

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

“Optimización de compuestos a partir de resinas epóxicas y grafito expandido para la elaboración de placas bipolares para celdas de combustibles”

PROYECTO INTEGRADOR

Previo la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Orellana Valarezo Mishell Alejandra

Villacís Balbuca María José

GUAYAQUIL - ECUADOR

Año: 2019

DEDICATORIA

El presente trabajo investigativo está dedicado con mucho cariño a mis padres Julio y Esther, que con esfuerzo, dedicación y sacrificio me apoyaron a lo largo de mi vida y que con su ejemplo me enseñaron a salir adelante a pesar de las adversidades. A mis hermanos Juan Pablo, Christopher y Jean Carlo, que con su apoyo, paciencia y buenos consejos me ayudaron a concluir esta meta. Y de manera muy especial a mi novio Roberth que ha sido y será el apoyo incondicional en mi vida, y que a través de su amor y paciencia me ha ayudado a alcanzar mis objetivos.

Mishell Alejandra Orellana Valarezo

El presente trabajo de titulación está dedicado a Fulton y Ana, mis padres, quienes han sido el soporte y apoyo en los momentos más críticos de este viaje. Y a Alejandro, mi hermano, por ayudar en los momentos difíciles.

María José Villacís Balbuca

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los PhD. Andrés Rigal y Johan Vera, por guiarnos en el desarrollo de este proyecto integrador, por sus conocimientos compartidos y el aporte de su gran experiencia en el campo de la investigación científica.

Al Msc. Julio Cáceres, por dedicar parte de su tiempo y estar siempre a disposición para realizar las caracterizaciones de las muestras.

A la FCNM y a nuestros profesores por contribuir en nuestra formación académica.

Mishell Alejandra Orellana Valarezo

María José Villacís Balbuca

DECLARACIÓN EXPRESA

“Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; (*Mishell Alejandra Orellana Valarezo y María José Villacís Balbuca*) y damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual”

Mishell Orellana

Mishell Alejandra
Orellana Valarezo

MJVB

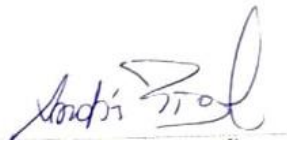
María José Villacís
Balbuca

EVALUADORES



Msc. Nadia Flores

PROFESOR DE LA MATERIA



PhD. Andrés Rigáil

PROFESOR TUTOR



PhD. Joan Vera

PROFESOR CO-TUTOR

RESUMEN

Las placas bipolares compuestas se desarrollan a partir de rellenos y resinas, la adecuada elección de estos, así como la distribución de tamaño de partícula y las condiciones de procesamiento son factores claves para obtener las propiedades finales requeridas. Esta investigación se centra en optimizar el desarrollo de un material compuesto de grafito/resina, que sea técnicamente viable como material para usarse en placas bipolares para celdas de combustible de hidrogeno que cumplan con los parámetros técnicos de propiedades eléctricas y mecánicas establecidas por el DOE. Se estudió el efecto de la distribución del tamaño de partícula de grafito expandido (GE) como relleno secundario con tamaño de partícula mayor a 300 μm y nano partículas de carbono (NC) como relleno terciario, obteniendo las propiedades mecánicas y eléctricas esperadas. La adición de NC en un 1% mejora las propiedades eléctricas hasta en un 65% sin comprometer propiedades mecánicas. Esta mejora se da por la dispersión del relleno terciario por la matriz del grafito creando puentes de conexión entre láminas que mejoran el flujo de electrones.

El compuesto obtenido en esta investigación es candidato para la producción de placas bipolares debido a su densidad energética; no obstante, la baja resistencia a la flexión puede reducir la resistencia de contacto entre los componentes de la celda de combustible

Palabras Clave: Grafito expandido, placas bipolares, resinas epóxicas, celdas de combustibles.

ABSTRACT

Composite bipolar plates are developed from fillers and resins, the proper choice of these, as well as particle size distribution and processing conditions are key factors to obtain the required final properties. This research focuses on optimizing the development of a graphite / resin composite material, which is technically viable as a material to be used in bipolar plates for hydrogen fuel cells that meet the technical parameters of electrical and mechanical properties established by the DOE. The effect of the expanded graphite particle size (GE) distribution as a secondary filler with a particle size greater than 300 μm and carbon nanoparticles (NC) as a tertiary filler was studied, obtaining the expected mechanical and electrical properties. The addition of NC by 1% improves electrical properties by up to 65% without compromising mechanical properties. This enhancement is given by the dispersion of the tertiary filling by the graphite matrix creating bridges connecting plates that improve the flow of electrons.

The compound obtained in this investigation is a candidate to produce bipolar plates due to its energy density; however, the low flexural strength can reduce the contact resistance between the fuel cell components

The compound obtained in this investigation is a candidate to produce bipolar plates due to its energy density; however, the low flexural strength can reduce the contact resistance between the fuel cell components

Keywords: Expanded graphite, bipolar plates, epoxy resins, fuel cells.

ÍNDICE GENERAL

EVALUADORES.....	V
RESUMEN.....	I
<i>ABSTRACT</i>	II
ÍNDICE GENERAL	III
ABREVIATURAS.....	VI
SIMBOLOGÍA	VII
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	VIII
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
CAPÍTULO 1.....	11
1. Introducción	11
1.1 Descripción del problema	11
1.2 Justificación del problema	12
1.3 Objetivos	13
1.3.1 Objetivo General	13
1.3.2 Objetivos Específicos.....	13
1.4 Marco teórico.....	13
1.4.1 Celdas de combustible.....	13
1.4.2 Componentes de las Celdas de Combustibles	14
1.4.3 Componentes de las placas Bipolares.....	15
1.4.4 Condiciones de proceso	21
CAPÍTULO 2.....	24
2. Metodología	24
2.1 Materia prima de relleno	24
2.1.1 Grafito Intercalado	24
2.1.2 Relleno secundario	24

2.2	Sustancias.....	24
2.3	Equipos	25
2.3.1	Microondas SANYO.....	25
2.3.2	Balanza digital.....	25
2.3.3	Set de tamices	25
2.3.4	Mezcladora SpeedMixer DAC 400.1 FVZ	25
2.3.5	Prensa	25
2.3.6	Molde para probetas	25
2.3.7	Horno de resistencia	26
2.4	Diseño Experimental	26
2.4.1	Variables de experimentación.....	26
2.4.2	Procedimiento experimental	26
2.5	Caracterización de las muestras	28
2.5.1	Espectroscopia de dispersión de rayos X (XRD)	28
2.5.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).	28
2.5.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	29
2.6	Propiedades Eléctricas y Mecánicas	29
2.6.1	Conductividad Eléctrica	29
2.6.2	Prueba de flexión	30
2.6.3	Dureza Shore D	31
2.7	Propiedades térmicas.....	31
2.7.1	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	31
CAPÍTULO 3.....		32
3.	Resultados Y Análisis	32
3.1	Caracterización del relleno primario	32
3.1.1	Microscopia electrónica de rastreo (SEM)	32

3.1.2	Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.1.3	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)	34
3.2	Limpieza de oxígeno	35
3.2.1	Microscopia electrónica de rastreo (SEM)	35
3.2.2	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)	36
3.2.3	Pruebas de Conductividad	37
3.3	Caracterización del compuesto GE-Resina.....	39
3.3.1	Microscopia electrónica de barrido.	39
3.3.2	Difracción de rayos X.....	41
3.4	Propiedades eléctricas	41
3.4.1	Relleno primario: GE mayor a 300 um y GE de 75-106 um.....	41
3.4.2	Relleno secundario: Negro de Carbono y Nano 99.....	43
3.4.3	Relleno secundario: OGR con y sin tratamiento	45
3.5	Propiedades mecánicas	47
3.5.1	Flexión	47
3.5.2	Dureza Shore D	48
3.6	Propiedades térmicas.....	49
3.6.1	Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)	49
3.7	Viabilidad Económica del proyecto.....	51
CAPÍTULO 4.....		52
4.	Conclusiones Y Recomendaciones	52
4.1	Conclusiones.....	52
4.2	Recomendaciones.....	53
Bibliografía.....		54
APÉNDICES.....		56

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
FIEC	Facultad de Ingeniería en Electricidad y Computación
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCP	Celdas de combustibles de polímeros
CC	Celda de Combustible
DOE	U.S. Department of Energy
XRD	Difracción de rayos x
LEMAT	Laboratorio de ensayos metrológicos y de materiales
SEM	Microscopia electrónica de barrido
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
EDX	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
GE	Grafito expandido
NC	Negro de carbono
Nano 99	Nanoplatelets
OGR	Óxido de grafeno reducido
RE	Resina
TGA	Análisis Termogravimétrico

SIMBOLOGÍA

um	Micro metro
mm	Milímetro
g	gramo
Kg	Kilogramo
kg/cm ²	Kilogramo/ centímetro cuadrado
T	Temperatura
s	Segundo
W	Watt
rpm	Revoluciones por minuto
S cm ⁻¹	Siemens / centímetro
°C	Grados Celsius
Kg KW ⁻¹	Kilogramo/ Kilo Watt
atm	Atmosferas
μA cm ⁻²	Mili Amperios/ centímetro cuadrado
M ² /g	Metros cuadrados/ gramo
ohm	Ohmios

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 Composición del Grafito Expandido	35
Gráfico 3.2 Composición del Grafito Expandido después de la limpieza.....	37
Gráfico 3.3 Variación de la conductividad con respecto al % de Oxígeno en el GE	39
Gráfico 3.4 Variación de la conductividad eléctrica con respecto al tamaño de partícula	43
Gráfico 3.5 Variación de la conductividad con respecto al relleno secundario	45
Gráfico 3.6 Variación de la conductividad eléctrica con respecto al porcentaje de OGR	47
Gráfico 3.7 Esfuerzo máximo de flexión en 59%GE/40%RE/1%NC; 60%GE/40%RE y 100%RE	48

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1.1 Configuración general de la celda de combustible	14
Ilustración 1.2 Representación gráfica de grafito sin expandir y grafito expandido	16
Ilustración 1.3 Porcentajes de especies en grafito expandido	17
Ilustración 1.4 Estructuras moleculares de: a) Resina EPON 828, b) Resina HELOXY 48 y c) EPIKURE 3233	19
Ilustración 1.5 a) Reacción de epóxido con una amina primaria, b) Reacción de epóxido con amina secundaria, c) Éterificación entre alcohol y epóxido	20
Ilustración 1.6 Representación esquematizada del efecto sinérgico de la combinación de Grafito expandido (SG) y Negro de carbono (CB)	21
Ilustración 1.7 Esquema del cambio de estructuras de grafito durante el proceso	23
Ilustración 2.1 Equipo de Difracción de rayos x PANalytical X'Pert pro.....	28
Ilustración 2.2 Equipo de FTIR	29
Ilustración 3.1 SEM del GE entre 75-106 um	32
Ilustración 3.2 SEM del GE entre 106-300 um	33
Ilustración 3.3 SEM del GE mayor a 300 um.....	33
Ilustración 3.4 FTIR a) Grafito expandible. b) GE	34
Ilustración 3.5 SEM de a) RE y b) Placa Bipolar	39
Ilustración 3.6 XRD análisis de placa bipolar y resina	41
Ilustración 3.7 Estabilidad térmica de resina (90% Epon-10% Heloxy)	50
Ilustración 3.8 Estabilidad térmica de probeta (60% RE-59%GE-1%NC)	50
Ilustración 3.9 Variación del peso con respecto a la temperatura	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Parámetros DOE para Placas Bipolares.....	15
Tabla 3.1 Conductividad eléctrica en función de la variación del GE con y sin limpieza de oxígeno.....	38
Tabla 3.2 Conductividad eléctrica en función de la variación del porcentaje de NC y con tamaño de relleno primario de 90% > 300 um - 10 % 75-106 um	42
Tabla 3.3 Conductividad eléctrica en función de la variación del porcentaje de NC y con tamaño de relleno primario de 100% > 300 um.....	42
Tabla 3.4 Conductividad eléctrica en función de la variación del NC en la probeta como relleno secundario	44
Tabla 3.5 Conductividad eléctrica en función de la variación del Nano 99 en la probeta como relleno secundario	44
Tabla 3.6 Conductividad eléctrica en función de la variación del OGR con y sin tratamiento.....	46
Tabla 3.7 Dureza Shore D 100% Resina (90% Epon + 10% Heloxy).....	48
Tabla 3.8 Dureza Shore D de la probeta (59% GE+ 1% NC + 40%RE).....	49
Tabla C.1 Resultados de ensayo flexión de placa bipolar	62
Tabla C.2 Resultados de ensayo de flexión en resina.....	63

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

De acuerdo con la revista BBC Research, para el 2022 se pronostica que el mercado de celdas de combustible de polímeros (CCP) alcance un valor de \$2.6 billones (WELLESLEY, 2018). Una celda de combustible (CC) es capaz de suministrar energía constantemente, dado el suministro continuo de combustible y la alta conductividad de sus placas bipolares internas.

La placa bipolar es uno de los más importantes, pero a su vez más costosos componentes de las CCP, este representa entre el 40-50% del costo total y su peso entre el 60-80% del peso total de las CCP. Los materiales comúnmente usados para la fabricación de estas placas son grafito o metal, en donde se prefiere las placas de grafito sobre las metálicas debido a su baja densidad y alta resistencia a la corrosión. (Dhakate, Mathur, Sharma, Borah, & Dhami, 2009).

Las placas bipolares elaboradas con grafito expandido (GE) proporcionan características atractivas en propiedades eléctricas y sencillos procedimientos de manufactura. Sin embargo, presentan ciertas limitaciones mecánicas que pueden ser contrarrestadas con la ayuda de resinas con matrices poliméricas. De igual manera, cambios en su formulación y elaboración promueven la mejora de propiedades. Caso contrario, se obtienen placas cuya conductividad se encuentra en el rango comercial comprometiendo propiedades mecánicas. (Dhakate et al., 2009).

Experiencias en laboratorio y revisiones bibliográficas recientes sugieren nueva distribución en el tamaño de partícula, presión de proceso y condiciones de polimerización que mejoran las cualidades eléctricas sin comprometer características mecánicas. De no obtener conductividades comercialmente aceptables, la manufactura de placas con grafito expandido y resinas poliméricas no resulta atractiva para el mercado.

Por lo tanto, en el presente trabajo, se estudia un material compuesto de resinas epóxicas (RE) y GE, influenciado por la distribución de tamaño de partícula del GE

y manipulando variables de proceso, que presente buenas propiedades conductivas, sin comprometer las propiedades mecánicas, para aplicaciones de CCP y cumplir con los requisitos establecidos por el Departamento de energía de Estados Unidos (DOE).

1.2 Justificación del problema

En la actualidad, la creación de nuevas fuentes de energía para satisfacer la demanda energética se ha convertido en un tema muy importante. Como es de conocimiento público, el combustible fósil es la fuente de energía más utilizada en todo el mundo, pero este tipo de energía genera contaminación atmosférica y acelera el calentamiento global. Además, al ser un recurso no renovable, existe una constante búsqueda de alternativas más sostenibles.

El uso de celdas de combustibles ha surgido desde finales del siglo veinte como posible sustituto de los combustibles fósiles, especialmente como baterías para el uso en vehículos. Estas baterías convierten la energía química en energía eléctrica, no generan ningún tipo de contaminación y representan una fuente de energía de alta eficiente. Sin embargo, existen algunas barreras como estabilidad, confiabilidad, precio y peso, que impiden la producción masiva de estas celdas.

Por estos motivos y respondiendo a las exigencias técnicas a cumplir por el DOE, la presente investigación se ha centrado en la optimización de los materiales utilizados en las placas bipolares, siendo el grafito expandido una gran alternativa por su conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión y bajo costo. Sin embargo, su estructura porosa lo vuelve frágil, y para rellenar estos poros se utilizan las resinas. De esta forma se corregirían aspectos indicados en el trabajo previamente realizado “DESARROLLO DE COMPUESTOS DE EPÓXICO Y GRAFITO EXPANDIDO PARA PLACA BIPOLAR DE CELDA DE COMBUSTIBLE” (Leal & Medina, 2018).

