



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE
COMBUSTIBLE DE MEMBRANA ELECTROLÍTICA SÓLIDA RECUBIERTA
CON POLIPIRROL”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA**

**PRESENTA
DIEGO URIEL PIÑA BELTRÁN
No. DE CONTROL 1928M1231**

**DIRECTOR DE TESIS
DR. CELSO HERNÁNDEZ TENORIO**

**CODIRECTORA DE TESIS
DRA. CLAUDIA ALICIA CORTES ESCOBEDO**

METEPEC, ESTADO DE MEXICO, OCTUBRE DEL 2021



Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México noviembre, 29 de 2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-397/2021

**C. DIEGO URIEL PIÑA BELTRÁN
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **“DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA ELECTROLÍTICA SÓLIDA RECUBIERTA CON POLIPIRROL”**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin otro particular por el momento, me despido de usted.

ATENTAMENTE

*Excelencia en educación tecnológica
Educación, integridad y ciencia*

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo

JLGR/JSJ





Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México., noviembre 23, 2021

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA ELECTROLÍTICA SÓLIDA RECUBIERTA CON POLIPIRROL", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias de la Ingeniería presenta el **C. DIEGO URIEL PIÑA BELTRÁN** con número de control **1928M1231** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
DIRECTOR DE TESIS

CLAUDIA ALICIA CORTES ESCOBEDO
COORDIRECTORA DE TESIS

ROBERTO ALEJO ELEUTERIO
REVISOR DE TESIS

FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JSJ





Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme un logro más.

Al Instituto Tecnológico de Toluca, por abrirme las puertas y permitirme continuar con mis estudios.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico otorgado durante la maestría

A la Dra. Claudia Cortes Escobedo por su apoyo como codirectora de Tesis.

Y muy especialmente al Dr. Celso Hernández Tenorio por darme la oportunidad de realizar este proyecto brindándome su apoyo y disponibilidad.



Dedicatoria

Dedico este proyecto a mis padres que me han apoyado incondicionalmente, a mi hermano por su compañía, a mi familia por su entusiasmo para conmigo, y a las personas que hacen ciencia por placer, a las personas que están comprometidas con el desarrollo de energías renovables, y a las personas que, no importando las carencias, siempre salen adelante.



Resumen

Las placas bipolares son uno de los componentes más importantes de las celdas de combustible de membrana electrolítica. En este trabajo se presenta un estudio sobre el diseño de un conjunto de placas bipolares con campo de flujo intercalado, así como su caracterización, con el fin de obtener una opción viable a los diseños de placas bipolares existentes, en cuanto a los campos de flujo y a los materiales utilizados. Debido a las condiciones extremas de pH que se generan dentro de las celdas de combustible, es necesario aplicar una película a los canales de flujo para evitar la corrosión, en este trabajo se seleccionó una película de polipirrol dopada con yodo (PPy/I). La síntesis se llevó a cabo mediante un proceso electroquímico, con una corriente de 40 mA, y con tiempos de 10, 30 y 60 minutos. La morfología de las películas de PPy/I mostraron similitud independientemente del tiempo de síntesis, además de estructura semejante a una coliflor. La composición de las películas de PPy/I sintetizadas sobre acero inoxidable muestra diferentes concentraciones de carbón, hierro, cromo y níquel, además de sodio, azufre y yodo. Los grupos funcionales de las películas de PPy/I analizados por la técnica de espectroscopía FT-IR mostraron que la banda de absorción asignada a los enlaces N-H usualmente en 3500 cm^{-1} no se presenta, además, la banda de absorción en 2360 cm^{-1} , asignada a C=O sugiere un nivel alto de entrecruzamiento como consecuencia de la síntesis en un medio líquido, así como la banda de absorción en 1081 cm^{-1} , mientras que la banda 988 cm^{-1} refiere a la estructura del anillo del pirrol. Las películas presentan una conductividad en el rango de los 0.075 S/cm a los 0.32 S/cm . Se realizó un estudio sobre corrosión utilizando el método de pérdida de peso, se observó que entre más grueso sea el espesor de la película depositada, se tiene una mayor velocidad de corrosión y, por lo tanto, una mayor pérdida de peso. Las pruebas de las placas bipolares de área de 6.25 cm^2 mostraron un voltaje de salida de 0.87 V y una densidad de potencia de 0.0005 W/cm^2 .



Abstract

The bipolar plates set are one of the most important components of electrolyte membrane fuel cell. This paper presents a study on the design of a set of bipolar plates with intercalated flow field, as well as its characterization, to obtain a viable option to existing bipolar plate designs, in terms of flow fields. and the materials used. Moreover, due the extreme conditions of pH that are inside of fuel cells, is necessary applying a coat to the flow channels to avoid the corrosion. In this work was selected a polypyrrole doped with iodine (PPy/I) coat. The synthesis was carried out through electrochemical process with 40 mA of current, and times of 10, 30 and 60 minutes. The morphology of the electrochemically synthesized PPy/I films observed similarity of morphology regardless of the synthesis time, the structure like cauliflower. The composition of PPy/I films synthesized on stainless steel shows different concentrations of carbon, iron, chrome, and nickel aside from sodium, sulfur, and iodine. The functional groups of the PPy/I films analyzed for FT-IR spectroscopy technic shows that the absorption band assigned to N-H bond usually in 3500 cm^{-1} no show, besides the permanence of the absorption band in 2360 cm^{-1} , assigned to C=O suggests a high level of crosslinking because of synthesis in a liquid medium, as well as the absorption band at 1081 cm^{-1} , while the 988 cm^{-1} band refers to structure of polypyrrole ring. The films have a conductivity in the range of 0.075 S/cm to 0.32 S/cm. A study on corrosion was carried out using the weight loss method, it was observed that the thicker the thickness of the deposited film, the higher the corrosion rate and, therefore, the greater the loss of weight. Test of the 6.25 cm^2 area bipolar plates showed an output voltage of 0.87 V and a power density of 0.0005 W/cm^2 .



CONTENIDO

Agradecimientos.....	i
Dedicatoria.....	i
Resumen	i
Abstract.....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	7
1.1 Tipos de celdas de combustible	8
1.2 Celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEMFC).....	8
1.2.1 Componentes de una celda de combustible de membrana protónica	11
1.2.2 Membrana	11
1.2.3 Electroodos	13
1.2.4 Capa de difusión de gas.....	14
1.2.5 Placas bipolares	15
1.3 Pilas de celdas de combustible	17
1.4 Ecuaciones para el diseño de un conjunto de placas bipolares.....	18
1.4.1 Número de celdas.....	18
1.6 Técnicas de Caracterización	19
1.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	20
1.6.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	20
1.6.3 Conductividad eléctrica.....	21
1.6.4 Resistencia a la corrosión del conjunto de placas bipolares.....	23
2. Metodología	25
2.1 Diseño	25
2.2 Síntesis electroquímica.....	27
2.3 Condiciones de la síntesis electroquímica de películas de polipirrol/yodo	27
2.4 Caracterización de películas de polipirrol depositadas sobre acero inoxidable T304	30
2.4.1 Análisis de la morfología	30
2.4.2 Caracterización de la estructura FTIR	31



2.4.3 Conductividad eléctrica.....	32
2.4.4 Espesor de la película	32
2.4.5 Resistencia a la corrosión del conjunto de placas bipolares.....	33
2.4 Eficiencia del conjunto de placas bipolares	35
3. Resultados y discusión	37
3.1 PPy/I sintetizadas electroquímicamente.....	37
3.2 Morfología	38
3.3 Análisis elemental EDS	40
3.4 Análisis estructural FT-IR.....	42
3.5 Conductividad eléctrica	43
3.6 Espesor	45
3.7 Resistencia a la corrosión del conjunto de placas bipolares.....	46
3.8 Eficiencia del conjunto de placas bipolares	49
4. Conclusiones	57
Referencias y fuentes consultadas.....	59



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Partes principales de una celda de combustible	6
Figura 2.1 Placa bipolar maquinada con campo de flujo intercalado	24
Figura 2.2 Ensamble del reactor para la síntesis electroquímica	25
Figura 2.3 Conexión eléctrica para medir la corriente en la síntesis de la película de PPy/I	26
Figura 2.4 Conexión eléctrica para la síntesis de la película de PPy/I	27
Figura 2.5 Microscopio electrónico de barrido	28
Figura 2.6 Espectrofotómetro FT-IR	29
Figura 2.7 Dispositivo de placas paralelas para la obtención de la resistencia eléctrica	30
Figura 2.8 Comparador de carátula para obtener el espesor de las películas de polipirrol	31
Figura 2.9 Laminilla de acero inoxidable con película de PPy/I en ácido sulfúrico	32
Figura 2.10 Celda de combustible con nuevo diseño de conjunto de placas bipolares	33
Figura 3.1 Películas depositadas sobre laminillas de acero inoxidable T304.	35
Figura 3.2 Morfología de las películas depositadas sobre laminillas de acero inoxidable, a) tiempo de deposición de 10 min b) tiempo de deposición de 30 min y c) tiempo de deposición de 60 min, todas a 5000X.	37
Figura 3.3 Espectros de energía dispersiva de las películas sintetizadas a) 10 minutos, b) 30 minutos, c) 60 minutos.	39
Figura 3.4 Espectro FT-IR de las películas de PPy/I con diferentes tiempos de síntesis.	40
Figura 3.5 Gráfico que muestra el comportamiento de la conductividad respecto a la temperatura de 3 muestras con diferente tiempo de síntesis.	41
Figura 3.6 Promedio del espesor de las películas sintetizadas electroquímicamente.	42



Figura 3.7 Pesos iniciales y finales de las muestras expuestas 1 hora a 0.5M de ácido sulfúrico.	44
Figura 3.8 Velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año.	46
Figura 3.9 Conexión eléctrica de celda de combustible para medir su desempeño.	47
Figura 3.10 Curva de resistencia contra corriente de las celdas de combustible a) sin película, b) con película y c) celda comercial marca MISOL.	48
Figura 3.11 Desempeño de celda de combustible con nuevo conjunto de placas bipolares sin película de PPy/I.	50
Figura 3.12 Desempeño de celda de combustible con nuevo conjunto de placas bipolares y con película de PPy/I.	51
Figura 3.13 Desempeño de celda de combustible marca MISOL.	52
Figura 3.14 Curva de polarización de celda de combustible y una simulación de celda de combustible.	53
Figura 3.15 Curva de potencia de celda de combustible con película y una simulación de celda de combustible.	54



INTRODUCCIÓN

Una parte importante de la pila de combustible PEMFC son las placas bipolares [1], que representan aproximadamente el 80% del peso total y el 45% del coste de la pila [2]. Están diseñadas para distribuir los reactivos uniformemente sobre las áreas activas, eliminar calor, transportar la corriente de una celda a otra celda y evitar fugas de reactivos y refrigerante. Además, las placas deben ser de materiales ligeros y económicos y de fácil maquinado. Actualmente se están realizando esfuerzos para desarrollar nuevos materiales que satisfagan estas demandas [3]. Los principales materiales estudiados hasta la fecha incluyen acero inoxidable, aluminio, revestidas y no revestidas y compuestos poliméricos de grafito [4]. Las topologías de las placas bipolares son las de tipo serpentino, paralelo, intercalado, y la combinación de estos como lo es el paralelo-serpentino [5]. Además, tienen alta densidad de potencia y alta eficiencia, generalmente más del 40% de eficiencia en la producción de energía eléctrica, que es mayor que la eficiencia de los motores/generadores de combustión interna tradicionales; además el calor residual de una celda de combustible se puede utilizar para fines de calefacción, aumentando así su eficiencia general [5].

Una celda de combustible funciona como una batería convirtiendo la energía química de los reactantes en energía eléctrica, pero difiere de una batería convencional en que siempre que se suministre combustible (como el hidrógeno) y un oxidante (como el oxígeno), producirá electricidad continuamente [5].

Ese principio de operación básico de las celdas de combustible lo descubrió William Grove en 1839, revirtiendo la electrólisis del agua para generar electricidad del hidrógeno y oxígeno. El principio que él descubrió permanece sin cambios hasta hoy en día [6]. En 1842, Grove desarrollo una pila de cincuenta celdas de combustible que él llamó batería voltaica gaseosa [7].



Aunque existen varios tipos de celdas de combustible, las celdas de combustible de membrana electrolítica de polímero (PEM) son los tipos de celdas más comunes, y tradicionalmente usan hidrógeno como combustible. Estas celdas de combustible también tienen otras opciones de combustible, que abarcan desde hidrógeno hasta etanol y materiales derivados de biomasa. Estos combustibles pueden alimentar directamente a las celdas de combustible, o enviarse a un regenerador para extraer el hidrógeno puro, el cual puede alimentar a la celda de combustible [8].

Cada celda individual produce cerca de 0.7 V cuando se opera en condiciones normales, lo cual no es suficiente para hacer funcionar cualquier aparato eléctrico. Entonces, para generar un voltaje útil, los electrodos de múltiples celdas deben ser unidos en serie [9], esto puede ser realizado por la conexión directa de electrodos adyacentes, sin embargo, la baja conductividad eléctrica de los electrodos y el espesor de su estructura pudiera causar una significativa pérdida de voltaje, haciendo evidente la utilización de componentes específicos para transportar electrones desde el ánodo de una celda hasta el cátodo de otra celda adyacente. Esta tarea fundamental es llevada a cabo por las placas bipolares [10].

Para mejorar el rendimiento de las pilas de celdas de combustible, se diseñan y prueban nuevos conjuntos de placas bipolares, por lo que, Hassan y colaboradores, en 2019 reportaron un estudio de una placa bipolar de compuestos de polímero/grafito expandido de tres elementos para una celda de combustible (PEM) de 0.6 mm de espesor. Utilizaron dos láminas para crear canales de flujo para el ánodo y el cátodo, y la tercera lámina sirve para separar a las anteriores, evitando la mezcla de los gases, y además el suministro de combustible se realiza a través de la pieza intermedia. La topología fue un serpentino doble para el lado del ánodo y canales rectos para el lado del cátodo. La densidad de la placa bipolar de polímero/grafito expandido fue de 1.79 g/cm³, con una resistencia a la flexión de 29 MPa; y con una resistencia eléctrica por área de 22.3 mΩ-cm² con una presión de compresión de 1.4 bar [11].



Hyung-Man Kim en 2018 reportó un nuevo diseño de topología para una placa bipolar con un campo de flujo serpentino. Esta nueva topología consiste en un campo de flujo serpentino convencional con subcanales, y derivaciones (SFFSB) al campo de flujo distribuido en 5 pasos y 4 vueltas sobre un área de 25 cm². El nuevo diseño SFFSB se determinó para lograr una distribución de reactivos más equilibrada desde la entrada hasta la salida y para activar la reacción electroquímica al aumentar las tasas de transporte de masa de los reactivos desde el canal de flujo a la capa interna del catalizador y facilitando la eliminación de agua. De acuerdo con las mediciones experimentales el promedio de la densidad de corriente para el nuevo diseño SFFSB fue de 1.557 A/cm² que comparado con el campo de flujo convencional sin subcanales y derivaciones (CASFF), generaba una densidad de corriente de 1.310 A/cm², obtuvo un incremento del 18.85% con un voltaje de celda de 0.35 V. Así mismo las máximas densidades de potencia del SFFSB y el CASFF fueron 0.615 W/cm² y 0.497 W/cm², respectivamente; a un voltaje de la celda de 0.47 V, mostrando una ganancia de 23.74% [12].

Byun y colaboradores en 2018 propusieron un nuevo diseño para los canales del cátodo en una celda de combustible (PEM); con el fin de aumentar el suministro del oxidante a las capas de difusión de gas (GDL), además de aumentar también la presión parcial en el cátodo de la celda de combustible (PEM). Este nuevo diseño consiste en canales en forma de onda senoidal. Este diseño de canales se puede variar de acuerdo con los factores de la distancia entre las crestas de onda (la distancia adhesiva, AD) y el tamaño de las crestas de onda (la relación de expansión, ER). Que para este diseño utilizaron una ER de 1.5, 2.0 y 3.0. Para demostrar la mayor eficiencia de este nuevo diseño compararon las curvas de corriente/voltaje generadas por una celda de combustible (PEM) con canales convencionales de superficie plana de ancho y alto de 0.9 mm x 0.9 mm, respectivamente. De acuerdo con la experimentación obtuvieron que la densidad de potencia máxima aparece cerca de la densidad de corriente (CD) de 1.1 A/cm² en el caso del canal normal y cerca de la CD de 1.3 A/cm² en el caso del canal de forma de onda (ER de 2.0). Además, la densidad de potencia máxima del



canal en forma de onda es aproximadamente un 20% mejor con un AD de 4.0 y un ER de 2.0 comparada con la del canal convencional [13].

