 – 3647.
- [21] Tawfik, H, Hung, Y. **Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review**. Journal of Power Sources 163 ,2007; p. 755–767.

CAPÍTULO II

- [22] U.S. DRIVE Partnership. Fuel Cell Technical Roadmap 2013. U.S. DRIVE (Driving Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability) - <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells> [consultado el 21/04/2015]
- [23] Catálogo de productos Sigraflex. **Sigraflex - Products made from Flexible Graphite Foil**. - <http://www.sglgroup.com> [consultado en 09/2013]
- [24] LOPES DE OLIVEIRA, M. C. **Materials selection for bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells using the Ashby approach**. Journal of Power Sources 206, 2012; p3– 13.
- [25] BO, W., YU, F. **Chromium nitride films on stainless steel as bipolar plate for proton Exchange membrane fuel cell**. Journal of Power Sources 194, 2009; p976–980.
- [26] TIAN, R. J., SUN, J. C. **Effect of plasma nitriding on behavior of austenitic stainless Steel 304L bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell**. Journal of Power Sources 163 ,2007; p719–724.
- [27] TIAN, R. J., SUN, J. C. **Study on behavior of plasma nitrided 316L in PEMFC working conditions**. International Journal of Hydrogen Energy 33, 2008; p7507–7512.
- [28] YANG, B., BRADY M. P. **Protective nitride formation on stainless steel alloys for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates**. Journal of Power Sources 174 ,2007; p228–236.
- [29] CHOI, H. S., HAN, D. H. **(Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell**. Journal of Power Sources 189 ,2009; p966–971.

Bibliografía

- [30] HONG, W., HAN, D.-H. **High-density plasma nitriding of AISI 316L for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell**. International Journal of Hydrogen Energy 36, 2011; p2207-2212.
- [31] HUNG, Y., TAWFIK, H. **Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of PEM fuel cells operating at 70 °C**. Journal of Power Sources 163, 2006; p509-513.
- [32] BARRANCO, J., BARRERAS, F., LOZANO, A. **Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates**. Journal of Power Sources 196, 2011; p4283-4289.
- [33] LIN, C.H., TSAI, S. Y. **An investigation of coated aluminium bipolar plates for PEMFC**. Applied Energy 100, 2012; p87-92.
- [34] MAWDSLEY, J. R., CARTER, J. D., WANG, X. **Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells**. Journal of Power Sources 231, 2013; p106-112.
- [35] SUN, H., COOKE K., EITZINGER, G. **Development of PVD coatings for PEMFC metallic bipolar plates**. Thin Solid Films 528, 2013; p199-204.
- [36] NIKAM, V. V., REDDY, R. G. **Corrugated bipolar sheets as fuel distributors in PEMFC**. International Journal of Hydrogen Energy 31, 2006; p:1863 - 1873.
- [37] LIM, J. W., LEE, D. G. **Development of composite-metal hybrid bipolar plates for PEM fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy 37, 2012; p:12504-12512.
- [38] <https://es.wikipedia.org/wiki/Grafito> [15/04/2015]
- [39] https://en.wikipedia.org/wiki/Percolation_threshold [15/04/2015]
- [40] BOYACI S., F. G., TEKIN, G. **A review of thermoplastic composites for bipolar plate applications**. International Journal of Energy Research 37, 2013; p:283-309.
- [41] CHO, E. A., JEON, U. S., Ha, H. Y. **Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells**. Journal of Power Sources 125, 2004; p:178-182.
- [42] DWEIRI, R., SAHARI, J. **Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)**. Journal of Power Sources 171, 2007; p:424-432.
- [43] XIA, L.G., LI, A.J., WANG, W.Q., YIN, Q., Lin, H., ZHAO, Y.B. **Effects of resin content and preparing conditions on the properties of polyphenylene sulfide resin/graphite composite for bipolar plate**. Journal of Power Sources 178, 2008; p:363-367.