La practicidad del proceso impulsaría el desarrollo de nuevas tecnologías o de nuevas variantes del procedimiento descrito en este documento, promoviendo la investigación en nuevas ciencias en energías.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Optimizar el desarrollo de un material compuesto de grafito y resina, que sea técnicamente viable como material para usarse en placas bipolares de celdas de combustible de hidrogeno que cumpla los parámetros técnicos de propiedades eléctricas y mecánicas de compuestos epóxicos-carbono.

1.3.2 Objetivos Específicos

- 1) Determinar la distribución de tamaño de partícula y porcentaje de grafito expandido a utilizarse, comparando conductividades con el fin de mejorar propiedades eléctricas del compuesto.
- 2) Establecer condiciones de mezclado, prensado y proceso óptimas para la elaboración de las placas bipolares.
- 3) Caracterizar la composición óptima de las celdas bipolares mediante medición de propiedades macroscópicas y microscópicas establecidos en la norma DOE.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Celdas de combustible

Las CC son equipos en los que la energía química de una reacción de oxidación-reducción es transformada a energía eléctrica. Guardan relación con las baterías dado que se componen de un par de electrodos (ánodo y cátodo) sumergidos en un electrolito. (Kordesch, 1996). Sin embargo, las CC tienen la capacidad de generar energía mientras se mantenga el flujo de combustible constante.

Las CC no se encuentran limitadas por el principio de Carnot dado que las reacciones son isotérmicas y continuas. Esto explica su mayor eficiencia en comparación con los sistemas de combustión. (Acuña & Ventura, 2001). En la ilustración 1.1 a continuación se muestra la configuración general de una CC.

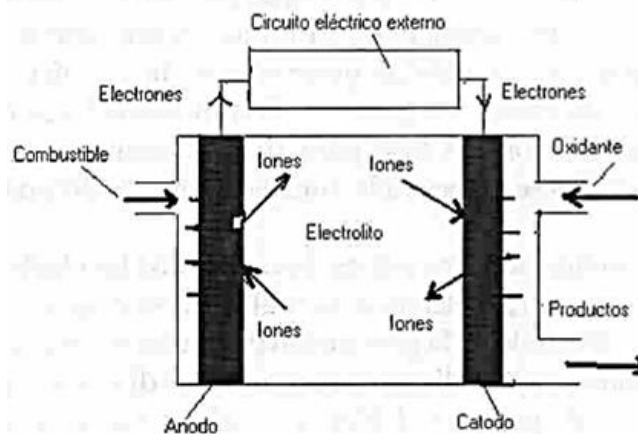


Ilustración 1.1 Configuración general de la celda de combustible

Fuente: Acuña y Ventura, 2001

1.4.2 Componentes de las Celdas de Combustibles

1.4.2.1 Placas Bipolares

La placa bipolar es uno de los componentes más importantes de la CC ya que puede contribuir con el 80% del peso total de la celda. (Hermann, Chaudhuri, & Spagnol, 2005); además en un análisis financiero se determinó que la placa incurre en un 38% del costo total de la celda (Kamarudin, Daud, Som, Takriff, & Mohammad, 2006).

En esencia, es en la superficie del electrodo, en donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción mediante la transferencia de electrones desde el combustible hasta el oxidante. Esto determina las características que debe poseer el mismo, como lo son altas conductividades eléctricas, permeabilidad a los gases, resistencia a la corrosión, entre otras. En la Tabla 1.1 se muestran los parámetros requeridos por el DOE para las placas bipolares, así como los rangos establecidos para cada uno. Sin embargo, se comercializan placas bipolares con conductividades eléctricas de 10 S cm^{-1} .

Tabla 1.1 Parámetros DOE para Placas Bipolares

Propiedad	Valor
Peso	<0,4 Kg KW ⁻¹
Resistencia a la Flexión	>25MPa
Flexibilidad	3-5%
Conductividad eléctrica	>100 S cm ⁻¹
Conductividad térmica	>10 W (mK) ⁻¹
Permeabilidad a Gases	<2x10 ⁻⁶ cm ³ cm ⁻² s ⁻¹ a 80°C y 3 atm
Resistencia a la corrosión	<1μA cm ⁻²

(ENERGY, 2019)

1.4.3 Componentes de las placas Bipolares

Dada la importancia de la conductividad y su incidencia en el costo total de la CC, existen varias investigaciones relacionadas con los componentes de las placas bipolares. El grafito es un material altamente conductor de la electricidad, presenta gran resistencia a la corrosión, baja densidad y es relativamente económico, por otro lado, presenta grandes desventajas incluyendo fragilidad, dificultad en el mecanizado y alta viscosidad. Para esto se necesitan placas de varios milímetros que consigan las conductividades deseadas, dando como resultado placas voluminosas. (Joong, Yun, Chang, Nam, & Peng, 2009)

Por estos motivos se incursiona en el uso de polímeros que compensen las falencias mecánicas del grafito, sin contrarrestar las propiedades conductoras del mismo. Sin embargo, los sistemas grafito/polímero reportan menores conductividades que el grafito natural, esto se puede atribuir a que en el proceso de polimerización inevitablemente dañe la integridad de las láminas de grafito y tener afectaciones sobre su conductividad durante la oxidación del grafito en sus tratamientos previos. (Genhua, Jingshen, Wenping, & Caiyuan, Characterizations of expanded graphite/polymer composites, 2004)

1.4.3.1 Relleno primario: Grafito expandido

1.4.3.1.1 Exfoliación por radiación de microondas

Mediante un súbito calentamiento se expulsan las moléculas huéspedes dentro del grafito y como consecuencia ocurre una gran expansión unidireccional de las láminas. El GE producido posee gran volumen y una gran absorbancia de aceites. (Tong, Zhuangjun, Guilian, Chao, & Dashou, 2008)

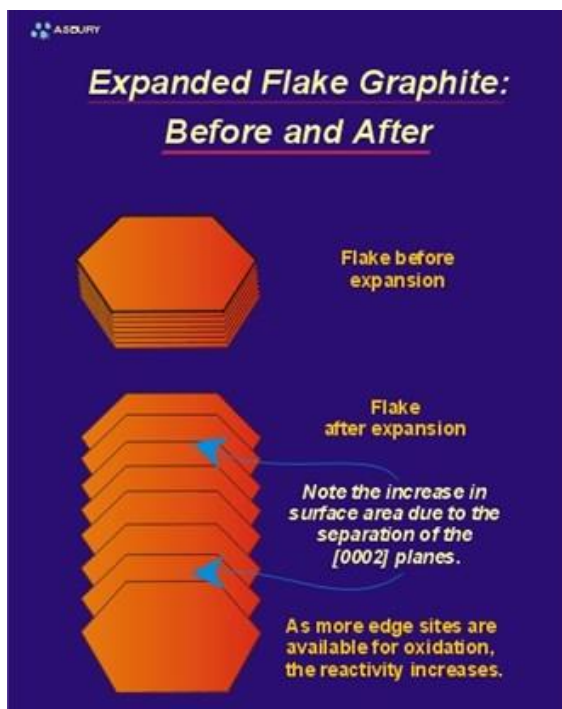


Ilustración 1.2 Representación gráfica de grafito sin expandir y grafito expandido

Fuente: (Asbury Carbons, 2019)

1.4.3.1.2 Influencia de azufre sobre la conductividad eléctrica

Análisis previos realizados durante esta investigación, indican que existe una mayor concentración de azufre en las partículas de GE cuyo tamaño está entre 75 – 106 μm como se ilustra en el gráfico 1.3. Esto da indicios de que la exfoliación no es total en el grafito. (Tong, Zhuangjun, Guilian, Chao, & Dashou, 2008).

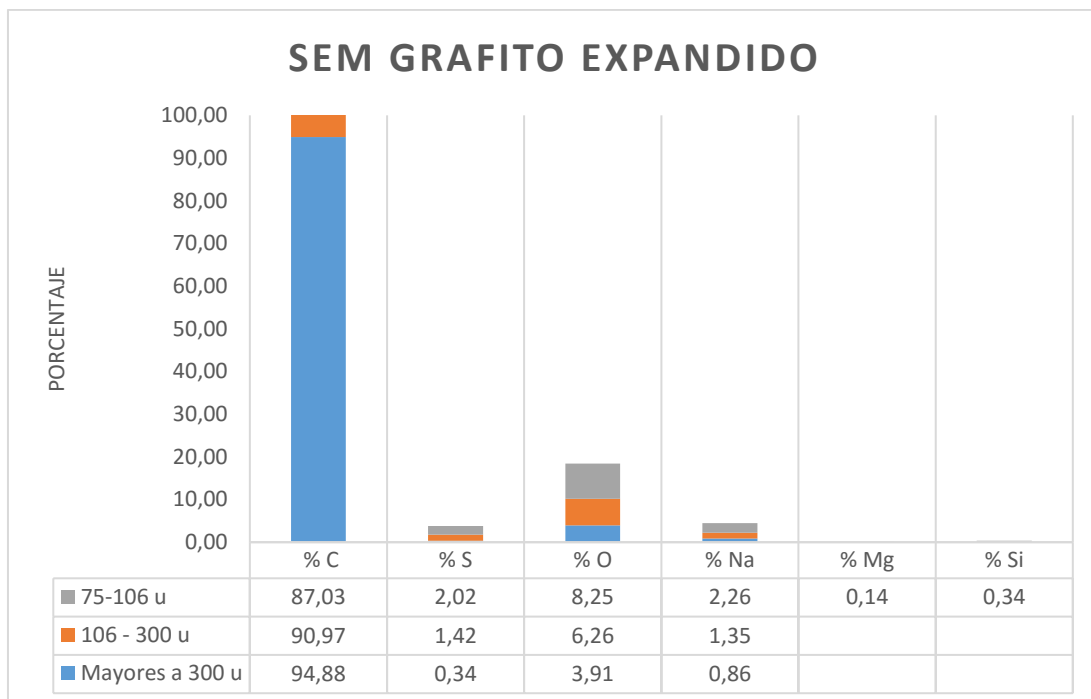


Ilustración 1.3 Porcentajes de especies en grafito expandido

Fuente: Autores

1.4.3.2 Relleno secundario: Negro de Carbono, Nano 99 y Grafeno

En el estudio de rellenos secundarios, (Hendra, Jaafar, & Abu Bakar, 2013), se estudia el comportamiento de los rellenos a nivel nano dentro de la estructura de grafito de gran tamaño. En este estudio se establece que partículas de orden 10^{-9} presentan mejor encaje intersticial. Es por esto por lo que se estudian 3 diferentes rellenos secundarios con características similares.

1.4.3.2.1 Negro de Carbono

El Negro de Carbono (NC) o Carbon Black es producido en la combustión incompleta y controlada con oxígeno reducido en reactores de craqueo de hidrocarburos. (Sebok & Taylor, 2001). Diferentes experiencias de autores indican distintos porcentajes de NC dentro del relleno, porcentajes que van desde el 7.5% que reporta (Lee, y otros, 2009) hasta un 18% en otro estudio. Es necesario especificar que estos estudios conllevan distintas matrices poliméricas, las cuales implican distintos procedimientos de elaboración y manejo de rellenos.

1.4.3.2.2 Nano 99

Los nano-plateles son un derivado del grafito natural. No existe una mayor información de su uso como relleno secundario sin embargo se contempla el uso de este relleno por su gran área superficial nominal de 400 m²/g. (Asbury Carbons, 2019).

1.4.3.2.3 Grafeno

El grafeno presenta una estructura de panal de abeja de átomos de carbono con configuración sp² en el plano basal del grafito (Biraj, Avijit, & Anil, 2013). Es decir que presentan dobles enlaces, quienes le dan características conductivas al material. Entre otras propiedades se tienen excelentes propiedades mecánicas, poca permeabilidad a los gases y buenas propiedades de conductividad térmica. (Kalaitzidou, Fukushima, & Drzal, 2007). Cabe mencionar que en el presente estudio se utiliza óxido de grafeno reducido (OGR) que ha sido obtenido por la combustión incompleta y controlada de cascarilla de arroz con un tratamiento de limpieza de impureza con ácido clorhídrico como matriz cuya reducción a grafeno es contemplada como un acondicionamiento preliminar.

1.4.3.3 Polímero de compuesto

1.4.3.3.1 Elección de los polímeros y agente curante

Los enlaces covalentes contenidos y la alta energía de separación de bandas hacen que los polímeros tengan baja conductividad eléctrica, estos son usados ampliamente como aislantes. En este caso se necesita aumentar la conductividad eléctrica por lo que el uso de agentes dopantes como el GE o polvo metálico pueden aumentar la conductividad eléctrica. (Kausar & Taherian, 2018)

La matriz polimérica utilizada para unirlos también influye en el comportamiento eléctrico del compuesto. Además, el tipo de polímero determina el método de procesamiento de las placas bipolares. Los compuestos de grafito-polímero se pueden elaborar a partir de resinas termoplásticas y termoestables, que son ventajosas con respecto a materiales metálicos por su bajo peso y resistencia

a la corrosión. Para esta investigación se utilizarán resinas termoestables, que pueden producirse de manera económica, tienen un ciclo de producción más rápido y como consecuencia disminuyen los costos de producción. (Antunes, De Oliveira, Ett, & Ett, 2011).

En esta investigación se utilizarán dos resinas epóxicas termoestables, una diglicidil éter de bisfenol A, con nombre comercial EPON 828 y un triglicidil éter alifático con nombre comercial HELOXY 48, que reaccionarán con el agente curante Epicure 3233. En la ilustración 1.4 se observan las estructuras moleculares.

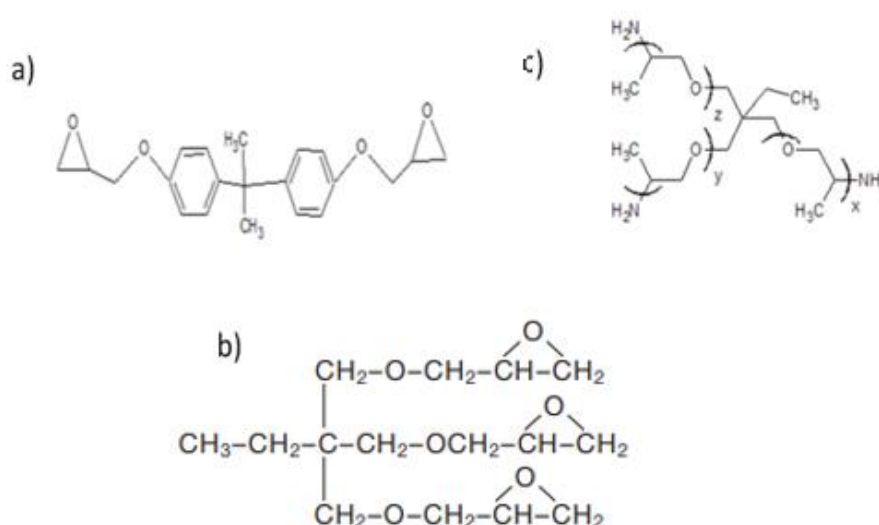


Ilustración 1.4 Estructuras moleculares de: a) Resina EPON 828, b) Resina HELOXY 48 y c) EPIKURE 3233

Autor: (Leal & Medina, 2018)

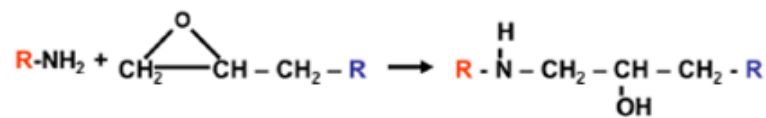
El uso de la resina Heloxy 48 servirá para reducir la alta viscosidad de resina Epon 828, estas dos resinas se mezclarán en proporciones de 10% - 90% respectivamente.

1.4.3.3.2 Descripción del proceso de polimerización

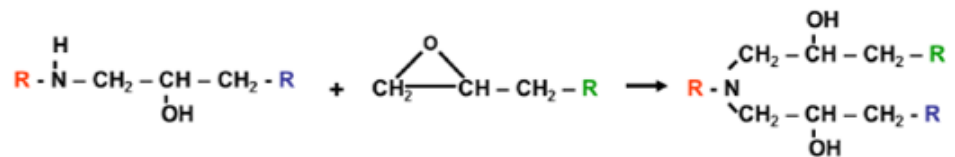
Las aminas son los agentes curantes más ampliamente utilizados en matrices de epóxidos por sus propiedades mecánicas. Esto es un heteropolímero constituido por epóxidos unidos por los puntos de reacción del agente curante. Una amina primaria tiene dos hidrógenos capaces de reaccionar con un grupo epóxido. Estos agentes curantes poseen más de un grupo amino primario en

su estructura para que se dé el entrecruzamiento y consecuentemente la red polimérica. Una amina secundaria por otro lado posee solo un hidrógeno y por lo tanto posee una menor velocidad de reacción que una amina primaria.