Varadharajan y Karthikeyan en 2015 reportaron una simulación de la optimización de dos canales de flujo, uno del tipo serpentino y otro del tipo intercalado, ambos sobre una PEMFC con un área de 25 cm². La optimización del diseño, así como de los distintos parámetros de funcionamiento la realizaron en dos etapas utilizando el método de Taguchi y los softwares MINITAB 17 y MATLAB. En la primera etapa utilizaron el método Taguchi con una matriz ortogonal estándar con 4 ecuaciones y 4 variables. En la segunda etapa, el modelo matemático obtenido del software MINITAB 17 lo introdujeron en el software MATLAB para obtener los parámetros optimizados. Estos a su vez, los introdujeron en el software CFD Fluent 14.0 para hacer la simulación y obtener las densidades de potencia. Los resultados que obtuvieron muestran que para un canal de flujo serpentino, la densidad de corriente es de 0.69 A/cm² y la densidad de potencia máxima es de 0.27 W/cm² con un ancho de pared al canal (L:C) 1:1 para un potencial de celda de 0.4 V. Y para el canal de flujo intercalado, la densidad de corriente es 0.66 A/cm² y la densidad de potencia máxima es de 0.29 W/cm² con ancho de pared a canal (L:C) 1:2 con un potencial de celda de 0.45 V [14].

Wang y colaboradores en 2017 realizaron un estudio experimental y numérico sobre los efectos de la región de convección bajo la pared (URC) y la caída de presión en el desempeño de la celda con diferentes geometrías de canal de flujo, para lo cual diseñaron y fabricaron cuatro campos de flujo serpentino/paralelo con un área de flujo de 25 cm² y 5 pasos, 2 con 10 canales y 2 con 6 canales. De acuerdo con las curvas de corriente/voltaje que obtuvieron, pudieron observar que los diseños con el mismo ancho de canal tienen aproximadamente el mismo voltaje de celda en el rango de 500 mA/cm² a 1100 mA/cm². Y además los diseños con canales angostos tienen mejor desempeño porque muestran un voltaje de celda de 0.710 V a 800 mA/cm² en contraste con los diseños de canales anchos que muestran un voltaje de 0.697 V a la misma densidad de corriente, y esto se debe a que estos canales con diseños



angostos pueden mejorar la convección bajo la pared facilitando la remoción de agua en las GDL, a su vez mejorando el transporte de oxígeno a la lámina del catalizador permitiendo un mejor desempeño. Además, en el rango de 1100 mA/cm² a 1800 mA/cm², los diseños de canales con mayor profundidad tienen la mayor caída de voltaje comparado con los diseños superficiales [15].

El objetivo de esta tesis consistió en el diseño y caracterización de un conjunto de placas bipolares con depósitos de polipirrol sobre acero inoxidable T304 dopada con yodo, para su utilización en celdas de combustible con topología de campo de flujo intercalado.

Por otra parte, los objetivos específicos son:

- Diseñar la placa bipolar para realizar el ensamble de la pila de celdas de combustible.
- Depositar polipirrol dopado con yodo sobre láminas de acero inoxidable T304.
- Caracterizar las placas bipolares mediante MEB, FT-IR, obtener la conductividad eléctrica, espesor de la película y la resistencia a la corrosión.
- Medir la potencia generada de la celda de combustible usando la placa bipolar obtenida y comparar la potencia generada con una celda comercial con placa bipolar con campo de flujo convencional.

Esta tesis se conforma de cuatro capítulos. En el primer capítulo se menciona los fundamentos, en los cuales se detallan los conceptos básicos esenciales para el desarrollo de esta tesis, en el segundo capítulo se describe la metodología, donde se explican las condiciones utilizadas tanto para el diseño de las placas bipolares como para la deposición de las películas de PPy/I, así como las técnicas de caracterización empleadas las cuales son: microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), análisis de la conductividad eléctrica, medición del espesor de la película, análisis de la resistencia a la corrosión y el análisis



de la eficiencia del conjunto de placas bipolares. En el tercer capítulo se presenta los resultados y la discusión sobre las placas bipolares empleando las técnicas anteriormente descritas, y finalmente en el cuarto capítulo se presenta las conclusiones y fuentes consultadas.

1. FUNDAMENTOS

El funcionamiento de la pila de combustible es simple: dos reacciones electroquímicas están separadas por un conductor iónico (electrolito). Una de estas reacciones produce iones y electrones y la otra los consume. Los iones se mueven a través del electrolito, mientras que los electrones realizan un trabajo útil en la carga externa [16]. Esta reacción electroquímica tiene como subproductos, la generación de calor y agua.

En general todas las celdas de combustible están compuestas por dos electrodos (ánodo y cátodo), y el electrolito que es la sustancia encargada de transportar los iones producidos en las reacciones redox. La Figura 1.1 muestra las partes principales de una celda de combustible.

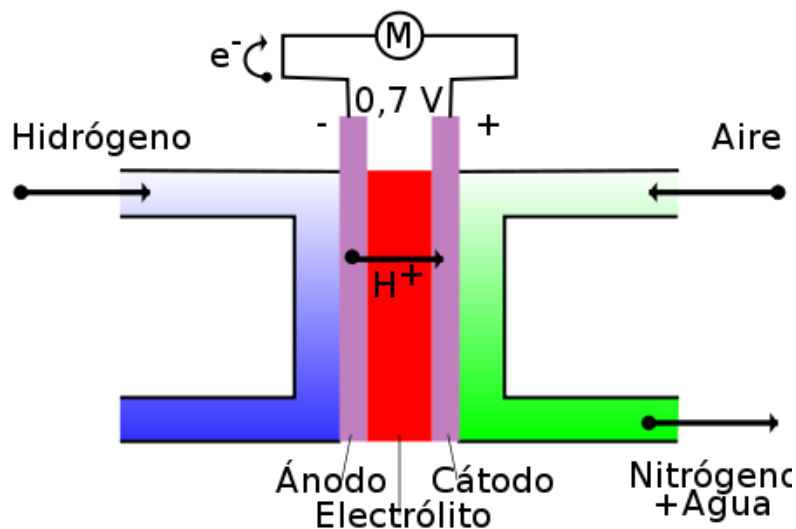


Figura 1.1 Partes principales de una celda de combustible.

El funcionamiento básico de una celda de combustible utilizando como combustible hidrógeno se puede describir de la siguiente manera:



- 1.- En el ánodo tiene lugar la oxidación del combustible, esto es, las moléculas de hidrógeno se disocian en protones y electrones.
- 2.- El electrolito permite el paso de los protones, e impide el paso de los electrones, los electrones generan corriente eléctrica a su paso por un circuito externo.
- 3.- En el cátodo se produce una reacción de reducción, electrones y protones se recombinan con el oxígeno para formar agua.

Existen distintos tipos de celdas de combustible, pero todas operan bajo el mismo principio, la diferencia es en el electrolito que utilizan y la temperatura a la cual trabajan [17].

1.1 Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible comúnmente se clasifican por el tipo del electrolito que utilizan. Estas incluyen a las celdas de combustible de intercambio de protones/de membrana de electrolito de polímero (PEMFC), celdas de combustible de metanol directo (DMFC), celdas de combustible alcalinas (AFC), celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC), celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), celdas de combustible de aire zinc (ZAFC) y celdas de combustible de cerámico fotónico (PCFC) las cuales tienen diferente temperatura de funcionamiento [6].

Este trabajo se centrará en las celdas de combustible tipo PEM, las cuales requieren una temperatura baja de funcionamiento y su principal aplicación es en el sector automotriz y residencial.

1.2 Celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero (PEMFC)

La celda de combustible PEMFC, también llamada celda de combustible de polímero sólido fue desarrollada por General Electric en los años 60s [7].



En la parte principal de una celda de combustible PEM, la cual es conocida como ensamble electrodo membrana (MEA por sus siglas en inglés) [5], hay una membrana de polímero que tiene algunas capacidades únicas. Es impermeable a los gases, conduce protones, y actúa como electrolito, esta se encuentra entre los dos electrodos porosos conductores de electricidad. Estos electrodos suelen estar hechos de tela de carbono o papel de fibra de carbono. En la interfaz entre el electrodo poroso y la membrana de polímero hay una capa con partículas de catalizador, típicamente platino soportado sobre carbono. El lado del hidrógeno es negativo y se llama ánodo, mientras que el lado del oxígeno de la pila de combustible es positivo y se llama cátodo [18].

Cada electrodo consiste en una capa de partículas de catalizador usualmente de platino depositado en la superficie de una capa de carbón que sirve de soporte y es unido a la membrana por un lado y a la capa de difusión de gas por el otro lado. La capa de difusión está hecha de un material poroso y conductor para permitir que los reactivos se esparzan dentro del ensamble MEA, y hacer de puente eléctrico hasta la placa bipolar; además, de que permite salir el agua formada en el cátodo hacia la placa bipolar [5].

Las placas bipolares desempeñan varias funciones en las celdas de combustible PEMFC, estas son: distribuyen combustible y oxidante dentro de la celda, separan las celdas individuales en la pila, recolectan la corriente, llevan el agua lejos de cada celda, humedecen los gases y mantienen las celdas frescas. Los diseños comúnmente utilizados pueden incluir campos de flujo rectos, serpenteantes, paralelos, intercalados o tipo clavija. Los materiales más utilizados son el acero inoxidable, el titanio, el grafito no poroso y los polímeros dopados. Se han investigado varios materiales compuestos y están comenzando a producirse en masa [8].

Como ya se había mencionado en este capítulo, una celda de combustible consiste en dos electrodos separados por una membrana. El oxígeno pasa por un electrodo y el hidrógeno por el otro. Una vez que el hidrógeno ha pasado por un electrodo es



ionizado, esto quiere decir que se separan electrones de los átomos y deja protones libres, pero ambas partículas buscan llegar al otro electrodo. Iones y protones toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. Mientras que los protones atraviesan directamente la membrana, los electrones lo hacen a través de un material conductor hacia la carga generando una corriente eléctrica.

Pero este proceso no es tan sencillo. La ionización de la molécula de alimentación y la recombinación de iones se ejecuta en la superficie del catalizador, el cual está en contacto con el electrolito. Un campo eléctrico gigante surge entre la superficie del catalizador y la superficie de la membrana de electrolito.

La corriente producida por la celda aumenta con el catalizador. Para incrementar esta superficie una gran cantidad de pequeñas partículas de catalizador se mezclan con conductores iónicos y de electrones en las capas del catalizador. Se necesita una capa de microporo en las inmediaciones de la partícula de catalizador para proporcionar un suministro rápido de moléculas de alimentación. Pero incluso en los diseños de capas de catalizador más estables y eficientes, una gran cantidad de partículas de catalizador se desconectan del electrolito o se ubican lejos de la capa de microporo y, por lo tanto, no actúan en la reacción.

La corriente de iones entre el ánodo y el cátodo es transportada a través de un conductor iónico. En las celdas de combustible de baja temperatura, los portadores de carga internos son protones y el conductor de protones es la membrana de electrolito. Llevó más de diez años aclarar el mecanismo del transporte de protones en la membrana. Sin embargo, la estructura de la membrana y su dependencia del contenido de agua aún no está clara [5].

Las celdas de combustible consumen combustible y oxígeno, y generan corriente eléctrica y calor. Las moléculas de alimentación deben distribuirse sobre la superficie de la celda de combustible de la manera más uniforme posible y los reactivos deben de eliminarse sin pérdidas significativas. En este nivel, una celda de combustible parece un reactor químico el cuál debe optimizarse con respecto a la geometría, y condiciones de operación.



Para aumentar la densidad de potencia las celdas de combustible son ensambladas en pilas. En una pila surgen nuevos problemas, el más importante de estos es la eliminación de productos de reacción y calor, y la distribución uniforme de los reactivos en las celdas individuales [5].

1.2.1 Componentes de una celda de combustible de membrana protónica

A continuación, se describen los diferentes componentes que integran una celda de combustible de membrana protónica.

1.2.2 Membrana

La función de la membrana de electrolito polimérico es permitir la transferencia de protones del ánodo al cátodo, donde reaccionan con el oxígeno reducido lo que genera agua. Este proceso es esencial para la operación de la celda, esto permite cerrar el circuito eléctrico dentro de la celda. Por otra parte, la membrana debe también impedir la mezcla entre el combustible y el oxidante, y exhibir propiedades químicas y mecánicas compatibles con las condiciones de operación de la celda de combustible (temperatura, presión y humedad).

La temperatura óptima de trabajo de una membrana polimérica está en el rango de 40 a 90 °C. Este rango de temperatura de trabajo implica la necesidad de usar hidrógeno puro, para evitar la contaminación del catalizador. Además de que combustibles menos reactivos que el hidrógeno no pueden ser utilizados y es necesario utilizar un catalizador en ambos electrodos. Es conveniente agregar al proceso una fase de post purificación del flujo de hidrógeno para reducir la concentración de monóxido de carbono (derivado de oxidación incompleta del combustible), ya que el CO puede ser fácilmente absorbido por el catalizador. Lo que dificulta la posterior adsorción de los iones de hidrógeno, reduciendo drásticamente el potencial de la celda. Este tipo de membrana tiene una estructura polimérica perfluorada la cual contiene grupos sulfónicos, los cuales facilitan el transporte de protones. Comercialmente hay varios



materiales de este tipo, fabricados por DuPont, Dow Chemical y Asahi Chemicals. La membrana más usada es de nafion (DuPont) que permite operar la celda de combustible desde temperaturas ambiente hasta 100 °C [10].

1.2.2.1 Nafion

El nafion es un copolímero de tetrafluoroetileno sulfonado que fue descubierto a finales de los años 60s por el Dr. Walther Gustav Grot en DuPont. El nafion es la primera de una clase de ionómeros perfluorados (un material polimérico totalmente fluorado terminado en puntos con grupos iónicos). Fue originalmente desarrollado como un material de membrana para el proceso cloroalcalino. El material es generado por la copolimerización de un comonomero de éter de vinil perfluorado con tetrafluoroetileno. La parte principal del polímero es el politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón y da al nafion una excepcional resistencia a ambientes químicos hostiles, buena resistencia mecánica, y una temperatura de funcionamiento alta. Los enlaces éter fluorados terminan en grupos de sulfonatos. La relación del número de gramos de polímero por mol de grupos de ácido sulfónico del material en forma ácida y completamente seca se denomina peso equivalente (EW). El proceso equivalente puede ser variado y afecta las propiedades mecánicas y de transporte. Incrementando el peso equivalente (disminuyendo la concentración del grupo de ácido sulfónico) mejora las propiedades mecánicas, pero disminuye la conductividad protónica. Se usa típicamente un peso equivalente de 1100 de nafion en aplicaciones de celdas de combustible ya que tiene un balance razonable de conductividad de protones e integridad mecánica. Con un peso equivalente de 1100 de nafion, el valor promedio de la masa (las unidades de longitud de CF_2 entre cadenas laterales) es de 14. El nafion es diseñado por un sistema de números. Los dos primeros números denotan el peso equivalente mientras que el tercer y posiblemente el cuarto dígito denota el espesor de la membrana seca en milésimas de pulgada. Por ejemplo, N112 es 1100 de peso equivalente y 0.002in (0.0051cm) de espesor. En esta disertación, membranas con peso equivalente de 1100 y espesor de 0.002in (0.0051cm), 0.005in (0.0127cm), y 0.010 in (0.0254cm) son



específicamente mencionadas. Ellas corresponden a *N112*, *N115* y *N1110*, respectivamente. La *N* denota que la membrana esta extruida en capas. Varios cationes monovalentes (por ejemplo Na^+ , Li^+) pueden interactuar con los grupos sulfonados, permitiendo el transporte de las especies iónicas en la presencia de un gradiente químico o eléctrico. Intercambio de especies iónicas pueden ser fácilmente realizadas, convirtiendo al nafion de una forma a otra. Entonces se puede decir que el nafion está en forma protonada [19].

1.2.2.2 Polipirrol

El polipirrol es un polímero conductor. Este material tiene diferentes aplicaciones entre las que se pueden mencionar: baterías recargables, capacitores electroquímicos, dispositivos de visualización electrocrómicos, ventanas inteligentes, diodos emisores de luz, limpieza de residuos tóxicos, sensores químicos, inhibidores de corrosión, y transistores de efecto de campo. También puede ser usado como soporte para catalizadores metálicos en la reacción de reducción de oxígeno con un adecuado método de polimerización para la obtención de una buena área superficial con alta conductividad electrónica. Algunas de las propiedades del polipirrol son: buen conductor, estabilidad ambiental en estado dopado o medio acuoso y con viables alternativas a los materiales tradicionales inorgánicos, debido a su pequeño tamaño, peso, abundancia, fácil producción, y buen rendimiento con bajos costos [20-22].

