



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

RECUBRIMIENTO DE UNA PLACA BIPOLAR CON POLIPIRROL
DOPADO PARA MEJORAR SU RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

TESIS QUE PRESENTA

GUSTAVO ALBERTO PICHARDO ALBARRÁN

NO. DE CONTROL: M23280228

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

DIRECTORA: DRA. HILDA MORENO SAAVEDRA

CODIRECTORA: DRA. CLAUDIA ALICIA CORTÉS ESCOBEDO

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, MÉXICO

ENERO 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, **17/diciembre/2024**
DEPI-3200-530/2024

FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
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 **"RECUBRIMIENTO DE UNA PLACA BIPOLAR CON POLIPIRROL DOPADO PARA MEJORAR SU RESISTENCIA A LA CORROSIÓN"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias de la Ingeniería presenta el **C. GUSTAVO ALBERTO PICHARDO ALBARRAN** con número de control **M23280228** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la publicación del trabajo final a través del repositorio institucional.

ATENTAMENTE

HILDA MORENO SAAVEDRA
DIRECTORA DE TESIS

CLAUDIA ALICIA CORTÉS ESCOBEDO
CODIRECTORA DE TESIS

CELSO HERNÁNDEZ TENORIO
REVISOR DE TESIS

FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo

FJIM/mcdh



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149 Tels. Dirección: 7222087205, Subd. Académica: 7222087207, Subd. de Planeación: 7222087206, Subd. Administrativa: 7222087208, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



2024
Felipe Carrillo
PUERTO



Instituto Tecnológico de Toluca
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, **15/enero/2025**
DEPI-3200-049/2025

C. GUSTAVO ALBERTO PICHARDO ALBARRÁN
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones de este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado " **RECUBRIMIENTO DE UNA PLACA BIPOLAR CON POLIPIRROL DOPADO PARA MEJORAR SU RESISTENCIA A LA CORROSIÓN**", la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la autorización para proceder a la publicación del trabajo final a través del repositorio institucional.

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

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica
"Educación, integridad y ciencia"



FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
FJIM/mcdh



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México,
C.P. 52149, Tels. Dirección: 7222087205, Conmut.: 7222087200
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, por brindarme la formación y las herramientas necesarias para llevar a cabo mis estudios de maestría.

Mi profunda gratitud también al CONAHCYT, por otorgarme la beca que me permitió dedicarme a tiempo completo a la realización de este proyecto. Sin su apoyo, no habría sido posible alcanzar esta meta.

A la Dra. Hilda Moreno Saavedra, mi directora de tesis, gracias por su guía, dedicación y paciencia a lo largo de este proceso. Su constante apoyo y orientación han sido fundamentales para el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo, co-directora de tesis, le agradezco por sus valiosas aportaciones y su inquebrantable compromiso con mi formación. Su experiencia y consejos han enriquecido significativamente mi trabajo.

Al Dr. Celso Hernández Tenorio, mi tutor, por sus enseñanzas y constante disposición para orientarme durante mi camino académico. Sus sugerencias y seguimiento han sido de gran ayuda para avanzar en este proyecto.

Al Dr. José Luis García Rivas y al Dr. Francisco Javier Illescas Martínez, por su apoyo y colaboración. Su experiencia y orientación me ayudaron a fortalecer mi investigación y a expandir mis conocimientos en el área.

A todos ustedes, les extiendo mi más profundo agradecimiento por haber sido parte de este importante capítulo de mi vida.

DEDICATORIA

A mis padres, Luis Pichardo Sandoval y Nicolasa Carmen Albarrán González, quienes desde el principio me guiaron con amor, valores y principios que hoy sostienen cada uno de mis logros. Ustedes son mi mayor ejemplo de fortaleza y dedicación, y este trabajo es un reflejo de todo lo que he aprendido de ustedes. Les debo más de lo que las palabras pueden expresar.

A mi querida esposa, Angélica Hernández Victoria, mi compañera de vida, quien ha sido mi apoyo incondicional en los momentos más difíciles y mi mayor motivación para no rendirme. Gracias por tu paciencia, por entender mis ausencias y por creer en mí cuando yo dudaba. Este logro no habría sido posible sin tu amor y tu constante impulso para que siga adelante.

A mi hija, Mía Victoria Pichardo Hernández, la luz de mi vida, quien me inspira a ser una mejor persona cada día. Todo lo que he logrado y lo que aún espero alcanzar lo hago pensando en ti y en el futuro que quiero construir para ti.

A mis hermanos, por estar a mi lado en cada etapa de este camino. Su apoyo y compañía han sido fundamentales para mantenerme firme en mi propósito. Gracias por ser mi red de apoyo y mi constante recordatorio de la importancia de la familia.

A todos aquellos que me acompañaron, directa o indirectamente, en este viaje académico y personal. A mis profesores, colegas y amigos que contribuyeron con su conocimiento, consejos y ánimos. Este logro no es solo mío, sino también de quienes creyeron en mí y me ayudaron a llegar hasta aquí.

RESUMEN

En esta tesis se presenta la obtención de un recubrimiento anticorrosivo para placas bipolares de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) mediante síntesis electroquímica, a base de pirrol (Py) como monómero, dodecil sulfato sódico (SDS) como dopante y nanotubos de carbono (NTCs) como relleno. Aplicando un voltaje de 4 V, una corriente de 40 mA y un tiempo de síntesis de 30 min.

Los resultados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) muestran una morfología granular en forma de coliflor para las películas de PPy y PPy/SDS, mientras que en la película de PPy/SDS/NTCs se observa el crecimiento del PPy sobre los NTCs presentando una forma parecida a fibras. Los espectros obtenidos por espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) muestran los picos de los grupos funcionales de las vibraciones del anillo PPy, tales como N-H, C=C, C-C y C-H correspondientes al anillo del PPy, además del pico de la vibración de estiramiento del enlace S=O del anión sulfonato del SDS. El análisis termogravimétrico (TGA) indica una pérdida gradual de masa en tres etapas, la primera por la evaporación de agua, la segunda referida a la descomposición térmica de los grupos dopantes y la tercera a la descomposición térmica de la cadena del PPy.

Se determinó la conductividad eléctrica de las películas se mantiene en un intervalo de 10^{-5} a 1 S/cm^2 , mientras que el recubrimiento de PPy/SDS/NTCs depositado sobre el sustrato presentó un valor de 1.88 S/cm^2 . En el análisis de Potencial de Circuito Abierto (OCP) se obtuvieron resultados de -0.2083 a 0.2009 mV , los valores negativos indican que las películas tienen una mayor tendencia a oxidarse y son más propensos a procesos de corrosión, mientras que los valores positivos sugieren una protección sobre la corrosión.

ABSTRACT

In this thesis we present the obtaining of an anticorrosive coating for bipolar plates of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) by electrochemical synthesis, based on pyrrole (Py) as monomer, sodium dodecyl sulfate (SDS) as dopant and carbon nanotubes (CNTs) as filler. Applying a voltage of 4 V, a current of 40 mA and a synthesis time of 30 min.

The results by scanning electron microscopy (SEM) show a cauliflower-shaped granular morphology for the PPy and PPy/SDS films, while the PPy/SDS/NTCs film shows the growth of PPy on the NTCs presenting a fiber-like shape. Spectra obtained by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) show the peaks of the functional groups of the PPy ring vibrations, such as N-H, C=C, C-C and C-H corresponding to the PPy ring, in addition to the peak of the stretching vibration of the S=O bond of the SDS sulfonate anion. The thermogravimetric analysis (TGA) indicates a gradual loss of mass in three stages, the first due to water evaporation, the second referred to the thermal decomposition of the dopant groups and the third to the thermal decomposition of the PPy chain.

The electrical conductivity of the films was determined to be in the range of 10^{-5} to 1 S/cm^2 , while the PPy/SDS/NTCs coating deposited on the substrate presented a value of 1.88 S/cm^2 . In the Open Circuit Potential (OCP) analysis, results were obtained from -0.2083 to 0.2009 mV , the negative values indicate that the films have a higher tendency to oxidize and are more prone to corrosion processes, while the positive values suggest a protection against corrosion.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES.....	4
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	6
1.3. JUSTIFICACIÓN	7
1.4. OBJETIVOS	8
1.4.1. OBJETIVO GENERAL.....	8
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
1.5. HIPÓTESIS	9
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS	10
2.1. MARCO TEÓRICO	10
2.1.1. Celdas de combustible	10
2.1.2. PEMFC.....	11
2.1.2.1. Componentes de una PEM.....	11
2.1.2.2. Corrosión de placas bipolares.....	13
2.1.3. Recubrimiento anticorrosivo.....	14
2.1.4. Polímeros conductores.....	14
2.1.4.1. PPy	15
2.1.4.2. Métodos de síntesis del PPy	16
2.1.4.3. Dopaje del PPy	17
2.1.5. Nanotubos de carbono.....	18
2.1.6. Métodos de caracterización.....	18
2.2. Estado del arte	21
3. Metodología.....	24
3.1. Destilación de PPy.....	25

3.2. Reactor.....	25
3.3. Materiales para la síntesis.....	26
3.3.1. Síntesis de las películas.....	26
3.4. Caracterización de las películas	29
3.4.1. Análisis morfológico.....	29
3.4.2. Medición de tamaño de partícula	30
3.4.3. Caracterización de la estructura química	31
3.4.4. Análisis termogravimétrico	31
3.4.5. Medición del espesor de las películas.....	32
3.4.6. Medición de la conductividad eléctrica.....	33
3.4.7. Recubrimiento del sustrato.....	34
3.4.8. Rendimiento anticorrosivo	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1. Películas sintetizadas.....	36
4.2. Morfología.....	39
4.3. Medición del tamaño de partícula.....	41
4.4. Análisis estructural.....	43
4.5. Análisis térmico.....	45
4.6. Conductividad eléctrica.....	47
4.7. Recubrimiento de sustratos.....	50
4.8. Rendimiento anticorrosivo.....	51
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	54
5.1. Conclusiones.....	54
5.2. Recomendaciones.....	55
6. REFERENCIAS	57

2.1	Componentes de una PEMFC.....	13
2.2	Métodos de síntesis del PPy.....	16
3.1	Metodología de la síntesis de las películas a base de PPy.....	24
3.2	Destilación de PPy.....	25
3.3	Reactor electroquímico.....	26
3.4	Sonicador.....	27
3.5	Agitador magnético.....	27
3.6	Síntesis electroquímica a base de PPy.....	28
3.7	Secado de películas.....	29
3.8	Equipo SEM, a) equipo Denton Vacuum, b) microscopio JEOL....	30
3.9	Configuración de la escala de la imagen SEM en ImageJ.....	30
3.10	Espectrofotómetro FR-IR.....	31
3.11	Termogravímetro TGA550.....	32
3.12	Comparador de carátula.....	32
3.13	Dispositivo de placas paralelas.....	33
3.14	Fuente marca KEITHLEY.....	34
3.15	Distribución de los sustratos sobre el cátodo.....	34
3.16	Celda electroquímica.....	35
4.1	Películas a 5V, 40 mA y 20 min, a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	37
4.2	Películas a 4V, 40 mA y 30 min, a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	39
4.3	Micrografías: a) PPy, b) PPy/SDS y c) x2500 PPy/SDS/NTCs y d) x8000 PPy/SDS/NTCs.....	41
4.4	Histogramas del tamaño de partícula: a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	42
4.5	Espectros de la películas: a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	44

4.6	Curvas de TGA y TGD: a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	46
4.7	Conductividades eléctricas: a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	49
4.8	Deposición de sustratos: a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.....	51
4.9	OCP del sustrato, sustrato-PPy, sustrato-PPy/SDS y sustrato-PPy/SDS/NTCs.....	53

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los problemas medioambientales ocasionados por el uso excesivo de combustibles fósiles para la generación de energía han impulsado la búsqueda constante de soluciones sostenibles [1]. Entre las fuentes de energía limpia destacan la solar, eólica, geotérmica y la de hidrógeno[2]. No obstante, su aplicación aún no se amplía a más sectores o usos específicos, lo que resalta la necesidad de desarrollar dispositivos que generen energías limpias sin recurrir a procesos de combustión [3].

En este contexto, las celdas de combustible han captado una gran interés en la comunidad científica. Estos dispositivos convierten el hidrógeno y oxígeno en electricidad, produciendo agua y calor como subproductos [4]. No obstante, uno de los principales retos a los que se enfrentan es la corrosión en componentes clave, como las placas bipolares, lo que afecta negativamente su eficiencia y vida útil. Por lo tanto, es fundamental investigar nuevos materiales para desarrollar recubrimientos anticorrosivos que puedan mitigar este problema [5,6].

El polipirrol (PPy) ha surgido como una alternativa prometedora para los recubrimientos anticorrosivos debido a sus notables propiedades, tales como su buena conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y capacidad para formar películas uniformes. A diferencia de los recubrimientos convencionales, que presentan limitaciones en durabilidad, complejidad de aplicación y posible toxicidad. Tan et al. [7] lograron obtener un recubrimiento con una elevada estabilidad química al sintetizar PPy dopado con óxido de titanio (Ti_4O_7) mediante electrodeposición sobre placas de acero inoxidable 316 L. Además, la incorporación de dodecil sulfato sódico (SDS) y nanotubos de carbono (NTCs) en una película de PPy mejora su

estructura, conductividad eléctrica y térmica, transferencia de carga, área superficial efectiva, adhesión y estabilidad dimensional, proporcionando ventajas clave para aplicaciones en dispositivos electroquímicos y electrónicos [8].

Para evaluar las características de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs, se realizaron análisis de las propiedades morfológicas, tamaño de partícula, estructura química, estabilidad térmica, comportamiento electroquímico y conductividad eléctrica. La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite visualizar la estructura superficial y la uniformidad del recubrimiento. Shah et al. [9] sintetizaron PPy mediante electropolimerización y observaron una distribución amplia en el tamaño de partículas con una morfología característica similar a la de una coliflor. El espectroscopio infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) revela las interacciones químicas y la composición del material. Yavuz et al [10] identificaron los picos característicos del PPy, como el enlace N-H a 3410 cm^{-1} , los estiramientos de los enlaces C=C y C-C a 1513 y 1432 cm^{-1} , respectivamente, y las vibraciones de estiramiento del enlace C-N a 1270 cm^{-1} .

El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona información sobre la estabilidad térmica de los compuestos. John et al. [11] reportaron tres pérdidas de peso para el PPy dopado: la primera de 40 y 130°C , atribuida a la pérdida de agua; la segunda de 300 y 450°C correspondiente a la degradación y evaporación de los dopantes; y la tercera, por encima de los 450°C , debido a la ruptura de la cadena de PPy. Por otro lado, Espinoza & Torres [12] observaron cuatro pérdidas de peso en el PPy: la primera de 85 y 200°C , con una pérdida del 10%; la segunda entre 200 y 300°C , con un 42%;

la tercera entre 350 y 500°C, con un 12%; y la cuarta entre 500 y 650°C con una pérdida total del 97%.

El potencial de circuito abierto (OCP) permite determinar el potencial de corrosión sobre el sustrato. García et al [13] demostraron que los valores de OCP sugieren que el PPy ofrece una protección anódica sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, cuando se utiliza solo PPy, la adherencia al sustrato es menor, lo que favorece la corrosión. En contraste, El Jaouhari et al. [14] señalaron que al dopar el PPy mejora significativamente la adherencia sobre al del sustrato, lo que a su vez incrementa los valores de OCP, indicando una mejor protección anticorrosiva.

1.1. ANTECEDENTES

Desde el descubrimiento de los polímeros conductores en la década de 1970, su uso potencial en diversas aplicaciones tecnológicas ha sido extensamente investigado. Particularmente, el PPy ha captado la atención científica por su capacidad de formar recubrimientos protectores en superficies metálicas, mostrando un gran potencial como material anticorrosivo en ambientes agresivos.

La necesidad de desarrollar soluciones avanzadas para mitigar la corrosión en los componentes de las PEMFC ha impulsado la investigación en recubrimientos protectores que ofrezcan conductividad y resistencia a la degradación en condiciones ácidas y de alta humedad. En este contexto, las placas bipolares, componentes esenciales en las PEMFC, están expuestas a entornos altamente corrosivos que afectan su durabilidad y desempeño. A pesar de los avances en la investigación de materiales metálicos y de recubrimientos para proteger las placas bipolares, el desarrollo de un material conductor y resistente a la corrosión sigue siendo un desafío crucial.

Diversos estudios han señalado que la adición de dopantes y nanopartículas en la estructura del polipirrol puede mejorar significativamente sus propiedades. Entre estos dopantes, el SDS ha demostrado actuar como agente estabilizante y surfactante, mejorando la uniformidad y adherencia del PPy al sustrato, y aumentando su capacidad de bloqueo a iones corrosivos. Asimismo, la incorporación de NTCs dentro de la matriz de PPy no solo incrementa la conductividad eléctrica del recubrimiento, sino que también crea una red de caminos conductores que facilita el transporte de electrones, mejorando las propiedades electroquímicas y la resistencia a la corrosión.