Bibliografía

- [44] KAKATI, B.K., SATHIYAMOORTHY, D., VERMA, A. ***Electrochemical and mechanical behavior of carbon composite bipolar plate for fuel cell.*** International Journal of Hydrogen Energy 35, 2010; p:4185-4194.
- [45] MEHTA, V., SMITH C., J. ***Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing.*** Journal of Power Sources 114, 2003; p:32-53.
- [46] HEINZEL, A., MAHLENDORF, F., NIEMZIG, O., KREUZ, C. ***Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells.*** Journal of Power Sources 131, 2004; p:35-40.
- [47] MIGHRI, F., HUNEALU, M. A. *, CHAMPAGNE, M. F. ***Electrically Conductive Thermoplastic Blends for Injection and Compression Molding of Bipolar Plates in the Fuel Cell Application.*** Polymer Engineering and Science 44 No. 9, 2004; p:1755-1765.
- [48] DHAKATEA, S. R., MATHURA, R. B., KAKATIB, B. K., DHAMIA T. L. ***Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell.*** International Journal of Hydrogen Energy 32, 2007; p:4537-4543.
- [49] ANTUNESA, R. A., C.L. de OLIVEIRA, M., ETT, G., ETT, V. ***Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance.*** Journal of Power Sources 196, 2011; p:2945-2961.
- [50] Dhakate, S. R., Mathur, R. B., Sharma, S., Borah, M., Dhami, T. L. ***Influence of Expanded Graphite Particle Size on the Properties of Composite Bipolar Plates for Fuel Cell Application.*** Energy & Fuels 23, 2009; p:934-941.
- [51] DU, L., JANA, S. C. ***Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells.*** Journal of Power Sources 172, 2007; p:734-741.
- [52] XIA, L. G., LI A. J., WANG, W. Q., YIN, Q., LIN H. L., Zhao Y. B. ***Effects of resin content and preparing conditions on the properties of polyphenylene sulfide resin/graphite composite for bipolar plate.*** Journal of Power Sources 178, 2008; p:363-367.
- [53] Imagen obtenida de: https://en.wikipedia.org/wiki/Poly%28p-phenylene_sulfide%29 [21/05/2015].
- [54] Imagen obtenida de: <http://www.chemistryland.com/CHM151S/09-CovalentBonds/Covalent.html> [21/05/2015].
- [55] PIERSON, Hugh O. ***Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes Processing, Properties and Applications.*** Noyes Publications, 1994. ISBN: 978-0-8155-1339-1.

Bibliografía

- [56] LI , Ji-hui, FENG, L.L, JIA, Z. X. **Preparation of expanded graphite with 160 μm mesh of fine flake graphite**. Materials Letters 60, 2006; p:746–749.
- [57] LI , Ji-hui, Huifang-DA, Qian-LIU, Shufen-LIU. **Preparation of sulfur-free expanded graphite with 320 μm mesh of flake graphite**. Materials Letters 60 (2006) 3927–3930.
- [58] ZONGRONG, Y., XUEMEIA L., YUA Q., JIE L. **Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite**. Materials Research Bulletin 43 ,2008; p:2677–2686.
- [59] LI, Ji-hui; LIU, Qian; DA, Hui-fang. **Preparation of sulfur-free exfoliated graphite at a low exfoliation temperature**. Materials Letters 61, 2007; p:1832–1834.
- [60] TRYBA, Beata; MORAWSKI, Antoni W., INAGAKI, Michio. **Preparation of exfoliated graphite by microwave irradiation**. Carbon 43, 2005; p:2397–2429.
- [61] LI , Jihui; LI, Jing; LI, Mei. **Preparation of expandable graphite with ultrasound irradiation**. Materials Letters 61, 2007; p:5070–5073.
- [62] FUKUTSUKA, Tomokazu; YAMAGUCHI, Takayuki; et al. **Carbon-coated stainless steel as PEFC bipolar plate material**. Journal of Power Sources 174, 2007; p:199–205.
- [63] FU, Y., LIN, G., HOU, M., et al. **Carbon-based films coated 316L stainless Steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy 34 ,2009; p:405–409.
- [64] HSIAO, Min-Chien; LIAO, Shu-Hang, et al. **Electrical and thermal conductivities of novel metal mesh hybrid polymer composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells**. Journal of Power Sources 195, 2010; p:509–515.

CAPÍTULO III

- [65] L. PAVIA, Donald. **Introduction to Spectroscopy**, 4th Ed. Brooks/Cole Learning. 2009.
- [66] <http://www.artinaid.com/2013/04/que-es-la-luz-o-el-electromagnetismo/>
- [67] JI-HUI Li, LI-LI Feng, et al. **Preparation of expanded graphite with 160 μm mesh of fine flake graphite**. Materials Letters 60, 2006; p746–749.
- [68] JI-HUI Li, HUIFANG Da, **Preparation of sulfur-free expanded graphite with 320 μm mesh of flake graphite**, Materials Letters 60, 2006; p3927–3930.