1.2.3 Electroodos

Los electroodos están hechos de un material de soporte para el catalizador (usualmente se utiliza una hoja porosa de carbón), la cual es impregnada con platino o alguna aleación de platino que actúa como catalizador [6].

Se ha considerado que el platino es el mejor catalizador tanto para el ánodo como para el cátodo, aunque existe una gran diferencia entre la reacción de reducción de oxígeno



(ORR) y la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) que utilizan el mismo catalizador.

Usualmente el polvo base de carbono para la hoja porosa es el vulcan XC72. De esta manera, el platino está muy dividido y extendido, de modo que una proporción muy alta del área de superficie estará en contacto con el reactivo, lo que resultará en una gran reducción de la carga del catalizador con un aumento de la potencia. En los primeros días del desarrollo de la celda de combustible PEM, el catalizador se usó a una tasa de 28 mg/cm^2 de platino. En los últimos años, el uso se ha reducido a alrededor de 0.2 mg/cm^2 con un aumento de la potencia [6].

1.2.4 Capa de difusión de gas

Las capas de difusión de gas son componentes críticos en las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones. Las capas de difusión de gas (o las capas de respaldo), junto con los campos de flujo y los colectores de corriente, están diseñados para lograr un alto rendimiento del funcionamiento de la celda de combustible de membrana de intercambio de protones. Pero las capas de difusión de gas pueden o no ser parte integral del conjunto de membrana de intercambio.

La función principal de la capa de difusión de gas es esparcir el gas. La naturaleza porosa del material de soporte facilita la difusión efectiva de cada gas reactivo al catalizador en el conjunto de membrana de intercambio. La capa de difusión de gas también es una conexión eléctrica entre el catalizador con soporte de carbono y la placa bipolar u otros colectores de corriente. Además, la capa de difusión de gas también ayuda en el manejo del agua en la celda de combustible, ya que lleva el agua del producto lejos de la superficie del electrolito.

La capa de difusión generalmente está hecha de un sustrato poroso a base de carbono, como papel carbón o tela de carbón, con un grosor de aproximadamente 0.2 a 0.5 mm y una estructura de doble capa. Se requiere una capa de difusión de gas ideal para transportar eficazmente los reactivos de gas a las capas de catalizador,



tener baja resistencia electrónica, tener una superficie que mejore el buen contacto electrónico y tener la hidrofobicidad adecuada para cada aplicación. En particular, para la potencia de salida más alta cuando la celda de combustible opera a una densidad de corriente relativamente alta, se necesita un mayor flujo de alimentación de gas lo que requiere que la capa de difusión de gas ideal transporte efectivamente los gases reactivos a las superficies del catalizador a una alta velocidad [6].

1.2.5 Placas bipolares

Entre los componentes de la pila de celdas de combustible, la placa bipolar se considera una de las más costosas y problemáticas. Además de cumplir con las restricciones de costos, las placas bipolares poseen una gran cantidad de otras propiedades. La búsqueda de materiales de placa bipolar adecuados y de bajo costo es una preocupación clave en el desarrollo de la pila de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones.

La placa bipolar es un componente multifuncional. Su función principal es suministrar gases reactivos a los electrodos de difusión de gas a través de canales de flujo. La efectividad del transporte de reactivos depende parcialmente de la técnica del diseño del campo de flujo, por lo que un nombre alternativo para la placa bipolar es placa del campo de flujo. Las placas bipolares deben proporcionar conexiones eléctricas entre las celdas individuales. Tienen que eliminar con eficiencia el agua producida en el cátodo. Las placas bipolares también deben ser relativamente impermeables a los gases, suficientemente fuertes para resistir el ensamblaje de la pila y fácilmente producidas en masa. Para aplicaciones de transporte, peso bajo y bajo volumen son esenciales. Como las placas bipolares operan en contacto constante con el agua ácida ($pH = 5$) que se genera en las condiciones operativas de la pila, se requiere una alta estabilidad química y resistencia a la corrosión. Los óxidos formados durante la corrosión no solo pueden migrar y envenenar el catalizador, sino también pueden aumentar la resistividad eléctrica de las placas y, por lo tanto, reducir el rendimiento



de la celda de combustible. Además, el material de la placa bipolar debe ser capaz de resistir una temperatura de 80 °C o más, una alta humedad y un potencial eléctrico.

Los materiales para la fabricación del conjunto de placas bipolares deben cumplir todos estos requisitos y, a largo plazo, deben ser baratos y estar disponibles para el propósito de la producción en serie.

En términos generales, el grafito es un material excelente para las placas bipolares de celdas de combustible, pero tanto el costo del material como el costo de procesamiento son muy altos para la producción a gran escala. Aunque las placas de grafito no se consideran el material más efectivo para las aplicaciones de celdas de combustible, se prefieren para las aplicaciones espaciales debido a su resistencia superior a la corrosión sin recubrimiento cuando se comparan con las placas de metal. Ahora se presta más atención a los compuestos y metales. Se ha concluido que los más prometedores para la comercialización de celdas de combustible son los compuestos de polímeros de grafito y los materiales metálicos con recubrimientos. Los materiales compuestos de polímeros de carbono y las láminas de metal son materiales potencialmente económicos y son especialmente adecuados para la producción en masa porque el campo de flujo se puede moldear directamente en materiales compuestos de polímeros de carbono, y las hojas de metal fino se pueden estampar en las placas en un proceso establecido de producción en masa. Sin embargo, todavía hay mucho trabajo por hacer para obtener materiales de placas bipolares satisfactorios. Una placa bipolar óptima no solo debe cumplir con los requisitos de propiedad anteriores, sino que su proceso de fabricación también debe ser fácil de fabricar y económico. La técnica del diseño de campo de flujo de placas bipolares es otra característica importante para el rendimiento de las celdas de combustible. El destino de los materiales potenciales será determinado en última instancia por todos estos factores [8].



1.3 Pilas de celdas de combustible

Una única celda de combustible PEM consiste en un único ánodo y cátodo, y el voltaje de operación es menor que 1 V. Cuando se opera a una corriente predeterminada, el voltaje es incluso menor, un desempeño aceptable para una única celda es al menos 1 A/cm² a un voltaje de 0.6 V.

Pero este voltaje no es suficiente para hacer funcionar cualquier aparato eléctrico. Entonces, para producir un voltaje útil se deben de acoplar varias celdas, formando una pila de celdas de combustible. Esto se puede lograr de dos formas, en un sistema paralelo y/o un sistema en serie para suministrar gas de alimentación a las pilas. En una pila de celdas de combustible el suministro de gas es en forma paralela, todas las celdas están alimentadas desde una entrada en común de hidrogeno/aire. En la configuración en serie el gas de la salida de la primera celda alimenta la entrada de la segunda celda y así hasta la última celda, lo cual ayuda a la distribución uniforme del gas. Pero para evitar una gran caída de presión este arreglo solo se puede usar con una pequeña cantidad de celdas.

El principal requerimiento para el diseño de un campo de flujo es una distribución uniforme de los gases reactantes sobre la superficie del electrodo. Una mala distribución de los gases resultará en una mala distribución de corriente que conduce a una menor utilización del catalizador, baja eficiencia de energía, y una reducida vida de la celda. Usualmente, los campos de flujo están diseñados alrededor de su máximo punto de potencia de funcionamiento con los objetivos de maximizar el desempeño y minimizar la caída de presión entre la entrada y la salida del campo de flujo. Sin embargo, cuando se diseña un campo de flujo, varias consideraciones se deben de tomar en cuenta, esto es la razón de flujo, el manejo del agua, el manejo de la temperatura y la caída de presión.

Para el diseño de una celda de combustible PEM, los canales de alimentación son diseñados con una de tres estructuras básicas de campo de flujo, las cuales son: campo de flujo serpentino, campo de flujo paralelo y campo de flujo intercalado. Debido



a la longitud de los canales, los campos de flujo serpentinos tienen grandes caídas de presión entre la entrada y la salida. El diseño paralelo recto exhibe menores diferencias de presión; sin embargo, puede ocurrir una mala distribución de gases reactantes. El campo de flujo intercalado fuerza el gas reactante a fluir a través del electrodo para salir, y esto ayuda con el manejo del agua en el cátodo.

En la mayoría de las pilas de celdas de combustible comerciales, las placas separadoras son diseñadas para ser bipolares, con un lado de la placa unido al ánodo de una celda y el otro lado unido al cátodo de la celda adyacente. La potencia generada por una pila de celdas de combustible conectada en serie depende del número y tamaño de las celdas de combustible individuales [18].

1.4 Ecuaciones para el diseño de un conjunto de placas bipolares

Para el dimensionamiento de un conjunto de celdas de combustible, se deben de considerar dos variables independientes, estas son el voltaje y la corriente. Así mismo, recordando que la potencia de salida es el producto de estas dos magnitudes.

$$W_{FC} = V_{st} \cdot I \quad 1.1$$

Otra consideración que es de ayuda cuando se diseña un conjunto de placas bipolares es la densidad de corriente, la cual a menudo no se conoce inicialmente y puede ser calculada de la potencia de salida deseada. La corriente es el producto de la densidad de corriente y del área activa de la celda.

$$I = i \cdot A_{celda} \quad 1.2$$

1.4.1 Número de celdas

El número de celdas en la pila es determinado por el máximo voltaje requerido y el voltaje de funcionamiento deseado. El potencial total del conjunto es la suma de los



voltajes individuales de cada celda del conjunto o lo que es lo mismo, el producto del potencial promedio de una celda y el número de celdas en el conjunto.

$$V_{st} = \sum_{i=1}^{N_{cell}} V_i = \bar{V}_{cell} \cdot N_{cell} \quad 1.3$$

El área de la celda debe ser diseñada para obtener la corriente requerida para el conjunto. Cuando esta corriente es multiplicada por el voltaje total del conjunto, se obtiene la potencia máxima requerida. El voltaje promedio y la correspondiente densidad de corriente seleccionada pueden tener un gran impacto sobre el tamaño y la eficiencia del conjunto. La eficiencia del conjunto de celdas de combustible puede ser aproximada con la siguiente ecuación [8]:

$$\eta_{stack} = \frac{V_{cell}}{1.482} \quad 1.4$$

1.6 Técnicas de Caracterización

El conjunto de placas bipolares se puede analizar con diversas técnicas ya sea para conocer tanto sus propiedades eléctricas como sus propiedades mecánicas, estas técnicas de caracterización permiten determinar la resistencia mecánica mediante una prueba de resistencia a la flexión, o la conductividad eléctrica realizando una prueba con el método de cuatro puntas. Asimismo, se realizó la deposición de pirrol/yodo (PPy/I) al conjunto de placas bipolares de acero inoxidable T304 debido al ambiente hostil que se genera dentro de las celdas de combustible; estas películas de PPy/I se pueden analizar con diversas técnicas ya sea para conocer su composición química, estructura, o propiedades eléctricas, esta caracterización permite ver la relación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de síntesis de las películas. Estas técnicas para analizar las películas de PPy/I son microscopia electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Se realizó la medición de la resistencia eléctrica para determinar la conductividad eléctrica



de las películas de PPy/I, por el método de placas paralelas. Para ver la resistencia a la corrosión que tuvo la deposición de PPy/I se utilizó el método de pérdida de peso. Y finalmente se llevó a prueba el conjunto de placas bipolares.

A continuación, se describen algunas técnicas para la caracterización del conjunto de placas bipolares.

1.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Es importante el conocimiento detallado de la naturaleza de las superficies de los sólidos. La microscopía se ha usado para estudiar estas características, sin embargo, la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción de la longitud de onda de orden similar a la de la luz visible por lo que se utilizan otras técnicas como el MEB. Para obtener una imagen de la superficie se barre la muestra con un haz de electrones muy fino localizado, y como consecuencia de esto se producen en la superficie diversos tipos de señales como electrones retro dispersos y fotones de rayos X; estas señales se captan y almacenan en sistema computarizado donde se convierten en una imagen de la superficie en el caso de los electrones o en un análisis elemental semicuantitativo en el caso de los rayos X [23].

1.6.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se basa en la excitación, vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, con lo cual podría ser identificada. La energía asociada con la radiación electromagnética en la región infrarroja, aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} es suficiente para provocar la excitación de los enlaces químicos de los compuestos orgánicos. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800 y 10 cm^{-1} . Se puede dividir en tres zonas:



IR cercano (NIR): 12800-4000 cm^{-1} , IR medio: 4000-400 cm^{-1} ; IR lejano: 400-10 cm^{-1} , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales.

Actualmente, mediante algoritmos basados en la transformada de Fourier, las muestras se irradian con varias frecuencias de luz infrarroja simultáneamente para obtener los espectros de absorción. Las transiciones vibracionales sólo ocurren si las moléculas absorben radiación en las mismas frecuencias que las vibraciones de los átomos de los compuestos orgánicos. La longitud de onda de las bandas de absorción infrarroja es típica de enlaces químicos específicos y la mayor utilidad de la espectroscopía infrarroja se encuentra en la identificación de moléculas orgánicas y organometálicas. Este método implica el análisis de los movimientos de torsión, rotatorios y de vibración de los átomos en una molécula [24].

1.6.3 Conductividad eléctrica

El valor de la resistencia de un conductor depende de su longitud y del área de su sección transversal. Al realizar mediciones se observa que la resistencia (R) del conductor es directamente proporcional a su longitud (L). Por otro lado, se observa también que la resistencia eléctrica del conductor es inversamente proporcional al área (A) de su sección transversal. Si introducimos una constante (que se representa por la letra griega ρ), se denomina resistividad eléctrica. Por consiguiente,

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 1.5$$

La resistividad es una propiedad característica del material que constituye el conductor, es decir, cada sustancia posee un valor diferente de resistividad ρ . En la Tabla 1 se presentan los valores de resistividad eléctrica de algunas sustancias.



Tabla 1.1 Resistividad eléctrica a la temperatura ambiente.

Material	ρ (<i>ohm</i> \times <i>metro</i>)
Aluminio	2.6×10^{-8}
Cobre	1.7×10^{-8}
Níquel-cromo	100×10^{-8}
Plomo	22×10^{-8}
Fierro	10×10^{-8}
Mercurio	94×10^{-8}
Plata	1.5×10^{-8}
Tungsteno	5.5×10^{-8}

La conductividad eléctrica es el movimiento de cargas eléctricas en un material cuando se aplica un campo eléctrico, y se puede definir por medio de la ley de Ohm.

$$V = RI \quad 1.6$$

Donde V es la diferencia de potencial, I es la intensidad de corriente que circula por el material conductor, y R es la resistencia del material, que es proporcional a la longitud e inversamente proporcional al área de sección transversal del material.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad 1.7$$

Donde ρ es la resistividad medida en ohms, cuya función inversa es la conductividad eléctrica, esto es:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 1.8$$



Y sus unidades son Siemens sobre centímetros (S/cm). Sustituyendo y despejando obtenemos la siguiente ecuación la cual será utilizada para determinar la conductividad eléctrica de la placa bipolar [25, 26].

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad 1.9$$

1.6.4 Resistencia a la corrosión del conjunto de placas bipolares.

El método de pérdida de peso de un material en contacto con una disolución corrosiva fue la primera manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión. Seguida a esto, se relacionó la cantidad de material disuelta por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y área del material para poder calcular la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo, de la siguiente manera:

$$\frac{g Fe}{hr} \cdot \frac{1cm^3 Fe}{7.8gFe} \cdot \frac{1}{Area(cm^2)} = \frac{cm.de penetración}{hr} \quad 1.10$$

Esta ecuación es válida solo para corrosión en muestras de hierro, y en donde g es el peso de la muestra en gramos. Estos valores se expresan en unidades como mpy (milésimas de pulgada por año) o mmy (milímetros por año). Este método supone que la corrosión es uniforme (es decir, que afecta a toda la superficie geométrica), esto trae como consecuencia que si la corrosión no es uniforme (por ejemplo, picaduras), las velocidades de corrosión reportadas serán más bajas a las que en realidad se observan dentro de la picadura y, por lo tanto, la falla por picadura se dará antes que para la corrosión uniforme. Por este método únicamente es posible evaluar la velocidad de disolución del metal en un medio dado, de manera que no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de la corrosión, y tampoco es posible hacer predicciones teóricas sobre materiales nuevos. Otra de las limitaciones prácticas de este método es su sensibilidad que está limitada a la balanza que se utilice, por lo que los ensayos realizados son siempre en condiciones de ataque muy severos y estas



pruebas son siempre destructivas. Por último, los valores de corrosión obtenidos por este método son valores promedio y no se puede saber los cambios de la velocidad de corrosión en cada momento, perdiendo valiosa información sobre la cinética del proceso de corrosión [27].