En conjunto, estos avances sugieren que un recubrimiento de PPy dopado con SDS y reforzado con NTCs podría ofrecer una solución eficiente para mejorar la protección contra la corrosión de las placas bipolares en celdas PEMFC, extendiendo su vida útil y promoviendo un desempeño estable en ambientes de operación extremos. Este enfoque integra la experiencia previa en polímeros conductores y materiales nanoestructurados para abordar los desafíos actuales en la protección anticorrosiva y de durabilidad en las celdas de combustible de nueva generación.

Este trabajo de investigación abarca la síntesis de un recubrimiento anticorrosivo de PPy/SDS/NTCs, así como los desafíos de la corrosión en placas bipolares de PEMFC, sino que también mejora su desempeño y durabilidad, contribuyendo a la transición hacia tecnologías de energía limpia y eficiente. Esta innovación representa un paso importante hacia el desarrollo de celdas de combustible más competitivas y sostenibles.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La creciente demanda de energía que hay en México, además de la preocupación por el impacto ambiental que han generado los combustibles fósiles, ha llevado en los últimos años a diversas investigaciones a centrarse en el desarrollo de nuevas fuentes de energía que ayuden a reducir los problemas medioambientales y a la dependencia de los combustibles fósiles. Por lo que, una opción muy factible y con gran potencial son las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC), debido a que dan solución a estas problemáticas. Sin embargo, las placas bipolares metálicas en este tipo de celdas presentan corrosión por las condiciones de operación que tienen, por lo que su uso aún se ve muy limitado.

La corrosión en las placas bipolares tipo PEM puede ser causada por varios factores, tales como la presencia de ácidos y gases corrosivos, la formación de depósitos o la acumulación de humedad en la superficie de las placas y las altas temperaturas de operación. La corrosión afecta el rendimiento y la eficiencia de la PEMFC, debido a que la membrana polimérica se envenena con iones metálicos, lo que a su vez ocasiona un aumento en los costos de mantenimiento, reemplazo de las placas bipolares y además la reducción de la vida útil de la celda.

Con base en lo mencionado anteriormente, es necesario buscar nuevos materiales que puedan ser aplicados como recubrimiento anticorrosivo en las placas bipolares que favorezcan la adhesión, homogeneidad y durabilidad. Es por ello que este proyecto de investigación propone crear una película a base de un polímero conductor dopado que sirva como barrera y así corroborar que su estructura evite la corrosión en las placas bipolares de una celda tipo PEM.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) son consideradas por una gran cantidad de investigadores como una tecnología que presenta gran potencial para ser usadas como dispositivos que generan energía limpia sin que afecten al medio ambiente. Sin embargo, estas celdas aún presentan áreas de oportunidad para un mejor funcionamiento, en específico las placas bipolares metálicas muestran corrosión debido a las condiciones de operación. Una manera eficaz para prevenir y/o mitigar esto, es el uso de recubrimientos anticorrosivos a base de un polímero conductor.

Debido a que el PPy y los NTC tienen propiedades que los hacen excelentes materiales para usarlos en la protección contra la corrosión, estas propiedades incluyen su alta resistencia química y corrosiva, alta conductividad eléctrica y, además, ambos mejoran la homogeneidad, adhesión y estabilidad en ambientes agresivos. Por lo que su uso combinado hace que estas propiedades mejoren significativamente, se aumente la vida útil de la celda y se minimicen los costos de mantenimiento y reemplazo de las placas bipolares. Finalmente, con los resultados de esta investigación se contribuirá al desarrollo de tecnologías más sostenibles que tengan un impacto positivo en la industria de energías renovables y, principalmente, en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener un recubrimiento anticorrosivo de PPy con SDS como dopante y NTCs como relleno para su aplicación en placas bipolares de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs mediante el método de polimerización electroquímica.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, térmicas y conductivas de las películas de PPy, PP/SDS y PPy/SDS/NTCs mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y el método de dos puntas, respectivamente.
- Recubrir las placas bipolares metálicas con los recubrimientos PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs.
- Evaluar las propiedades anticorrosiva de los recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTC, por el método Potencial de Circuito Abierto (OCP).

1.5. HIPÓTESIS

La síntesis del PPy en presencia de un dopante como el SDS y un relleno como los NTC utilizando el método de polimerización electroquímica, mejora las propiedades morfológicas, térmicas, eléctricas, así como su resistencia a la corrosión para su aplicación como recubrimiento anticorrosivo en placas bipolares de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS

2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del hidrógeno en electricidad sin recurrir a la combustión, lo que conlleva una significativa reducción de la emisión de gases de efecto invernadero [15]. De manera simple, una celda de combustible se asemeja a una batería, compuesta por un par de electrodos separados por un electrolito. En las celdas de combustible los reactivos se suministran de manera continua desde el exterior [16].

Estos dispositivos operan utilizando hidrógeno como combustible y oxígeno y/o aire como oxidante. Las reacciones químicas dentro de la celda se aceleran mediante el uso de catalizadores o altas temperaturas de operación. Sin un catalizador, la reacción es lenta y podría no generar la cantidad de electricidad requerida. Una celda de combustible puede garantizar una producción de energía completamente libre de emisiones, teniendo como únicos subproductos agua y calor [17].

Según diversas investigaciones, las celdas de combustible se han clasificado de distintas maneras, dependiendo del tipo de membrana y/o electrolito, el reactante, el combustible, la presión y las temperaturas de operación alcanzadas durante el proceso. Sin embargo, la clasificación más común se basa en la naturaleza del electrolito, incluyendo [17, 18]:

- Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

- Celda de combustible alcalina (AFC)
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)
- Celda de combustible de metanol directo (DMFC)
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)

2.1.2. PEMFC

En las PEMFC, una membrana polimérica sólida actúa como electrolito. Esta membrana separa el hidrógeno, que ingresa por el ánodo, del oxígeno y/o aire, que entra por el cátodo. La celda realiza una reacción de óxido-reducción, en el cual el hidrógeno se oxida y el oxígeno se reduce. Dado que esta reacción es inherentemente lenta, se requiere un catalizador para acelerar el proceso [18, 19].

Los iones de hidrógeno (H^+) generados en el ánodo atraviesan la membrana y reaccionan con los iones de oxígeno (O^{2-}) en el cátodo, produciendo moléculas de agua (H_2O). Los electrones (e^-) liberados en el ánodo fluyen a través de un circuito externo, cerrando el circuito eléctrico y generando electricidad. La temperatura de operación de la PEMFC oscila entre 40 y 100 °C, y su eficiencia varía entre el 40% y el 55%. Este dispositivo ha ganado amplia aceptación para alimentar dispositivos y vehículos eléctricos debido a su eficiencia y bajas emisiones [20].

2.1.2.1. Componentes de una PEM

Los componentes a continuación descritos son esenciales para el funcionamiento eficiente de una celda de combustible tipo PEM (Figura 2.1). Los componentes y sus funciones específicas dentro de la celda son:

- **Ensamble del electrodo de membrana (MEA):** es el núcleo de la celda tipo PEM. Consiste en la membrana de intercambio de protones que separa los electrodos, los cuales contienen el catalizador y el soporte catalítico, ensamblados en ambos lados de la membrana [21].
- **Membrana de intercambio de protones:** es el componente central que separa los electrodos y permite el paso de los iones H^+ , bloqueando el paso de los e^- y manteniendo separados los reactivos, hidrógeno y oxígeno [16,21].
- **Catalizador:** acelera las reacciones de oxidación del hidrógeno y de reducción del oxígeno. Generalmente, se utiliza platino como catalizador. Sin embargo, por lo costoso que es este material se buscan nuevas alternativas como lo es el paladio [22].
- **Soporte catalítico:** ancla el catalizador en los electrodos y proporciona una estructura porosa que permite una mayor área superficial para la reacción. Los materiales comúnmente utilizados incluyen carbono o nanomateriales de carbono [23].
- **Capa difusora:** ubicada a cada lado de los electrodos, facilita la distribución uniforme de los reactivos (hidrógeno y oxígeno) sobre la superficie del ánodo y el cátodo, para que lleguen a la zona del catalizador [16, 23].
- **Placas bipolares:** actúan como separadores entre las celdas adyacentes en una pila, proporcionando canales de gas y conductos para distribuir los reactivos a las áreas activas de los electrodos, disipando el calor y

evacuando el agua. Estas placas pueden ser de diferentes materiales, como metálicos, aleaciones metálicas o grafito [24].

- **Colector de corriente:** transporta los electrones (e^-) generados de las reacciones electroquímicas hacia el circuito exterior. Los materiales usualmente utilizados son grafito, acero inoxidable, aleaciones de titanio y carbono recubierto [25].

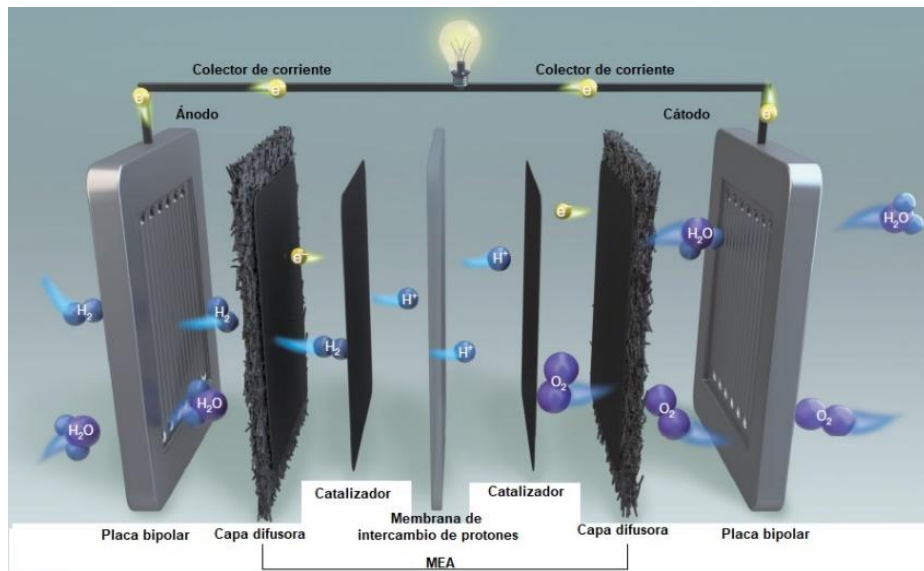


Figura 2.1 Componentes de una PEMFC [21].

2.1.2.2. Corrosión de placas bipolares

La corrosión es un proceso natural que ocurre cuando un metal interactúa con un ambiente corrosivo, lo que resulta en la degradación gradual del metal. En el caso de las PEMFC, las placas bipolares, que suelen ser de acero inoxidable o aleaciones metálicas, enfrentan problemas de corrosión debido a las reacciones químicas y electroquímicas en su entorno [26].

La corrosión en las PEMFC se ve favorecida por las condiciones operativas, que incluye un medio ácido (pH entre 2 y 3), altas temperaturas (40 a 100 °C) y presencia de humedad. Como consecuencia de la corrosión, se produce el envenenamiento del catalizador debido a la liberación de iones metálicos y la formación de películas, lo que reduce el rendimiento en la generación de electricidad [27, 28]. Diversos investigadores han sugerido métodos para proteger las placas bipolares, como el uso de protección catódica, inhibidores de corrosión o la aplicación de recubrimientos anticorrosivos [29].

2.1.3. Recubrimiento anticorrosivo

Para combatir la corrosión, se emplean diversos recubrimientos anticorrosivos, como tratamientos superficiales, revestimientos de carburos metálicos, películas compuestas, polímeros conductores y materiales basados en polímeros dopados [30]. Los recubrimientos basados en polímeros conductores han demostrado excelente adherencia a las superficies metálicas, alta conductividad eléctrica y buena estabilidad ambiental [31].

2.1.4. Polímeros conductores

Los polímeros son macromoléculas compuestas por unidades repetitivas denominadas monómeros, cuya característica es su capacidad para actuar como aislantes eléctricos. Sin embargo, existe una clase especial de polímeros, conocidos como polímeros conductores, que pueden conducir electricidad de manera efectiva gracias a la presencia de enlaces π conjugados y e^- π deslocalizados en su estructura. Esta configuración permite el flujo de e^- libres a lo largo de la estructura. Ejemplos de polímeros

conductores incluyen el polipirrol (PPy), la polianilina (PANI) y el politiofeno (PTh) [32].

Los polímeros conductores son de gran interés tanto para la industria como para la investigación, debido a sus destacadas propiedades físicas, eléctricas, mecánicas y ópticas, así como su capacidad para ser procesados en formas flexibles y a bajo costo. Estas características facilitan su integración en una amplia gama de dispositivos y aplicaciones [33].

Sus principales aplicaciones incluyen electrónica, sensores, supercapacitores, celdas solares, baterías (incluyendo las PEMFC) y recubrimientos conductores para combatir la corrosión en estructuras metálicas. Para poder definir su aplicación es necesario considerar el método de síntesis y el oxidante a usar, debido a que estos parámetros influyen en las características del polímero [34, 35].

2.1.4.1. PPy

El PPy es un polímero orgánico conductor que se distingue por su alta conductividad eléctrica y su capacidad para ser sintetizado en diversas morfologías, como nanotubos, nanofibras, nanoesferas, películas y partículas. La síntesis del PPy se realiza principalmente mediante dos métodos: oxidación química y polimerización electroquímica [36].

El PPy posee una estructura química altamente conjugada que facilita la transferencia de e^- a través de sus enlaces π (Figura 2.2). Esta característica lo convierte en un material versátil y adaptable, que puede diseñarse con diferentes propiedades eléctricas y mecánicas según la aplicación requerida. Entre sus principales características se encuentran su elevada conductividad

eléctrica, buena estabilidad térmica, flexibilidad y opacidad, lo que hace del PPy un material ideal para una amplia gama de aplicaciones [37].

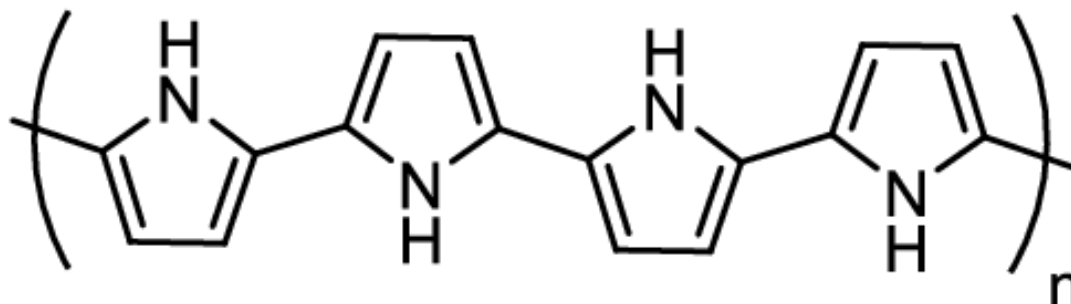


Figura 2.2 Estructura del PPy [35].

2.1.4.2. Métodos de síntesis del PPy

Existen diversas técnicas para sintetizar el PPy, y la elección del método adecuado depende de las características deseadas del polímero y su aplicación. Los factores que influyen en estas decisiones incluyen el método de síntesis, el tipo de oxidante, la relación monómero/oxidante, el tiempo y la temperatura de reacción, el dopante utilizado, el pH y el potencial eléctrico aplicado. Los métodos más utilizados son la oxidación química y electroquímica [38].

Polimerización electroquímica: este método implica la oxidación del monómero Py en presencia de un electrolito, mediante la aplicación de una corriente eléctrica. La síntesis se lleva a cabo en una celda electroquímica que contiene tres electrodos, el de trabajo, de referencia y el contraelectrodo. A medida que se aplica la corriente, el Py se oxida y se polimeriza en la superficie del electrodo de trabajo. El polímero que resultó se adhiere al electrodo de trabajo y forma una película uniforme y continúa adherida a dicho electrodo [39].

Polimerización oxidativa química: Este método, utilizado para obtener polvos de PPy, se basa en la oxidación química del monómero Py en presencia de un oxidante. El proceso implica la formación de radicales libres en el Py, que posteriormente se unen para formar la cadena polimérica del polipirrol [39].

Una ventaja clave de la polimerización electroquímica sobre la química es que permite obtener una película uniforme y continua que puede actuar como recubrimiento anticorrosivo, con mejor adhesión al sustrato. En cambio, la síntesis química produce polvos [39]. Además, la polimerización electroquímica ofrece un control más preciso sobre la morfología, estructura y propiedades del PPy, lo que mejora su adherencia y optimiza sus características según la aplicación deseada [40, 41].

2.1.4.3. Dopaje del PPy

El dopaje consiste en introducir impurezas en un material para modificar sus propiedades. En el caso del PPy, el dopaje se utiliza para mejorar sus propiedades eléctricas y mecánicas, lo que aumenta su efectividad como recubrimiento anticorrosivo en placas bipolares. En los polímeros conductores, el dopaje altera la estructura electrónica y la geometría del material, lo que incrementa su conductividad eléctrica [42].

El dopaje del PPy puede realizarse de forma química o electroquímica. En el dopaje químico, se añade un compuesto como ácidos, bases, sales u oxidantes al PPy. En el dopaje electroquímico, el dopante se introduce durante la síntesis del PPy, ya sea en solución del monómero o en la del electrolito utilizado. La cantidad y el tipo de dopante empleado dependen de las propiedades específicas que se desean obtener [43].