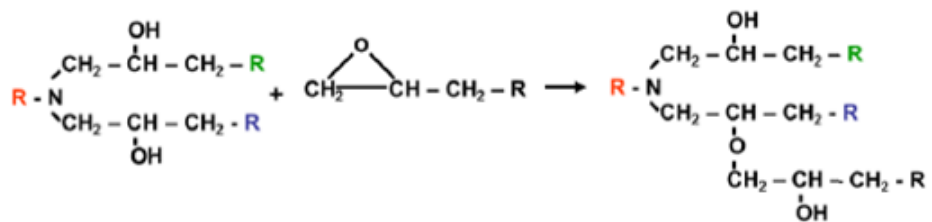
La reacción de formación de polímero se da por el ataque nucleofílico del nitrógeno del grupo amino primario hacia el carbono más electropositivo del grupo epóxido, resultando en una amina secundario y un alcohol secundario (a). El segundo hidrógeno de la amina puede volver a reaccionar con otro grupo epóxido produciendo una amina ternaria y un alcohol secundario (b). Dependiendo de la estequiometría del epóxido, se pueden dar reacciones de eterificación entre los grupos epóxidos y alcoholes secundarios (c). Aunque esto puede regularse con las proporciones amino-epóxido que se manejen en el sistema, condiciones de temperatura de polimerización. (Applied Poleramic, INC., S.F.)



a)



b)



c)

Ilustración 1.5 a) Reacción de epóxido con una amina primaria, b) Reacción de epóxido con amina secundaria, c) Éterificación entre alcohol y epóxido

Autor: (Leal & Medina, 2018)

1.4.4 Condiciones de proceso

1.4.4.1 Tamaño de partícula del GE

1.4.4.1.1 Relleno principal y secundario

Las propiedades eléctricas y mecánicas de las placas bipolares se ven determinadas por sus componentes mayoritarios. El área de superficie de las partículas de grafito guarda una relación proporcional con la conductividad (Mighri, Huneault, & Champagne, 2004). Esto indica que las partículas de mayor tamaño poseen mejores propiedades eléctricas que las partículas más pequeñas de GE. Por otro lado, se evidencia que las partículas más pequeñas crean puentes eléctricos entre la matriz polimérica y las placas de GE, y como consecuencia se incrementa la conductividad eléctrica (Lee, y otros, 2009).

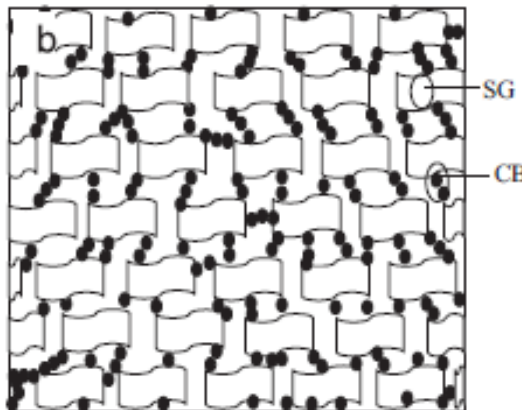


Ilustración 1.6 Representación esquematizada del efecto sinérgico de la combinación de Grafito expandido (SG) y Negro de carbono (CB)

Fuente: (Hendra, Jaafar, & Abu Bakar, 2013)

Sin embargo, rellenos voluminosos como el grafito expandido resultan en un aumento de la viscosidad en la mezcla, y subsecuentemente el proceso de fabricación llega a ser complicado. Esta condición puede causar vacíos en la red polimérica-laminar del compuesto. (Hendra, Jaafar, & Abu Bakar, 2013).

1.4.4.2 Acondicionamientos preliminares

1.4.4.2.1 Limpieza de óxido de relleno secundario

Entre las capas de grafito, como consecuencia del ataque oxidante para la intercalación, se encuentran heteroátomos como se muestra en la ilustración

1.2. El oxígeno se ve introducido en grupos funcionales como carbonilos, epóxidos, ácidos carboxílicos e hidroxilos que alteran las propiedades conductoras del grafeno; además de proporcionar cualidades hidrofílicas al mismo (Iman, Samarshi, & Monikangkana, 2018). Este fenómeno es aplicable en el sistema de grafito expandido. El último grado de oxidación de estos grupos funcionales conlleva a la formación de dióxido de carbono que es fácilmente removido al sobrepasar los 1000 °C; el grafito expandido resultante se puede considerar libre de grupos funcionales

1.4.4.3 Condiciones de polimerización

1.4.4.3.1 Efectos de presión y temperatura de curado del proceso

El efecto de la presión durante el proceso de curado es observado en el trabajo de Suherman y otros, en donde a 30 MPa se alcanzaron conductividades eléctricas entre 150 y 50 S cm⁻¹. Las microestructuras de grafito se mantienen intactas aún con presiones de trabajo elevadas, esta presión compacta las moléculas de polímero entre las láminas de grafito sin romperlas a manera de panal de abejas relleno de miel. (Genhua, Jingshen, Wenping, & Caiyuan, 2004).

Como resumen, en la ilustración 1.7 se describe el proceso de formación de la microestructura. Cuando las placas de grafito (il.1.7) son tratadas con agentes oxidantes ocurre el intercalamiento en ciertos puntos de las placas (il.1.7 b). Luego se aplica un calentamiento donde las placas se expanden en los puntos en donde ocurrió la oxidación previa, obteniendo poros en forma de diamantes y la formación de una colmena de abejas (il.1.7 c). Al mezclarse con los monómeros, este es absorbido y atrapado en los poros debido a la afinidad de componentes no polares (il.1.7 d). Cuando se lo expone a un segundo calentamiento, se genera la polimerización del sistema resultando en un compuesto de grafito expandido/polímero con una red de grafito impenetrable (il.1.7 e)

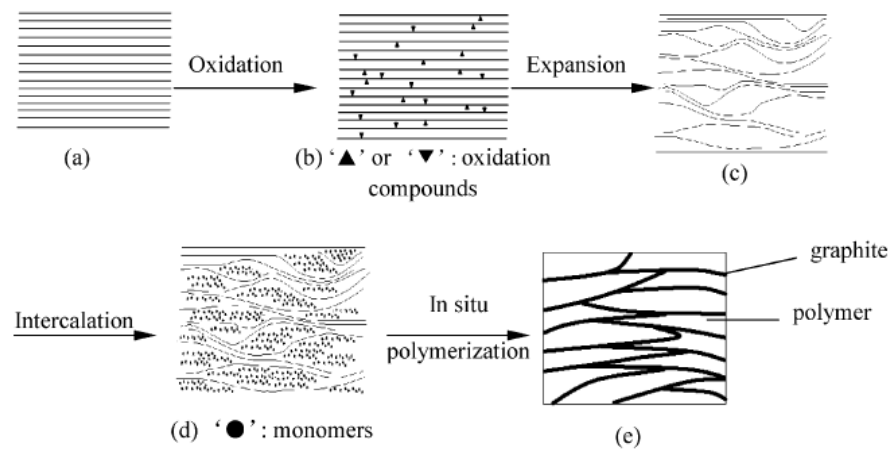


Ilustración 1.7 Esquema del cambio de estructuras de grafito durante el proceso

Fuente: (Genhua, Jingshen, Wenping, & Caiyuan, 2004)

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGÍA

La elaboración de las muestras se llevó a cabo en el laboratorio de Síntesis de Materiales de la Facultad de Mecánica y Ciencias de la Producción. La caracterización de las muestras se realizó en el Laboratorio de Ensayos y de Materiales (LEMAT). Adicionalmente se empleó el Laboratorio de Sistemas de Potencia de la Facultad de Eléctrica para la medición de propiedades eléctricas.

2.1 Materia prima de relleno

2.1.1 Grafito Intercalado

El grafito intercalado se sometió durante un minuto a la radiación de microondas (700 W) para la eliminación de los sulfuros utilizados en su oxidación. El grafito utilizado se encuentra en forma de hojuelas tratadas con ácidos nítrico y sulfúrico.

2.1.2 Relleno secundario

Para el relleno secundario se consideraron tres opciones:

- Negro de carbono (NC)
- Nano platelets de carbono (Nano 99)
- Óxido de grafeno reducido (OGR)

2.2 Sustancias

Las sustancias utilizadas para la formación de la red polimérica son:

- Resina epóxica EPON 828
- Resina epóxica HELOXY 48
- Agente curante EPIKURE 3233

2.3 Equipos

Se procede con la descripción de los equipos utilizados para la manufactura de las probetas, con la finalidad de mencionar las características y sus funciones en el proceso

2.3.1 Microondas SANYO

Función: Expansión de grafito intercalado mediante la radiación de microondas con 700 W de potencia, liberando óxidos de azufre.

2.3.2 Balanza digital

Función: Pesar con precisión los componentes secos, como el grafito expandido como relleno principal y secundario, y las resinas epóxicas junto con el agente curante.

2.3.3 Set de tamices

Función: Segregar las partículas mayores a 300 μm y las partículas entre 75-106 μm .

2.3.4 Mezcladora SpeedMixer DAC 400.1 FVZ

Función: mezcla de componentes secos para la dispersión del relleno secundario en el relleno principal y la homogenización de la mezcla grafito resina previa polimerización.

2.3.5 Prensa

Función: Compactar la mezcla cruda de grafito/resina durante el proceso de polimerización o curado con el fin de mejorar la compactación y reducir la porosidad de la probeta

2.3.6 Molde para probetas

Función: Formar las probetas con las dimensiones requeridas para las pruebas de conductividad, tracción, flexión, entre otras.

2.3.7 Horno de resistencia

Función: Limpieza de las partículas con tamaño entre 75-106 μm y el óxido de grafeno mediante la oxidación de ácidos carboxílicos y compuestos órgano-oxigenados

2.4 Diseño Experimental

2.4.1 Variables de experimentación

Para la experimentación de las mezclas GE/RE (resina) se consideraron las siguientes variables de diseño:

- Proporción Grafito expandido/ resinas epóxicas
- Proporción partículas mayores a 300 μm / partículas entre 75-106 μm .
- Rellenos secundarios
- Tiempo de mezclado de componentes secos
- Tiempo de mezclado de componentes totales
- Revoluciones de mezclado de componentes secos y húmedos
- Presión de curado

2.4.2 Procedimiento experimental

2.4.2.1 Preparación de las materias primas secas

El grafito expandible utilizado en la elaboración de probetas debe ser tratado previa integración a la mezcla, así se tienen los siguientes ensayos a practicar:

2.4.2.1.1 Expansión del grafito intercalado

Dentro de un recipiente refractario se depositó una capa de aproximadamente 2 mm de grafito intercalado. Por un minuto es sometido a radiación por microonda para la eliminación de óxidos y sulfuros que se encuentran entre las láminas de grafito

2.4.2.1.2 Tamizado del grafito expandido

Con los tamices de 300, 106 y 75 μm , se procedió a realizar la limpieza de las partículas entre 300 y 106 μm , así como las partículas menores a 75 μm . Estas últimas poseen un mayor contenido de óxidos y sulfuros de acuerdo con la espectrometría de rayos X realizada. La bibliografía estudiada, nos dice que, las partículas con mejores propiedades eléctricas tienen tamaño de partícula mayor a 300 μm , y las tienen mejores propiedades mecánicas son las menores de 106-75 μm .

2.4.2.1.3 Limpieza de oxígeno del grafito expandido de 106-75 μm y óxido de grafeno

Se constató la presencia de azufre y oxígeno en las partículas de 106-75 μm . Estos átomos son removidos por la formación de óxidos carbónico y sulfurosos, volátiles, mediante la exposición de estas partículas a un calentamiento a 320 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos en el horno de resistencia

2.4.2.2 Preparación de compuestos

2.4.2.2.1 Mezcla de rellenos

Se mezclaron los rellenos primarios (grafito expandido mayor a 300 μm) y secundario (entre 75-106 μm limpio) en las proporciones designadas para los ensayos en el SpeedMixer a 1500 rpm en intervalos de 10 segundos hasta que la mezcla lució homogénea

2.4.2.2.2 Mezcla de componentes totales

Se mezclaron los componentes totales, el relleno primario, relleno secundario, la mezcla de resinas epóxicas y el curante por intervalos de 2 minutos a 1500 rpm en el SpeedMixer hasta que la mezcla se mostró homogénea. Se inspeccionó la mezcla hasta que no existió relleno sin mezclar

2.4.2.3 Preparación de la prensa

Con ayuda de anti adhesivo y papel aluminio se preparó la prensa para facilitar la remoción de la probeta luego del proceso de curado.

2.4.2.4 Proceso de curado

Se procedió a rellenar el molde preparado, y a suministrar energía a la resistencia que calienta el molde y al llegar a los 80 °C, se comenzó a ejercer presión hasta 150 kg/cm² y continuando con un incremento de 50 kg/cm² por cada 5 °C hasta que se llegó a 100 °C con una presión final de 350 kg/cm². Una vez alcanzada esta temperatura se la mantuvo durante 20 minutos en un rango de 95 a 105 °C. Transcurrido el tiempo, se elevó la temperatura hasta 120°C por 5 minutos, para finalizar el curado.

2.5 Caracterización de las muestras

2.5.1 Espectroscopia de dispersión de rayos X (XRD)

Para el GE se realizó un análisis de Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (XRD), mediante un difractómetro para determinar la estructura determinante de la probeta. El equipo utilizado se puede observar en la ilustración 2.1



Ilustración 2.1 Equipo de Difracción de rayos x PANalytical X'Pert pro

2.5.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La estructura química del relleno secundario se determinó por FTIR. Los espectros se registraron entre 500-4000 cm⁻¹ mediante el espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR 100 (PerkinElmer, USA) que se muestra en la ilustración 2.2.



Ilustración 2.2 Equipo de FTIR

2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se realizaron observaciones microscópicas del GE en diferentes tamaños de partícula (75-106 μm , 106-300 μm y $>300 \mu\text{m}$) para determinar su morfología y compararla entre los diferentes tamaños de partícula. El microscopio utilizado se observa en la ilustración 2.3



Ilustración 2.3 Microscopio SEM INSPECT S

2.6 Propiedades Eléctricas y Mecánicas

2.6.1 Conductividad Eléctrica

Se realizaron las mediciones en el Laboratorio de Sistemas de Potencia de FIEC, utilizando el instrumento de medición OMICROM que se observa en la ilustración 2.4 utilizado para medir resistencias menores a 10,000 Ω .



Ilustración 2.4 Equipo CPC 100, OMICROM

La resistividad se obtiene indirectamente a partir de la resistencia, para luego calcular la conductividad a partir de la siguiente ecuación

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e}{Rlw}$$

En donde, R es la resistencia eléctrica, e , w , y l son el grosor, ancho y longitud de las probetas.

2.6.2 Prueba de flexión

Se realizaron pruebas en base a la norma ASTM D790-17, para determinar las propiedades de flexión de plásticos reforzados y no reforzados, para esta prueba se utilizaron cinco probetas con las mismas características y condiciones. En la ilustración 2.5 Se puede observar el tipo de probeta utilizada según la norma.



Ilustración 2.5 Probeta utilizada para la prueba de flexión

2.6.3 Dureza Shore D

Las pruebas de dureza Shore D se realizaron para plásticos termoestables de tipo rígidos, utilizando cinco muestras con las mismas características y condiciones. Con esta prueba se obtuvieron resultados de la resistencia que presentó el material a ser penetrado basándose en la norma ASTM D2240-15e1.

2.7 Propiedades térmicas

2.7.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizó el análisis TGA mediante el equipo TA Instrument 2050 (TA Instruments, New Castle, Delaware), ejecutándose a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiental hasta 700 °C, y análisis DSC sometido a una atmósfera de nitrógeno controlada en un rango de temperaturas de 0 a 120 °C. En esta prueba se determinó la estabilidad térmica de los compuestos con respecto al tiempo.