Este método consiste en introducir las muestras en un medio corrosivo y de acuerdo con el tiempo de exposición, es la cantidad de masa que se pierde de la muestra en un tiempo determinado (velocidad de corrosión), lo cual se puede calcular con la siguiente ecuación, de acuerdo con la norma ASTM G31-72(2004), que se expresa de la siguiente manera:

$$mmy = \frac{KW}{DAT} \quad 1.11$$

Donde K es una constante que viene expresada en función del sistema métrico de trabajo, y cuyo valor depende de la unidad utilizada para expresar la velocidad de corrosión, para este trabajo el valor utilizado es de 8.75×10^4 . W es la masa perdida en gramos, donde:

$$W = W_{inicial} - W_{final} \quad 1.12$$

D es la densidad del material, A es el área de la muestra y T, es el tiempo de exposición de la muestra al medio corrosivo [28].



2. Metodología

En este apartado se presentan los términos para el diseño y maquinado del conjunto de placas bipolares, así como las condiciones para realizar la síntesis electroquímica de la película de PPy/I sobre el conjunto de placas bipolares. Y también el procedimiento para la caracterización del conjunto de placas bipolares una vez que se depositaron las películas de PPy/I sobre estas, para lo cual se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, cálculo de la conductividad, medición del espesor de la película depositada y prueba a la corrosión de las películas depositadas así como la eficiencia de las placas bipolares una vez ensamblada la celda de combustible.

2.1 Diseño

Para el diseño del conjunto de placas bipolares se recurrió a las ecuaciones 1.1 y 1.2, así también al programa computacional “Autodesk Inventor”. Se seleccionó un canal de flujo intercalado para los canales de flujo de las placas, esto es porque la literatura nos menciona que, al ser un sistema sin salida o dicho de otra manera al no ser un canal continuo hasta la salida, se consume la cantidad total de los gases reactivos suministrados. Pero a diferencia de un canal de flujo intercalado convencional el canal principal tiene una topología de diseño propio el cual comienza con un ancho de 10 mm y disminuye a lo largo de todo este canal hasta 5 mm; este sistema se seleccionó de esta manera ya que en el supuesto que el gas se va consumiendo en los diferentes canales, la disminución del ancho del canal compensa la pérdida de presión a través del canal de flujo. En este diseño una sola placa nos sirve para ambas caras del ensamble membrana electrodos, esto es, una sola placa es maquinada por ambos lados, esto se puede observar en la Figura 2.1.

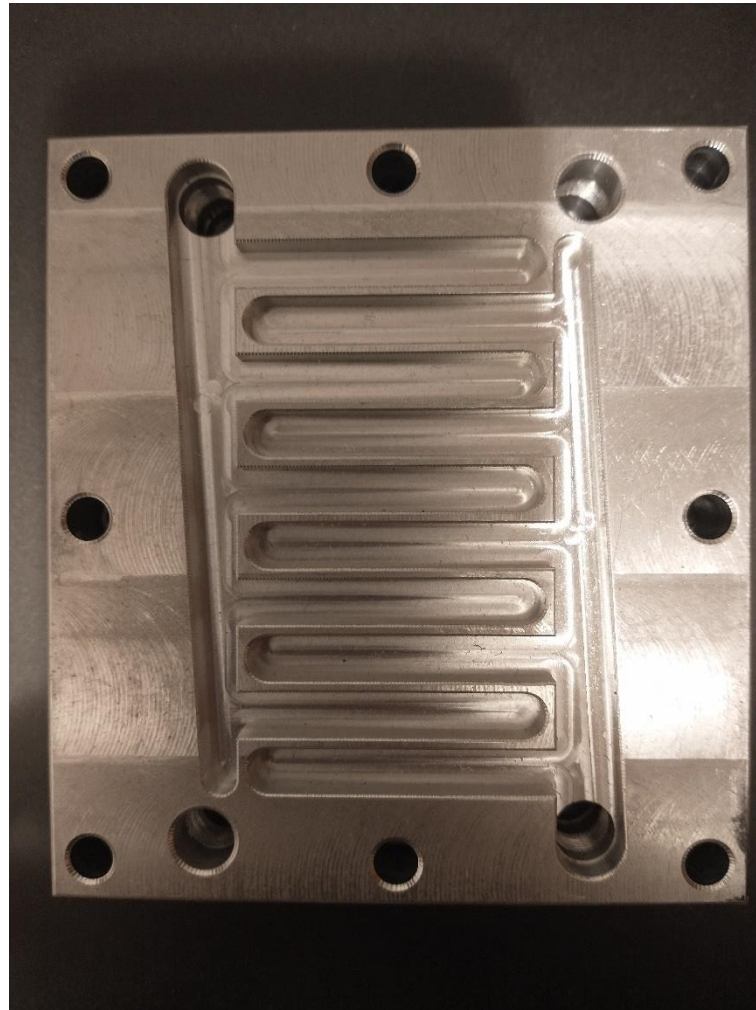


Figura 2.1. Placa bipolar maquinada con campo de flujo intercalado.

Las dimensiones de la placa son de 110 mm de largo y 100 mm de ancho. Así también las dimensiones efectivas del campo de flujo son de 79 mm de largo y 55 mm de ancho, y los canales tienen una profundidad de 5 mm. El material que se seleccionó para el conjunto de las placas bipolares es acero inoxidable T304, debido a que en la literatura se menciona que este material es ideal debido a cierta resistencia que tiene a la corrosión y a ambientes adversos y además es un material conductor ya que tiene una resistencia eléctrica de 72 microhmios por centímetro.

2.2 Síntesis electroquímica

Para realizar la síntesis electroquímica de la película de PPy se utilizó un reactor de geometría cúbica de base de 12 cm por 12 cm y 10 cm de altura, hecho de acrílico transparente. Para estudios preliminares se utilizó un reactor cilíndrico de tubo pyrex transparente, cuyas dimensiones son de 8 cm de diámetro y 18 cm de alto. Los electrodos de acero inoxidable de 6 cm de diámetro, con una separación de 5 mm entre ambos como se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Ensamble del reactor para la síntesis electroquímica.

2.3 Condiciones de la síntesis electroquímica de películas de polipirrol/yodo

Para la deposición electroquímica se preparó una solución de Pirrol (Py) (C_4H_5N) destilado, como electrolito se utilizó sulfato de sodio (Na_2SO_4) en una concentración de 0.1 M en 100 mL de agua desionizada. Para conseguir homogeneidad se llevó a

cabo la agitación en un agitador magnético de la marca Thermo Scientific, modelo SP131015, durante 5 min.

Posteriormente la solución es vaciada en la cámara del reactor, en la que previamente ya se habían colocado las laminillas de acero inoxidable (cuatro laminillas) designadas como se menciona en la Tabla 2.1, suspendidas en el electrodo inferior, asegurándose que la solución cubriera completamente las laminillas y así también el segundo electrodo, ya que debe de haber una separación de electrodos de 5 mm. Una vez ya cerrado el reactor se procedió a hacer la conexión eléctrica. La síntesis se realiza al aplicar una corriente de 40 mA a un voltaje que oscila entre 2.5 y 3.5 V, se conecta un multímetro en una escala de 200 mA, para controlar dicha corriente. Este arreglo se puede apreciar en las Figuras 2.3 y 2.4.

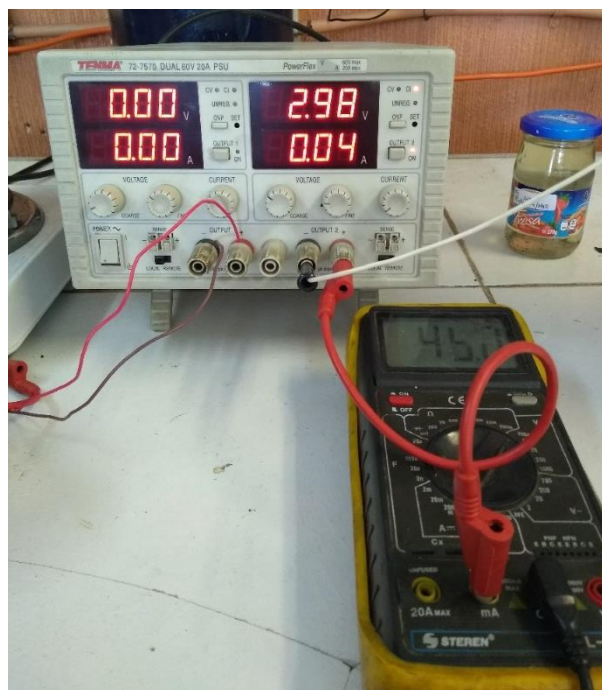


Figura 2.3. Conexión eléctrica para medir la corriente en la síntesis de la película de PPy/I.



Figura 2.4. Conexión eléctrica para la síntesis de la película de PPy/I.

Se hicieron síntesis durante 10, 30 y 60 min, cuatro laminillas para cada intervalo de tiempo. Una vez realizada la síntesis se procedió a realizar el dopaje de las laminillas, con tiempos iguales a los de síntesis. Este dopaje se realizó por la técnica de plasma de descarga luminiscente, y para lo cual se utilizó una solución de 0.1 M de yodo (Golden Bell) en 100 mL de agua desionizada y se agitó por 5 minutos. Posterior a esto, la solución se vació en el reactor, hasta cubrir completamente el electrodo inferior con las laminillas con película de pirrol. Para el dopaje se utilizó un electrodo de punta (ánodo), el cual se posicionó a una distancia de 3 mm por encima de la solución y 10 mm por encima del cátodo. Para realizar la descarga de plasma luminiscente se conectó la fuente de alto voltaje, seleccionando una frecuencia de 11.96 kHz, y con una corriente de 2.8 mA a temperatura ambiente. Para realizar estas mediciones se utilizó una sonda para medir corriente Tektronix P6015A.



Tabla 2.1. Condiciones de la síntesis electroquímica y dopaje de películas de polipirrol/yodo.

Reactivos para síntesis electroquímica	Pirrol (Py) (C ₄ H ₅ N) destilado, 0.7 mL Sulfato de Sodio (Na ₂ SO ₄), 0.1 M en 100 mL de agua desionizada.
Corriente y voltaje para síntesis	40 mA a 2.5 - 3.5 V
Reactivos para dopaje	Yodo (Golden Bell), 0.1 M 100 mL de agua desionizada
Corriente, frecuencia y voltaje de dopaje	2.8 mA, 11.96 kHz y 1.6 KV
Tiempo de síntesis y de dopaje	10, 30 y 60 min
Muestras	10-1, 10-2, 10-3, 10-4, 30-1, 30-2, 30-3, 30-4, 60-1, 60-2, 60-3, 60-4

2.4 Caracterización de películas de polipirrol depositadas sobre acero inoxidable T304

A continuación, se describen las técnicas y equipos utilizados para el análisis cualitativo de las películas de PPy/I.

2.4.1 Análisis de la morfología

El análisis de la morfología de las películas de PPy/I depositadas sobre acero inoxidable T304 se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6610 LV (Figura 2.5) con un voltaje de aceleración de 20 kV y amplificaciones de 5000X. Las laminillas se fijaron a la placa porta objetos mediante cinta de carbono doble cara, ya que el equipo genera un vacío para poder hacer el análisis y esto provocaría que los objetos a analizar salieran despedidos. Además, con este mismo equipo se realizó el análisis EDS. También para realizar el análisis de la morfología fue necesario realizar un recubrimiento de oro a las películas para una mejor visualización con un tiempo de 45 seg.



Figura 2.5. Microscopio electrónico de barrido.

2.4.2 Caracterización de la estructura FTIR

La estructura de la muestra T304/PPy/I se analizó utilizando el método de reflectancia total atenuada en un espectrofotómetro FT-IR Varian 640-R (Figura 2.6) usando 100 barridos en el intervalo de absorción de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Esta técnica se emplea para identificar las frecuencias de las bandas de absorción de los grupos funcionales en la estructura química de los materiales obtenidos.



Figura 2.6. Espectrofotómetro FT-IR.

2.4.3 Conductividad eléctrica

Para calcular la conductividad eléctrica de la película, se midió la resistencia eléctrica del polímero mediante un dispositivo de placas paralelas, el cual consta de dos placas de material no conductor y dos electrodos de cobre de 1 cm² de sección transversal, entre los cuales se colocó la muestra (Figura 2.7). Además de esto el dispositivo de placas paralelas se encontraba dentro de un recipiente metálico y colocado sobre una mufla para calentarlo, y medir el cambio de la resistencia respecto a la temperatura, para determinar el comportamiento de las películas en cuanto al cambio de temperatura. Para realizar la medición de la resistencia eléctrica y de la temperatura simultáneamente, se conectaron dos multímetros, uno con la sonda para medir temperatura (Steren modelo MUL 040) y el otro para medir resistencia (Steren modelo T016). Se realizaron mediciones en un rango de temperatura ambiente hasta 100 °C.

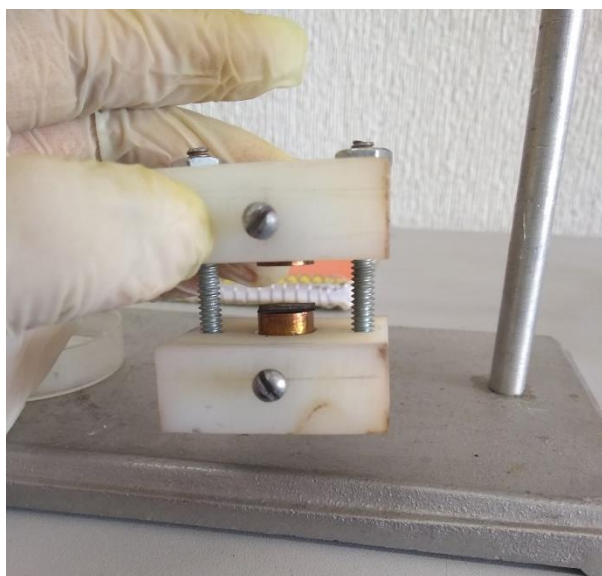


Figura 2.7. Dispositivo de placas paralelas para la obtención de la resistencia eléctrica.

2.4.4 Espesor de la película

El espesor de las películas de PPy/I se determinó con ayuda de un comparador de carátula WESTWARD 60045. Para obtener el espesor de la película primero es



necesario calibrar el comparador, para esto se coloca una laminilla sin película entre la base asignada y la punta del comparador, y se colocan las agujas en la posición de 0 o inicial, posterior a esto, se colocan las laminillas con PPy/I para tomar la lectura (Figura 2.8). Es recomendable tomar varias lecturas en diferentes puntos la superficie de las laminillas y obtener el promedio de estas para tener un grosor promedio, para este experimento se tomaron 5 puntos.



Figura 2.8. Comparador de carátula para obtener el espesor de las películas de polipirrol.

2.4.5 Resistencia a la corrosión del conjunto de placas bipolares

Para la caracterización del conjunto de placas bipolares ante la corrosión se utilizó el método de pérdida de peso por año. Se utilizan dos sistemas de unidades, como son pulgadas por año (in/year) y milímetros por año (mmy) [27]. Este método consiste en introducir las muestras en un medio corrosivo y de acuerdo con el tiempo de

exposición, es la cantidad de masa que se pierde de la muestra, es decir la degradación del recubrimiento [27, 28]. Para aplicar este método se introdujeron las laminillas de acero inoxidable con deposición de PPy/I y sin deposición de PPy/I en un medio corrosivo como lo es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una concentración de 0.5 M, con un tiempo de exposición de 60 min, lo cual se puede observar en la Figura 2.9. Para determinar la cantidad de masa que se perdió de las laminillas con depósitos de PPy/I, se pesaron en una balanza analítica marca Sartorius, modelo Entris, antes y después de sumergirlas en el medio corrosivo. Después de que se sumergieron las muestras en el medio corrosivo fueron limpiadas con abundante agua desionizada y secadas en una mufla durante 5 min, para eliminar la humedad. Posterior a esto se calculó la velocidad de corrosión de la película de PPy/I mediante las ecuaciones 1.11 y 1.12.



Figura 2.9. Laminilla de acero inoxidable con película de PPy/I en ácido sulfúrico.



2.4 Eficiencia del conjunto de placas bipolares

Los experimentos para probar la eficiencia de las placas bipolares se hicieron a temperatura ambiente, el hidrógeno y oxígeno utilizado para hacer funcionar la celda de combustible se obtuvieron de un electrolizador marca MISOL. Tanto el electrolizador y la celda de combustible fueron humidificados previamente durante 3 min, agregando agua desionizada. Para el ensamble de la celda de combustible con el nuevo conjunto de placas bipolares, se utilizó el MEA obtenido de una celda de combustible comercial marca MISOL, es decir, se desensablo la celda de combustible comercial utilizando el cátodo, el ánodo y la membrana de intercambio protónico, a excepción de las placas bipolares, con las siguientes especificaciones (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Especificaciones de celda de combustible marca MISOL.