2.1.5. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTCs) son estructuras nanométricas tubulares o cilíndricas compuestas por átomos de carbono dispuestos en formas hexagonales y pentagonales. Su pequeño tamaño y estructura cristalina les confiere propiedades únicas. Estos nanotubos pueden tener diámetros de pocos nanómetros, mientras sus longitudes pueden ser muchas veces mayores que su diámetro [44].

Existen dos tipos de NTCs: los de pared única y los de pares múltiple. Los primeros presentan una única capa de átomos de carbono, mientras que los segundos tienen varias capas, lo que le confiere una estructura más compleja, con paredes que pueden variar desde unas pocas hasta varias docenas de capas. Debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas y químicas los NTCs son aptos para una amplia variedad de aplicaciones [45].

2.1.6. Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización ayudan a obtener una comprensión completa de las propiedades químicas, morfológicas, térmicas, electroquímicas y eléctricas de los recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs. En este trabajo de investigación se emplearán los siguientes métodos de caracterización: espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TGA), el método de placas paralelas y determinación de Potencial de Circuito Abierto (OCP).

- FTIR: Este método permite identificar y analizar las interacciones químicas y las estructuras moleculares. A través del paso de un haz de luz infrarrojo (IR) a través de una muestra, se mide la cantidad de luz absorbida. La absorción de la luz IR por los enlaces químicos presentes en la muestra genera un espectro característico que se utiliza para identificar y analizar la composición moléculas [46, 47].
- SEM: Esta técnica es esencial para visualizar la morfología y la estructura superficial de las películas. Proporciona imágenes de alta resolución que muestran la distribución, forma y tamaño de las partículas. Además, permite detectar aglomeraciones, irregularidades en la superficie y evaluar la uniformidad de la capa. Para ello, se dirige un haz de e^- sobre la muestra, los cuales son captados por un detector, generando así una imagen detallada de la superficie [48, 49].
- TGA: Este estudio es útil para determinar la estabilidad térmica de la muestra, revelando la cantidad de material presente y su comportamiento de degradación térmica a diferentes temperaturas. Es crucial para comprender la estabilidad y la composición de la película en condiciones térmicas. Al someter la muestra a una rampa de temperatura programada, se observa su descomposición y la eliminación de agua [50, 51]. Los puntos en la gráfica de un análisis térmico, como la temperatura al 5% y 10%, reflejan la pérdida de masa inicial, debido a la descomposición térmica, desorción de humedad u otros procesos que causan pérdida de masa [52, 53, 54].
- Placas paralelas: Este método es fundamental para evaluar las propiedades eléctricas del material, incluyendo su conductividad, resistencia y respuesta eléctrica bajo diferentes condiciones ambientales.

Consiste en aplicar una corriente eléctrica a través de dos puntas de contacto colocadas en la muestra y medir la caída de voltaje a lo largo de la misma. Estas condiciones son críticas para optimizar las aplicaciones eléctricas de estos materiales, como sensores, dispositivos electrónicos flexibles o supercondensadores [55].

- OCP: Es el potencial eléctrico que se desarrolla en un sistema electroquímico cuando no hay corriente fluyendo, representando un equilibrio electroquímico donde las reacciones de oxidación y reducción están en balance. Este análisis es importante en electroquímica y se utiliza como referencia para diversas mediciones. El OCP proporciona información sobre el potencial de corrosión, la actividad redox, la estabilidad de los electrodos y la composición de la solución, siendo aplicado en la caracterización de sistemas electroquímicos, evaluación de la corrosión, monitoreo de celdas y baterías, diseño de sensores e investigación cinética de reacción [56].

2.2. Estado del arte

En los últimos años, la investigación de recubrimientos anticorrosivos para placas bipolares en celdas de combustible tipo PEM ha cobrado gran relevancia debido a las exigentes condiciones de operación que afectan la durabilidad de estos dispositivos. La corrosión en las placas bipolares es un desafío crítico, ya que compromete la eficiencia, la vida útil y el costo de las PEMFC. En este contexto, los polímeros conductores, como el PPy, han mostrado un gran potencial como materiales de recubrimiento debido a sus propiedades de conductividad eléctrica, estabilidad química y capacidad para adherirse a diversos sustratos metálicos. La incorporación de SDS como agente dopante y de NTCs como refuerzo en la matriz de PPy ofrece una estrategia prometedora.

Song et al. [57] recopilaron estudios sobre los materiales utilizados en la fabricación de placas bipolares, incluyendo metal, grafito no poroso y materiales compuestos, junto con sus métodos de fabricación y propiedades mecánicas y físicas. Las placas de grafito no poroso se emplean principalmente en aplicaciones estacionarias y en transporte debido a su estabilidad, aunque son de gran volumen y son frágiles. Las placas de materiales compuestos requieren la adición de cargas conductoras para mejorar su conductividad; sin embargo, este proceso incrementa los costos y limita su viabilidad para la producción en masa. Por otro lado, las placas metálicas destacan por su alta resistencia mecánica, mayor capacidad para soportar golpes y vibraciones, facilidad de fabricación y rentabilidad. No obstante, presentan el inconveniente de una baja resistencia a la corrosión, una característica que puede mejorarse mediante la aplicación de recubrimientos anticorrosivos, tales como películas de polímeros conductores, nitruro o carburo metálico y metales nobles.

Jiang et al. [58] desarrollaron un recubrimiento conductor a base de polipirrol dopado con ácido canforsulfónico (CSA) de alto peso molecular mediante electropolimerización galvanostática sobre acero inoxidable 304. Este recubrimiento presenta una morfología ligeramente rugosa, sin microfisuras, además de baja densidad de corriente y bajos valores de resistencia de contacto interfacial (ICR). El desempeño anticorrosivo fue evaluado en una solución de ácido sulfúrico al 0.1 M, con una exposición de 660 horas para simular las condiciones de operación de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC). Los resultados mostraron un aumento en el potencial de corrosión y un desplazamiento del E_{corr} () hacia valores más positivos, atribuidos a la barrera física y la protección anódica que el recubrimiento proporciona al sustrato. Los autores sugieren que el compuesto de PPy-CSA es un candidato como recubrimiento anticorrosivo en placas bipolares para PEMFC.

Akande et al. [59] realizaron una revisión sobre los avances en la producción y aplicaciones de polímeros conductores, identificando que los métodos más comunes de síntesis son la oxidación redox, la síntesis química y la electroquímica. Los polímeros conductores más estudiados incluyen politiofeno, poliindol, poliacetileno, polipirrol, polifenilvinileno y polianilina. Sin embargo, estos materiales presentaron limitaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas, flexibilidad, procesabilidad y biocompatibilidad. Para mejorar estas características, se incorporaron polímeros mediante la incorporación de nanopartículas como iones metálicos, sales inorgánicas, agentes oxidantes y copolímeros.

Wan et al. [60] electrodepositaron películas de polipirrol (PPy) dopadas con benzotriazol (BTA) y sílice sobre un sustrato de cobre, empleando voltamperometría cíclica en una solución de salicilato. Mediante microscopía

electrónica de barrido (SEM) observaron que la película resultante era compacta y homogénea. Evaluaron la resistencia a la corrosión y la conductividad eléctrica a través de curvas de polarización, potencial de circuito abierto (OCP) y espectroscopía de impedancia electroquímica. La película de PPy/BTA/sílice mostró la mejor resistencia a la corrosión y la mayor conductividad eléctrica, con un valor de 4.42 S/cm.

Baghdadi et al. [61] sintetizaron una película de polipirrol (PPy) con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPMs) y dodecil sulfato sódico (SDS) como surfactante, empleando polimerización oxidativa in situ. Utilizaron concentraciones de NTCPMs en intervalos de 1.1 a 14.6% en peso. Los análisis morfológicos y microestructurales revelaron que el PPy forma capas gruesas y finas sobre los NTCPMs, y que la incorporación de estos nanotubos mejora la conductividad eléctrica del material. La muestra exhibe un comportamiento semiconductor, ya que la conductividad aumenta con la temperatura, alcanzando un valor de 4000 S/cm a 120°C con una concentración de 14.6% en peso de nanotubos.

A pesar de los avances logrados en el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos basados en polipirrol para aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM, la búsqueda de materiales y compuestos más eficaces continúa siendo un área de investigación activa. Estudios recientes exploran nuevas combinaciones de dopantes, nanopartículas funcionalizadas y métodos de deposición para optimizar las propiedades protectoras y de conductividad del polipirrol [62, 63, 64, 65].

3. Metodología

En la Figura 3.1 se presentan los pasos para la síntesis y caracterización de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCsPM, para su aplicación como recubrimiento anticorrosivo en placas bipolares en una PEMFC. Se inicia con la destilación del pirrol (Py), para tener los reactivos para cada una de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs. La síntesis es mediante polimerización electroquímica. Al tener las películas listas se realiza su correspondiente caracterización de estructura química, térmica, morfológica y eléctrica. Posteriormente, se hace la deposición de las películas en un sustrato de acero inoxidable 316. Finalmente se hace el rendimiento anticorrosivo mediante Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés).

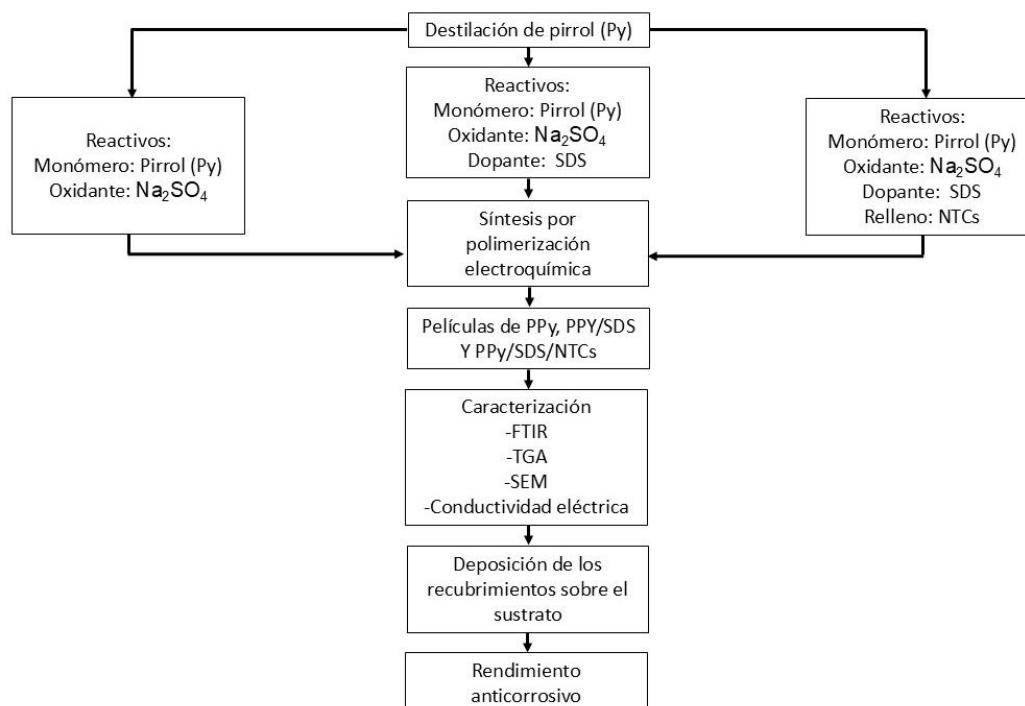


Figura 3.1 Metodología de la síntesis de las películas a base de PPy.

3.1. Destilación de PPy

El pirrol (Py), al estar expuesto a condiciones desfavorables durante su almacenamiento, como exposición al aire, la luz y altas temperaturas, forma oligómeros que surgen de las reacciones de autopolimerización no controladas. Para disminuir la presencia de estos, el Py se destila [66, 67].

Para la destilación del Py, se colocan 100 ml del compuesto en un matraz de bola recubierto con papel aluminio. A continuación, se monta el equipo de destilación (Figura 3.2), que consta de un matraz de bola de 100 ml, un refrigerante recto de 200 mm, una manta de calentamiento, un matraz Erlenmeyer de 100 ml, mangueras para la entrada y salida de agua de enfriamiento, y un termómetro de mercurio de 200°C. Se destila a una temperatura entre 110 y 120°C durante 40 min.



Figura 3.2 Destilación de PPy.

3.2. Reactor

El reactor utilizado para la polimerización electroquímica del Py está compuesto por una cámara cilíndrica de tubo Pyrex (Figura 3.3) con una

altura de 10 cm, un diámetro interno de 8 cm y externo de 9 cm. Ambas caras del reactor están selladas con bridas circulares de acero inoxidable, cada una con un diámetro de 9 cm y un espesor de 0.6 cm. Los electrodos, también de acero inoxidable, tienen un diámetro de 7.8 cm y deben estar limpios y pulidos con un acabado espejo.

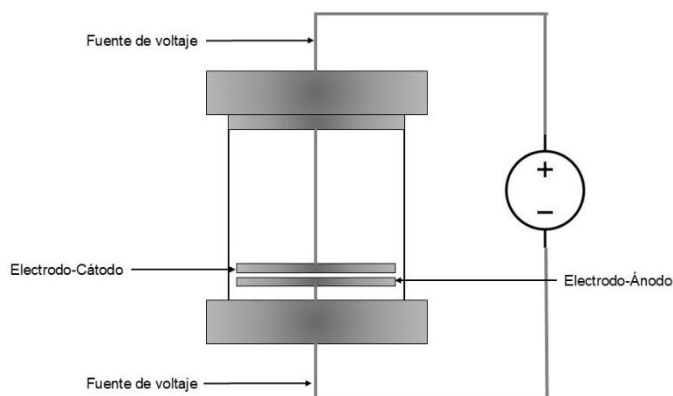


Figura 3.3 Reactor electroquímico.

3.3. Materiales para la síntesis

Para la síntesis de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NCTs se emplearon los siguientes materiales: Py (C_4H_5N) de la marca Sigma-Aldrich con una pureza del 98%, previamente destilado; sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) de la marca Fermont PA Cert con una pureza del 99.8% como oxidante; dodecil sulfato de sodio ($NaC_{12}H_{25}SO_4$, SDS) de la marca Sigma-Aldrich con una pureza del 99% como dopante; NTCs de la marca Sigma-Aldrich como relleno y agua desionizada como solvente.

3.3.1. Síntesis de las películas

Las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NCTs se sintetizaron mediante polimerización electroquímica a temperatura ambiente. La película de PPy, se preparó con una solución de Py 0.1 M y Na_2SO_4 0.05 M. La película de

PPy/SDS, se añadió 0.1 M de SDS a la solución anterior. Por último, la película de PPy/SDS/NTCs, se dispersan 50 mg de NTCs en agua destilada sometiéndose a sonicación por 30 min. Posteriormente, esta dispersión se mezcló con la solución anterior, la mezcla resultante se sometió a sonicación adicional por 60 min en un equipo marca Cole-Parmer (Figura 3.4).



Figura 3.4 Sonicador.

Antes de depositar cada una de las soluciones al reactor, estas se agitan por 15 min, utilizando un agitador magnético marca CIMAREC Thermo SCIENTIFIC (Figura 3.5). Las soluciones se aforan a 100 ml, para proseguir a armar el reactor y finalmente se depositan en el reactor para iniciar la síntesis.



Figura 3.5 Agitador magnético.

Antes de iniciar la síntesis, se verifica que los electrodos se encuentren separados 5 mm uno del otro y cubiertos por la solución. Posteriormente, se conecta la terminal positiva en el cátodo y la terminal negativa al ánodo. Con este arreglo la película se deposita en el cátodo, aplicando un voltaje de 5 V y un corriente de 40 mA con una fuente de alimentación marca TENMA 72.7550 DUAL 60V 20A PSU(Figura 3.6), durante 20 min.

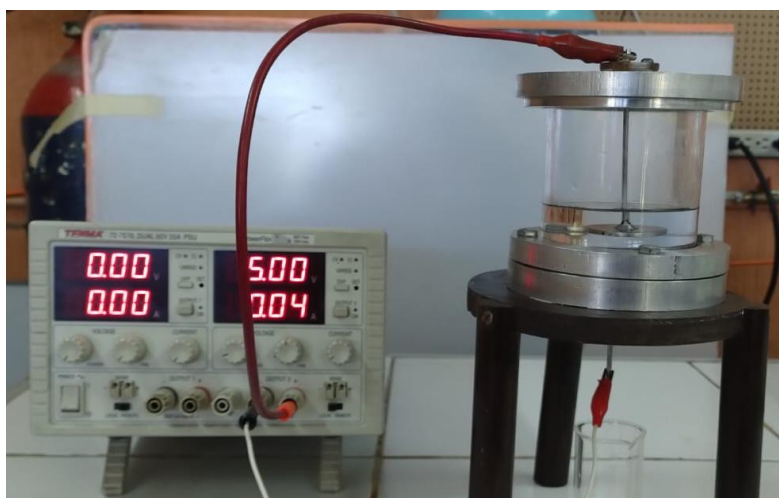


Figura 3.6 Síntesis electroquímica a base de PPy.

Después de la síntesis de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs, cada una se enjuagó con agua desionizada para eliminar los componentes que no reaccionaron y que aún están presentes en las películas. Luego, se secan por 5 min en una lámpara infrarroja (Figura 3.7). Posteriormente, las películas se retiran del electrodo evitando rupturas y se depositan en una caja Petri limpia para su almacenamiento y posterior caracterización. Las muestras se rotulan con fecha de síntesis y parámetros utilizados.