Bibliografía

- [69] http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/products/product-groups/gs/tds/expanded/SIGRAFLEX_TDS-Foil_e.pdf
- [70] <http://www.sintal.de/tdblatt/chemguard/FE-5000%20TDS%201-26-09.pdf>
- [71] TAKADOUM, Jamal. **Materials and Surface Engineering in Tribology**. 1st Ed. ISTE Ltd. / John Wiley & Sons. 2008.
- [72] <http://www.jenoptik.com/industrielle-messtechnik>
- [73] POZIO, A., ZAZA, F., et al. **Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study**. Journal of Power Sources 179, 2008; p631–639.
- [74] HERMANN, Allen et al., **Bipolar plates for PEM fuel cells: A review**. International Journal of Hydrogen Energy 30, 2005; p1297 – 1302.
- [75] LEE, Shuo-Jen et al. **Corrosion-resistant component for PEM fuel cells**. Journal of Power Sources 131, 2004; p162–168.
- [76] MALO TAMAYO, J.L. y URUCHURTU, J. La técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de la corrosión. En GENESCÁ LLONGUERAS, Juan. **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**. Primera edición. México. UNAM, ISBN: 970-320540-2, 2001.
- [77] COTTIS, R.A. **Interpretation of Electrochemical Noise Data**. Corrosion Vol. 57, No. 3. NACE International. 2001; p265-285.
- [78] MENDOZA FLORES, Juan et al. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Notas. En GENESCÁ LLONGUERAS, Juan. **Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**. Primera edición. México. UNAM, ISBN: 970-320540-2, 2001.
- [79] PEREZ, Nestor. **Electrochemistry and Corrosion Science**. Kluwer Academic Publishers. ISBN: 1-4020-7744-0. 2004.
- [80] ANDRIENKO, Denis, **Cyclic Voltammetry**. 2008. http://www2.mpip-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/cyclic_voltammetry.pdf.
- [81] KISSINGER, Peter T. **Cyclic Voltammetry**. Journal of Chemical Education. 1983; p702-706.
- [82] **Electrical Conductivity Testing Protocol. Through-plane electrical conductivity testing protocol for composite materials**. US Fuel Cell Council. Document no. 05-160. 2004
- [83] **Single Cell Test Protocol**. US Fuel Cell Council. Document no. 05-014B.2. 2006.
- [84] POZIO, A. **Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study**. Journal of Power Sources 179, 2008; p631–639.
- [85] Yu FU, Guoqiang LIN, et al. **Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy 34, 2009; p405 – 409.
- [86] OH, I. H. **Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells**. Journal of Power Sources 125, 2004; p178–182.

Bibliografía

- [87] RAND, Brian. **Graphite: Structure, properties and manufacture**. Nuclear Graphite Materials Technology. 2009.
- [88] HAUK, V. **Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods**. Elsevier, Amsterdam. 1997.
- [89] JING, Li. **Preparation of expandable graphite with ultrasound irradiation**. Materials Letters 61, 2007; p5070-5073.
- [90] LIU, Quiang. **Preparation of sulfur-free exfoliated graphite at a low exfoliation temperature**. Materials Letters 61, 2007; p1832-1834.
- [91] **Fuel Cell Handbook**, 7th Edition. EG&G Technical Services, Inc. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575. U.S. Department of Energy. USA, 2009.
- [92] ALTOBELLI ANTUNES, Renato et al. **Corrosion and thermal stability of multi-walled carbon nanotube-graphite-acrylonitrile-butadiene-styrene composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells**. Journal of Power Sources 221, 2013; p345-355.
- [93] LI et al., **Corrosion-resistance PEM fuel cell**. US Patent 5624769, 22 de Diciembre de 1995.
- [94] ASTM, G5 - **Standard Reference Test Method for Marking Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**. USA, 1994.
- [95] HOOGERS G., **Fuel Cell Technology Handbook**. CPC Press LCC, 2003.
- [96] LEE, Shuo-Jen. **Corrosion-resistant component for PEM fuel cells**. Taiwan. Journal of Power Sources 131, 2004; p162-168.
- [97] WALSH, Frank. **Un Primer Curso de Ingeniería Electroquímica**, traducción de GONZÁLEZ G. José. Editorial Club Universitario. España, 2000.
- [98] OH, I. **Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells**. South Korea. Journal of Power Sources 125, 2004; p178-182.
- [99] A.J. Cisar, O.J. Murphy, K.-T. Jeng, C. Salinas, S. Simpson, D. Weng. **Lightweight metal bipolar plates and methods for making the same**. US Patent 6,426,161, 2002.
- [100] CHÁVEZ GÓMEZ, Luis E., **Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de Ruido Electroquímico en aceros inoxidable 304 y 316L**. Dirigida por Dra. Juana Eloísa Mancilla Tolama. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira. Noviembre, 2007.