Voltaje sin carga	0.87 V
Corriente	0.3 A
Potencia	0.18 W
Área efectiva	6.25 cm ²
Dimensiones	77 mm x 65 mm x 32 mm
Peso	70 g

Una vez ensamblada la celda de combustible (Figura 2.10) se le conectaron cargas resistivas de distintos valores, así también un multímetro (Steren modelo T016) para obtener los valores de corriente que genera este nuevo conjunto de placas; una vez obtenidos estos valores se comprobaron con la ley de Ohm.

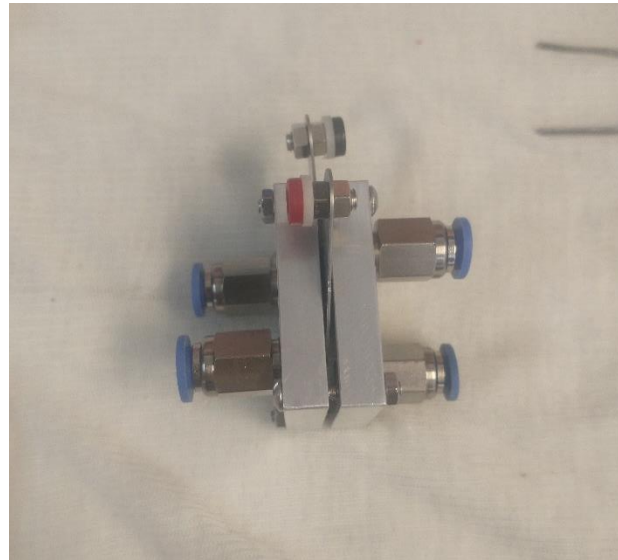


Figura 2.10. Celda de combustible con nuevo diseño de conjunto de placas bipolares.

3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las películas obtenidas mediante síntesis electroquímica y dopado con yodo, así como de la corriente generada por el conjunto de placas bipolares una vez que se ensambló la celda de combustible.

3.1 PPy/I sintetizadas electroquímicamente

Las películas que se obtuvieron presentan color negro, unas con superficie de bloques irregulares y otras con morfología granular uniforme, estructura típica de los depósitos de polipirrol [29, 30] además de pequeñas esferas blancas posiblemente de sales de azufre [31]. Es importante notar que se observa una morfología similar para todas las muestras independientemente del tiempo de síntesis, lo cual se puede observar en la Figura 3.1, en donde se colocó una muestra de cada intervalo de tiempo.

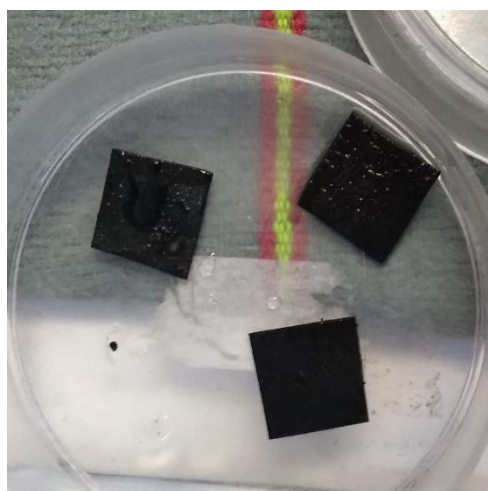


Figura 3.1. Películas depositadas sobre laminillas de acero inoxidable T304.



3.2 Morfología

La morfología de las películas de PPy/I depositado electroquímicamente en acero inoxidable durante 10, 30 y 60 min, se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 3.2 se muestran las micrografías de películas de PPy/I sobre acero inoxidable con una magnificación de 5000X. En la Figura 3.2a se observa la morfología de la película PPy/I depositada electroquímicamente durante 10 min, esta mostró una estructura irregular con pequeños pliegues de tamaño $3.53 \mu\text{m}$. En la Figura 3.2b se observa la imagen de la película de PPy/I depositada sobre acero inoxidable durante 30 min, mostró una estructura irregular con fisuras y grietas con un tamaño de $1.35 \mu\text{m}$, a diferencia de la morfología de la deposición de 10 min, esta presenta grietas y fisuras mostrándose menos compacto, como lo reportado por [29]. Por otro lado, en la Figura 3.2c, al igual que en la Figura 3.2a, la película sintetizada a 60 min con pequeñas partículas esféricas apiladas de tipo coliflor de diámetro promedio de $1.03 \mu\text{m}$ [32-35]. De acuerdo con lo observado, el tiempo de dopaje afecta la morfología al disminuir el tamaño de partícula de $3.53 \mu\text{m}$ a $1.03 \mu\text{m}$. Lo que muestra una estructura más compacta, lo que infiere menor permeabilidad a la corrosión [36].

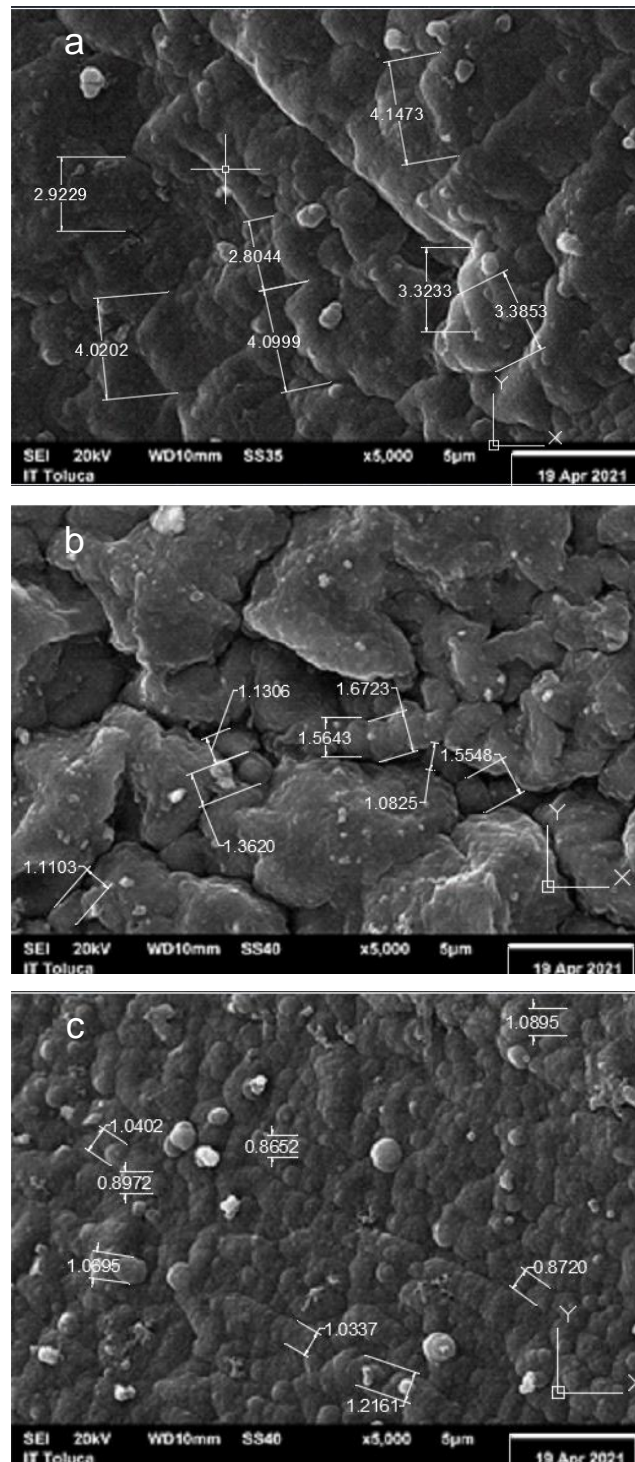


Figura 3.2. Morfología de las películas depositadas sobre laminillas de acero inoxidable, a) tiempo de deposición de 10 min b) tiempo de deposición de 30 min y c) tiempo de deposición de 60 min, todas a 5000X.



3.3 Análisis elemental EDS

El análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS) de las superficies de las laminillas se obtuvo por el bombardeo de electrones en regiones puntuales de las micrografías con magnificación de 5000X, esto para obtener resultados significativos en las zonas donde se observaba un cambio en la morfología.

En la Figura 3.3 se muestran los difracto-gramas de las laminillas de acero inoxidable con deposición de PPy/I con diferentes tiempos de síntesis, así también en la Tabla 3.1 se muestra el porcentaje atómico de cada elemento. Se puede observar que independientemente del tiempo de síntesis se encuentran concentraciones similares de los compuestos en las películas depositadas, así también, los elementos predominantes son carbón, hierro, cromo y níquel, además de sodio, azufre y yodo. La presencia del carbón corresponde a la molécula de pirrol (C_4H_5N), la presencia de azufre y sodio en las películas se debe a la solución electrolítica donde se utilizó sulfato de sodio (Na_2SO_4) para crear el medio conductor de iones en la síntesis electroquímica, la presencia de hierro, cromo y níquel corresponde a la aleación de las laminillas y la presencia de yodo corresponde al dopaje que se realizó para incrementar la conductividad.

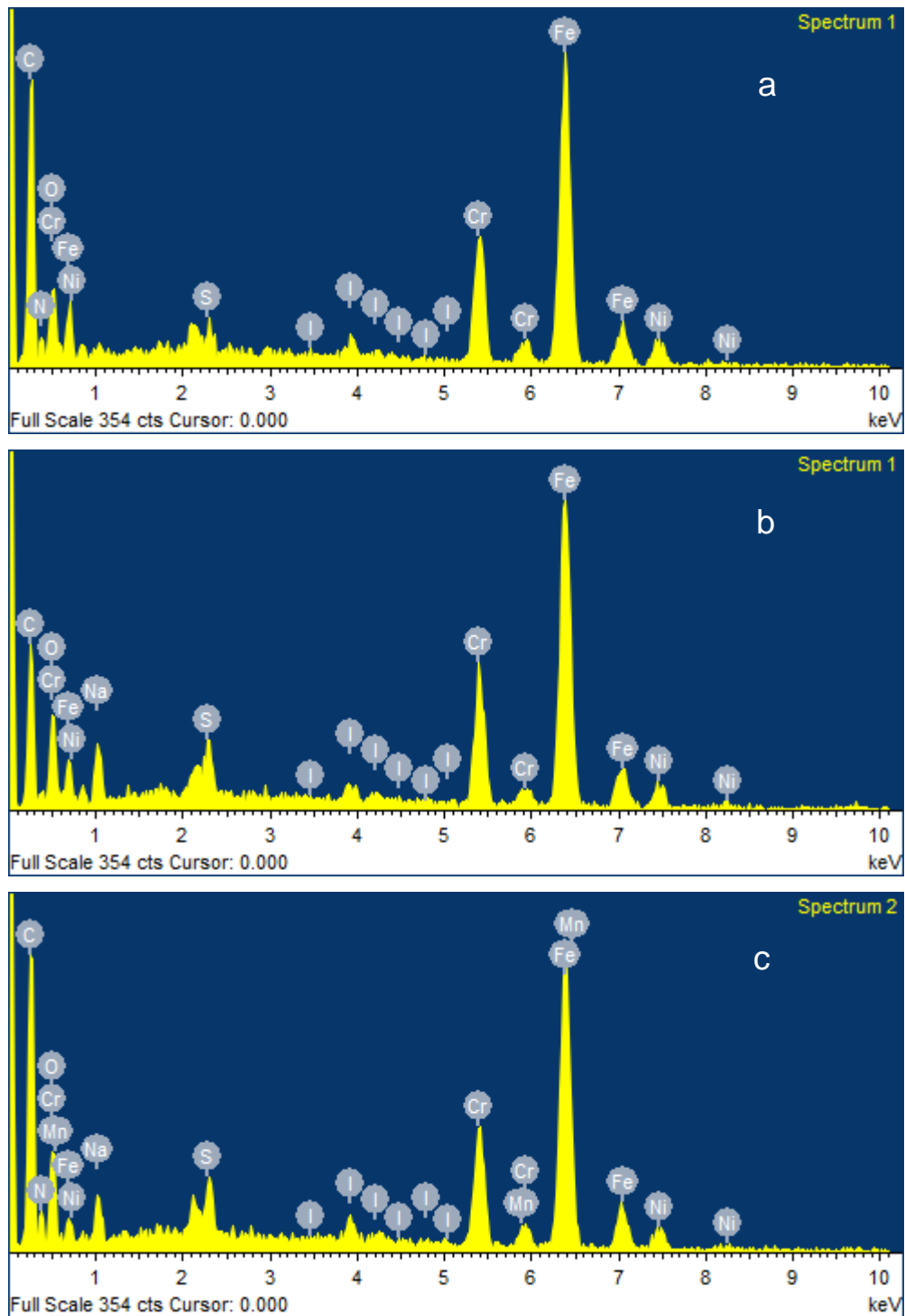


Figura 3.3. Espectros de energía dispersiva de las películas sintetizadas a) 10 min, b) 30 min, c) 60 min.



Tabla 3.1. Tabla resumen de composición elemental.

Compuesto	Tiempo de deposición	% Atómico C	% Atómico Na	% Atómico S	% Atómico Cr	% Atómico Fe	% Atómico Ni	% Atómico I
PPy/I	10 min	60.18	1.71	0.3	3.17	10.69	1.21	0.21
PPy/I	30 min	58.21	4	0.88	4.25	14.64	1.53	0.37
Ppy/I	60 min	53.2	1.37	0.66	2.74	9.7	0.95	0.32

3.4 Análisis estructural FT-IR

El análisis por FT-IR de las muestras de PPy/I depositado electroquímicamente con diferentes tiempos de crecimiento sobre acero inoxidable T304 muestran un claro nivel de oxidación en comparación con el PPy convencional [37], por la reducción en la banda de absorción asignada a los enlaces N-H usualmente de 3500 a 3100 cm^{-1} , la cual no aparece en los espectros mostrados en la Figura 3.4. La banda de absorción de 2360 cm^{-1} , asignada a $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{O}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ se sugiere como consecuencia de la síntesis en un medio acuoso de sulfato de sodio en el cual se hizo la deposición [31]. En la región de 2000 a 1500 cm^{-1} , llamada región de dobles enlaces, se ubica el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ el cual tiene un pico en la banda de absorción de 1551 cm^{-1} , correspondiente a la estructura del pirrol, de esta misma manera la banda de absorción correspondiente al doble enlace $\text{C}=\text{O}$ centrado en 1689 cm^{-1} , sugiere una oxidación de tipo químico a consecuencia de la oxidación por plasma [37, 38]. La banda de 1171 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento $\text{S}=\text{O}$ del anión sulfonato [35] presente en todos los espectros, las diferencias entre las intensidades alrededor de esta banda en los diferentes espectros correspondientes a cada tiempo de síntesis, se debe, principalmente a las diferentes concentraciones de S encontradas para cada una de las muestras de 10, 30 y 60 min. El espectro de pirrol tiene absorciones centradas en 555, 738 y entre 1090-980 cm^{-1} , por lo que se muestra un pico en la banda de absorción de 1039 cm^{-1} , lo que indica una vibración de los enlaces C-H en la estructura conjugada del pirrol. Estas absorciones se muestran en los espectros de las partículas de pirrol

debido los enlaces C-H en los anillos hetero-aromáticos como consecuencia de la interconexión en las partículas de pirrol [39], mientras que la banda 900 cm^{-1} también se refiere a la estructura del anillo del pirrol [37], lo cual se muestra en la Figura 3.4. También se tiene que en los espectros sobresale la banda de absorción en 614 cm^{-1} , esta banda de absorción indica enlaces C-I originados al dopar el PPy con yodo promoviendo la oxidación con grupos C=O y la yodación con enlaces C-I en el polímero. [35, 37].