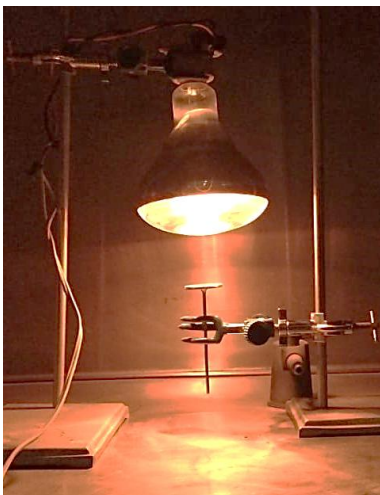


Figura 3.7 Secado de las películas.

3.4. Caracterización de las películas

En esta sección se describen los análisis y equipos empleados para caracterizar la morfología, estructura química, estabilidad térmica y conductividad eléctrica de las películas de PPy, PPy/SDS, PPy/SDS/NTCs mediante SEM, FT-IR, TGA y método de placas paralelas, respectivamente.

3.4.1. Análisis morfológico

Para el análisis morfológico de las películas de PPy, PPy/SDS/ y PPy/SDS/NTCs se cubrieron las muestras con una capa de oro durante 40 s usando el equipo Denton Vacuum Desk (Figura 3.8a). Posteriormente, las muestras se colocan sobre cinta de carbono para evitar movimientos dentro del microscopio. El análisis se llevó a cabo con un microscopio JEOL JMS-6610 LV (Figura 3.8b), operando a un voltaje de aceleración de 20 kV, con aumentos entre X1500 y X8500.

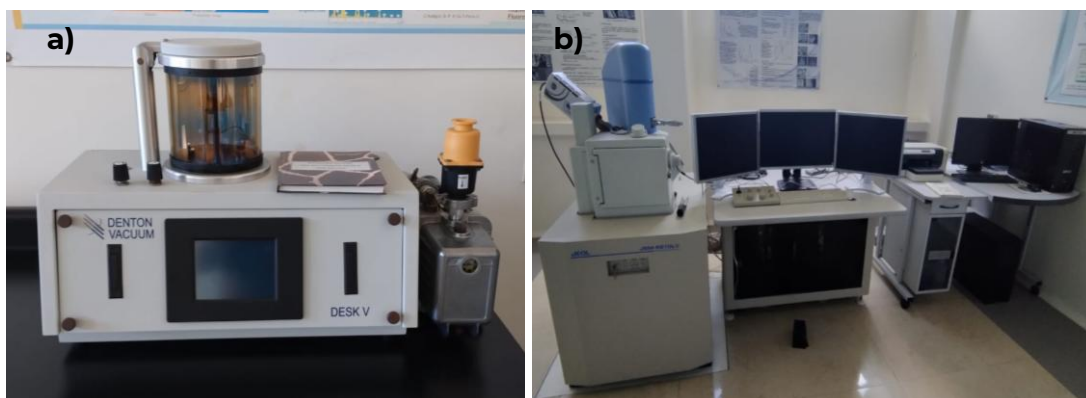


Figura 3.8 Equipo SEM: a) equipo Denton Vacuum y b) microscopio JEOL.

3.4.2. Medición de tamaño de partícula

La medición del tamaño de partícula de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs, se realizó usando el software de procesamiento de imágenes digitales ImageJ (Figura 3.9). A partir de las imágenes obtenidas mediante SEM. El primer paso fue establecer la escala en función de la imagen SEM (indicada por la magnificación).

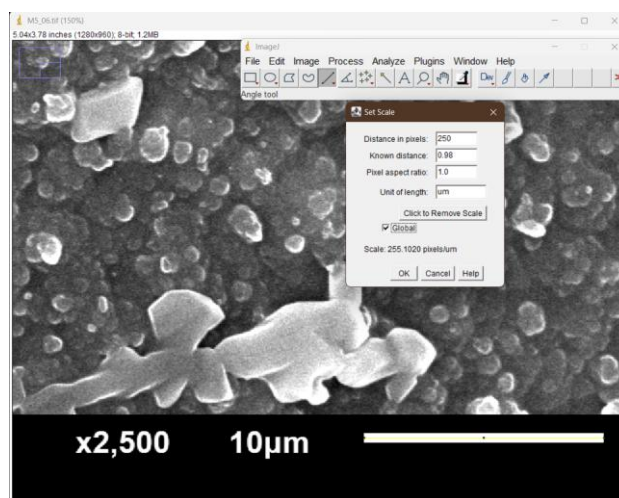


Figura 3.9 Configuración de la escala de la imagen SEM en ImageJ.

Posteriormente se procedió a identificar y medir las partículas de la imagen. Para obtener resultados estadísticamente significativos, se realizaron

aproximadamente entre 140 y 400 mediciones. Posteriormente, se calculó el promedio y la desviación estándar de las mediciones, lo que permitió tener un tamaño estimado.

3.4.3. Caracterización de la estructura química

Los grupos funcionales presentes en las película de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs se analizaron mediante el método de reflectancia total atenuada utilizando un espectrofotómetro FT-IR JASCO FT/IR-4X (Figura 3.10), cubriendo un rango de 400 a 5000 cm^{-1} y aplicando 80 barridos.



Figura 3.10 Espectrofotómetro FT-IR.

3.4.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs se realizó en un analizador TA TGA550 Discovery series (Figura 3.11) bajo una atmósfera de hidrógeno, desde 25°C hasta 800°C, con una tasa de calentamiento de 10°C/min.



Figura 3.11 Termogravímetro TGA550.

3.4.5. Medición del espesor de las películas

El espesor de la película de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs se determinó con un medidor de carátula WESTWARD LAKE FOREST IL 60045 (Figura 3.12) con base magnética. La muestra se coloca entre un portaobjetos y la punta de medición, realizando lecturas en varios puntos de la muestra.



Figura 3.12 Comparador de carátula.

3.4.6. Medición de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los recubrimientos PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs en conjunto con el sustrato de acero inoxidable 316 se determinó midiendo la resistencia eléctrica mediante un dispositivo de placas paralelas. Este dispositivo consiste en dos placas no conductoras y dos electrodos de cobre de 1 cm² cada uno (Figura 3.13). La muestra se coloca entre los electrodos dentro de una cámara de calentamiento, que permite elevar la temperatura de 20 a 90°C. La resistencia eléctrica se mide utilizando una fuente KEITHLEY modelo 240 System SourceMeter (Figura 3.14). La conductividad se calcula a partir de la resistencia eléctrica, el espesor del material y el área de los electrodos mediante la ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (\text{Ecuación .1})$$

donde:

- σ es la conductividad eléctrica.
- l es el grosor de la muestra.
- R es la resistencia eléctrica del material.
- A es el área de la sección transversal.

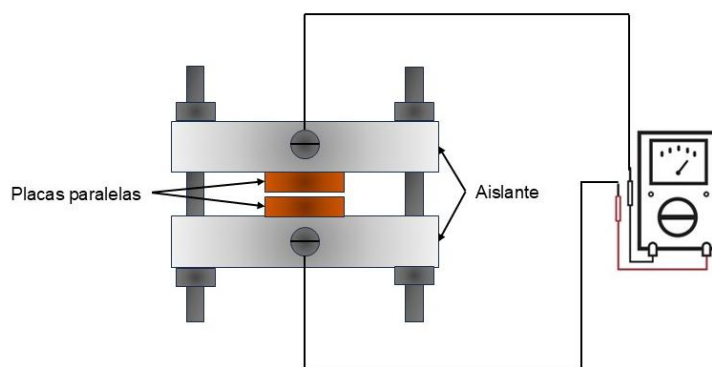


Figura 3.13 Dispositivo de placas paralelas.



Figura 3.14 Fuente marca KEITHLEY.

3.4.7. Recubrimiento del sustrato

Los sustratos de acero inoxidable 316 de 1 cm por 1 cm se pulieron con acabado espejo por ambas caras. A continuación, se sometieron a 10 min de sonicación, primero con 10 ml de acetona y posteriormente con 10 ml de etanol. Se colocaron 6 sustratos sobre el cátodo (figura 3.15) para iniciar la polimerización electroquímica, con un voltaje de 4 V, una corriente de 40 mA, durante 30 min.

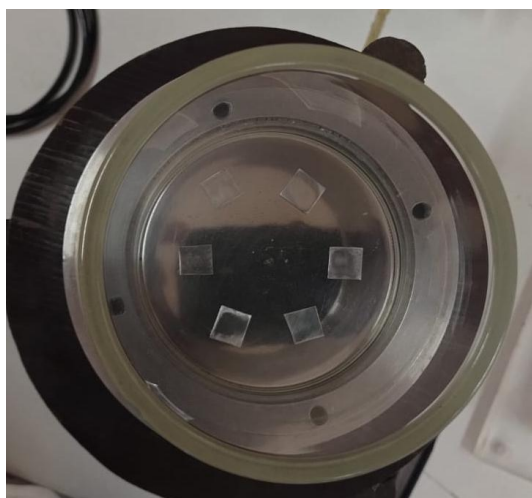


Figura 3.15 Distribución de los sustratos sobre el cátodo.

3.4.8. Rendimiento anticorrosivo

El rendimiento anticorrosivo de los recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs sobre el sustrato de acero inoxidable 316 se evaluó mediante Potencial de Circuito Abierto (OCP) usando una fuente KEITHLEY modelo 240 System SourceMeter, aplicando una voltaje de 200 mV, durante 1 h en intervalos de 100 s. Para la celda electroquímica (Figura 3.16) se utilizó como electrolito una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 M, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de calomel.

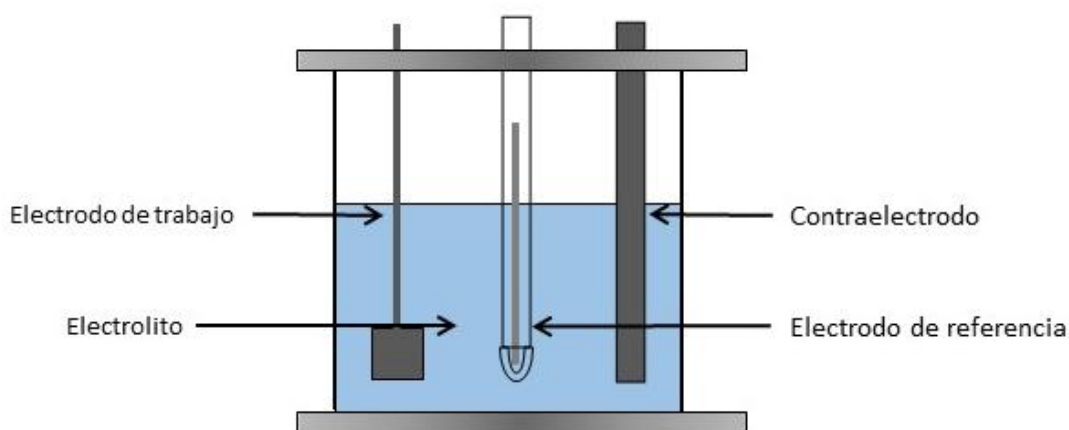


Figura 3.16 Celda electroquímica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de los recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs sintetizadas mediante polimerización electroquímica.

4.1. Películas sintetizadas

Las películas obtenidas mediante síntesis electroquímica, utilizando un voltaje de 5 V, una corriente de 40 mA y un tiempo de 20 minutos, presentaron un aspecto negro opaco y brillante, con grumos visibles en la superficie (Figura 4.1).

La película de PPy presentó una apariencia opaca y quebradiza; esta fragilidad hizo que en algunas zonas hubiera ausencia de recubrimiento, lo que dejó expuesto el sustrato. Además, la superficie era heterogénea (Figura 4.1a). Estas características son típicas de películas de PPy, lo que concuerda con los estudios previos de Nautiyal et al. [68], quienes también reportaron películas de PPy frágiles.

Al incorporar el dopante SDS en la síntesis, la película de PPy/SDS mostró cambios significativos. Presentó un aspecto más brillante y flexible (Figura 4.1b), lo cual se atribuye a la presencia del SDS. A pesar de la notable mejoría en brillo y flexibilidad, aún se observó una cantidad considerable de grumos distribuidos por toda la superficie. Sin embargo, la película mostró una mejor adherencia al sustrato, ya que no se detectaron áreas sin recubrimiento, lo cual es consistente con lo reportado por Syugaev et al. [69], quienes también observaron una mayor adherencia de la película de PPy al incorporar SDS.

Finalmente, al añadir NTCs como relleno durante la síntesis, la película de PPy/SDS/NTCs mostró una superficie aún más brillante (Figura 4.1c). Aunque los NTCs se aglomeraron, formando grumos de mayor tamaño que cubrían gran parte de la superficie de la película. Este fenómeno podría deberse a una cantidad excesiva de NTCs que excedió la capacidad de polimerización del PPy o a parámetros de síntesis inadecuados.

Considerando que estas películas están destinadas a funcionar como recubrimientos anticorrosivos en placas bipolares de una PEMFC, la morfología obtenida con los parámetros iniciales (5 V, 40 mA, 20 min) no es la adecuada. Para cumplir con su función, las películas deben presentar una superficie homogénea, lisa y con una adherencia uniforme al sustrato. Por lo tanto, se ajustaron los parámetros a un voltaje de 4 V, una corriente de 40 mA y un tiempo de síntesis de 30 minutos.

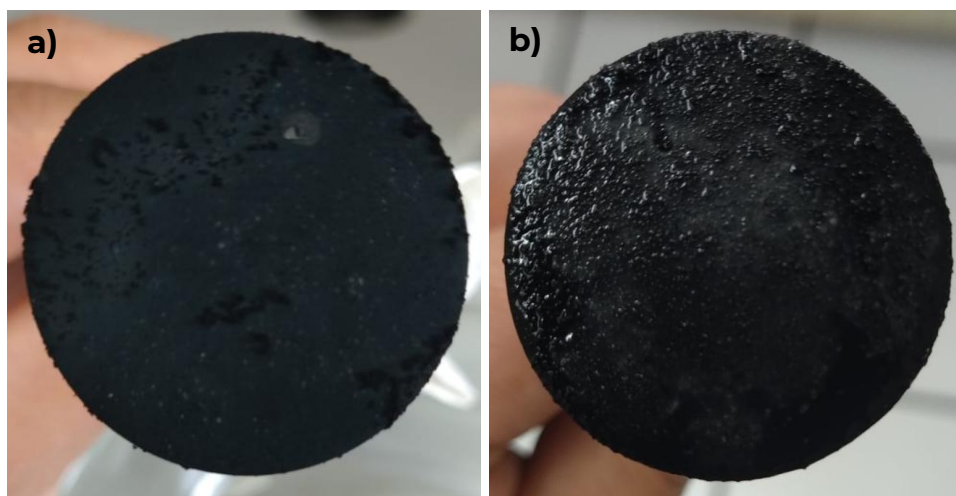




Figura 4.1 Películas a 5 V, 40 mA y 20 min a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.

Con los ajustes realizados en los parámetros de síntesis, las películas mostraron una mejora significativa en su aspecto, presentando superficies más flexibles, brillantes y homogéneas (Figura 4.2). La película de PPy, presentó mejoras, sin embargo, aún mostró algunas zonas rugosas, lo que sugiere que la adherencia al sustrato no es óptima, y el recubrimiento podría desprenderse durante los procesos de lavado o secado (Figura 4.2a). Estos resultados son similares a los reportados por Priti & Sukhatankar [70], quienes también observaron desprendimientos de la película durante el secado en ciertas áreas.

Con la incorporación tanto del dopante como del relleno durante la polimerización, las películas de PPy/SDS (Figura 4.2b) y PPy/SDS/NTCs (Figura 4.2c) mostraron mejoras significativas. Se observó una mayor homogeneidad, mayor brillo y una considerable reducción en la cantidad de grumos. Además, la adherencia al sustrato mejoró notablemente, ya que no se presentó rugosidad en la superficie de ninguna de las dos películas. Estos resultados coinciden con lo reportado por Jiang et al. [71] y Bayat et al. [72].

Posteriormente, las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs fueron desprendidas del sustrato y sometidas a la caracterización correspondiente.