CAPÍTULO IV

- [101] <http://www.comercioindustrial.net/productos.php?id=polvo%20de%20grafito&mt=grafito>
- [102] LI, Ji-Hui. Preparation of expanded graphite with 160 μ m mesh of fine flake graphite. China. Materials Letters 60, 2006; p746–749.
- [103] OSVÁTH, Z. Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates. Hungary. Carbon 45, 2007; p3022–3026.
- [104] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data® (ICDD®). **File number 03-065-6212** for graphitic Carbon.
- [105] LI, Jing. **Preparation of expandable graphite with ultrasound irradiation**. Hebei Normal University, China. Materials Letters 61, 2007; p5070–5073.
- [106] ZONGRONG, Ying. **Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite**. Nanjing University of Science & Technology, China. Materials Research Bulletin 43, 2008; p2677–2686.
- [107] HAUKE, V. Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods. Elsevier, Amsterdam. 1997.
- [108] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company Inc. Massachusetts, US. 1956.
- [109] JI-HUI Li, HUIFANG Da, Preparation of sulfur-free expanded graphite with 320 μ m mesh of flake graphite, Materials Letters 60, 2006; p3927–3930.
- [110] ALLABERDIEV, KH. **Application of FTIR for investigation of graphite materials**. State Scientific Research Institute for Plastics, Ukraine.
- [111] SUN, Ling, FUGETSU, Bunshi. **Massive production of graphene oxide from expanded graphite**. Japan. Materials Letters 109, 15 October 2013; p207–210.
- [112] TALYZIN, Alexandr V. Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide. Hungary. Carbon 52, 2013; p171–180.
- [113] THEMA, F. T. **Microwave-assisted rapid synthesis of water-soluble graphene**. Hindawi Publishing Corporation. Journal of Chemistry, Volume 2013. Article ID 150536.
- [114] BAN, F. Y., MAJID, S. R. et al. **Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance**. International Journal of Electrochemical Science, 2012; p4345-4351.
- [115] THEMA, F. T. **Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide**. Journal of Chemistry Volume 2013 (2012), Article ID 150536.
- [116] ZONGRONG, Ying. **Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite**. Nanjing University of Science & Technology. China. Materials Research Bulletin 43, 2008; p2677–2686.

Bibliografía

- [117] KUANG, C.F. ***Preparation of Expandable Graphite via H₂O₂-Hydrothermal Process and Its Effect on Properties of High-Density Polyethylene Composites.*** Wiley Online Library, Society of Plastics Engineers 33, 2012; p872–880.
- [118] HOLLAS, J. M. ***Modern Spectroscopy.*** 4th Edition. John Wiley & Sons, LTD England. University of Reading, 2004.
- [119] PAVIA, L. Donald. ***Introduction to Spectroscopy.*** 4th edition. 2009. Brooks/Cole, Cengage Learning. USA. (p.81)
- [120] TAKADOUM, Jamal. ***Materials and Surface Engineering in Tribology.*** 1st ed. in English, 2008. ISTE Ltd and John Wiley & Sons Inc. ISBN 978-1-84821-067-7.
- [121] ***Metals Handbook vol. 5: Surface Engineering.*** ASM International, 2004. ISBN:0871707063.
- [122] KHANRA, Partha, LEE, Chang-No, KUILA Tapas. ***7,7,8,8 - Tetracyanoquinodimethane-assisted one-step electrochemical exfoliation of graphite and its performance as an electrode material.*** Nanoscale 9, 2014; p4864-4873.
- [123] RAHATE, A. S., NEMADE, K. R., WAGHULEY, S. A. ***Synthesis of Polyphenylene Sulfide (PPS) Composite Through Chemical Route.*** International Journal of Basic and Applied Research. Special Issue; p45-49. ISSN-2249-3352.