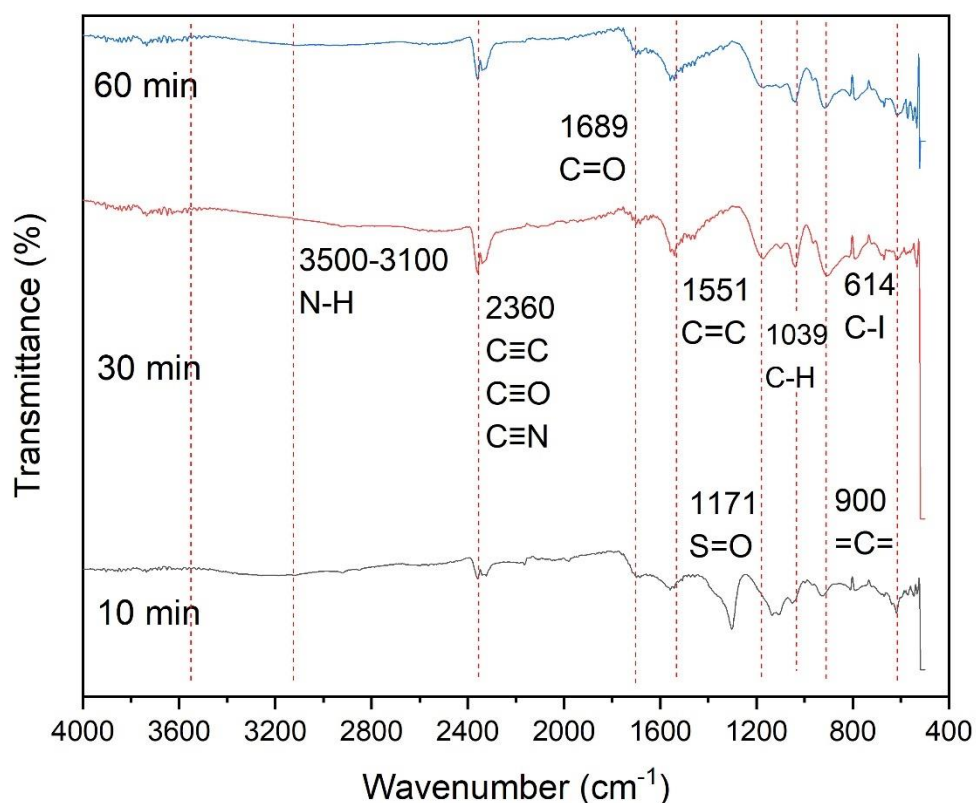


Figura 3.4. Espectro FT-IR de las películas de PPy/I con diferentes tiempos de síntesis.

3.5 Conductividad eléctrica

Para determinar la conductividad de las películas con diferentes tiempos de síntesis se calentaron las muestras hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se dejaron enfriar hasta la temperatura



ambiente, posterior a este paso, se incrementó de nuevo la temperatura para determinar el comportamiento de las películas frente a esta, registrando los valores de la resistencia. La conductividad eléctrica se calculó a partir de la resistencia eléctrica del material utilizando la ecuación 2.12. En la Figura 3.5 se muestra el comportamiento de las películas con diferente tiempo de síntesis, al incrementar la temperatura, aumenta su conductividad, lo que es típico de un material semiconductor. Las películas presentan una conductividad que va de los 0.075 S/cm a los 0.32 S/cm, este incremento de la conductividad se debe al incremento en el tiempo de síntesis [40].

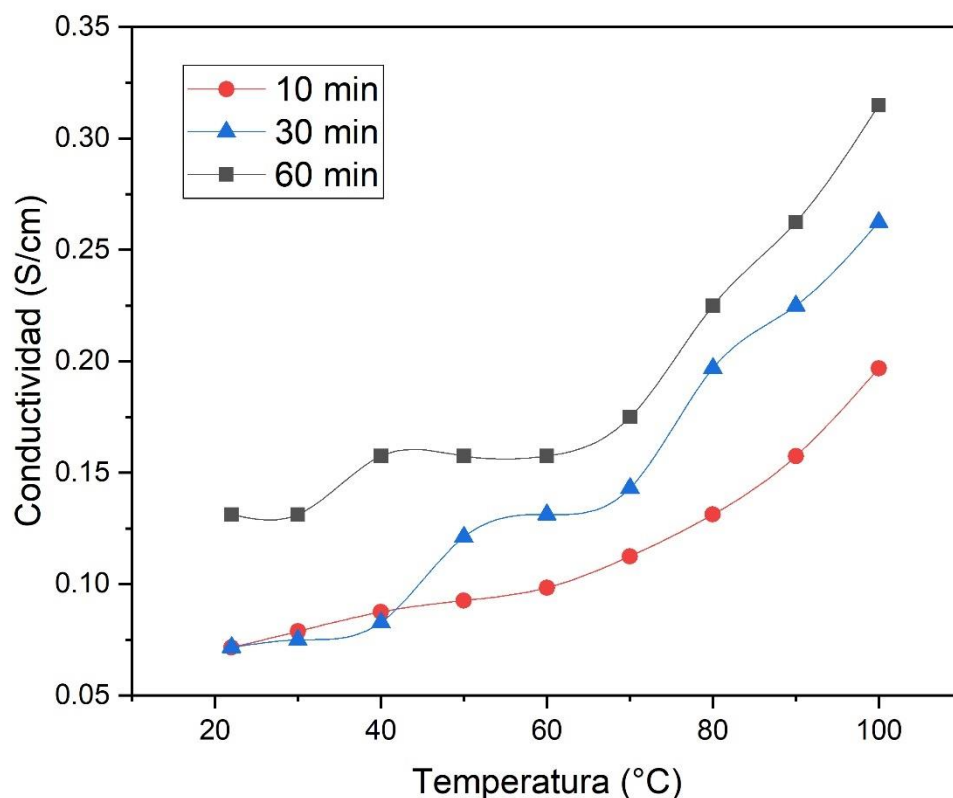


Figura 3.5. Gráfico que muestra el comportamiento de la conductividad respecto a la temperatura de 3 muestras con diferente tiempo de síntesis.

3.6 Espesor

Con los datos obtenidos se calculó el promedio del espesor y se trazó una gráfica con los valores (Figura 3.6). En la figura se puede apreciar que, de acuerdo con el aumento del tiempo de síntesis, aumenta el espesor de la película, como lo reportado por A. Hermann y colaboradores (2005) [3].

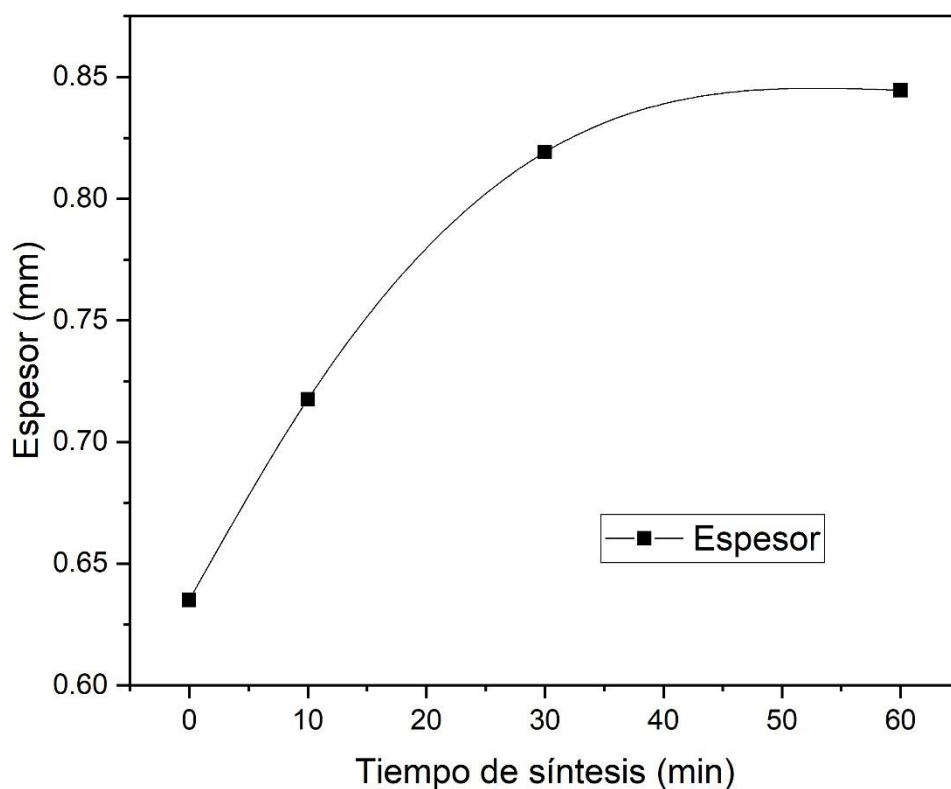


Figura 3.6. Promedio del espesor de las películas sintetizadas electroquímicamente.

Se observó que la síntesis de 10 a 30 min el grosor de la película creció linealmente con una velocidad de crecimiento de 0.005 mm/min, también se observó que el voltaje y la corriente fueron de 2.60 V y 40 mA, sin embargo, para la obtención de la película a 60 min se observó a los 50 min, la corriente comenzó a decaer a consecuencia del



recubrimiento total del electrodo, disminuyendo así la corriente eléctrica, haciendo que la polimerización finalizara y la corriente tendiera a cero con una velocidad de crecimiento de 0.001 mm/min, por lo que consideramos que el voltaje y la corriente iniciales dejaba de tener efecto en la polimerización a los 50 min aproximadamente. Y de acuerdo con esta observación para llegar a la síntesis de 60 min fue necesario elevar el voltaje paulatinamente hasta llegar a 11.2 V para mantener una corriente de 40 mA.

3.7 Resistencia a la corrosión del conjunto de placas bipolares.

La prueba de resistencia a la corrosión de las placas bipolares se realizó por el método de pérdida de peso y los resultados obtenidos se muestra en las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.2. Pérdida de peso en gramos para los diferentes tiempos de deposición de las películas de PPy/l.

Tiempo de deposición	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de peso (g)
Acero inoxidable	0.5231	0.5222	0.0009
10 min	0.5006	0.4991	0.0015
30 min	0.5458	0.5432	0.0026
60 min	0.5705	0.5675	0.0030

De acuerdo con el análisis de pérdida de masa el cual se muestra en la Tabla 3.2, al ser sumergidas las muestras en ácido sulfúrico durante 60 min, se observó que la muestra de 60 min presentó mayor pérdida de peso, pero, aun así, mantuvo un mayor grosor del recubrimiento, esto también se muestra en la Figura 3.7, en la que, al ser graficados los valores, se observa de igual manera una mayor pérdida de peso para la muestra con una deposición de 60 min. La línea en color rojo indica el espesor de cada una de las muestras, mientras que la línea en color negro con cuadros muestra el peso inicial y la línea de color negro con círculos indica el peso final de las películas después de someterlas al proceso de corrosión. Esta diferencia entre las dos curvas de color negro es la pérdida de peso, y en el caso de la de 60 min, es mayor.

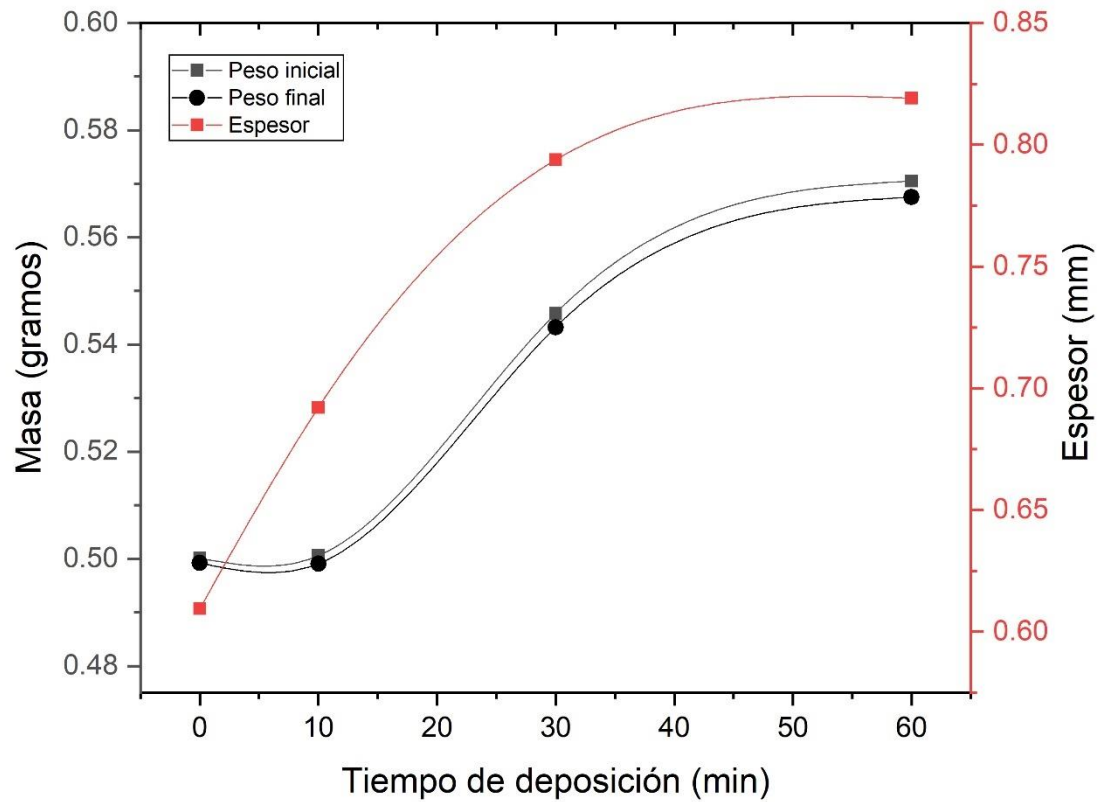


Figura 3.7. Pesos iniciales y finales de las muestras expuestas 1 hora a 0.5 M de ácido sulfúrico.

La velocidad de corrosión está en función de la pérdida de peso del material, esto se verifica mediante la Tabla 3.3. Se puede observar que para la muestra con un tiempo de síntesis de 10 min la velocidad de corrosión fue de 0.27 mmy, mientras que para la muestra de 30 min de síntesis fue de 0.47 mmy, y finalmente para la muestra de 60 min tuvo una velocidad de corrosión de 0.54 mmy.



Tabla 3.3. Velocidad de corrosión en mmy para T304 y para diferentes tiempos de recubrimiento del T304 con PPy/I.

Tiempo de deposición	Velocidad de corrosión
Sin recubrimiento	0.1635 mmy
10 min	0.2725 mmy
30 min	0.4724 mmy
60 min	0.5450 mmy

En la Figura 3.8 se muestra la velocidad de corrosión para cada una de las muestras. Se muestra que al inicio la velocidad de corrosión aumenta en forma lineal hasta el tiempo de deposición de 30 min, aunque a los 60 min aumenta, pero tiene una tendencia de no crecimiento lineal. Por lo anteriormente dicho se considera que el tiempo de deposición de 10 min de la película de PPy/I se considera como óptima para evitar la corrosión del material, sin embargo, en la Tabla 3.3 la corrosión del acero inoxidable T304 es mucho menor, aunque para su uso no es recomendable porque los iones que pueden desprenderse de dicho material pueden contaminar la membrana del electrolito polimérico y reducir la actividad de los catalizadores del electrodo [3].

Como ya se había mencionado en el apartado 3.1, las películas con una deposición de 10 y de 30 min mostraron superficies de bloques irregulares con tamaño de 3.53 μm y 1.35 μm , así como pequeñas fisuras y huecos, por las cuales se podría permitir el paso de iones corrosivos hacia el interior, afectando al acero inoxidable [29]. Caso contrario a la película con deposición de 60 min, que mostró morfología granular uniforme tipo coliflor de tamaño 1.03 μm , que es característica del PPy/I [32-35] de gránulos pequeños y compacto, posibilitando una mejor protección anticorrosiva de la placa bipolar, como se muestra en la Figura 3.2a, b y c, también se muestra en la Figura 3.7 que conforme aumenta el tiempo de deposición aumenta el grosor de la película y en la Figura 3.5 se observa que al aumentar el tiempo de dopaje con el yodo, el tamaño de bloques irregulares disminuye transformándose a gránulos aumentando la conductividad, es decir, disminuyendo la resistencia de la película.