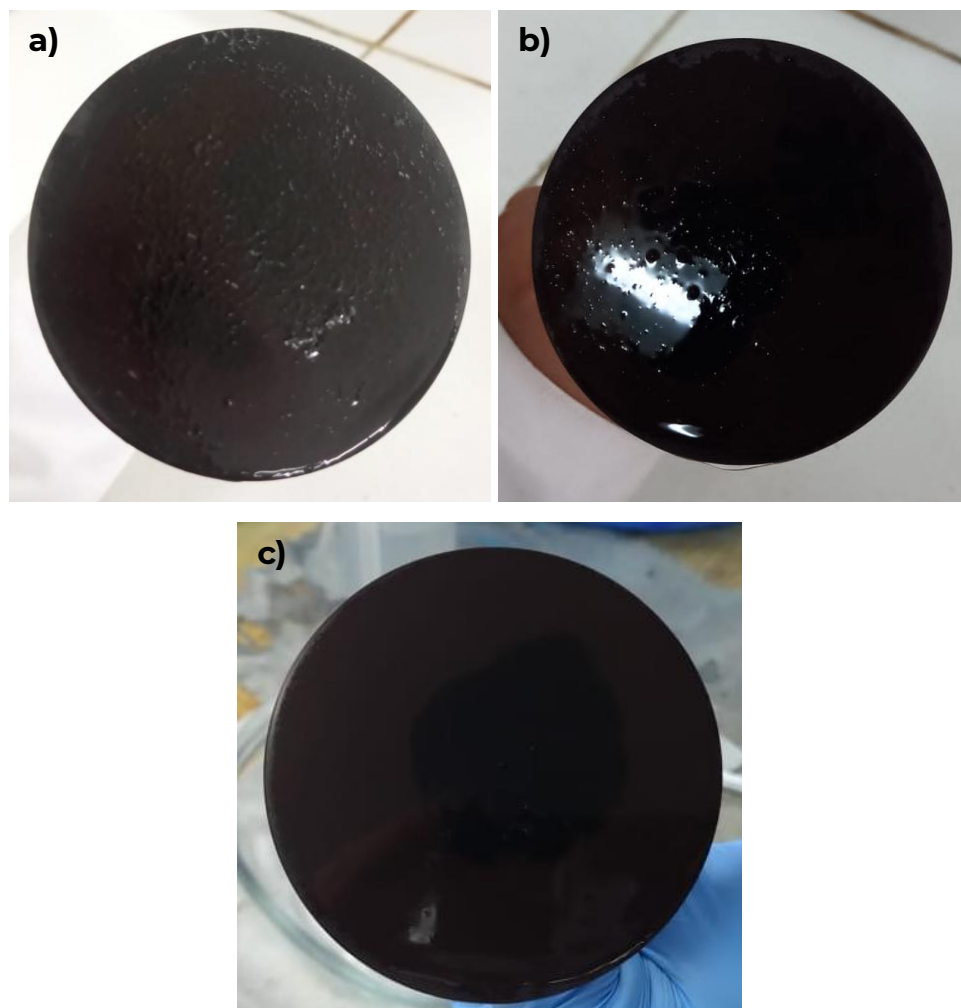


Figura 4.2 Películas a 4 V, 40 mA y 30 min a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.

4.2. Morfología

La morfología de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs fue obtenida bajo condiciones de síntesis electroquímica con un voltaje de 4 V, una corriente de 40 mA y un tiempo de 30 minutos. Las micrografías correspondientes, con aumentos de x2500 y x8000 se muestra en la Figura

4.3. En la película de PPy, se observa una aglomeración de partículas de diversos tamaños distribuidas a lo largo de la superficie, formando una estructura característica en forma de "coliflor" (Figura 4.3a), común en el PPy sintetizado electroquímicamente, como lo informaron Brusamarello et al. [73], que obtuvieron esta morfología al sintetizar las películas mediante síntesis electroquímica.

La incorporación del dopante SDS durante la polimerización del PPy dio lugar a gránulos más definidos y de menor tamaño, lo que produjo partículas más homogéneas y lisas sobre la superficie, contribuyendo a una disminución en las aglomeraciones. Además, la estructura tipo coliflor se presenta de manera más definida (Figura 4.3b). Esta mejora puede atribuirse a la estabilidad que el SDS proporciona durante la síntesis, generando una morfología similar a la reportada por Loguercio et al. [74].

Al añadir NTCs como relleno en la síntesis de PPy/SDS, los nanotubos se integran dentro de la matriz de PPy, lo que dispersa las estructuras tipo coliflor. Durante la polimerización electroquímica, el PPy crece sobre los NTCs, formando fibras alargadas (Figura 4.3c). Aunque la estructura tipo coliflor sigue siendo visible, su forma y tamaño son menos pronunciados debido a la interacción con los NTCs. Resultados similares han sido reportados por Mansour et al. [75] y Parayangattil et al. [76]. Al aumentar la magnificación a x8000 en la película de PPy/SDS/NTCs (Figura 4.3d), se puede observar con mayor detalle la formación de fibras, así como la persistencia, en menor medida, de la morfología tipo coliflor.

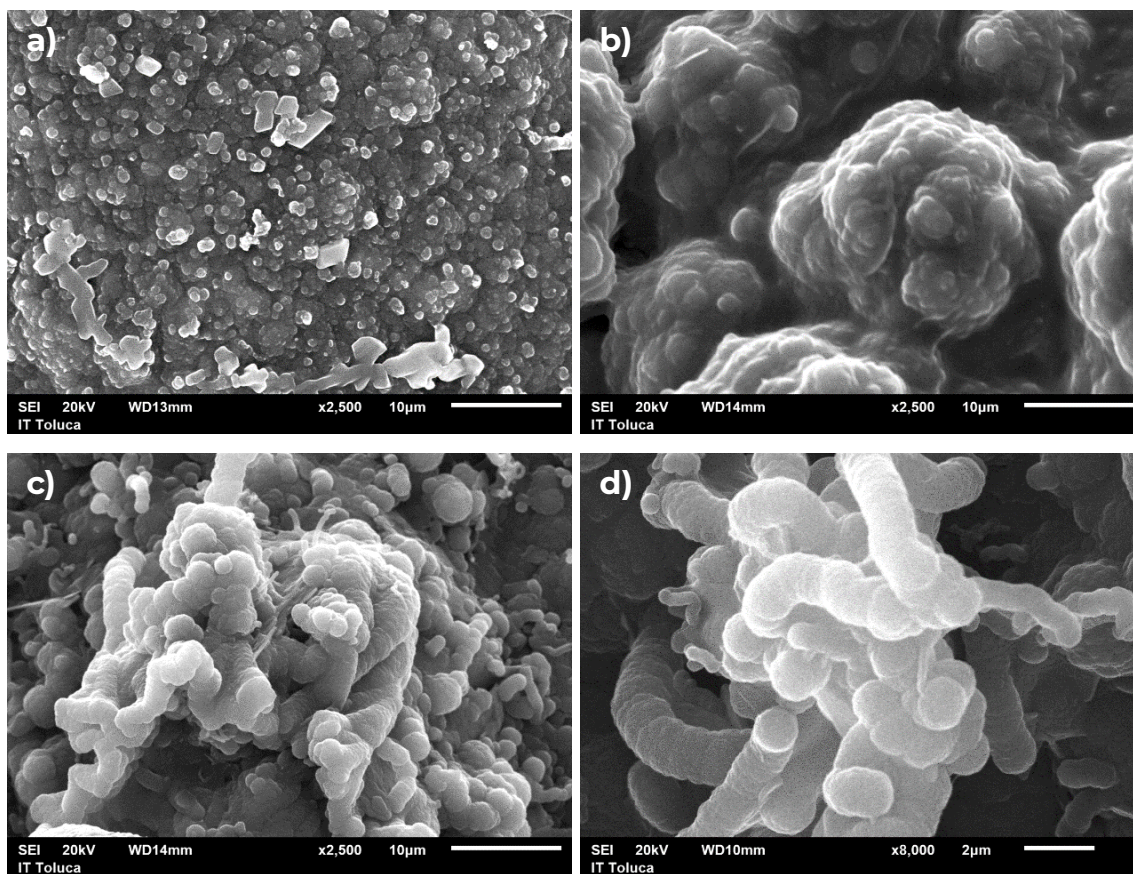


Figura 4.3 Micrografías x2500 a) PPy, b) PPy/SDS, c) PPy/SDS/NTCs y d) x8000 PPy/SDS/NTCs.

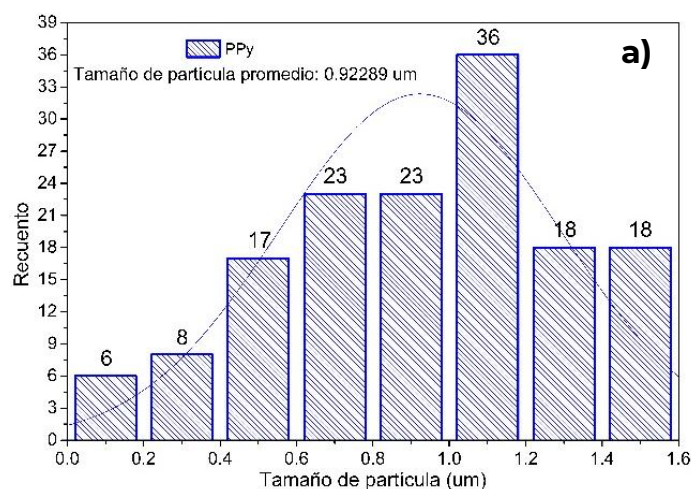
4.3. Medición del tamaño de partícula

El análisis del tamaño de partícula reveló diferencias significativas entre las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs. Para la película de PPy, se realizaron 149 mediciones, obteniéndose un rango de tamaño de 0.1 a 1.6 μm y un tamaño promedio de partícula de $0.92289 \mu\text{m} \pm 0.3676 \mu\text{m}$ (Figura 4.4a). Para la película de PPy/SDS, se efectuaron 391 mediciones en un intervalo de 0.1 a 1.4 μm , obteniendo un tamaño promedio de la partícula de $0.8371 \mu\text{m} \pm 0.2297 \mu\text{m}$ (Figura 4.4b).

La disminución en el tamaño de las partículas se debe a la incorporación del SDS durante la síntesis, formando aglomeraciones. Estas limitan el espacio de crecimiento de las partículas de PPy, originando partículas más pequeñas y uniformes, Paúrová et al. [77] obtuvo resultados similares que utilizaron surfactantes no iónicos y aniónicos para controlar la morfología y el tamaño de partícula.

En la película de PPy/SDS/NTCs, se llevaron a cabo 286 mediciones, obteniendo un intervalo de 0.2 a 1.1 μm y un tamaño promedio de 0.70884 $\mu\text{m} \pm 0.1715 \mu\text{m}$ (Figura 4.4c) [77, 78]. Esta reducción en el tamaño de las partículas se atribuye a la incorporación de NTCs, los cuales proporcionan una matriz de soporte para el crecimiento del PPy.

Las cadenas de PPy se depositan sobre y alrededor de los NTCs, lo que resulta en una estructura más uniforme, limitando el espacio para que las cadenas del polímero crezcan de manera descontrolada. De esta forma, la presencia combinada del dopante y el relleno contribuye a la reducción del tamaño de partícula [79].



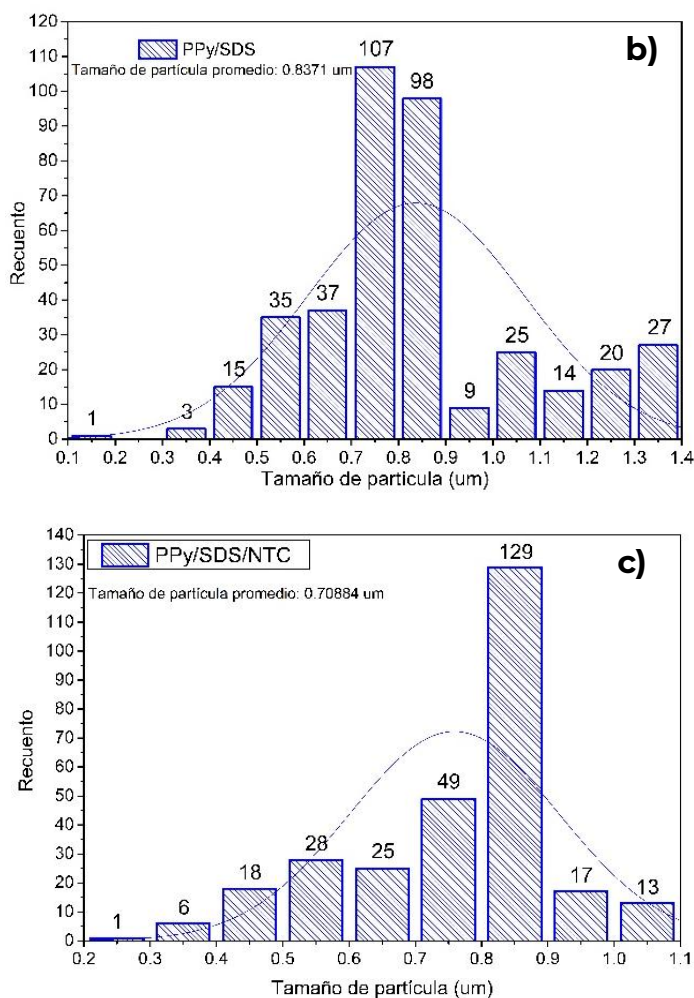


Figura 4.4 Histogramas del tamaño de partícula a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.

4.4. Análisis estructural

Los espectros FTIR de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs fueron registrados en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} (Figura 4.5). La banda observada a 3736 cm^{-1} se asigna al estrechamiento del enlace O-H, atribuible al agua presente en las muestras, en concordancia con lo reportado por Pandit et al. [80]. El pico a 3616 cm^{-1} corresponde al enlace N-H, relacionado con la vibración de estiramiento del anillo de PPy [81, 82]. Por su parte, el grupo alquilo (R-CH_3) perteneciente al SDS aparece en la banda a 2930 cm^{-1} [83].

La banda ubicada en 2091 cm^{-1} está asociada con el enlace R/N=C=S presente en el anillo de pirrol (Py) [84]. Además, las bandas encontradas en 1995 y 933 cm^{-1} se atribuyen a la vibración del enlace C-H [85]. Las vibraciones de estiramiento de C=C y C-C en la cadena del PPy se asignan a las bandas a 1692 cm^{-1} y 1528 cm^{-1} , respectivamente [80, 86].

El pico a 1467 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C-N [87], mientras que la banda a 1053 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace S=O del anión sulfonato del SDS [88]. Al realizar un análisis comparativo entre los espectros de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs, se observa que las bandas correspondientes a O-H , N-H , R-CH_3 , C=C , C-C , C-N , S=O y C-H en los espectros de las películas PPy/SDS/NTCs están ligeramente desplazadas en comparación con las de PPy y PPy/SDS. Estos desplazamientos son atribuibles a las interacciones vibracionales de los nanotubos de carbono (NTCs) con la cadena de PPy, lo que afecta la estructura molecular del material [89].

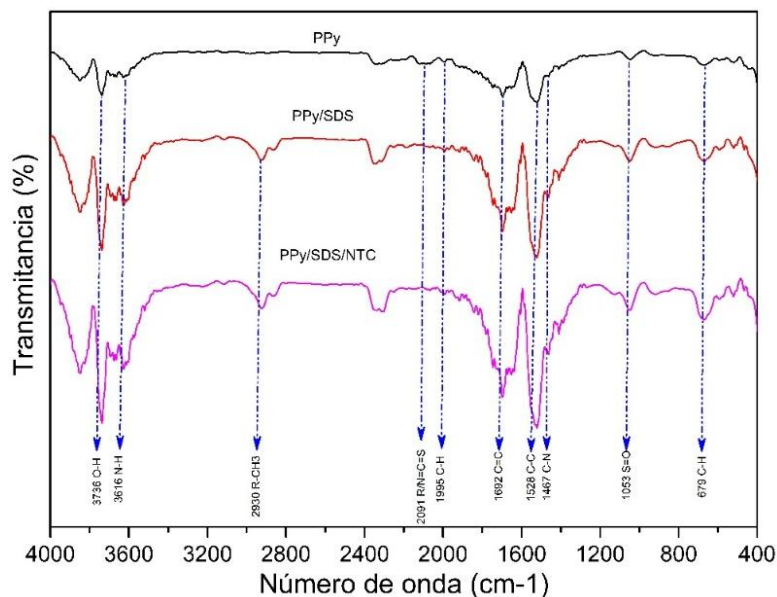


Figura 4.5 Espectros de las películas PPy/SDS/NTC, PPy/SDS y PPy.

4.5. Análisis térmico

El análisis térmico de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs se realizó en un intervalo de 30°C a 800°C, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Para cada película se obtuvieron tanto la curva termogravimétrica (TGA) como la derivada de la curva TGA (DTG). En los gráficos DTG de las películas de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs, se identificaron tres etapas de pérdida de peso (Figura 4.6a, 4.6b y 4.6c).