CAPÍTULO 3

3. Resultados Y Análisis

3.1 Caracterización del relleno primario

3.1.1 Microscopia electrónica de rastreo (SEM)

La figura 3.3 muestra la microscopia del grafito expandido (GE) con tamaño partícula mayor a 300 μm . En la sección (3.3.a) se observa la forma vermicular del grafito con grandes poros. Estos surgen por la apertura de las láminas que permite la eliminación de óxidos durante la expansión del grafito. En la ampliación de la imagen (3.3.b) se observa con claridad que el espacio de los poros es variable en un rango menor a 100 μm . Esta característica le da su baja densidad ya que le provee mayor área de contacto. En las figuras 3.1 y 3.2 se observa la misma estructura vermicular en las partículas de menor tamaño. Consecuentemente, se tiene una mayor área de contacto dado que se tienen más partículas con mayor área superficial.

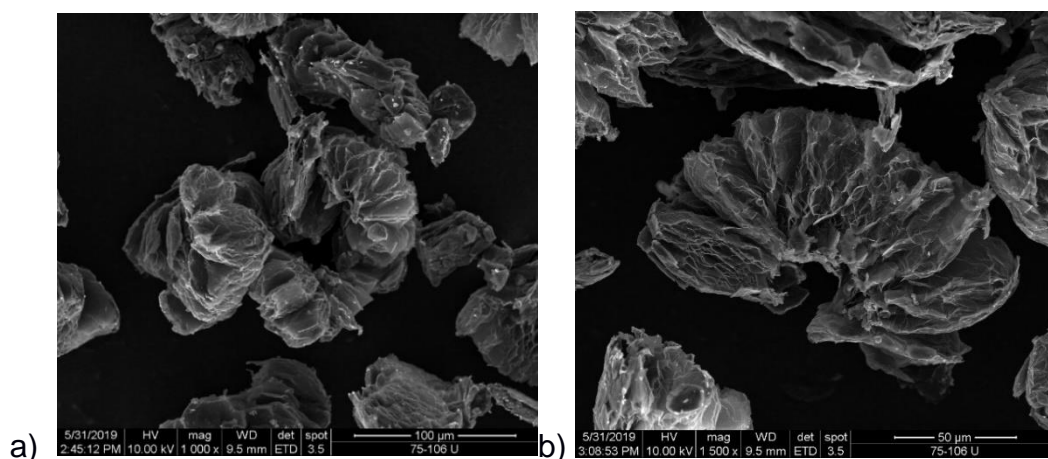


Ilustración 3.1 SEM del GE entre 75-106 μm

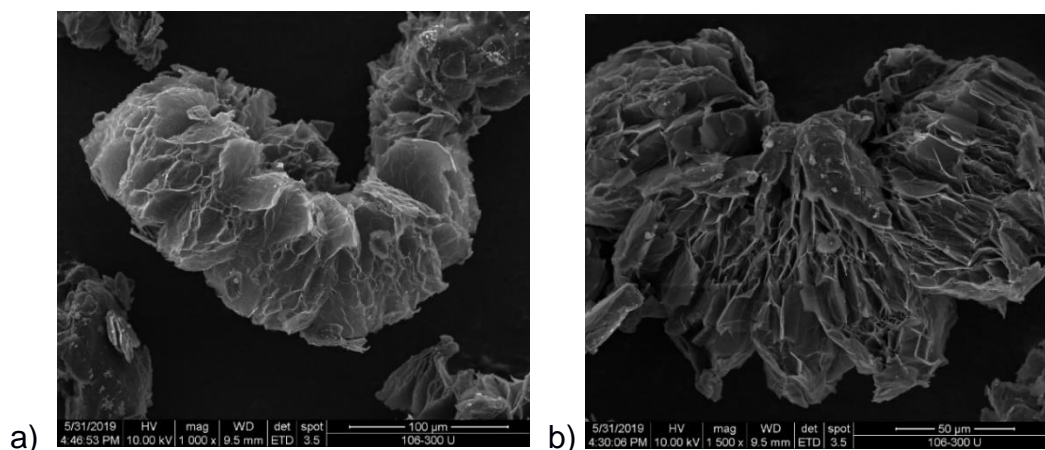


Ilustración 3.2 SEM del GE entre 106-300 um

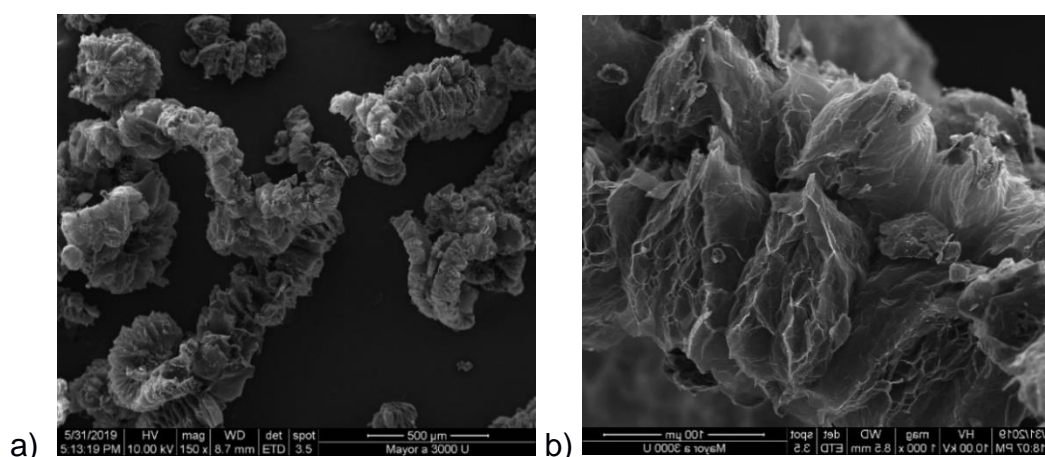


Ilustración 3.3 SEM del GE mayor a 300 um

3.1.2 Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

De los espectros FTIR pertenecientes al grafito expandible (3.4a) y grafito expandido (3.4b) se resaltan los picos en: 3337.03 cm^{-1} en la ilustración a que sufre un desplazamiento positivo hasta 3447.43 además de una intensificación en la banda. El siguiente pico en 2923 cm^{-1} pertenece un carbono alifático en ambos espectros. Esto nos indica que, aunque la expansión se realice, queda carbono enlazado a hidrógenos. Los picos 1128 y 1112 en los espectros a y b, pertenecen carbonilos de cetonas como lo analizan en sus espectros (Dhakate, Mathur, Sharma, Borah, & Dhami, 2009).

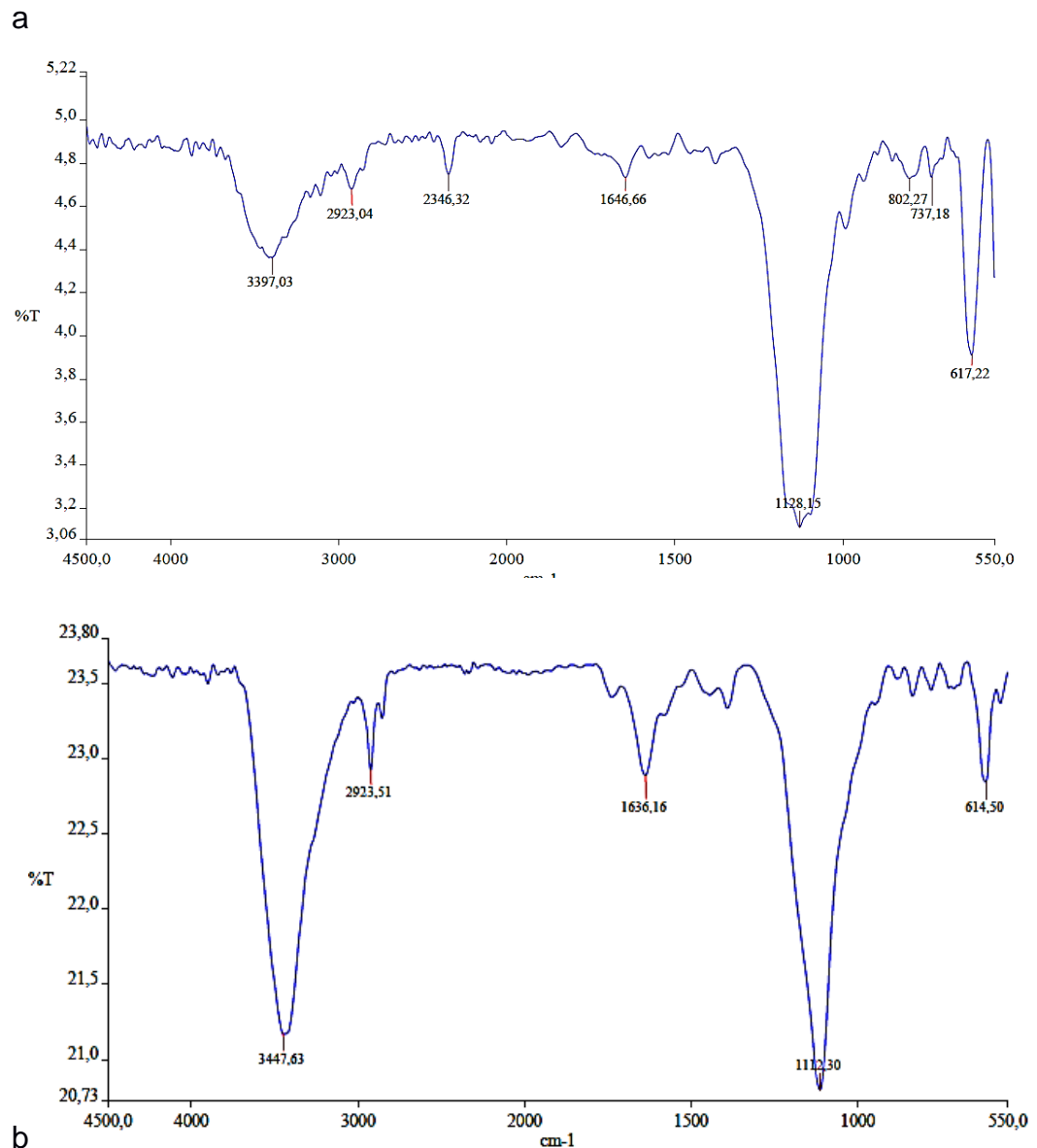


Ilustración 3.4 FTIR a) Grafito expandible. b) GE

3.1.3 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Se analizó el GE en diferentes tamaños de partículas, para definir su composición cuyos resultados se muestran en el apéndice A. A continuación, en el gráfico 3.1 se representa un resumen de los resultados del grafito en sus diferentes tamaños de partícula. Se observa que las partículas más grandes poseen mayor contenido de carbono en comparación con las partículas de menor tamaño. De forma inversa, existe mayor presencia de oxígeno en las partículas de menor tamaño que en las partículas mayores a 300 μm . Esto podría darse por la formación de

compuestos oxígeno-carbonados durante la expansión. En tanto los porcentajes de azufre permanecen por debajo del 2% en todas las muestras. De acuerdo con el análisis realizado se reconoce que existió una correcta expansión del grafito por radiación de microondas.

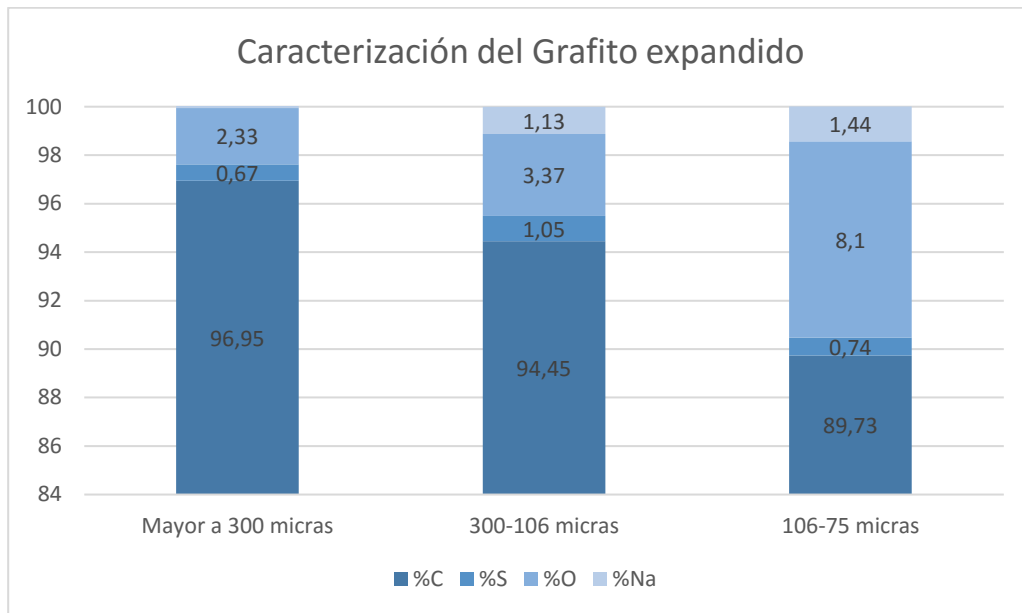


Gráfico 3.1 Composición del Grafito Expandido

Fuente: Autores

3.2 Limpieza de oxígeno

3.2.1 Microscopia electrónica de rastreo (SEM)

Entre las ilustraciones 3.5 y 3.1 no se encuentra mayor diferencia morfológica. La estructura vermicular no se ve afectada por tratamientos térmicos. Tampoco se observa mayor expansión de poros como (Tong, Zhuangjun, Guilian, Chao, & Dashou, 2008) se sugiere en uno de los métodos de expansión de grafito.

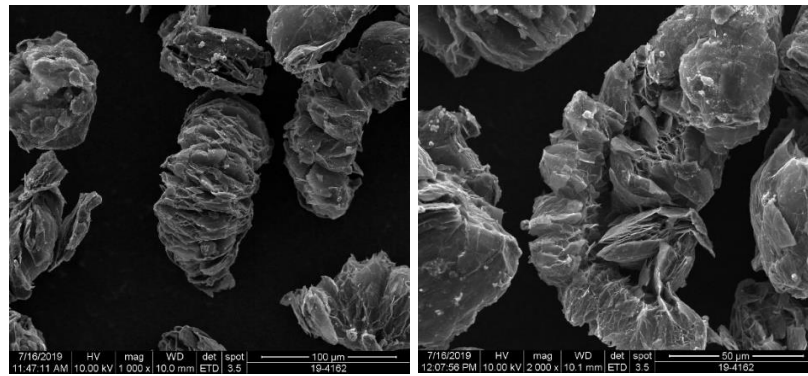


Ilustración 3.5 SEM del GE entre 75-106 um después de la limpieza

3.2.2 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)