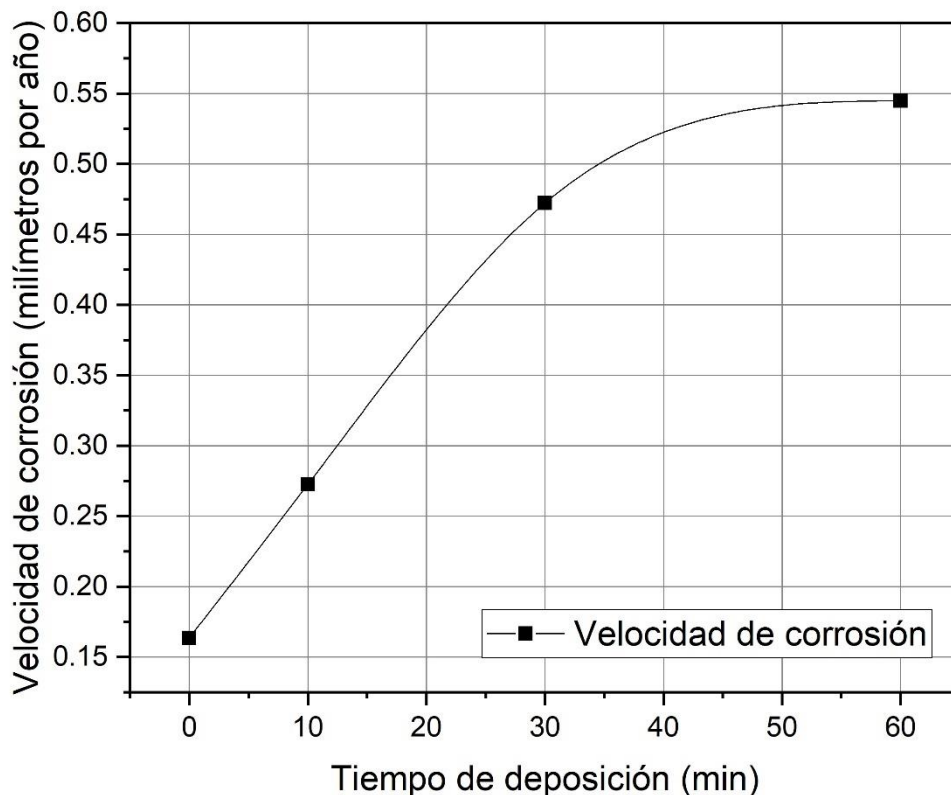


Figura 3.8. Velocidad de corrosión en milímetros por año.

3.8 Eficiencia del conjunto de placas bipolares

El desempeño de las celdas de combustible se puede medir trazando una curva del voltaje contra la densidad de corriente. Para probar el desempeño de las placas bipolares se realizaron tres pruebas, una con el conjunto de placas bipolares sin la película de PPy/I, otra con la película de PPy/I depositada durante 60 min y la tercera con la celda de combustible comercial marca MISOL. Para obtener la corriente que generan las celdas de combustible una vez ensambladas se conectaron cargas de distintos valores, y se registró la corriente con un multímetro (Figura 3.9).



Figura 3.9. Conexión eléctrica de celda de combustible para medir su desempeño.

En la Figura 3.10 se muestra la gráfica de la corriente en función de la resistencia eléctrica de la celda de combustible sin película (a) y con película de PPy/I (b) y de la celda de combustible comercial marca MISOL (c). Se puede observar que la corriente generada por la celda de combustible con placas bipolares con película fue de 0.0140 A con un tiempo de deposición de 60 min, y la celda de combustible marca MISOL fue de 0.102 A, que es aproximadamente un orden de magnitud menor, esto puede deberse principalmente a una baja conductividad de la película depositada sobre el acero inoxidable T304. También se puede observar que, al aumentar la carga eléctrica, la corriente de la celda disminuye, así mismo, se observó que al colocar las cargas durante la experimentación el voltaje real de la celda cae del voltaje teórico debido a las pérdidas irreversibles, de esta manera, el voltaje de la celda es mucho más bajo, y estas pérdidas son por polarización de activación, polarización óhmica y polarización de concentración [18]. Este comportamiento fue similar en la gráfica obtenida de la celda de combustible comercial marca MISOL.

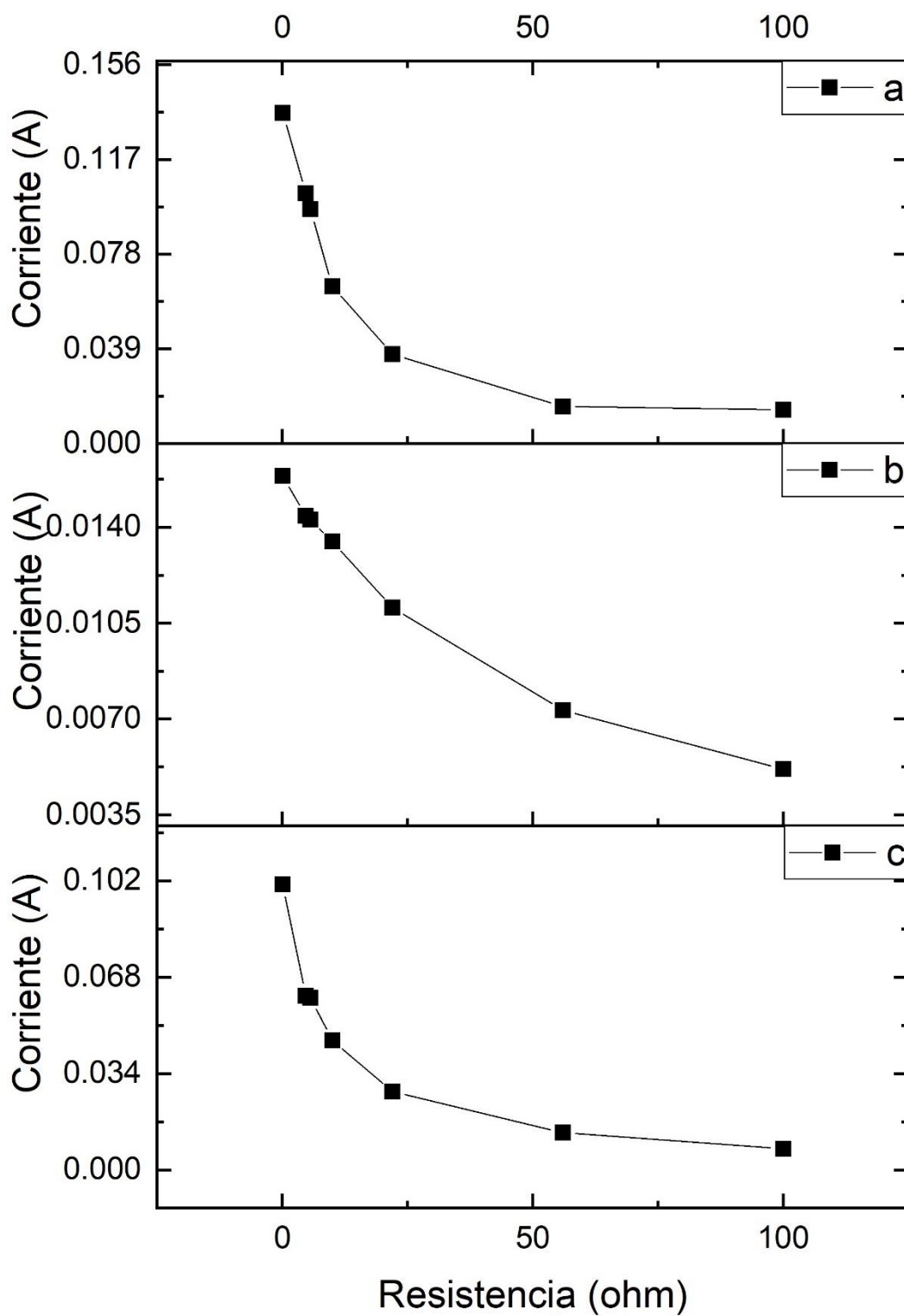


Figura 3.10. Curva de resistencia contra corriente de las celdas de combustible a) sin película, b) con película y c) celda comercial marca MISOL.

En las Figuras 3.11, 3.12 y 3.13 se muestran las gráficas de voltaje y densidad de potencia contra densidad de corriente obtenida de las celdas con las placas bipolares diseñadas en pruebas con película y sin película de PPy/I y es comparada con la celda comercial MISOL. En la Figura 3.11, la línea con cuadros representa la curva de polarización y la línea con rombos representa la curva de densidad de potencia, se puede apreciar que, al aumentar el valor de las cargas resistivas, aumenta el potencial de la celda, y disminuye la densidad de corriente y asimismo la densidad de potencia, ya que la potencia es el producto del potencial multiplicado por la corriente. De esta gráfica podemos obtener que para una densidad de potencia de 0.0080 W/cm^2 tenemos una densidad de corriente de 0.0160 A/cm^2 , estos valores dependen del área efectiva de la celda de combustible.

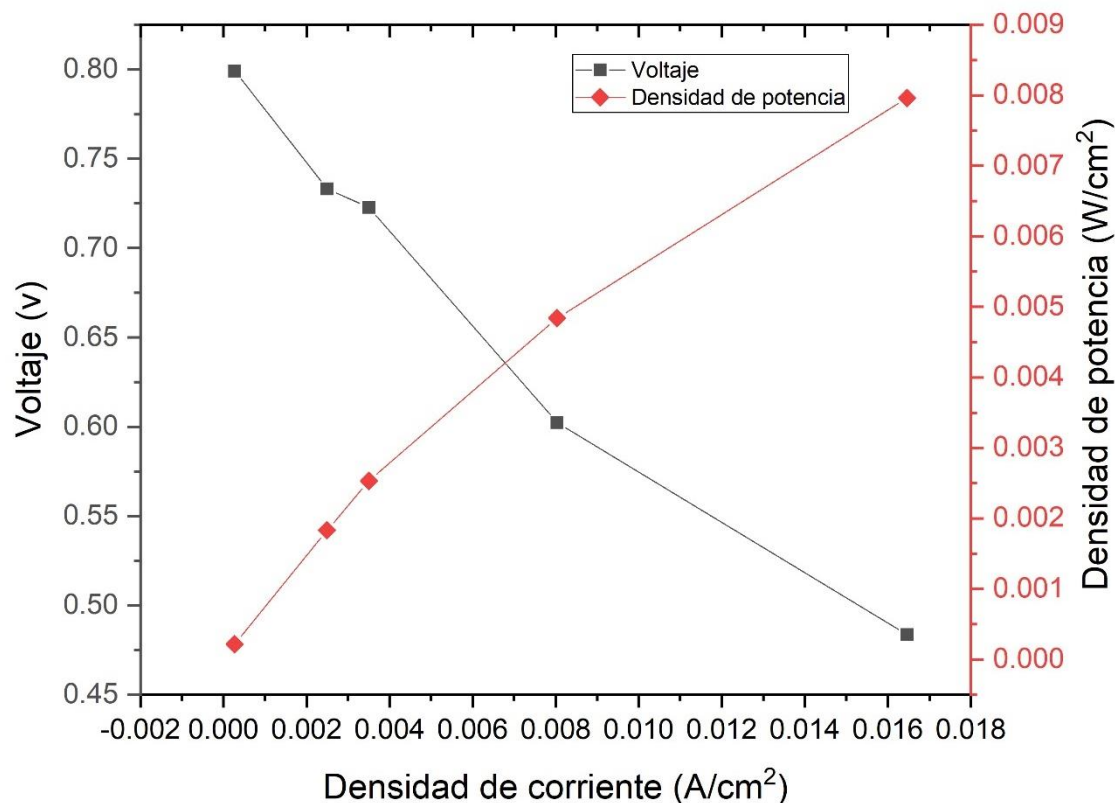


Figura 3.11. Desempeño de celda de combustible con nuevo conjunto de placas bipolares sin película de PPy/I.

En la Figura 3.12, la línea con cuadros representa la curva de polarización y la línea con círculos representa la curva de densidad de potencia. Se puede observar que la densidad de corriente máxima llega a 0.0026 A/cm^2 , aproximadamente, con densidad de potencia de 0.0005 W/cm^2 , en esta placa bipolar con revestimiento de PPy/I se obtiene un voltaje de 0.55 V a circuito abierto, a diferencia de la placa bipolar sin revestimiento que fue de 0.8 V , además, mencionando que la conductividad del acero inoxidable T304 a temperaturas de 0 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 17.2 S/cm , en el caso del acero inoxidable revestido su conductividad fue de 0.025 a 0.035 S/cm de 20 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, es por eso que la potencia máxima disminuye de 0.0080 W/cm^2 a 0.0005 W/cm^2 con un área efectiva de la placa bipolar de 6.25 cm^2 , sin embargo, se ha demostrado que la potencia depende del área efectiva y del tipo de recubrimiento utilizado [41]. Estos resultados son prometedores y pueden ser utilizados para futuros trabajos.

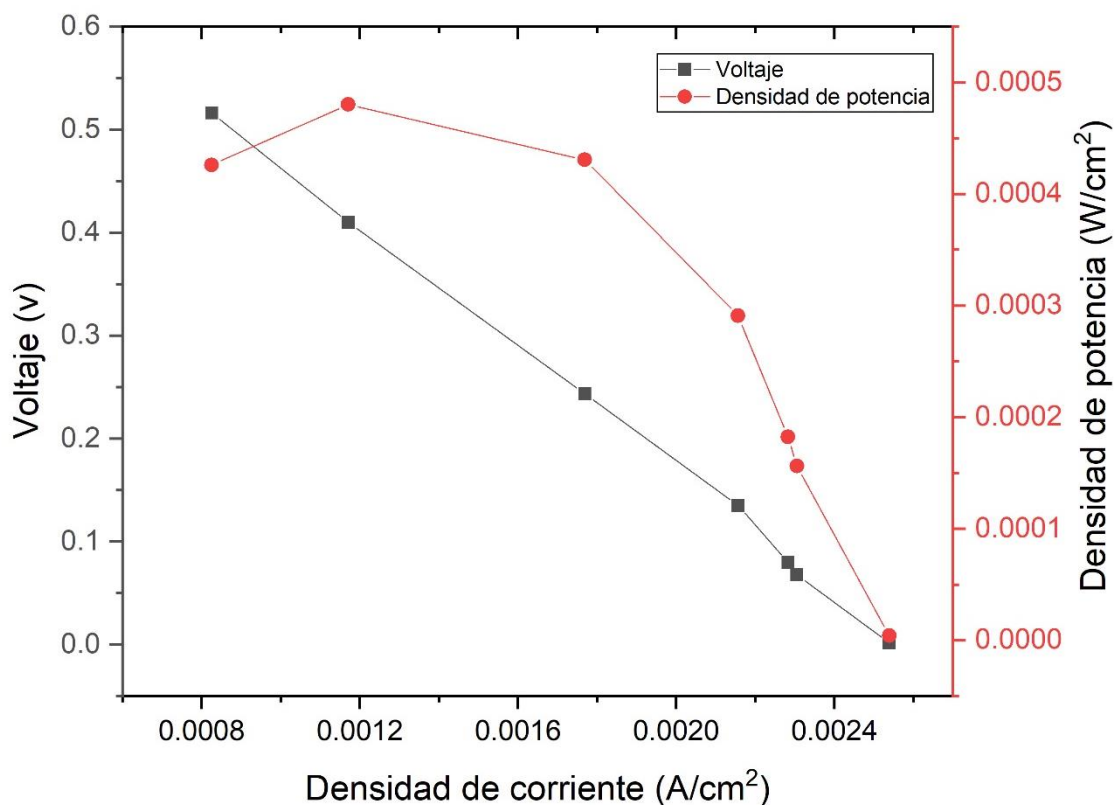


Figura 3.12. Desempeño de celda de combustible con nuevo conjunto de placas bipolares y con película de PPy/I.

La Figura 3.13 corresponde a la celda de combustible comercial marca MISOL, en esta gráfica, la línea con cuadros representa la curva de polarización y la línea con triángulos representa la curva de densidad de potencia. Se puede observar que la densidad de corriente llega a un valor de 0.0160 A/cm^2 , y una densidad de potencia de 0.0035 W/cm^2 , en esta celda de combustible se obtiene un voltaje máximo de 0.75 V a circuito abierto, a diferencia de las celdas de combustible con placa bipolar con y sin revestimiento que fueron de 0.8 V y 0.55 V , respectivamente.