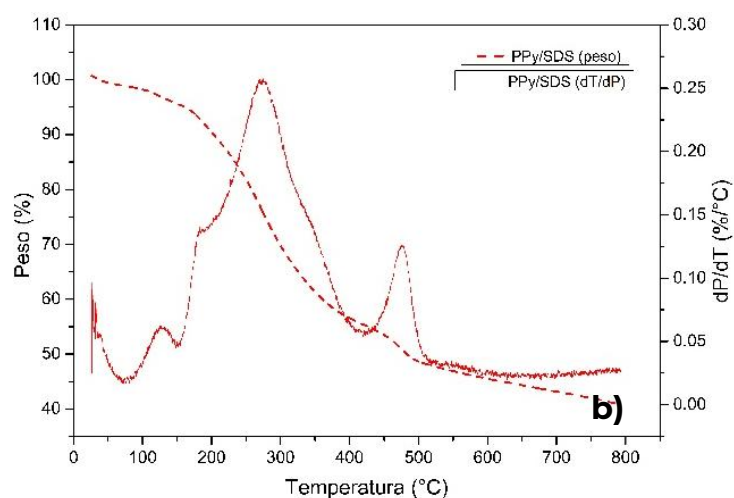
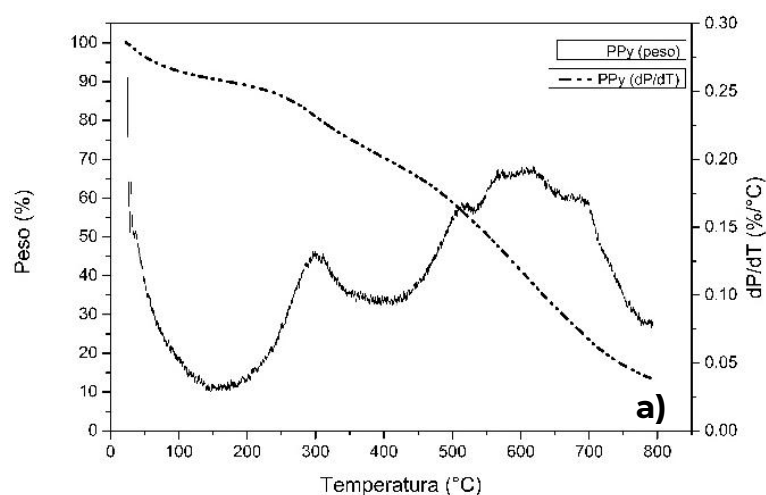
La primera pérdida de peso en el PPy se registró entre 30°C y 90°C, con una disminución del 6.73% en el peso; en el PPy/SDS, entre 100°C y 150°C, con una pérdida del 4.38%; y en el PPy/SDS/NTCs, entre 40°C y 100°C, con una reducción del 3.05%. Esta pérdida se atribuye a la eliminación del agua absorbida por la muestra, tanto durante su almacenamiento como durante la prueba [90, 91], lo cual coincide con lo reportado por Tran et al. [90], quienes señalan que esta pérdida suele ocurrir por debajo de los 150°C.

La segunda etapa de pérdida de peso se observó en el PPy entre 240°C y 340°C, con una reducción del 23.71%; en el PPy/SDS, entre 200°C y 330°C, con una disminución del 35.71%; y en el PPy/SDS/NTCs, entre 220°C y 340°C, con una pérdida del 26.39%. Esta etapa se relaciona con la descomposición de los grupos dopantes y la eliminación de oligómeros de bajo peso molecular o fragmentos de cadenas poliméricas incompletas [92, 93, 94].

La tercera etapa de pérdida de peso ocurrió en el PPy entre 490°C y 700°C, con una pérdida significativa del 76.56%; en el PPy/SDS, entre 440°C y 500°C, con una disminución del 40.79%; y en el PPy/SDS/NTCs, entre 510°C y 670°C, con una reducción del 55.41%. Esta fase corresponde a la degradación térmica del esqueleto polimérico del PPy, donde se rompen los enlaces

principales de la cadena polimérica, provocando una considerable pérdida de masa [93, 95, 96, 97].

Los residuos finales obtenidos fueron del 13.22% para el PPy, lo cual indica una baja estabilidad térmica debido a la considerable pérdida de masa; del 40.79% para el PPy/SDS, lo que sugiere que la adición del dopante SDS mejora la estabilidad térmica respecto al PPy puro; y del 39.6% para el PPy/SDS/NTCs. En conjunto, estos resultados muestran que la incorporación del dopante SDS y el relleno de NTCs en la película de PPy/SDS/NTCs favorece una pérdida de peso más gradual, lo que mejora notablemente la estabilidad térmica en comparación con las películas de PPy y PPy/SDS.



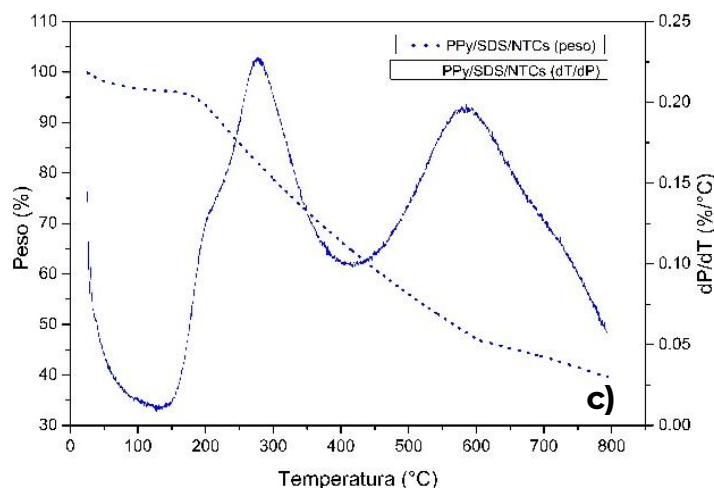


Figura 4.6 Curvas TGA y DTG a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.

4.6. Conductividad eléctrica

El análisis de la conductividad eléctrica de los recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs sobre un sustrato de acero inoxidable 316 se realizó con mediciones tomadas entre 20°C y 90°C, en incrementos de 5°C (Figura 4.7). Para minimizar el impacto de la humedad en la resistencia eléctrica de las muestras [98].

Para determinar la conductividad eléctrica, fue necesario conocer el grosor, la resistencia y el área de la sección transversal de las muestras. Los grosores de los recubrimientos depositados sobre el sustrato para el PPy fueron de 0.06096 cm, para el PPy/SDS de 0.06147 cm y para el PPy/SDS/NTCs de 0.06248 cm, observándose un ligero incremento conforme se añadieron SDS y NTCs

La película de PPy, que exhibe un comportamiento típico de semiconductor, presentó una conductividad de 1.03×10^{-4} S/cm a temperatura ambiente, aumentando hasta 2.01×10^{-4} S/cm a 90°C (Figura 4.7a). Estos valores coinciden con los reportados por Krishnaswamy et al. [99], quienes

concluyeron que la conductividad eléctrica está controlada por barreras energéticas que restringen el movimiento de los portadores de carga. Al incrementar la temperatura, estas barreras disminuyen, lo que facilita la conducción eléctrica.

En la película de PPy/SDS, el SDS actúa como un dopante aniónico, introduciendo más portadores de carga en la matriz polimérica y facilitando su movilidad. A temperatura ambiente, la conductividad fue de 5.55×10^{-3} S/cm (Figura 4.7b), lo cual concuerda con estudios previos [100] que indican que dopar al polímero mejora tanto la estabilidad térmica como la conductividad eléctrica. Con el aumento de la temperatura, la conductividad incrementa de forma más pronunciada en comparación con el PPy puro, debido a la mayor eficiencia del transporte de carga facilitada por la interacción entre el SDS y las cadenas de PPy.

Por otro lado, en la película de PPy/SDS/NTCs, la incorporación de NTCs genera un material compuesto que combina las propiedades semiconductoras del PPy con las excepcionales propiedades eléctricas de los NTCs. Este material muestra una conductividad de 1.64×10^{-1} S/cm a temperatura ambiente y de 1.88 S/cm a 90°C (Figura 4.7c), en concordancia con los resultados obtenidos por Tong et al. [101], que indican que los NTCs proporcionan una red de caminos altamente conductores dentro de la matriz polimérica, lo que mejora considerablemente la conectividad entre las cadenas de PPy y facilita un transporte de electrones más eficiente. Los NTCs actúan como puentes conductores dentro del material, mejorando las propiedades eléctricas del compuesto. Esto indica que el recubrimiento no afecta la eficiencia de la transferencia de corriente a lo largo del sistema. Como lo pudiera hacer el recubrimiento de PPy que al presentar valores muy bajos hace que se incrementen las pérdidas resistivas.

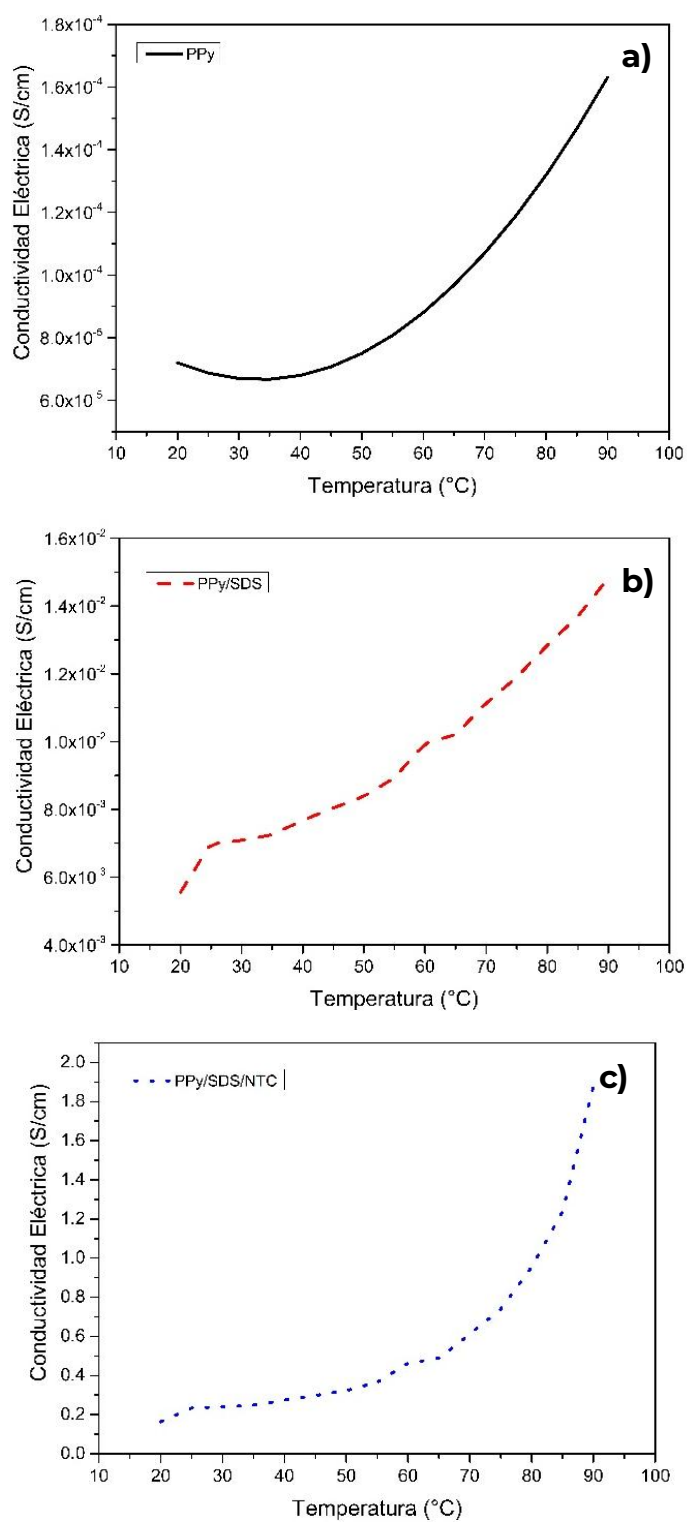


Figura 4.7 Conductividad eléctrica a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.

4.7. Recubrimiento de sustratos

Se depositaron los recubrimientos sobre un sustrato de acero inoxidable 316 utilizando un voltaje de 4 V, una corriente de 40 mA y un tiempo de 30 minutos. Las diferencias entre los recubrimientos de PPy, PPy/SDS, y PPy/SDS/NTCs (Figura 4.8). El recubrimiento de PPy presentó una superficie opaca, rugosa, y con grumos visibles. Después de someterlo a procesos de lavado y secado, se observó una baja adherencia al sustrato, lo que provocó un desprendimiento parcial en algunas áreas (Figura 4.8a). Este comportamiento se atribuye a problemas de adhesión y uniformidad típicos del PPy puro, como lo reporta Akula et al. [102], que indica que la falta de agentes estabilizantes durante la deposición en el sustrato dificulta la formación de un recubrimiento duradero.

En contraste, el recubrimiento de PPy/SDS mostró una superficie más homogénea y brillante y en ausencia de áreas rugosas. Esto indica una mejor adherencia al sustrato (Figura 4.8b), lo cual se debe a la presencia de SDS. Este compuesto actúa como surfactante y dopante, mejorando la dispersión y solubilidad del monómero de PPy, lo que favorece una mayor uniformidad y mejor adherencia al sustrato, como lo reportan estudios [103].

La adición de NTCs en el recubrimiento de PPy/SDS/NTCs origina una superficie aún más uniforme, brillante y lisa sobre el sustrato (Figura 4.8c). Los NTCs mejoran la dispersión en la matriz de PPy, creando una red interconectada que ofrece mayor adherencia al sustrato y mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento. El SDS facilita la dispersión de los NTCs dentro de la matriz polimérica y actúa como puente conductor, lo que aumenta la estabilidad mecánica del recubrimiento, además de sus propiedades anticorrosivas [104, 105].

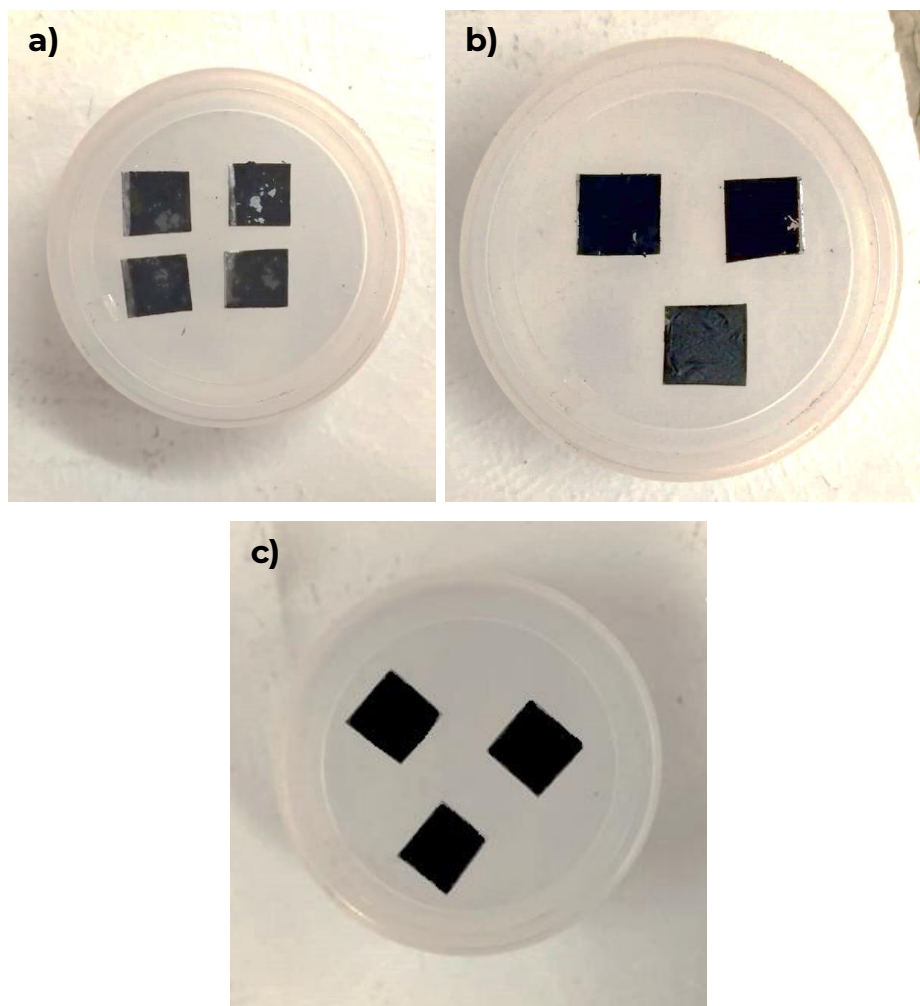


Figura 4.8 Deposición del sustrato a) PPy, b) PPy/SDS y c) PPy/SDS/NTCs.

4.8. Rendimiento anticorrosivo

La técnica de Potencial de Circuito Abierto (OCP) fue utilizada para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs, aplicados sobre un sustrato de acero inoxidable 316 en un ambiente ácido que simula las condiciones de operación de una celda de combustible tipo PEM (Figura 4.9). Los valores obtenidos en esta técnica reflejan la tendencia de los recubrimientos a corroerse o no. Valores más positivos indican una menor tendencia a la pérdida de electrones, sugiriendo una mejor protección contra la corrosión, mientras que valores más

negativos implican una mayor susceptibilidad al deterioro por corrosión [106].

El sustrato sin recubrimiento mostró una rápida disminución en su potencial, desde -0.2001 mV hasta -0.4316 mV, lo que indica un proceso continuo de corrosión. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Cho et al. [107], quienes observaron una alta tendencia corrosiva en acero al carbono en condiciones similares. La falta de un recubrimiento protector permitió que el sustrato se deteriorara rápidamente bajo condiciones corrosivas.

El recubrimiento de PPy mostró una ligera protección anticorrosiva, con valores de OCP que variaron entre 0.066 mV y -0.2090 mV. Sin embargo, la formación de microporos y microfisuras debido a la presencia de partículas grandes en el PPy comprometió su capacidad de protección. Estos defectos permitieron la penetración de la solución ácida hacia el sustrato, lo que condujo a la corrosión. La baja adherencia del PPy sobre el sustrato fue un factor determinante para su limitada eficacia como recubrimiento anticorrosivo [108].