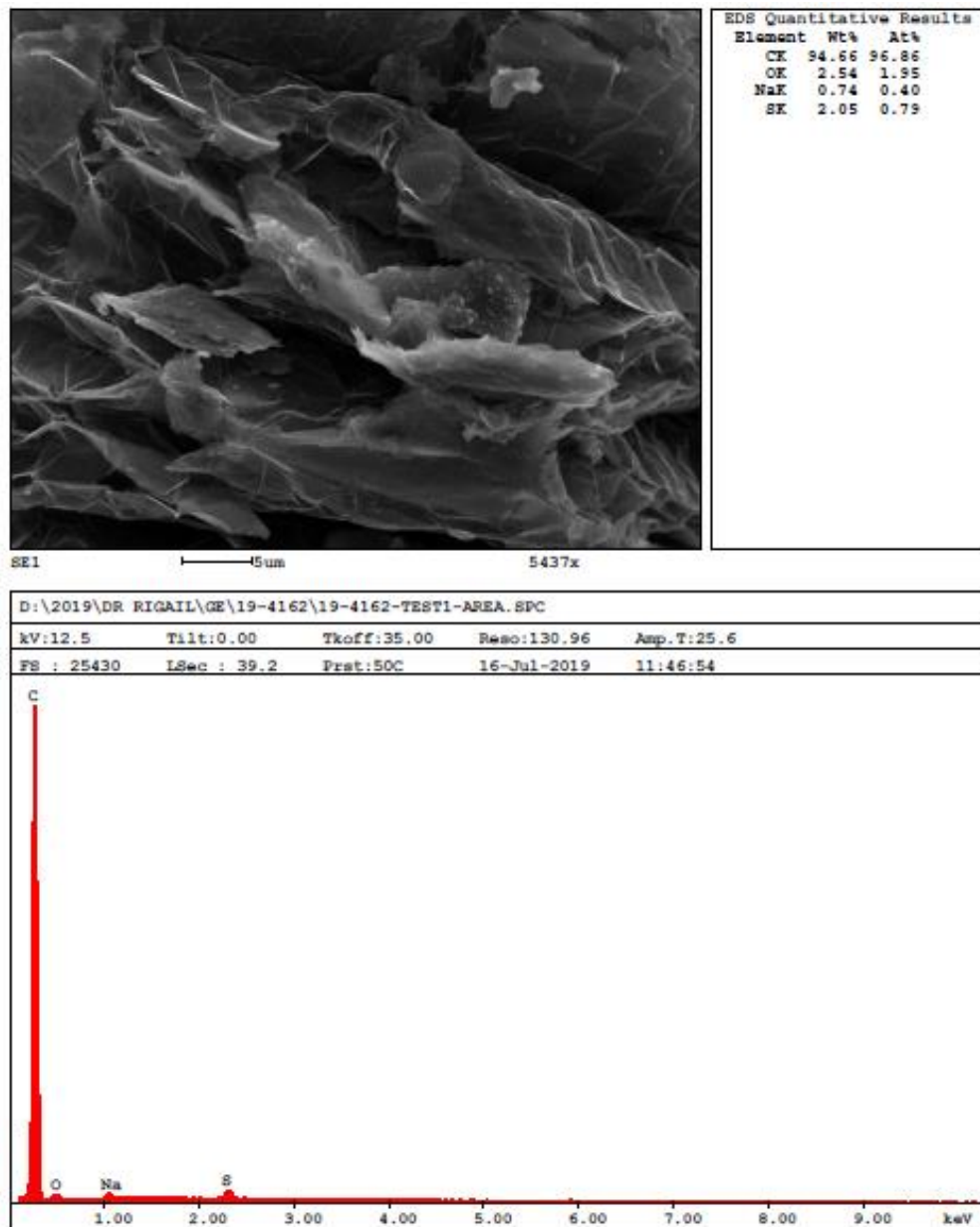


Ilustración 3.6 EDX del GE entre 75-106 um después de la limpieza

En el gráfico 3.2 se muestra una comparación del contenido de oxígeno antes y después de la limpieza. Se alcanzó una reducción del 76% de oxígeno mediante la oxidación de los grupos de oxígeno con calentamiento a 320 °C. No se evidencia mayor afectación en el porcentaje de carbono después de este procedimiento.

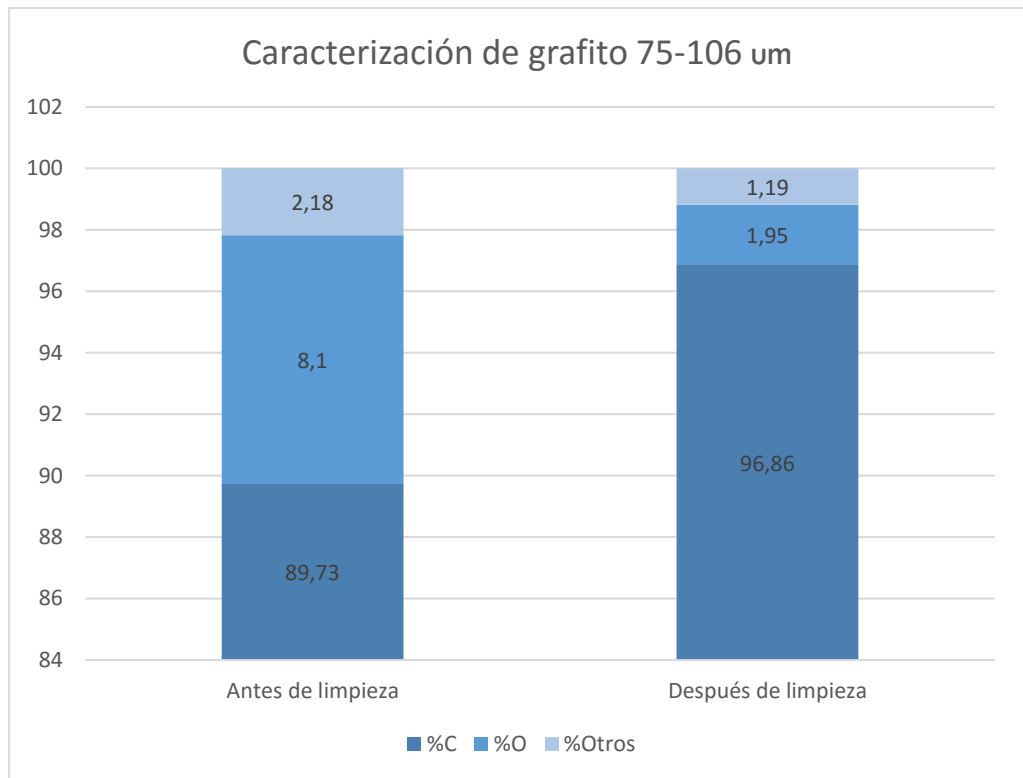


Gráfico 3.2 Composición del Grafito Expandido después de la limpieza

Fuente: Autores

3.2.3 Pruebas de Conductividad

En la tabla 3.1 se observan las conductividades eléctricas obtenidas con probetas producidas bajo las mismas condiciones de mezclado y prensado. Con variación en el relleno secundario de GE de 75-106 um, con y sin limpieza.

Tabla 3.1 Conductividad eléctrica en función de la variación del GE con y sin limpieza de oxígeno

	Porcentaje de GE	Conductividad Eléctrica (S cm-1)
GE con limpieza	40%	10,79
	50%	18,77
	60%	27,95
GE sin limpieza	40%	9,7
	50%	14,7
	60%	17,1

Fuente: Autores

El gráfico 3.3 muestra una tendencia lineal en las curvas, con y sin limpieza. A medida que el porcentaje de GE aumenta, también aumenta la conductividad eléctrica. Sin embargo, la curva con la limpieza de relleno secundario (10% de GE de 75-106 μm) presenta una mejora de hasta 7 unidades en las conductividades eléctricas.

Las conductividades obtenidas con el 40% de GE no presentan mayor diferencia entre si dado que el contenido de relleno secundario es poco representativo en comparación con las probetas de 60%; en donde la influencia del oxígeno en la estructura del grafito es mayor.

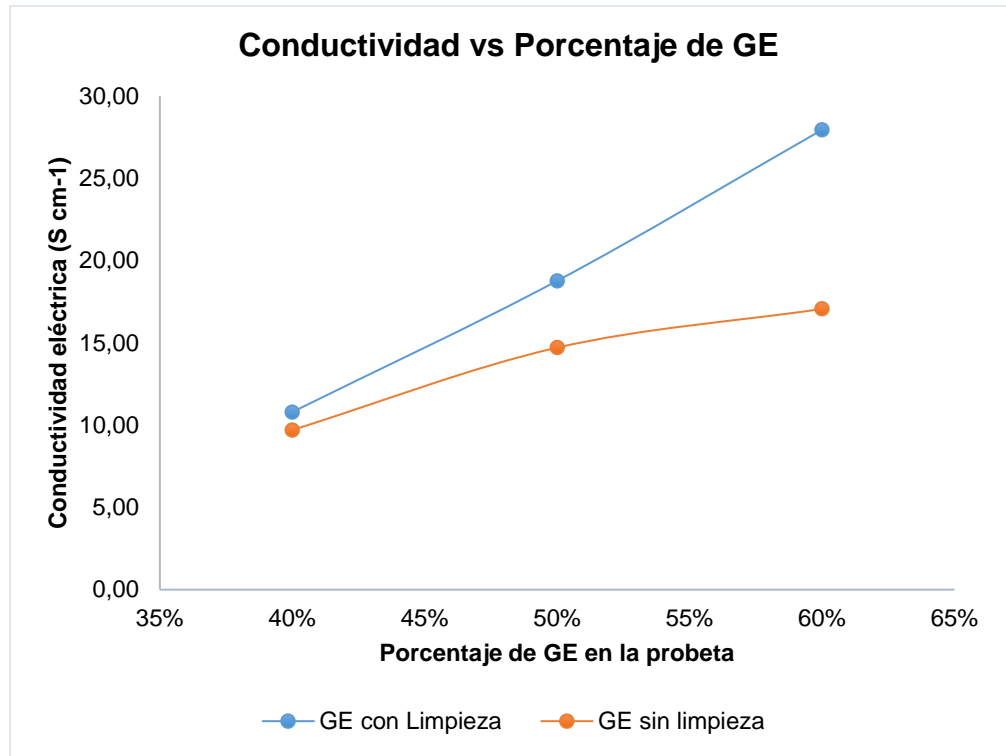


Gráfico 3.3 Variación de la conductividad con respecto al % de Oxígeno en el GE

Fuente: Autores

3.3 Caracterización del compuesto GE-Resina

3.3.1 Microscopia electrónica de barrido.

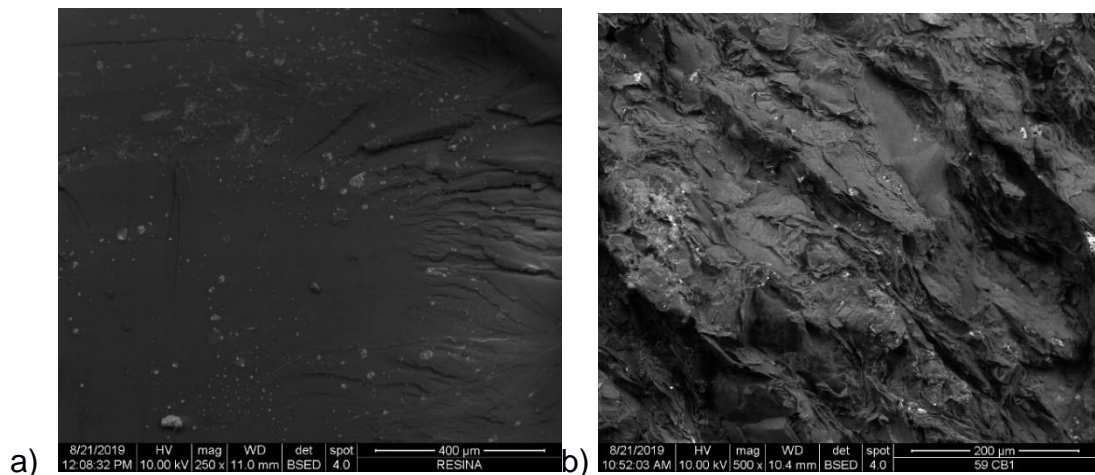


Ilustración 3.5 SEM de a) RE y b) Placa Bipolar

En la ilustración 3.5a se muestra la estructura amorfa y limpia de RE, se ven pequeñas incrustaciones de contaminantes inocuos como cloro. En la ilustración 3.5b se observa la estructura vermiforme del grafito en cuyas comisuras se hayan pequeños contaminantes como cloro y sodio. De igual manera se observas que las celdas se hayan rellenas de la resina ya polimerizada de forma homogénea.

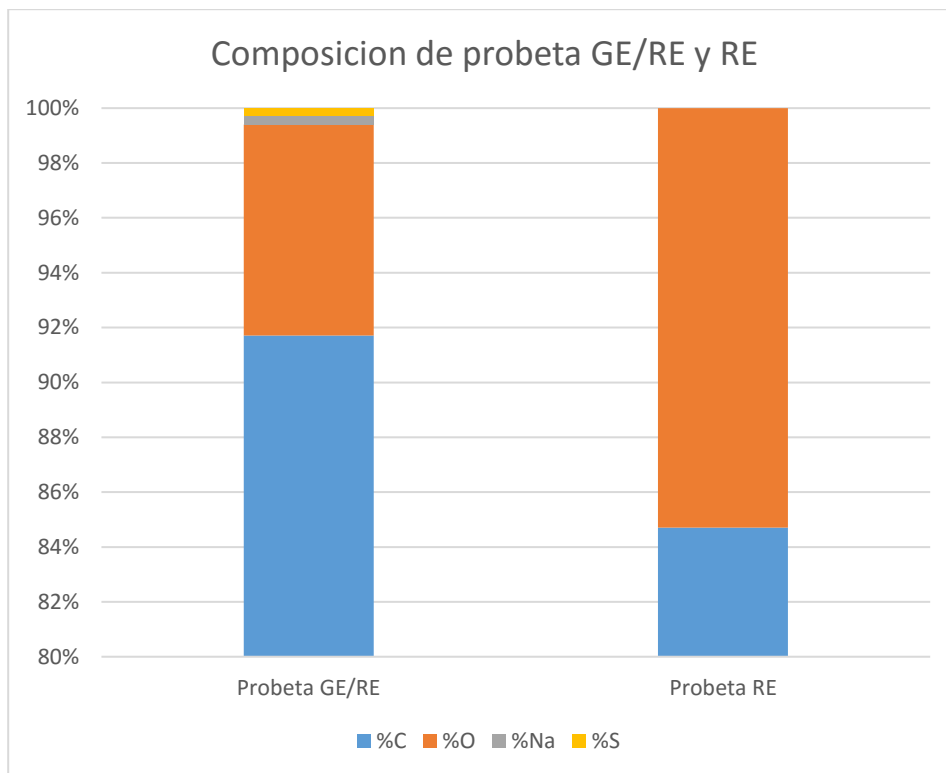


Gráfico 3.4 Composición de probetas GE/RE y RE

Fuente: Autores

En el gráfico 3.4 se observa las composiciones de las probetas GE/RE y RE. Los componentes principales de la probeta RE/GE son carbono y oxígeno, y pequeñas trazas de azufre (0,32%). Por otro lado, la probeta de RE presenta limpieza total al estar compuesta por carbono y oxígeno.

3.3.2 Difracción de rayos X

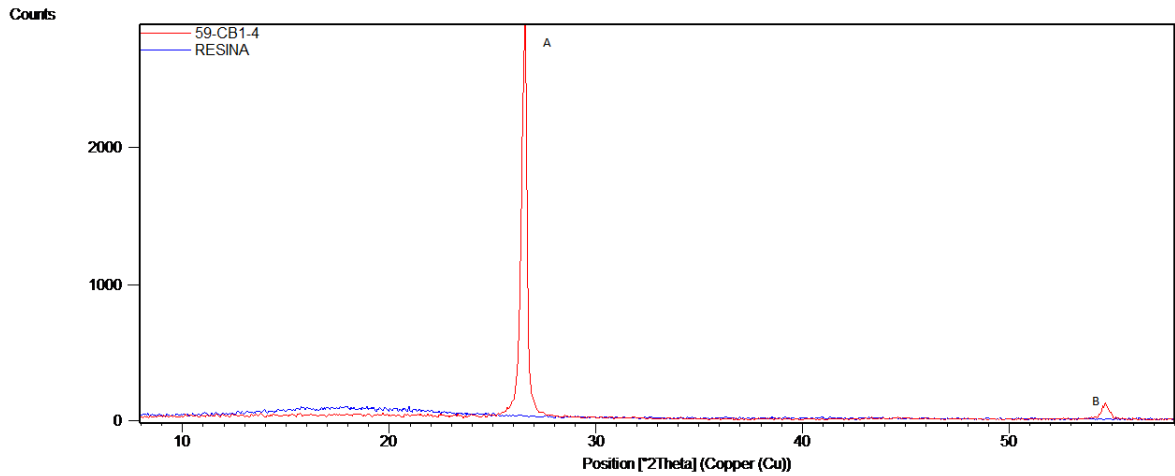


Ilustración 3.6 XRD análisis de placa bipolar y resina

En la ilustración 3.6 se observa los espectros de resina y placa bipolar por difracción de rayos X. Los picos A y B representan la estructura laminar hexagonal del grafito. Dado que el relleno secundario se encuentra al 1%, no registra mayor interferencia en el espectro. De igual manera, la estructura del grafito no se ve modificada por el proceso de manufactura de la probeta. Por otro lado, el espectro del polímero no registra picos ya que es un material amorfo.