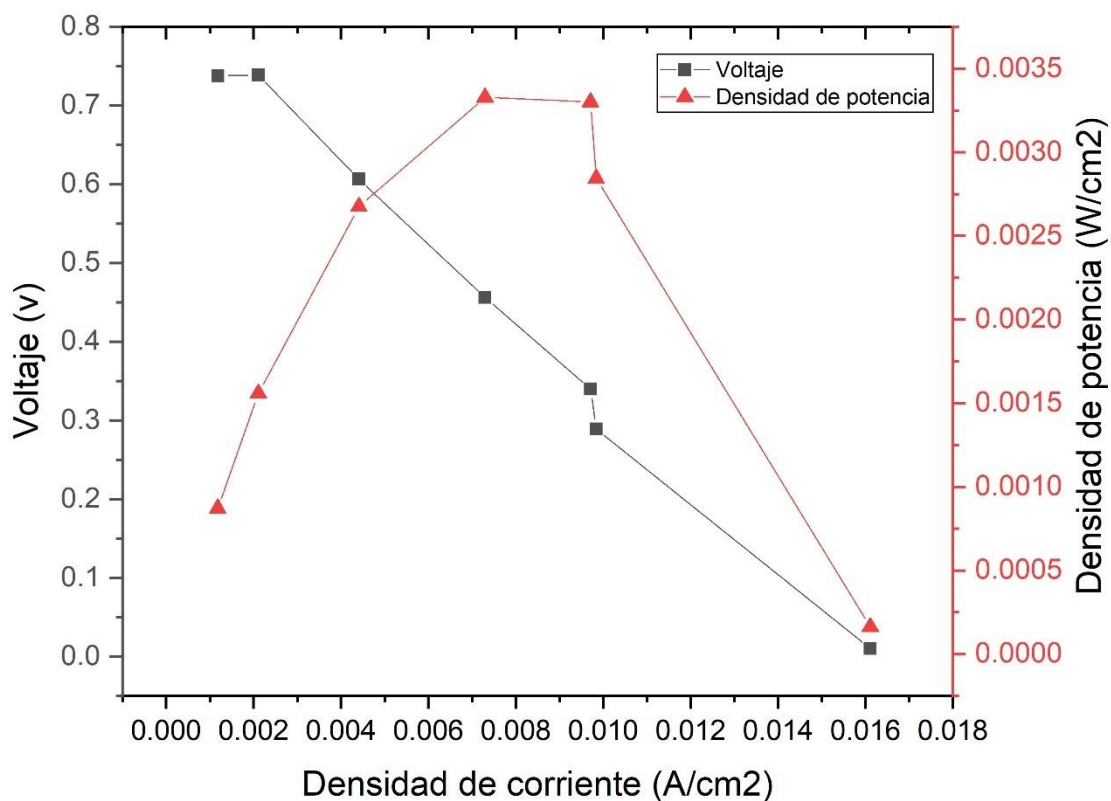


Figura 3.13. Desempeño de celda de combustible marca MISOL.

La Figura 3.14 muestra las curvas de polarización que se obtienen de la celda de combustible con película de PPy/l y una simulación hecha en el software MATLAB. Las estrellas negras corresponden a los valores obtenidos experimentalmente, mientras que las estrellas con distintos colores corresponden a los valores obtenidos

mediante la simulación. Se puede observar un comportamiento similar en ambas curvas, lo cual corresponde a una curva típica de polarización de una celda de combustible.

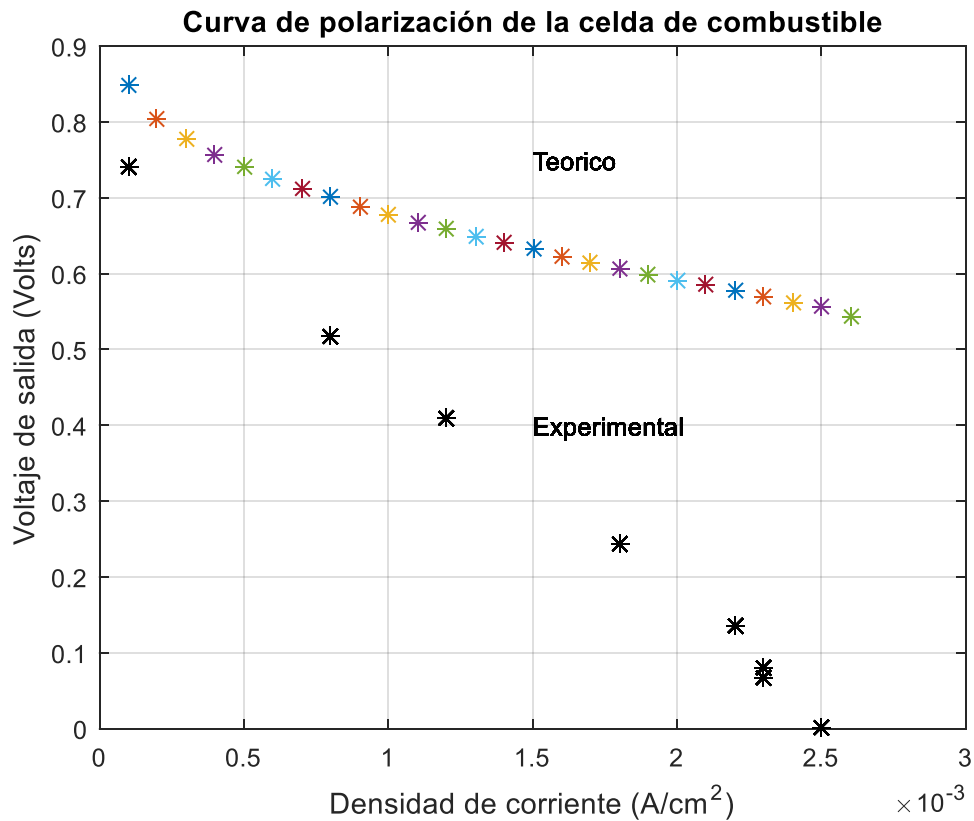


Figura 3.14. Curva de polarización de celda de combustible y una simulación de celda de combustible.

La Figura 3.15 muestra las curvas de potencia de la celda de combustible con película de PPy/I y una simulación de celda de combustible hecha en el software MATLAB. Las estrellas azules corresponden a los valores obtenidos experimentalmente, mientras que las estrellas con distintos colores corresponden a los valores obtenidos mediante la simulación y los parámetros utilizados son los que se mencionan en el párrafo anterior.

La potencia suministrada por la celda de combustible con película de PPy/I se ve limitada por las condiciones de pérdidas de voltaje al acoplar distintos valores de carga, lo cual se observa en la figura, mientras que para la simulación esto no sucede. Esto



se debe principalmente a que es necesario perfeccionar el experimento o las ecuaciones utilizadas para la experimentación son un tanto ideales.

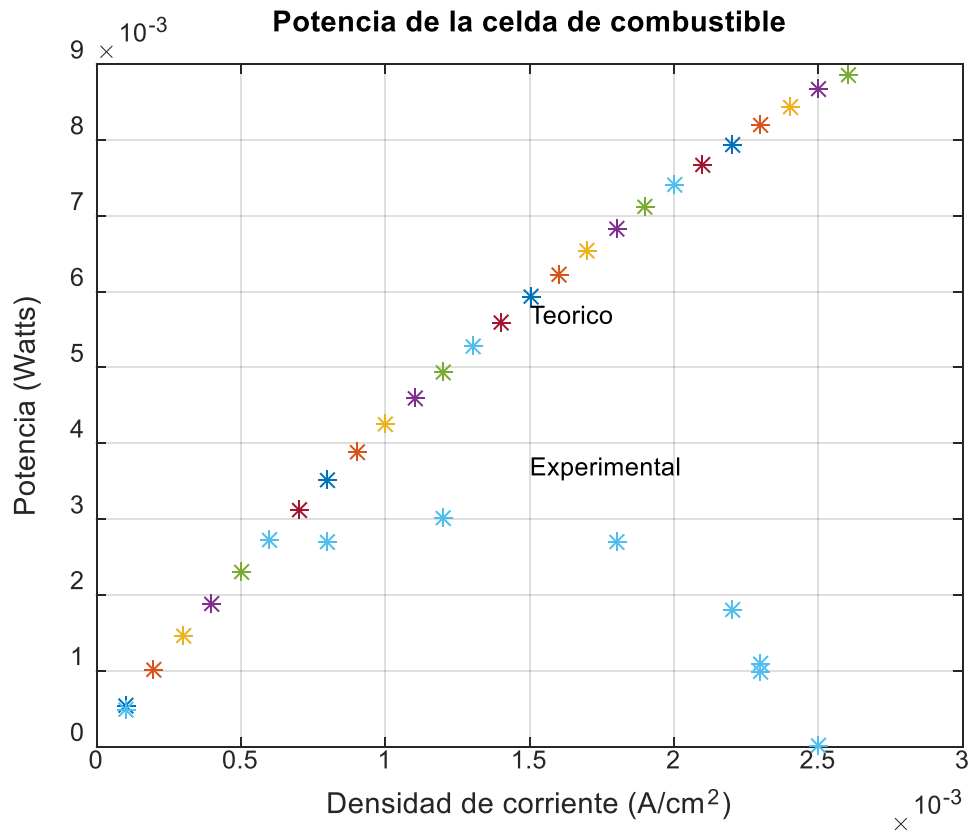


Figura 3.15. Curva de potencia de celda de combustible con película y una simulación de celda de combustible.



4. Conclusiones

- Se depositaron películas poliméricas de pirrol en placas bipolares de acero inoxidable T304 para estudiar su eficiencia en una celda de combustible.
- Los resultados del análisis SEM mostraron una morfología para la película sin dopar de tipo coliflor aterciopelado, a diferencia de las dopadas, las dopadas de 10 y 30 min mostraron formas irregulares con pliegues y fisuras, la de 60 min mostró partículas esféricas apiladas de tipo coliflor más compacta.
- El análisis EDS determinó que las películas están conformadas en su mayoría por carbono y elementos utilizados en las soluciones electrolíticas de la síntesis.
- Las películas presentan una conductividad en el intervalo de 0.075 S/cm a los 0.32 S/cm, este incremento de la conductividad se debe al incremento en el tiempo de dopaje.
- Los resultados mostraron que el recubrimiento creció linealmente en los tiempos de deposición de 10 a 30 min, con una velocidad de 0.005 mm/min, en este tiempo el electrodo se cubre completamente y el crecimiento disminuye a partir de los 30 a 60 min de deposición con una velocidad de 0.001 mm/min, a consecuencia de una disminución de la corriente eléctrica.
- Del análisis experimental sobre corrosión, resultó que la película depositada y dopada a 60 min mostró una morfología granular uniforme y compacta tipo coliflor de tamaño de partícula de 1.03 μm , posibilitando una mejor protección anticorrosiva.



- Experimentalmente se mostró que la celda de combustible con la placa bipolar propuesta generó un voltaje de salida de 0.85 V a circuito abierto, lo cual se encuentra dentro de los valores teóricamente establecidos.
- Se obtuvo una densidad de potencia máxima de 0.0005 W/cm^2 , una densidad de corriente de 0.0012 A/cm^2 y un voltaje de 0.55 V al conectar una carga, estos valores son acordes a celdas de combustible de igual área de trabajo.
- Se realizó una simulación de una celda de combustible obteniendo resultados aproximados a una celda de combustible de iguales dimensiones de forma experimental.



Referencias y fuentes consultadas

- [1] R. Borup, N. Vanderborgh (1995), "Design and testing criteria for bipolar plates materials for PEM fuel cell applications", Material Research Society Symposia Proceedings.
- [2] H. Tsuchiya, O. Kobayashi (2004), "Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve", International Journal of Hydrogen Energy.
- [3] A. M. Hermann, T. Chaudhuri, & P. Delega (2005), "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review", International journal of hydrogen energy, 1297-1302.
- [4] C.-K. Jin, J.-K. Lee (2018), "Studies on the forming process for the bipolar plate of fuel cells", Journal of the Korean society of industry convergence. <https://doi.org/10.21289/KSIC.2018.21.4.175>
- [5] B. Gou, W. K. Na, B. Diong (2010), "Fuel cells modeling, control, and applications", Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- [6] G. Hoogers. Ed. (2003), "Fuel cell technology handbook", Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- [7] J. Zhang. Ed. (2008), "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and catalyst layers fundamentals and applications", London: Springer.
- [8] C. Spiegel (2008), "PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB", San Diego, CA, USA: Academic Press.
- [9] K. Kuang, y K. Easler. Eds (2007), "Fuel Cell Electronics Packing", New York, NY, USA: Springer.
- [10] P. Corbo, F. Migliardini y O. Veneri (2011), "Hydrogen fuel cells for road vehicles", London, United Kingdom: Springer.
- [11] N. U. Hassan, B. Tunaboylu, & A. M. Soydan (2019), "A competitive design and material consideration for fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates", MDPI.



-
- [12] H. M. Kim (2018), "Study on the under-rib convection for improving in situ reactants supply and water discharge, hysteresis effect and current density distributions for polymer electrolyte fuel cells", *International Journal of Electrochemical Science*, 1024-1039.
- [13] S-J. Byun, Z. H. Wang, J. Son, D-K. Kwak, & Y-C. Kwon (2018), "Experimental study on improvement of performance by wave form cathode channels in a Pem fuel cell", MDPI.
- [14] L. Varadharajan, & P. Karthikeyan (2016), "Optimization of flow channel design and operating parameters on proton exchange membrane fuel cell using MATLAB", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 173-180.
- [15] C. Wang, Q. Zhang, S. Shen, X. Yan, F. Zhu, X. Cheng, & J. Zhang (2017), "The respective effect of under-rib convection and pressure drop of flow fields on the performance of PEM fuel cells", *Scientific reports*.
- [16] A. Kulikovsky (2010), "Analytical modelling of fuel cells". Elsevier.
- [17] E. Ferriol (2015), "Materiales compuestos de polipirrol-cobalto soportados en carbón y su evaluación catalítica en la reacción de reducción de oxígeno".
- [18] F. Barbir (2005), "PEM fuel cells, theory and practice", Academic Press.
- [19] P. Majsztrik, Mechanical and transport properties of nafion for PEM fuel cells; temperature and hydration effects.
- [20] V. Coropceanu, Jérôme Cornil, Demetrio A. da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey Jean-Luc Brédas. (2007), "Charge transport in organic semiconductors", *Chemical reviews*, 107, 4, 926-952.
- [21] M. Perdiguero Aguilera (2016), "Obtención de fibras poliméricas electrohiladas biodegradables en base a mezclas de pla y phb plastificadas", Madrid.
- [22] C. Lárez (2006), "Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro", *Avances en Química*, 15-21.
- [23] C. Goberna, M. Faraldos (2011), "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas.
- [24] L. G. Wade (2011), "Química Orgánica", México: Pearson Educación.
-



-
- [25] A. Samide, B. Tutunaru, G. Bratulescu, and C. Ionescu, “Electrochemical synthesis and characterization of new electrodes based on poly-hematoxylin films”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 130, No. 1, pp. 687–697, 2013.
- [26] Robert L. Boylestad (2004), “Introducción al análisis de circuitos”, México: Pearson Educación.
- [27] Y. Meas, W. López, P. Rodríguez, J. Ávila, & J. Genescá (1991), “Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión”, *Ingeniería hidráulica en México*.
- [28] L. Sáenz, J. García & O. Guzmán (2018), “Evaluación de la resistencia a la corrosión por picadura del acero inoxidable dúplex SAF2304”, *Ingeniería UC*.
- [29] A. Correa (2010), “Desarrollo de materiales anticorrosivos a base de polímeros conductores y capas autoensambladas”, Universidad de Guanajuato.
- [30] J. Calderón y F. Jaramillo (2010), “Study of polypyrrole/platinum composite films”, *Revista Facultad de Ingeniería*, 54, 49-56.
- [31] C. Hernández, M. Villanueva, J. Balderas, H. Moreno y J. Pacheco (2019), “Electrochemical synthesis of polypyrrole films doped with iodine by luminescent discharge plasma”, *MRS Advances*, 3, 3847-3852.
- [32] L. Anicai, A. Florea, M. Buda y T. Visan (2013), “Polypyrrole films doped with phosphomolybdate anions on Al surfaces – Formation and corrosion protection characterization”, *Zeitschrift fur physikalische chemie*, 1121-1141.
- [33] E. Mondragón (2021), “Obtención y caracterización de un cátodo para celda de combustible de membrana de intercambio protónico”, Instituto Tecnológico de Toluca.
- [34] E. de la Cruz (2020), “Síntesis de películas polipirrol-yodo por plasma polimerización para su posible aplicación a celdas solares orgánicas”, Instituto Tecnológico de Toluca.
- [35] T. Hernández, C. Hernández, M Villanueva, H. Moreno y J. Pacheco (2018), “Effects produced by sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant on polypyrrole film electrochemically synthesized and doped with glow discharge plasma”, *MRS Advances*, 3, 3839-3846.
-



- [36] P. Herrasti, L. Díaz, P. Ocón, A. Ibáñez, E. Fatas (2004), "Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel", *Electrochimica acta*
- [37] M. Villanueva, C. Hernández, H. Moreno, M. Olayo y G. Cruz (2019), "Liquid plasma iodine doping of electrochemically synthesized polypyrrole to enhance the electromagnetic absorption", *MRS Advances*, 30, 2098-2104.
- [38] P. Mondragón (2020), "Análisis de los espectros de infrarrojo", Guadalajara: CIATEJ.
- [39] L. M. Gómez, M. G. Olayo, G. J. Cruz, O. G. López-Gracia, M. González-Torres, C. de Jesús, F. González-Salgado (2012), "Effect of energy in the size of pyrrole derived particles synthesized by plasma", *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 25, ISSN:1665-3521, 88-91.