El recubrimiento de PPy/SDS mostró una mejora significativa en la protección anticorrosiva en comparación con el PPy puro. Los valores de OCP oscilaron entre 0.1614 mV y 0.0138 mV, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión. La adición de SDS mejoró la uniformidad y adherencia del recubrimiento, lo que bloqueó más eficientemente el acceso de la solución corrosiva hacia el sustrato, como ha sido reportado en estudios similares [109].

Por último, el recubrimiento de PPy/SDS/NTCs presentó los valores de OCP más altos, variando entre 0.2009 mV y 0.1685 mV, lo que sugiere una

excelente estabilidad electroquímica y una capacidad de protección anticorrosiva superior. La incorporación de nanotubos de carbono (NTCs) en la matriz de PPy mejoró tanto las propiedades eléctricas como mecánicas del recubrimiento. Los NTCs proporcionan una red conductora que facilita el transporte de electrones y mejora la cohesión del recubrimiento, lo que se traduce en una mayor resistencia a la corrosión en ambientes agresivos, como también lo han demostrado [110].

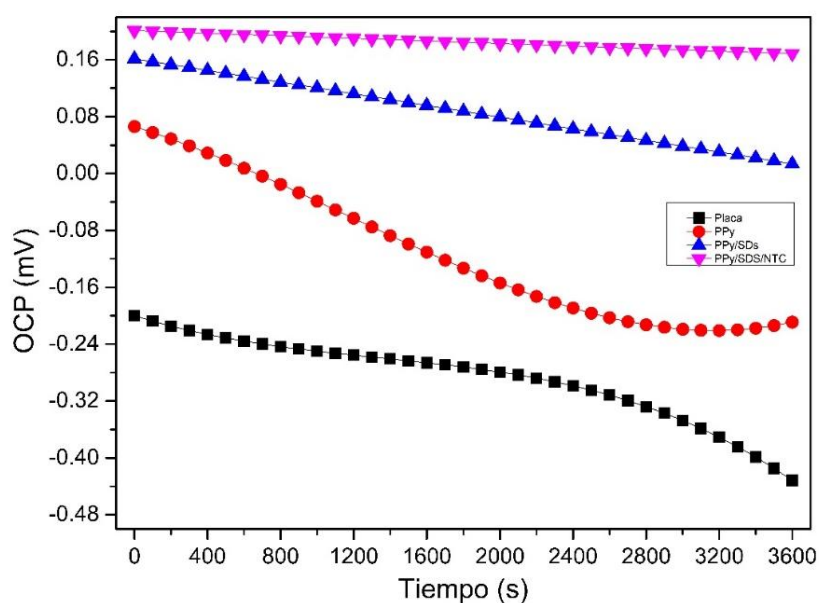


Figura 4.9 OCP del sustrato, sustrato-PPy, sustrato-PPy/SDS y sustrato-PPy/SDS/NTCs.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La síntesis electroquímica de recubrimientos de PPy, PPy/SDS y PPy/SDS/NTCs sobre acero inoxidable 316 ha demostrado que la adición de SDS y NTCs mejora significativamente sus propiedades morfológicas, eléctricas y anticorrosivas. En comparación con el PPy puro, que presentó baja adherencia, una estructura rugosa y heterogénea, la incorporación de SDS originó en recubrimientos más homogéneos y brillantes, mientras que la adición de NTCs generó superficies aún más lisas. Favoreciendo la estabilidad térmica y mecánica de los recubrimientos, además de ofrecer una mayor uniformidad en el tamaño de partícula y una distribución optimizada.

Se presentan cambios en la estructura del PPy cuando se combina con SDS y NTCs, lo que sugiere interacciones que potencian la estabilidad y funcionalidad del material. Las pruebas térmicas revelaron una mejor resistencia a la degradación, especialmente en las películas de PPy/SDS/NTCs, que mantuvieron una pérdida de peso gradual, indicando una mayor estabilidad a altas temperaturas.

En términos de conductividad eléctrica, la adición de SDS y NTCs en el recubrimiento aumentó la movilidad electrónica, proporcionando rutas de conducción eficientes y mejorando significativamente la conductividad en un intervalo de temperaturas.

Finalmente, los ensayos de OCP en un ambiente ácido mostraron que la adición de SDS y NTCs incrementa la resistencia a la corrosión del recubrimiento, con el PPy/SDS/NTCs logrando la mejor protección.

5.2. Recomendaciones

Para trabajos futuros, se recomienda:

- Investigar el efecto del uso de surfactantes y nanopartículas funcionalizadas que ofrezcan mayor estabilidad en condiciones corrosivas, evaluando su impacto en las propiedades electroquímicas, mecánicas y de adherencia de los recubrimientos sobre el sustrato de acero inoxidable.
- Realizar pruebas bajo condiciones operativas reales en celdas de combustible tipo PEM, lo cual permitiría evaluar la efectividad y durabilidad de los recubrimientos en ciclos prolongados, facilitando la identificación de posibles mecanismos de degradación.
- Optimizar parámetros de síntesis, como voltaje, corriente y tiempo de deposición, para mejorar la uniformidad de los recubrimientos, minimizando la formación de microporos y microfisuras y promoviendo una mejor adherencia.
- Implementar técnicas avanzadas de análisis electroquímico, como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la medición del potencial de corrosión y curvas de polarización, que permitan obtener información detallada sobre las propiedades y el desempeño de los recubrimientos en ambientes agresivos.

- Mejorar la técnica de placas paralelas utilizada en la medición de la conductividad eléctrica en función de la temperatura, debido a que el contacto inadecuado entre las placas y la distribución no uniforme de corriente afectan la precisión de los resultados; en este sentido, sería beneficioso considerar el uso de la técnica de cuatro puntas, que permite obtener mediciones de conductividad más precisas y estandarizar los parámetros de temperatura.

6. REFERENCIAS

- [1] W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, y T. Husaini, "PEM fuel cell system control: A review," *Renewable Energy*, vol. 113, pp. 620–638, 2017. doi:10.1016/j.renene.2017.06.027.
- [2] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, et al., "A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation," *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 739–756, 2007. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
- [3] A. F. Ghenciu, "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, no. 5, pp. 389–399, 2002. doi:10.1016/s1359-0286(02)00108-0.
- [4] M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, y A. Olabi, "Environmental aspects of fuel cells: A review," *Science of The Total Environment*, 2020, Art. no. 141803. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141803.
- [5] Y. Yang, L. Guo, y H. Liu, "Corrosion characteristics of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments with different acidities," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1654–1663, 2011. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.067.
- [6] E. Dur, Ö. N. Cora, y M. Koç, "Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7162–7173, 2011. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.014.
- [7] Q. Tan y Y. Wang, "Preparation and performance of modified Ti_4O_7 doped polypyrrole coating for metallic bipolar plates," *Corrosion Science*, vol. 190, 2021, Art. no. 109703. doi:10.1016/j.corsci.2021.109703.
- [8] H. Ashassi-Sorkhabi y A. Kazempour, "Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties

- for the protection of steel alloys: A review," *Journal of Molecular Liquids*, 2020, Art. no. 113085. doi:10.1016/j.molliq.2020.113085.
- [9] S. Shah, M. Firlak, S. Berrow, N. Halcovitch, S. Baldock, B. Yousafzai, et al., "Electrochemically enhanced drug delivery using polypyrrole films," *Materials*, vol. 11, no. 7, Art. no. 1123, 2018. doi:10.3390/ma11071123.
- [10] A. Yavuz, N. Ozdemir, y H. Zengin, "Polypyrrole-coated tape electrode for flexible supercapacitor applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.05.124.
- [11] J. John, P. Saheeda, K. Sabeera, y S. Jayalekshmi, "Doped polypyrrole with good solubility and film forming properties suitable for device applications," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 10, pp. 21140–21146, 2018. doi:10.1016/j.matpr.2018.06.512.
- [12] F. I. Espinosa-Lagunes y J. Torres-González, "Development of thin film coatings with polypyrrole (PPy) by physical plasma deposition technique (PAPVD) for electrochemical capacitor," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 12, pp. 63–71, 2023. doi:10.1007/s40243-023-00230-x.
- [13] C. Garcia-Cabazon, C. Garcia-Hernandez, M. L. Rodriguez-Mendez, y F. Martin-Pedrosa, "A new strategy for corrosion protection of porous stainless steel using polypyrrole films," *Journal of Materials Science & Technology*, 2019. doi:10.1016/j.jmst.2019.05.071.
- [14] A. El Jaouhari, S. Ben Jadi, Z. Aouzal, M. Bouabdallaoui, E. A. Bazzaoui, R. Wang, y M. Bazzaoui, "Comparison study between corrosion protection of polypyrrole synthesized on stainless steel from phthalate and saccharinate aqueous medium," *Polymer Testing*, vol. 67, pp. 302–308, 2018. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.03.022.
- [15] D. R. Dekel, "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 375, pp. 158–169, 2018. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.07.117.

- [16] A. Alaswad, A. Omran, J. R. Sodre, T. Wilberforce, G. Pignatelli, M. Dassisti, A. Baroutaji, y A. G. Olabi, "Technical and commercial challenges of proton-exchange membrane (PEM) fuel cells," *Energies*, vol. 14, no. 1, pp. 1–21, 2020. doi:10.3390/en14010144.
- [17] N. Sazali, W. N. Wan Salleh, A. S. Jamaludin, y M. N. Mhd Razali, "New perspectives on fuel cell technology: A brief review," *Membranes*, vol. 10, no. 5, Art. no. 99, 2020. doi:10.3390/membranes10050099.
- [18] M. K. Singla, P. Nijhawan, y A. S. Oberoi, "Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: A review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 13, pp. 15607–15626, 2021. doi:10.1007/s11356-020-12231-8.
- [19] T. Wilberforce, O. Ijaodola, A. Baroutaji, E. Ogungbemi, y A. Ghani, "Effect of bipolar plate material on proton exchange membrane fuel cell performance," *Energies*, vol. 15, no. 5, Art. no. 5186, 2022. doi:10.3390/en15051886.
- [20] M. S. Habib, P. Arefin, M. A. Salam, K. Ahmed, M. S. Uddin, T. Hossain, N. Papri, y T. Islam, "Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) durability factors, challenges, and future perspectives: A detailed review," *Material Science Research India*, vol. 18, no. 2, pp. 217–234, 2021. doi:10.13005/msri/180209.
- [21] A. Parekh, "Recent developments of proton exchange membranes for PEMFC: A review," *Frontiers in Energy Research Fuel Cells*, vol. 10, pp. 1–13, 2022. doi:10.3389/fenrg.2022.956132.
- [22] N. Pilinski, C. Käding, A. Dushina, T. Hickmann, A. Dyck, y P. Wagner, "Investigation of corrosion methods for bipolar plates for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell application," *Energies*, vol. 13, no. 1, Art. no. 10235, 2020. doi:10.3390/en13010235.
- [23] K. Jiao, J. Xuan, Q. Du, Z. Bao, B. Xie, B. Wang, Y. Zhao, L. Fan, H. Wang, Z. Hou, S. Huo, N. Brandon, Y. Yin, y M. Guivier, "Designing the next

- generation of proton-exchange membrane fuel cells," *Nature*, vol. 595, no. 7867, pp. 361–369, 2021. doi:10.1038/s41586-021-03482-7.
- [24] K. Xiong, W. Wu, S. Wang, y L. Zhang, "Modeling, design, materials and fabrication of bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell: A review," *Applied Energy*, vol. 301, Art. no. 117443, 2021. doi:10.1016/j.apenergy.2021.117443.
- [25] A. Espinoza y F. Uyaguari, "Diseño de una celda de combustible utilizando materiales alternos para un vehículo monoplace de karting," Tesis de Ingeniero Mecánico Automotriz, Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador, 2020.
- [26] S. P. Mani, P. Agilan, M. Kalaiarasan, K. Ravichandran, N. Rajendran, y Y. Meng, "Effect of multilayer CrN/CrAlN coating on the corrosion and contact resistance behavior of 316L SS bipolar plate for high temperature proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 97, pp. 134–146, 2022. doi:10.1016/j.jmst.2021.04.043.
- [27] F. Hegge, J. Sharman, R. Moroni, S. Thiele, R. Zengerle, M. Breitwieser, y S. Vierrath, "Impact of carbon support corrosion on performance losses in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 13, pp. 956–962, 2019. doi:10.1149/2.0611913jes.
- [28] F. Malaret, "Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method," *Experimental Results*, vol. 3, no. 13, pp. 1–12, 2022. doi:10.1017/exp.2022.5.
- [29] R. Liu, Q. Jia, B. Zhang, Z. Lai, y L. Chen, "Protective coatings for metal bipolar plates of fuel cells: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 22915–22937, 2022. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.05.078.
- [30] M. A. Deyab y G. Mele, "Stainless steel bipolar plate coated with polyaniline/Zn-porphyrin composites coatings for proton exchange membrane fuel cell," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, 2020. doi:10.1038/s41598-020-60288-9.

- [31] L. Wang, Y. Tao, Z. Zhang, Y. Wang, Q. Feng, H. Wang, y H. Li, "Molybdenum carbide coated 316L stainless steel for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 1–12, 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.12.184.
- [32] K. Namsheer y C. Sekhar, "Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties, and applications," *Royal Society of Chemistry*, vol. 11, pp. 5659–5697, 2021. doi:10.1039/d0ra07800j.
- [33] D. Khokhar, S. Jadoun, R. Arif, y S. Jabin, "Functionalization of conducting polymers and their applications in optoelectronics," *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 60, no. 5, pp. 465–487, 2020. doi:10.1080/25740881.2020.1819312.
- [34] H. Lu, X. Li, y Q. Lei, "Conjugated conductive polymer materials and their applications: A mini-review," *Frontiers in Chemistry*, vol. 9, pp. 1–6, 2021. doi:10.3389/fchem.2021.732132.
- [35] S.-K. Pang, "Comprehensive study of polymerization of pyrrole: A theoretical approach," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 859, Art. no. 113886, 2020. doi:10.1016/j.jelechem.2020.113886.
- [36] A. L. Pang, A. Arsad, y M. Ahmadipour, "Synthesis and factors affecting the conductivity of polypyrrole: A short review," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 32, no. 4, pp. 1428–1454, 2020. doi:10.1002/pat.5201.
- [37] H. Khan, K. Malook, y M. Shah, "Synthesis, characterization, and electrical properties of polypyrrole–bimetallic oxide composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 2, Art. no. 47680, 2019. doi:10.1002/app.47680.
- [38] M. Paúrová, I. Šeděnková, J. Hromádková, y M. Babič, "Polypyrrole nanoparticles: Control of the size and morphology," *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 12, 2020. doi:10.1007/s10965-020-02331-x.
- [39] Y. Sood et al., "Insights into properties, synthesis and emerging applications of polypyrrole-based composites, and future prospective: A

- review," *Heliyon*, vol. 10, Art. no. e33643, 2024. doi:10.1016/j.heliyon.2024.e33643.
- [40] S. M. Amorim et al., "Synthesis, characterization, and application of polypyrrole/TiO₂ composites in photocatalytic processes: A review," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 28, pp. 1–10, 2020. doi:10.1177/0967391120949489.
- [41] H. Ashassi-Sorkhabi y A. Kazempour, "Incorporation of organic/inorganic materials into polypyrrole matrix to reinforce its anticorrosive properties for the protection of steel alloys: A review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 312, Art. no. 113085, 2020. doi:10.1016/j.molliq.2020.113085.
- [42] M. Bayat et al., "Study on the electrochromic properties of polypyrrole layers doped with different dye molecules," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 886, Art. no. 115113, 2021. doi:10.1016/j.jelechem.2021.115113.
- [43] B. Yang, D. Ma, E. Zheng, y J. Wang, "A self-rechargeable electrochromic battery based on electrodeposited polypyrrole film," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 192, pp. 1–7, 2019. doi:10.1016/j.solmat.2018.12.011.
- [44] I. J. Gómez, M. Vázquez, D. Mantione, y N. Alegret, "Carbon nanomaterials embedded in conductive polymers: A state of the art," *Polymers*, vol. 13, no. 5, pp. 745–796, 2021. doi:10.3390/polym13050745.
- [45] S. V. Sawant, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, y K. Dasgupta, "Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and emerging applications – A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, Art. no. 131616, 2022. doi:10.1016/j.cej.2021.131616.
- [46] N. Abidi, **FTIR Microspectroscopy Selected Emerging Application**, 1st ed. Editorial Springer, 2021.
- [47] V. Loianno, G. Mensitieri, A. Baldanza, G. Scherillo, y P. Musto, "Combining FTIR spectroscopy and pressure-decay techniques to analyze sorption isotherms and sorption kinetics of pure gases and their

- mixtures in polymers: The case of CO₂ and CH₄ sorption in polydimethylsiloxane," *Journal of Membrane Science*, vol. 10, pp. 1–9, 2022. doi:10.1016/j.memsci.2022.120445.
- [48] M. M. Abutalib y A. Rajeh, "Preparation and characterization of polyaniline/sodium alginate doped TiO₂ nanoparticles with promising mechanical and electrical properties and antimicrobial activity for food packaging applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, pp. 9430–9442, 2020. doi:10.1007/s10854-020-03483-8.
- [49] P. Karnayana, G. Moulya, A. Manjunatha, M. A. Mohamed, y S. Mika, "Polymer modified carbon paste electrode for the electrochemical analysis of Tartrazine," *Results in Chemistry*, vol. 5, pp. 1–8, 2023. doi:10.1016/j.rechem.2023.100809.
- [50] A. G. Al-Gamal, A. A. Farag, E. M. Elnaggar, y K. I. Kabel, "Comparative impact of doping nano-conducting polymer with carbon and carbon oxide composites in alkyd binder as anti-corrosive coatings," *Composite Interfaces*, vol. 25, no. 11, pp. 959–980, 2018. doi:10.1080/09276440.2018.1450578.
- [51] M. A. Abd El-Ghaffar, N. A. Abdelwahab, A. M. Fekry, M. A. Sanad, M. W. Sabaa, y S. M. A. Soliman, "Polyester-epoxy resin/conducting polymer/barium sulfate hybrid composite as a smart eco-friendly anti-corrosive powder coating," *Progress in Organic Coatings*, vol. 144, pp. 1–11, 2020. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105664.
- [52] N. Saadatkhan et al., "Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 97, no. 12, pp. 2342–2350, 2019. doi:10.1002/cjce.23673.
- [53] K. Bednarczyk, T. Kukulski, R. Fryczkowski, E. Schab-Balcerzak, y M. Libera, "Effect of polythiophene content on thermomechanical properties of electroconductive composites," *Molecules*, vol. 26, no. 9, Art. no. 2476, 2021. doi:10.3390/molecules26092476.