3.4 Propiedades eléctricas

El parámetro más relevante en esta investigación es la conductividad eléctrica puesto que este determina el potencial de comercialización del material. La conductividad eléctrica está determinada por la red electrónica que llegue a formarse entre las láminas de grafito y la intercalación del polímero entre capas de grafito. (Genhua, Jingshen, Wenping, & Caiyuan, 2004). De igual manera, las partículas pequeñas crean puentes que favorecen la formación de la red electrones. (Hendra, Jaafar, & Abu Bakar, 2013). Es así como se obtienen diferentes resultados con la variación de rellenos secundarios.

3.4.1 Relleno primario: GE mayor a 300 um y GE de 75-106 um.

En la tabla 3.2 y 3.3 se muestra la variación de la conductividad eléctrica en función de la variación del tamaño de partícula, se observa que el

compuesto basado en partículas de GE de tamaño mixto (90% >300 um y 10% de 75-106 um) obtiene una menor conductividad eléctrica, para probetas de composición 60% GE – 40% resina.

Tabla 3.2 Conductividad eléctrica en función de la variación del porcentaje de NC y con tamaño de relleno primario de 90% > 300 um - 10 % 75-106 um

Porcentaje de NC	Conductividad Eléctrica (S cm-1)
0,0%	26,38
0,5%	31,20
1,0%	37,40
2,0%	35,63
3,0%	29,89
5,0%	11,79

Fuente: Autores

Tabla 3.3 Conductividad eléctrica en función de la variación del porcentaje de NC y con tamaño de relleno primario de 100% > 300 um

Porcentaje de NC	Conductividad Eléctrica (S cm-1)
0,0%	29,65
0,5%	38,46
1,0%	48,73
2,0%	42,07
3,0%	39,06

Fuente: Autores

Las partículas más pequeñas de GE tienden a acomodarse entre las partículas de mayor tamaño y así aumentar el área de contacto, y por consecuencia aumentar la conductividad eléctrica. Sin embargo, en este caso las probetas fabricadas con partículas de mayor tamaño tienen una mayor conductividad eléctrica, debido a que el porcentaje utilizado de GE de tamaño de partícula de 75-106 um para el compuesto es muy elevado, el efecto sinérgico positivo, explica que se puede formar una vía conductora entre partículas de GE más grandes y algunas más pequeñas aumentando

la conductividad eléctrica, pero si este límite de partículas más pequeñas es rebasado aumentarían los puntos de contacto creando acumulación de partículas y como consecuencia disminuyendo la conductividad eléctrica.

Como resultado se observa en el gráfico 3.4 que se obtienen mejores conductividades eléctricas con tamaños de partículas únicas mayores a 300 μ m debido a la formación de mejores caminos conductivos dentro de la matriz polimérica, cada partícula está conectada a la partícula continua que forma la interacción superficie a superficie.

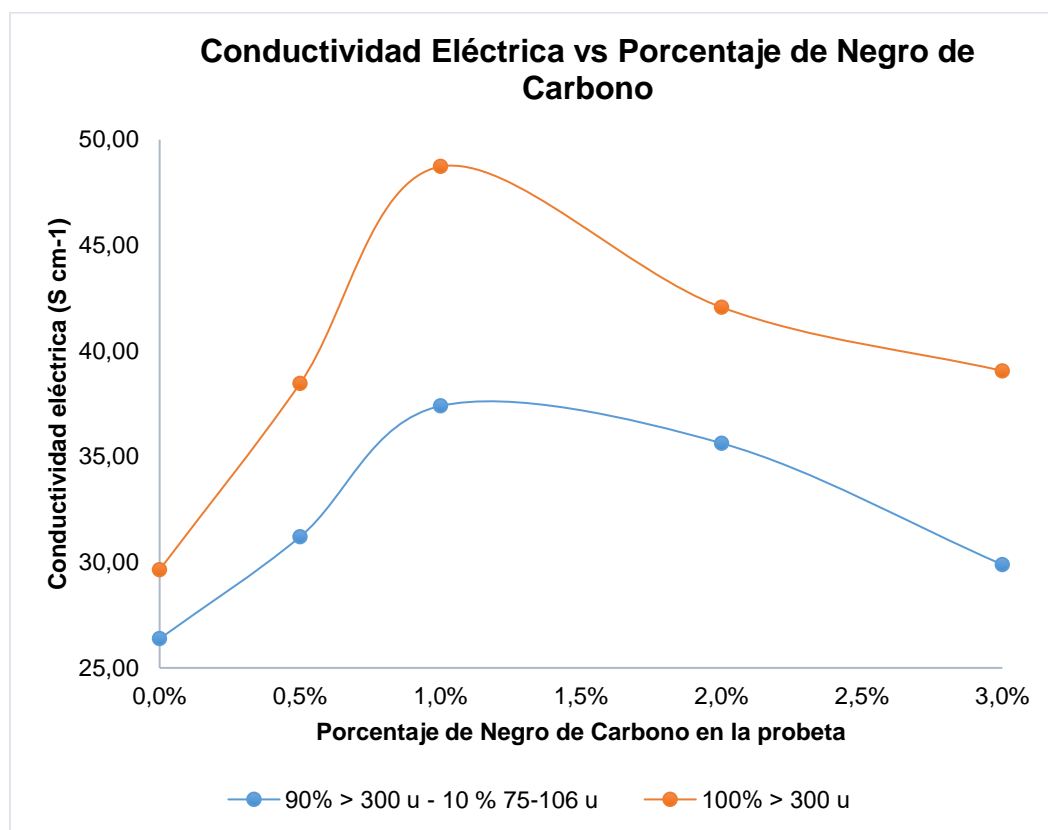


Gráfico 3.5 Variación de la conductividad eléctrica con respecto al tamaño de partícula

Fuente: Autores

3.4.2 Relleno secundario: Negro de Carbono y Nano 99

Se realizaron pruebas de conductividad eléctrica con probetas de composición 60% GE – 40% RE, con variaciones en la concentración de NC y Nano 99, los resultados obtenidos se presentan en las tablas 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4 Conductividad eléctrica en función de la variación del NC en la probeta como relleno secundario

Porcentaje de NC	Conductividad Eléctrica (S cm-1)
0,0%	29,65
0,5%	38,46
1,0%	48,73
2,0%	42,07
3,0%	39,06

Fuente: Autores

Tabla 3.5 Conductividad eléctrica en función de la variación del Nano 99 en la probeta como relleno secundario

Porcentaje de Nano 99	Conductividad Eléctrica (S cm-1)
0,0%	29,65
0,5%	31,82
1,0%	36,87
2,0%	32,27
3,0%	30,70

Fuente: Autores

El NC utilizado como relleno secundario obtuvo mejores resultados de conductividad eléctrica que el Nano 99, comprobando así, que el uso de rellenos secundarios con menor tamaño de partícula mejora las propiedades eléctricas de los compuestos resina-grafito, como se explicó anteriormente, las vías conductoras formadas por las partículas más pequeñas del NC son mejores que las de Nano 99.

Como se observa el gráfico 3.5 la conductividad eléctrica empieza a disminuir a partir de porcentajes mayores al 1% para ambos rellenos secundarios. De acuerdo con los resultados, la mayor conductividad eléctrica obtenida se da al trabajar con el 1% de NC, además en el gráfico 3.5 se puede observar que existe un punto en donde las conductividades

son máximas, este representa al 1 % de relleno secundario para ambos casos, este 1% representa al límite máximo de percolación del compuesto, este límite nos indica que el compuesto basado en una composición de 59% GE, 40% RE y 1% de relleno secundario obtendrá la mayor conductividad eléctrica para cada relleno. (Antunes et al., 2011).

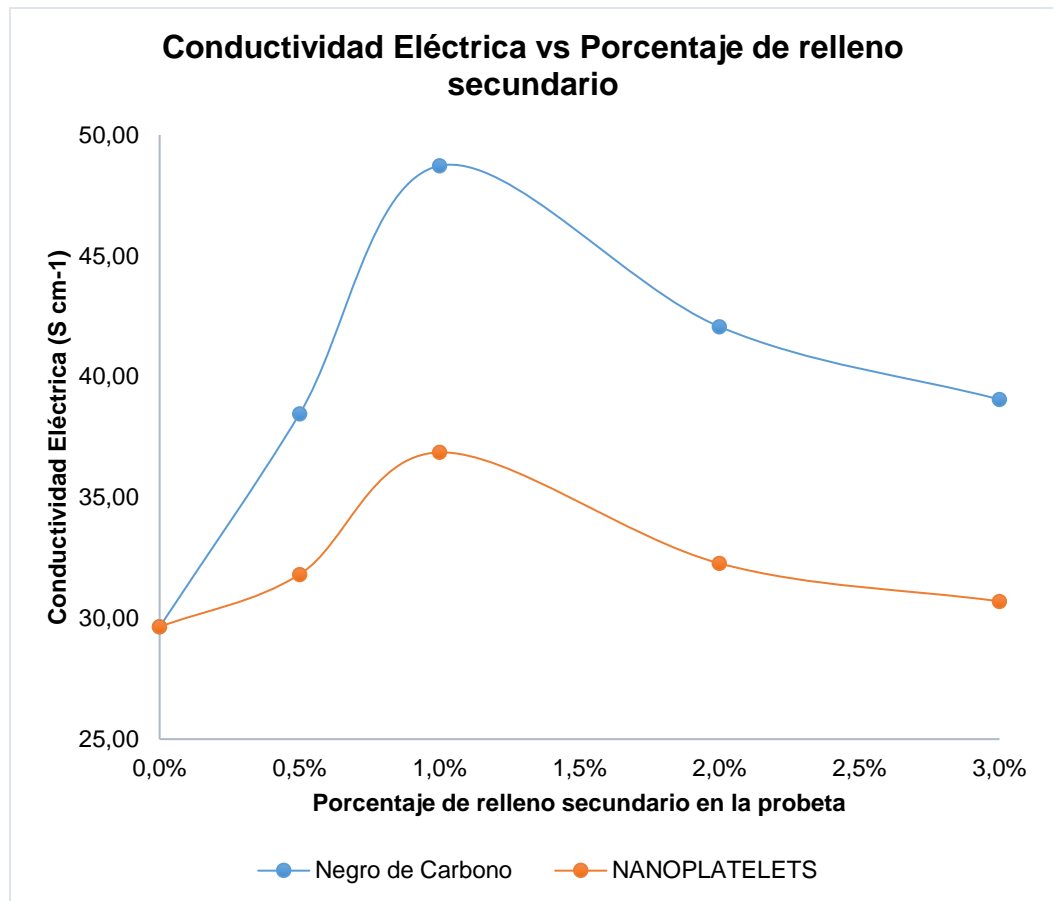


Gráfico 3.6 Variación de la conductividad con respecto al relleno secundario

Fuente: Autores

3.4.3 Relleno secundario: OGR con y sin tratamiento

En la tabla 3.6 se observan las conductividades eléctricas obtenidas para una mezcla de GE-RE en una proporción de 60% - 40% respectivamente, utilizando como relleno secundario OGR con y sin tratamiento en diferentes proporciones.

Tabla 3.6 Conductividad eléctrica en función de la variación del OGR con y sin tratamiento

	Porcentaje de OGR	Conductividad Eléctrica (S cm-1)
Con tratamiento	0,5%	23,34
	1,0%	25,12
	2,0%	23,50
Sin tratamiento	0,5%	22,84
	1,0%	24,06
	2,0%	23,18

Fuente: Autores

En el gráfico 3.6 se observan las curvas de conductividad eléctrica obtenidas para el relleno secundario OGR con y sin tratamiento, los resultados obtenidos por el uso del relleno secundario de OGR con tratamiento son mejores que para el OGR sin tratamiento, esto se debe a que el OGR con tratamiento recibió una limpieza de impurezas con ácido clorhídrico como un acondicionamiento preliminar, el OGR más limpio presenta mejores propiedades dentro de la matriz polimérica formada. Además, se observa que en ambas curvas se obtienen valores máximos para cada relleno en el 1%, como se explicó anteriormente este porcentaje representa al límite máximo de percolación dentro de una probeta basada en una composición de 59% GE, 40% RE y 1% de relleno secundario.

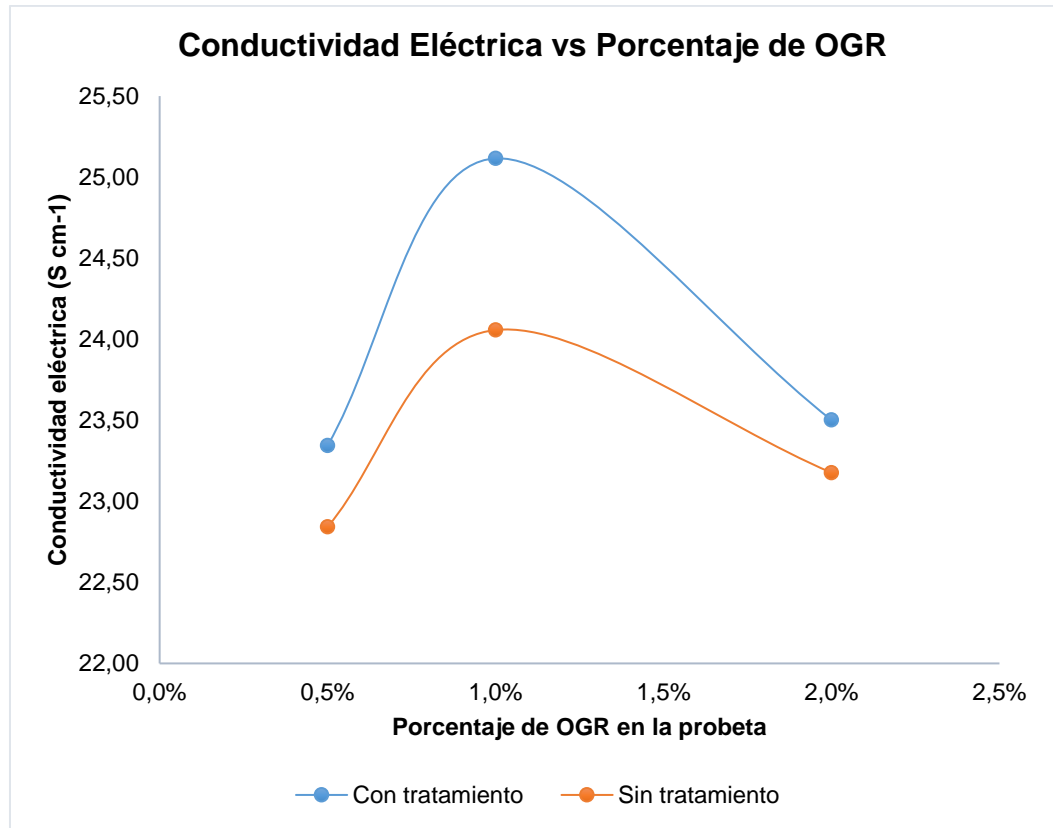


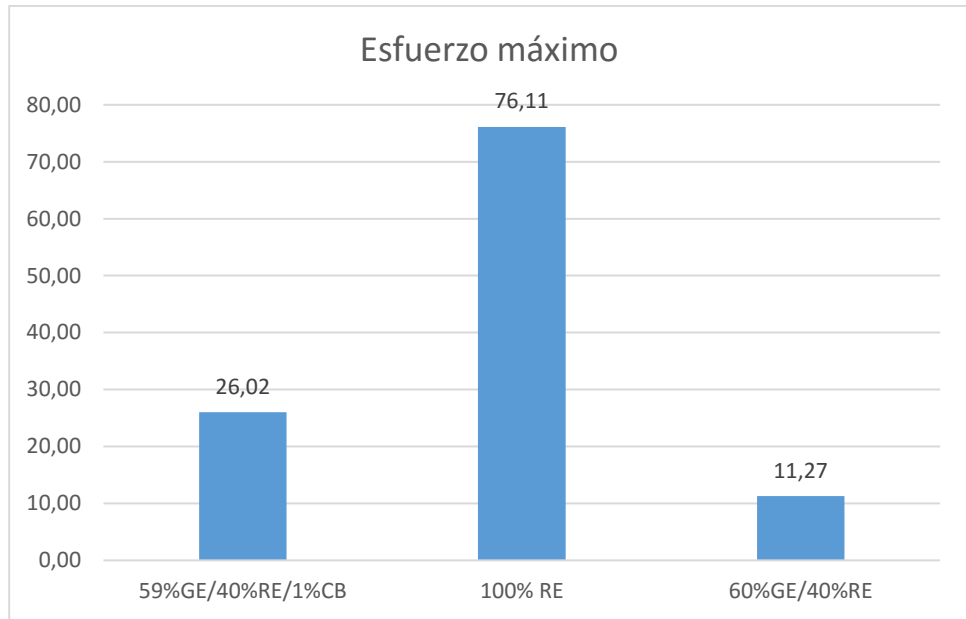
Gráfico 3.7 Variación de la conductividad eléctrica con respecto al porcentaje de OGR

Fuente: Autores

3.5 Propiedades mecánicas

3.5.1 Flexión

En el gráfico 3.7 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas de las probetas con 100% de RE, 60%40&/RE-GE* (Valor obtenido en la tesis anterior) y 59%GE/40%RE/1%CB. Es notable la afectación de la propiedad mecánica de la resina con el ingreso grafito como relleno secundario. Sin embargo, el valor obtenido de 26,02 MPa cumple con el requerimiento de esfuerzo de flexión establecido por el DOE. De igual manera se observa que presenta una mejora del 230% en el esfuerzo de flexión determinado en trabajos anteriores. En el apéndice C se muestran la repetitividad de las pruebas mecánicas.



**Gráfico 3.8 Esfuerzo máximo de flexión en 59%GE/40%RE/1%NC;
60%GE/40%RE* y 100%RE**

Fuente: Autores

3.5.2 Dureza Shore D

Se puede observar en las tablas 3.7 y 3.8 el valor de dureza obtenido para la resistencia de los materiales de resina y la probeta con conductividad eléctrica máxima, obteniendo un valor de 73.74 y 64.07 respectivamente, estos valores indican que la dureza superficial de la probeta no se aleja del valor original de la resina compuesta, esto nos indica que existe una buena dureza superficial de la probeta.

Tabla 3.7 Dureza Shore D 100% Resina (90% Epon + 10% Heloxy)

Probeta	Dureza Shore D
1	71,05
2	76,31
3	73,91
4	73,43
5	74,00
Promedio	73,74
Desviación Estándar	1,87

Fuente: Autores

Tabla 3.8 Dureza Shore D de la probeta (59% GE+ 1% NC + 40%RE)

Probeta	Dureza Shore D
1	62,43
2	62,38
3	64,05
4	65,98
5	65,53
Promedio	64,07
Desviación Estándar	1,68

Fuente: Autores

3.6 Propiedades térmicas

3.6.1 Análisis termogravimétrico (TGA-DSC)

En las ilustraciones 3.7 y 3.8 se observa la estabilidad térmica de la resina y de la placa bipolar respectivamente en un ambiente con temperaturas mayores a 800°C. En la ilustración 3.8 se muestra que existe gran estabilidad térmica por encima de los 300°C y que la pérdida total de materia es del 75% al término del ensayo. La derivada de la masa con respecto a la temperatura indica que la mayor degradación ocurrió entre 350 y 450°C. En tanto, la ilustración 3.9 muestra la degradación térmica de la placa bipolar (40%RE/59%GE/1%NC). Se observa que la degradación total es del 50% al término del ensayo, lo que es un 25% menos con respecto a la resina pura. Mientras que la temperatura de mayor degradación no se ve afectada manejándose en el mismo rango entre 350-450°C. Empero, en la ilustración 3.9 se observa que mientras la variación del peso con respecto a la temperatura llega a 1.8 unidades en la resina dentro de un intervalo entre 350-450°C, la probeta presenta una variación de 0,75 unidades.

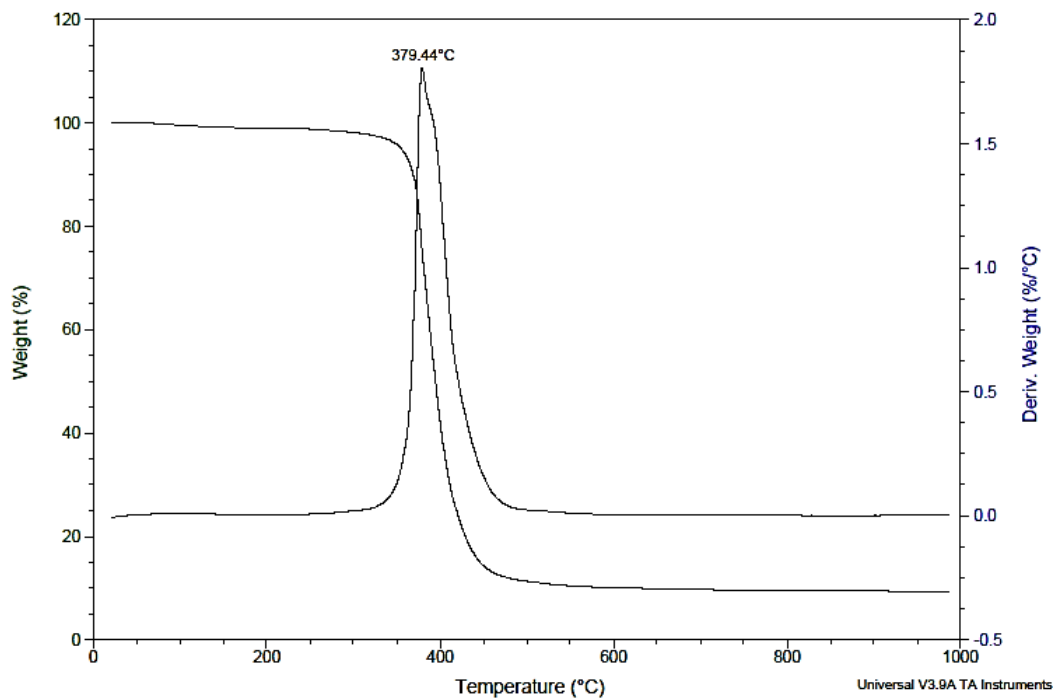


Ilustración 3.7 Estabilidad térmica de resina (90% Epon-10% Heloxy)

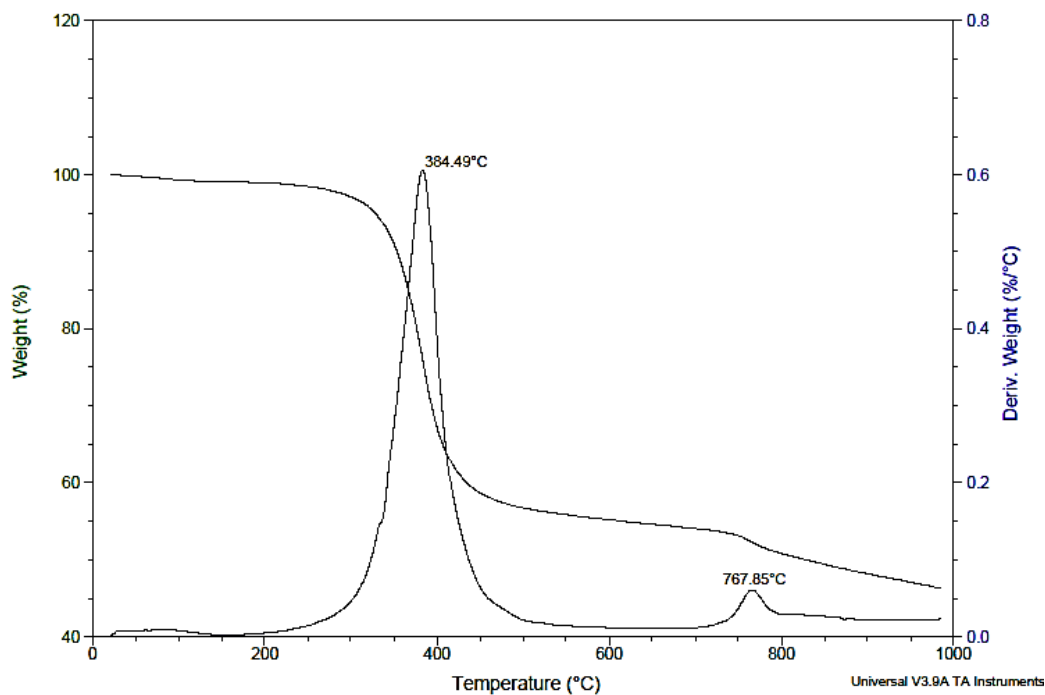


Ilustración 3.8 Estabilidad térmica de probeta (60% RE-59%GE-1%NC)

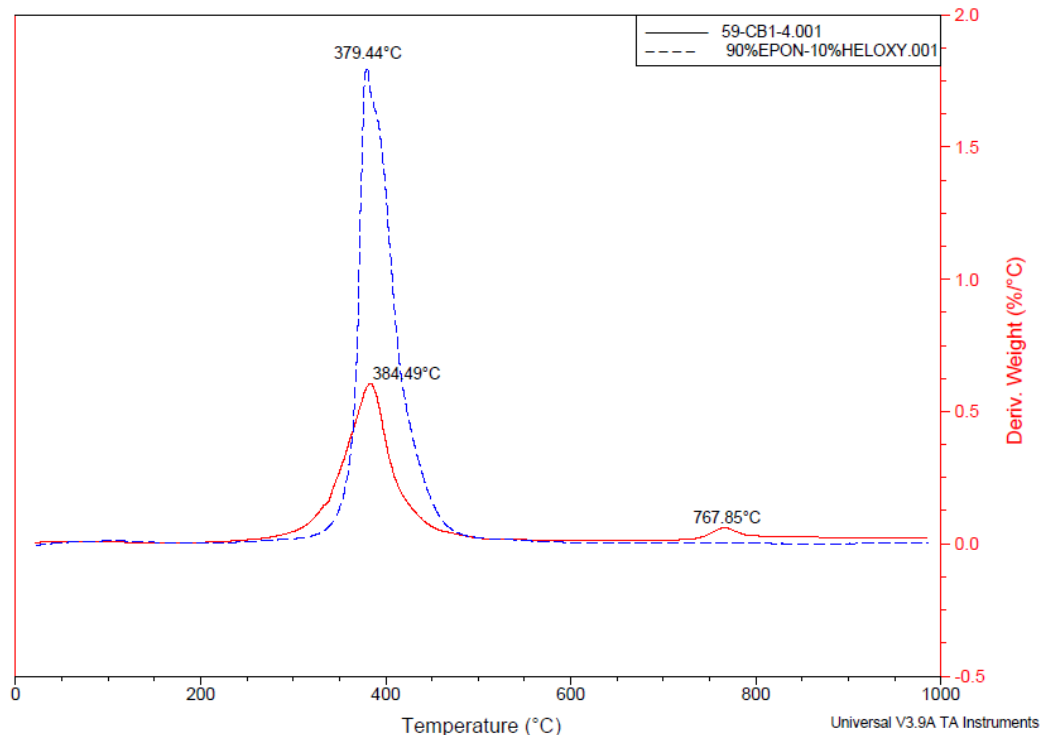


Ilustración 3.9 Variación del peso con respecto a la temperatura

3.7 Viabilidad Económica del proyecto

Es importante resaltar que el objetivo de un proyecto de investigación es generar conocimiento. El desarrollo de un material apto para su aplicación en placas bipolares es una etapa importante del proyecto “Desarrollo de prototipo de pila de celdas de combustible (PCC) tipo PEM para uso estacionario”, cuyo código de registro G8-DI-2014 en los proyectos de investigación de ESPOL, que buscan el cambio de fuentes energéticas de combustibles fósiles a combustibles amigables con el ambiente. Para el avance del proyecto se dispuso de las instalaciones y laboratorios dentro de la universidad. De igual manera, los equipos y materiales precursores del proyecto han sido facilitados por los directivos del proyecto Andrés Rigail, PhD y Mayken Espinoza, PhD. Establecidas estas condiciones, el proyecto es viable dado que el enfoque mundial favorece a combustibles cuyas emisiones de dióxido de carbono sean mínimas o nulas.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Las resinas epóxicas (RE) como matriz polimérica y grafito expandido (GE) como relleno secundario junto con nano partículas de carbono (NC) como relleno terciario componen un material técnicamente viable para la producción de placas bipolares a utilizarse en celdas de combustible de hidrógeno. Se examinó las propiedades eléctricas (conductividad eléctrica), propiedades mecánicas (esfuerzo de flexión), estabilidad térmica (TGA) y morfología a nivel micro del grafito (SEM-EDX).

Los resultados obtenidos indican que la dispersión del NC dentro de la matriz laminar del GE influye en las propiedades eléctricas del compuesto sin mayor afectación en las propiedades mecánicas de la red polimérica generada por las RE. Se observó que el compuesto con formulación 1% de NC en 59% de GE con tamaño de partícula mayor a 300 μm exhibe conductividades que bordean los 50 S/cm manteniendo el esfuerzo de flexión requerido por el DOE. Se notó que la formulación establecida para el NC es aplicable con otros rellenos secundarios, estableciendo al 1% como el límite de percolación para este sistema GE/RE.

Mediante experiencia en el laboratorio, se reparó que con el mezclado por intervalos de 2 minutos en los componentes totales y de 15 segundos en los componentes sólidos a 1500 rpm se genera una mezcla homogénea y maleable de GE/RE. Asimismo, una tasa de incremento igual a 100 $\text{kg/cm}^2/50^\circ\text{C}$ a partir de los 80°C durante el proceso curado resulta en mejores propiedades eléctricas y mecánicas.

Se constató mediante pruebas de SEM-EDX que la presencia de oxígeno en el relleno secundario afecta negativamente la conductividad eléctrica del compuesto. De igual manera, la presencia de contaminantes en el relleno terciario disminuye la conductividad eléctrica. El análisis de TGA no muestran mayor impacto en la temperatura de mayor degradación; no obstante, la degradación total 25% menor en el compuesto obtenido que en la RE pura.

4.2 Recomendaciones

Como principal recomendación se propone el cambio del grafito sin expandir inicial que tiene un tamaño de partícula de 75 um por uno de mayor tamaño de partícula, debido a que, en el proceso de expansión por microondas la cantidad GE resultante de 300 um que se encuentra en mayor proporción dentro de la probeta es muy poca, aumentando el tamaño de partícula de grafito inicial se obtendría una mayor cantidad de GE de 300 um y se reduciría el desperdicio de las partículas restantes.

Dado los resultados obtenidos en la caracterización mediante FTIR se sugiere la limpieza del relleno secundario (GE) para la remoción total de oxígeno de los grupos hidroxilo y carbonilos; a través de procesos de oxidación total (conversión a dióxido de carbono) o métodos reductores.

El uso de grafeno con un mayor grado de pureza, dopados metálicos, tratamientos químicos, adición de arcillas o limpieza de GE de tamaño de partícula mayor a 300 um, para obtener mejores características eléctricas y mecánicas

Regular la temperatura de la resistencia implementando un termostato en el molde de la prensa y tener un mejor control de las temperaturas de curado.

Medir la conductividad eléctrica en un equipo propiamente diseñado, en base a la norma ASTM 4496, en donde indica que se debe emplear una presión de 140 a 700 KPa para realizar estas mediciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Antunes, R. A., De Oliveira, M. C. L., Ett, G., & Ett, V. (2011). Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2945–2961. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.041>
- Acuña, F., & Ventura, Y. (2001). Celdas de combustible, una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo xxi. *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*, 94-105.
- Applied Poleramic, INC. (S.F.). AMINE CURED-EPOXY MATRICES.
- Asbury Carbons. (2019, Julio 8). Retrieved from <https://asbury.com/resources/education/science-of-graphite/expandable-flake-graphite/>
- Biraj, K. K., Avijit, G., & Anil, V. (2013). Efficient composite bipolar plate reinforced with carbon fiber and graphene for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9362-9369.
- Dhakate, S., Mathur, R. B., Sharma, S., Borah, M., & Dhami, T. L. (2009). Influence of Expanded Graphite Particle Size on the Properties of Composite Bipolar Plates of Fuel Cell Application. *Energy & Fuels*, 934-941.
- ENERGY, U. D. (2019, Julio 1). OFICINA DE EFICIENCIA ENERGÉTICA Y ENERGÍAS RENOVABLES. Retrieved from <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>
- Genhua, Z., Jingshen, W., Wenping, W., & Caiyuan, P. (2004). Characterizations of expanded graphite/polymer composites. *CARBON*, 2839-2847.
- Genhua, Z., Jingshen, W., Wenping, W., & Caiyuan, P. (2004). Characterizations of expanded graphite/polymer composites. *CARBON* 42, 2839-2847.
- Hendra, S., Jaafar, S., & Abu Bakar, S. (2013). Effect of small-sized conductive filler on the properties of an epoxy composite for a bipolar plate in a PEMFC. *Ceramics International* 39, 7159-7166.
- Hermann, A., Chaudhuri, T., & Spagnol, P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1297-1302.
- Iman, S., Samarshi, C., & Monikangkana, T. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences. *Materials Research Society*, 1-10.