- [54] A. Jalali, A. Shockravi, M. Hajibeygi, y V. Vatanpour, "Polymer/clay nanocomposites based on aliphatic-aromatic polyamide containing thiazole ring and new organomodified nanosilicate layers: Synthesis, characterization, and thermal properties study," *Polymer Composites*, vol. 39, no. S3, pp. 1407–1420, 2017. doi:10.1002/pc.24327.
- [55] J. Stejskal y J. Prokes, "Conductivity and morphology of polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of organic dyes," *Synthetic Metals*, vol. 264, pp. 1–10, 2020. doi:10.1016/j.synthmet.2020.11637.
- [56] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. Wiley, 2000.
- [57] Y. Song, C. Zhang, C. Yu Ling, M. Han, R. Yuan, D. Sun, y J. Chen, "Review on current research of materials, fabrication, and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1–16, 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.07.231.
- [58] L. Jiang, J. A. Syed, Y. Gao, Q. Zhang, J. Zhao, H. Lu, y X. Meng, "Electropolymerization of camphorsulfonic acid doped conductive polypyrrole anti-corrosive coating for 304SS bipolar plates," *Applied Surface Science*, vol. 426, pp. 87–98, 2017. doi:10.1016/j.apsusc.2017.07.077.
- [59] G. Akande, S. Ajayi, M. Fajobi, L. Oluwole, y O. Fayomi, "Advancement in the production and application of conductive polymers (CPs)," *Key Engineering Materials*, vol. 886, pp. 12–29, 2021. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.886.12.
- [60] S. Wan, C.-H. Miao, R.-M. Wang, Z.-F. Zhang, y Z.-H. Dong, "Enhanced corrosion resistance of copper by synergetic effects of silica and BTA codoped in polypyrrole film," *Progress in Organic Coatings*, vol. 129, pp. 187–198, 2019. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.014.
- [61] N. Baghdadi, M. S. Zoromba, M. H. Abdel-Aziz, A. F. Al-Hossainy, M. Bassyouni, y N. Salah, "One-Dimensional Nanocomposites Based on

- Polypyrrole-Carbon Nanotubes and Their Thermoelectric Performance," *Polymers*, vol. 13, no. 2, Art. no. 278, 2021. doi:10.3390/polym13020278.
- [62] F. Madadi, A. Rezaeian, H. Edris, y M. Zhiani, "Improving performance in PEMFC by applying different coatings to metallic bipolar plates," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 238, Art. no. 121911, 2019. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121911.
- [63] X. Zhao, X. Liu, B. Fan, y X. Zheng, "Optimized Anticorrosion of Polypyrrole Coating by Inverted-Electrode Strategy: Experimental and Molecular Dynamics Investigations," *Polymers*, vol. 14, Art. no. 1356, 2022. doi:10.3390/polym14071356.
- [64] B. M. Hryniewicz, R. V. Lima, L. F. Marchesi, y M. Vidotti, "Impedimetric studies about the degradation of polypyrrole nanotubes during galvanostatic charge and discharge cycles," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Art. no. 113636, 2019. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113636.
- [65] R. Mohammadkhani, M. Ramezanzadeh, S. Saadatmandi, y B. Ramezanzadeh, "Designing a dual-functional epoxy composite system with self-healing/barrier anti-corrosion performance using graphene oxide nano-scale platforms decorated with zinc doped-conductive polypyrrole nanoparticles," *Chemical Engineering Journal*, Art. no. 122819, 2019. doi:10.1016/j.cej.2019.122819.
- [66] B. Das, J. N. McPherson, y S. B. Colbran, "Oligomers and macrocycles with [m] pyridine [n] pyrrole ($m + n \geq 3$) domains: Formation and applications of anion, guest molecule and metal ion complexes," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 363, pp. 29–56, 2018. doi:10.1016/j.ccr.2018.02.015.
- [67] S. Jadoun, S. M. Ashraf, y U. Riaz, "Insights into the spectral, thermal, and morphological effects of co-oligomerization of pyrrole with luminol: A comparative experimental and computational study," *Materials*

- Science and Engineering: B* vol. 273, Art. no. 115396, 2021. doi:10.1016/j.mseb.2021.115396.
- [68] A. Nautiyal, M. Qiao, J. E. Cook, X. Zhang, y T.-S. Huang, "High performance polypyrrole coating for corrosion protection and biocidal applications," *Applied Surface Science*, vol. 427, pp. 922–930, 2018. doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.093.
- [69] A. V. Syugaev, N. V. Lyalina, A. N. Maratkanova, y D. A. Smirnov, "Molecular architecture of highly protective coatings of electrodeposited dodecyl sulfate-doped polypyrrole," *Progress in Organic Coatings*, vol. 131, pp. 427–434, 2019. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.03.018.
- [70] P. N. Sukhatankar y K. Priti, "Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on stainless steel," *Materials Today: Proceedings*, 2023. doi:10.1016/j.matpr.2023.03.749.
- [71] L. Jiang, J. A. Syed, H. Lu, y X. Meng, "In-situ electrodeposition of conductive polypyrrole-graphene oxide composite coating for corrosion protection of 304SS bipolar plates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 770, pp. 35–47, 2018. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.277.
- [72] M. Bayat et al., "Electrochromic Self-Electro stabilized Polypyrrole Films Doped with Surfactant and Azo Dye," *Polymers*, vol. 11, no. 11, Art. no. 1757, 2019. doi:10.3390/polym11111757.
- [73] C. Z. Brusamarello et al., "Polypyrrole production through chemical polymerization using anionic and cationic dopants: the influence of synthesis conditions and reaction kinetics," *Materials Today Communications*, Art. no. 101740, 2020. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101740.
- [74] L. F. Loguercio et al., "Synergistic interplay of ionic liquid and dodecyl sulphate driving the oxidation state of polypyrrole based electrodes," *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 16, pp. 13828–13835, 2018. doi:10.1039/c8nj02431f.

- [75] M. Mansour, R. Norouzian, M. Esfandiyar, y S. Ghasemi, "Conducting nanocomposites of polypyrrole-co-polyindole doped with carboxylated CNT: Synthesis approach and anticorrosion/antibacterial/antioxidation property," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 261, Art. no. 114673, 2020. doi:10.1016/j.mseb.2020.114673.
- [76] J. Parayangattil, M. Chen, y R. Lee, "Polypyrrole/Carbon Nanotube Freestanding Electrode with Excellent Electrochemical Properties for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors," **ACS Omega**, 2020. doi:10.1021/acsomega.9b04029.
- [77] M. Paúrová, I. Šeděnková, J. Hromádková, y M. Babič, "Polypyrrole nanoparticles: control of the size and morphology," *Journal of Polymer Research*, vol. 27, no. 12, 2020. doi:10.1007/s10965-020-02331-x.
- [78] Z. Zhou, Y. Shao, X. Gao, Z. Liu, y Q. Zhang, "Structural regulation of polypyrrole nanospheres guided by hydrophobic chain length of surfactants," *Journal of Materials Science*, 2019. doi:10.1007/s10853-019-03897-8.
- [79] S. S. Siwal, Q. Zhang, N. Devi, y V. K. Thakur, "Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications," *Polymers*, vol. 12, no. 3, Art. no. 505, 2020. doi:10.3390/polym12030505.
- [80] V. K. Pandit, N. M. Soudagar, C. D. Lokhande, y S. S. Joshi, "Galvanostatically Deposited Polypyrrole Thin Films for Supercapacitor Application: Effect of Surfactant," *Materials Today: Proceedings*, vol. 23, pp. 246–259, 2020. doi:10.1016/j.matpr.2020.02.023.
- [81] S. Hussain et al., "Polypyrrole: synthesis, characterization and its potential application for humidity sensor," *Polymer Bulletin*, vol. 81, pp. 8869–8882, 2024. doi:10.1007/s00289-023-05124-6.
- [82] N. Gewili, A. Abdelghany, M. Mekhaimer, y A. Oraby, "Synthesis and Optical Properties of Chitosano/Polypyrrole Composite for Biological

- Applications," *NanoBioScience*, vol. 10, pp. 2742–2749, 2021. doi:10.33263/LIANBS104.27422749.
- [83] R. Quevedo et al., "Novel electroconducting polypyrrole/carbon nanotube/alginate nanocomposites synthesized by hydrogen peroxide-mediated emulsion pathway," *Synthetic Metals*, vol. 253, pp. 100–109, 2019. doi:10.1016/j.synthmet.2019.05.006.
- [84] T. Hernández, C. Hernández, M. Villanueva, H. Moreno, y J. Pacheco, "Effects produced by sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant on polypyrrole film electrochemically synthesized and doped with glow discharge plasma," *MRS Advances*, pp. 1–8, 2018. doi:10.1557/adv.2018.611.
- [85] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, y G. Abraham, "Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2018, Art. no. 4191747, 2018. doi:10.1155/2018/4191747.
- [86] W. Nyairo et al., "Efficient adsorption of lead (II) and copper (II) from aqueous phase using oxidized multiwalled carbon nanotubes/polypyrrole composite," *Separation Science and Technology*, vol. 53, no. 10, pp. 1498–1510, 2018. doi:10.1080/01496395.2018.1424203.
- [87] H. Han et al., "Electrocatalytic Oxidations of Formic Acid and Ethanol over Pd Catalysts Supported on a Doped Polypyrrole-Carbon Composite," *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 22, pp. 6260–6268, 2017. doi:10.1002/slct.201701112.
- [88] L. Jiang, J. A. Syed, H. Lu, y X. Meng, "In-situ electrodeposition of conductive polypyrrole-graphene oxide composite coating for corrosion protection of 304SS bipolar plates," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 770, pp. 35–47, 2019. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.277.
- [89] B. Zeybek y Ş. Yüksel, "Corrosion behavior of polypyrrole coating doped by dodecylbenzenesulfonate for mild steel in acidic media," *Journal of*

- Adhesion Science and Technology*, pp. 1–17, 2018. doi:10.1080/01694243.2018.1485426.
- [90] X. T. Tran et al., "Electroconductive performance of polypyrrole/reduced graphene oxide/carbon nanotube composites synthesized via in situ oxidative polymerization," *Journal of Materials Science*, 2018. doi:10.1007/s10853-018-3043-4.
- [91] J. Mahmood, N. Arsalan, S. Naghash, Z. Hanif, y K. Geckeler, "Preparation and characterization of hybrid polypyrrole nanoparticles as a conducting polymer with controllable size," **Nature Portfolio**, vol. 14, pp. 1–12, 2024, doi:10.1038/s41598-024-61587-1.
- [92] A. Ali, M. Elmahdy, A. Sarhan, M. Abdel, y M. Ahmed, "Structure and dynamics of polypyrrole/chitosan nanocomposites," *Polymer International*, 2018, doi:10.1002/pi.5685.
- [93] M. Das y D. Sarkar, "Development of room temperature ethanol sensor from polypyrrole (PPy) embedded in polyvinyl alcohol (PVA) matrix," *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 7, pp. 3109–3125, 2017, doi:10.1007/s00289-017-2192-y.
- [94] D. Su, J. Zhou, K. S. Ahmed, Q. Ma, G. Lv, y J. Chen, "Fabrication and characterization of collagen-heparin-polypyrrole composite conductive film for neural scaffold," *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.02.087.
- [95] S. Jadoun, S. M. Ashraf, y U. Riaz, "Insights into the spectral, thermal and morphological effects of co-oligomerization of pyrrole with luminol: A comparative experimental and computational study," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 273, p. 115396, 2021, doi:10.1016/j.mseb.2021.115396.
- [96] X. Zhou, J. Deng, D. Wang, C. Fang, R. Song, W. Zhang, y Y. Huang, "Growth of polypyrrole conductive and integrated hybrids with lysozyme nanolayer and the thermal properties," *Composites Part A: Applied*

-
- Science and Manufacturing*, p. 105975, 2020, doi:10.1016/j.compositesa.2020.105975.
- [97] M. Rahaman, A. Aldalbahi, M. Almoiqli, y S. Alzahly, "Chemical and electrochemical synthesis of polypyrrole using carrageenan as a dopant: Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube nanocomposites," *Polymers*, vol. 10, no. 6, p. 632, 2018, doi:10.3390/polym10060632.
- [98] M. Villanueva, C. Hernández, H. Moreno, M. Olayo, y G. Cruz, "Liquid plasma iodine doping of electrochemically synthesized polypyrrole to enhance the electromagnetic absorption," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, no. 6, pp. 2098–2104, 2019, doi:10.1007/s10904-019-01371-1.
- [99] S. Krishnaswamy, V. Ragupathi, S. Raman, P. Panigrahi, y G. S. Nagarajan, "Study of optical and electrical property of NaI-doped PPy thin film with excellent photocatalytic property at visible light," *Polymer Bulletin*, 2018, doi:10.1007/s00289-018-2650-1.
- [100] P. G. Sari, M. A. E. Hafizah, A. Andreas, y A. Manaf, "Increased electrical conductivity of polypyrrole through emulsion polymerization assisted emulsifier synthesis," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 553, p. 012042, 2019, doi:10.1088/1757-899x/553/1/012042.
- [101] L. Tong, M. Gao, C. Jiang, y K. Cai, "Ultra-high performance and flexible polypyrrole coated CNT paper electrodes for all-solid-state supercapacitors," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 17, pp. 10751–10760, 2019, doi:10.1039/c9ta01856e.
- [102] S. Akula, P. Kalaiselvi, A. K. Sahu, y S. Chellammal, "Electrodeposition of conductive PAMT/PPY bilayer composite coatings on 316L stainless steel plate for PEMFC application," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 34, pp. 17909–17921, 2021, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.02.196.

- [103] L. Jiang, M. Xu, M. Bao, Y. Dong, Y. Yuan, X. Zhou, y X. Meng, "Electrodeposited ZIF-67 reinforced polypyrrole coating on ferritic stainless-steel substrate with durable anticorrosion performance," *Materials Today Chemistry*, vol. 38, 2024, doi:10.1016/j.mtchem.2024.102084.
- [104] Z.-H. Chang, D.-Y. Feng, Z.-H. Huang, y X.-X. Liu, "Electrochemical deposition of highly loaded polypyrrole on individual carbon nanotubes in carbon nanotube film for supercapacitor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 337, pp. 552–559, 2018, doi:10.1016/j.cej.2017.12.095.
- [105] M. Abu-Sube y B. Morshed, "Characterization of a Novel Polypyrrole (PPy) Conductive Polymer Coated Patterned Vertical CNT (pvCNT) Dry ECG Electrode," *Chemosensors*, vol. 6, no. 27, pp. 1–12, 2018, doi:10.3390/chemosensors6030027.
- [106] M. Kazazi, "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors," *Solid State Ionics*, vol. 336, pp. 80–86, 2019, doi:10.1016/j.ssi.2019.03.021.
- [107] L. Y. Cho, L. G. Guiotti, y A. S. Liu, "Corrosion performance of polypyrrole-bilayer coating on carbon steel," *Journal of Materials Science*, vol. 58, pp. 1436–1451, 2023, doi:10.1007/s10853-022-08094-8.
- [108] M. X. Blanco, C. E. Blanco Pinzon, y S. J. García Vergara, "Synthesis and characterization of polypyrrole–TiO₂ coatings on AISI 304 stainless steel," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1119, p. 012029, 2018, doi:10.1088/1742-6596/1119/1/012029.
- [109] Z. Chen, G. Zhang, W. Yang, B. Xu, Y. Chen, X. Yin, y Y. Liu, "Superior conducting polypyrrole anti-corrosion coating containing functionalized carbon powders for 304 stainless steel bipolar plates in

- proton exchange membrane fuel cells," *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, p. 124675, 2020, doi:10.1016/j.cej.2020.124675.
- [110] P. Yi, D. Zhang, D. Qiu, L. Peng, y X. Lai, "Carbon-based coatings for metallic bipolar plates used in proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6813–6843, 2019, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.176.