- Joong, H. L., Yun, K. J., Chang, E. H., Nam, H. K., & Peng, L. . (2009). Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar. *Journal of Power Sources* 193, 523-529.
- Kalaitzidou, K., Fukushima, H., & Drzal, L. T. (2007). Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon*, 1446-1452.
- Kamarudin, S., Daud, W., Som, A., Takriff, M., & Mohammad, A. (2006). Technical design and economic evaluation of a PEM fuel cell system. *Journal of Power Sources* 157, 641-649.
- Kordesch, K. &. (1996). *Fuel cells and their applications*. Alemania: Weinheim: VCh.
- Kausar, A., & Taherian, R. (2018). Electrical Conductivity in Polymer Composite Filled With Carbon Microfillers. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812541-0.00002-1>
- Leal, K., & Medina, J. (2018). Desarrollo de compuesto de Epóxico y Grafito Expandido para Placa Bipolar de Celda de Combustible. *Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas. Escuela Superior Politécnica del Litoral*.
- Lee, J. H., Jang, Y., Hong, C. E., Kim, N. H., Lee, P., & Lee, H. K. (2009). Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells. *Journal of Power Sources* 193, 523-529.
- Mighri, F., Huneault, M. A., & Champagne, M. F. (2004). Electrically conductive thermoplastic blends for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application. *Polymer Engineering and Science* 44, 1755-1765.
- Sebok, E. B., & Taylor, R. (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier.
- Tong, W., Zhuangjun, F., Guilian, L., Chao, Z., & Dashou, X. (2008). A rapid and efficient method to prepare exfoliated graphite. *CARBON*, 337-339.
- WELLESLEY, M. (2018). Global Market for Proton Exchange Membranes and Membrane Electrode Assemblies for PEM Fuel Cells to See 27.9% CAGR. *BBC Research*.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Resultados del ensayo por dispersión de rayos X en Grafito expandido clasificado por tamaño de partícula.

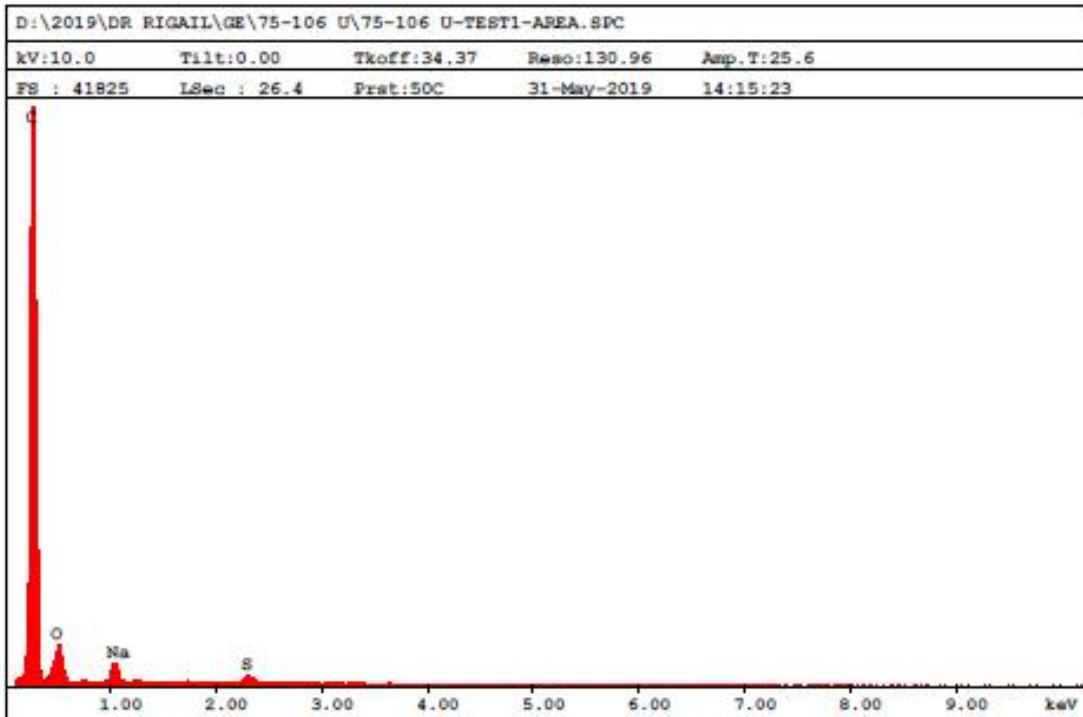
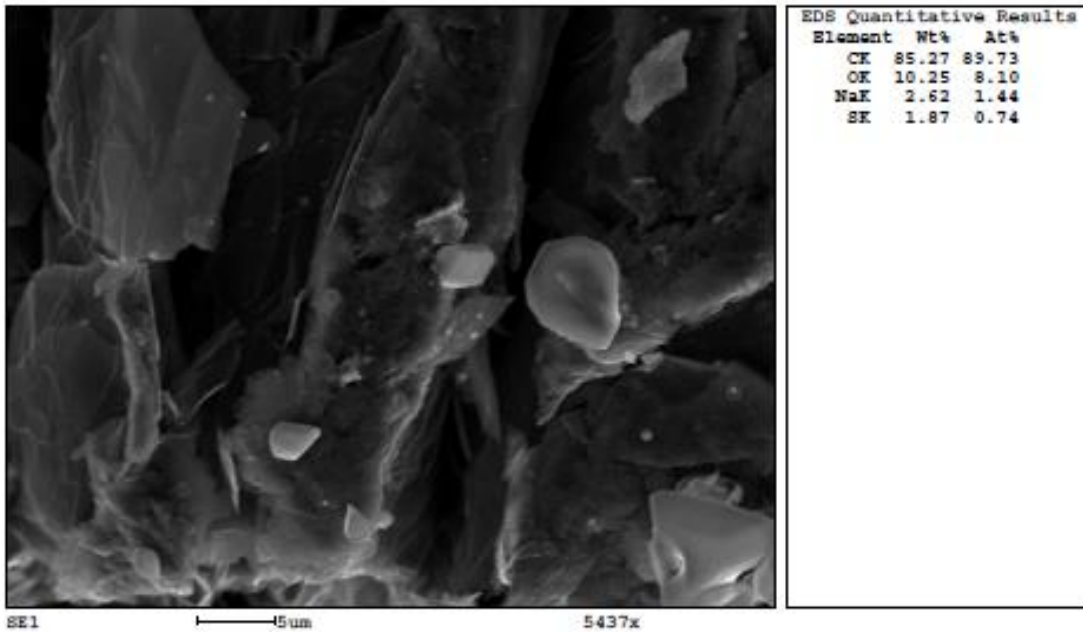


Ilustración A.1 EDX del GE entre 75-106 um

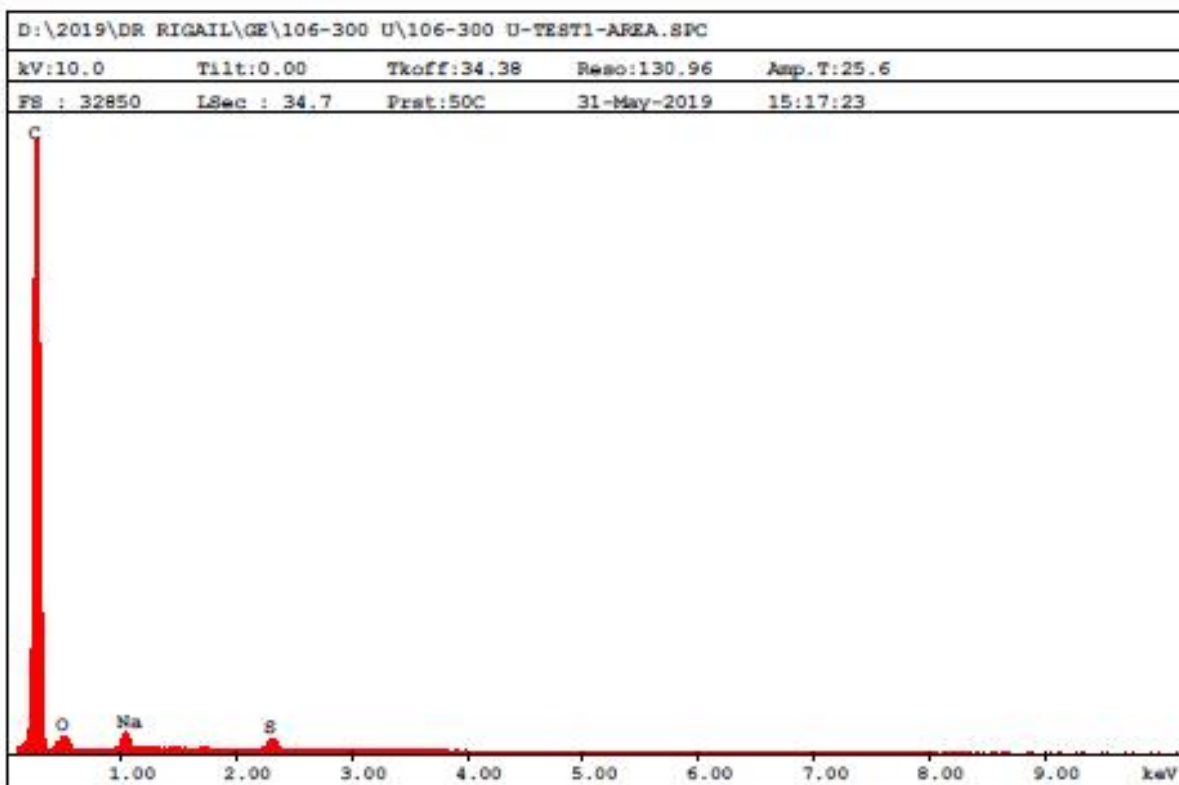
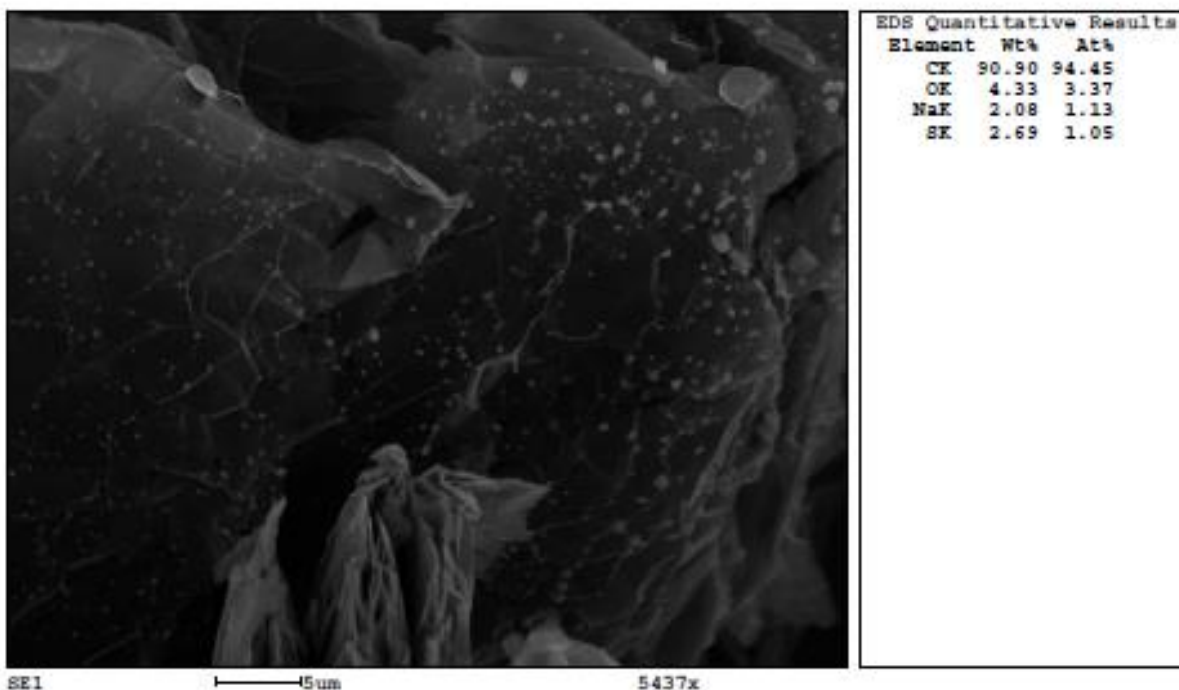


Ilustración A.2 EDX del GE entre 106-300 um

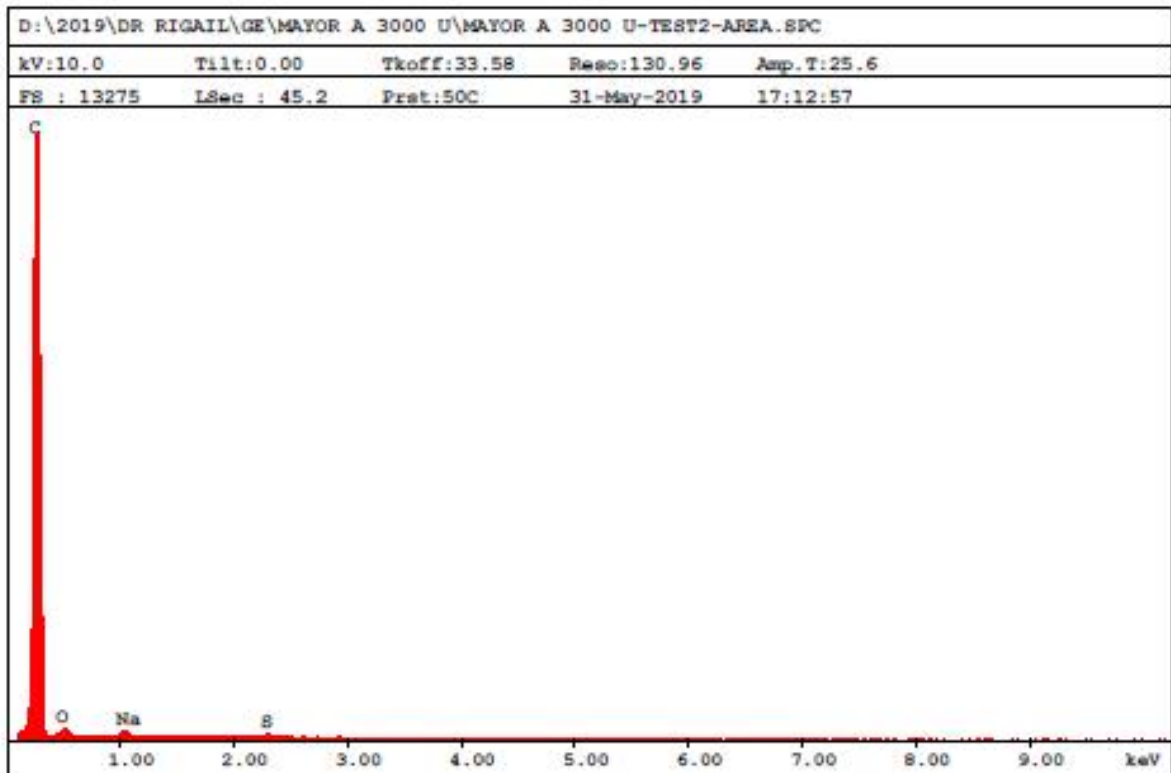
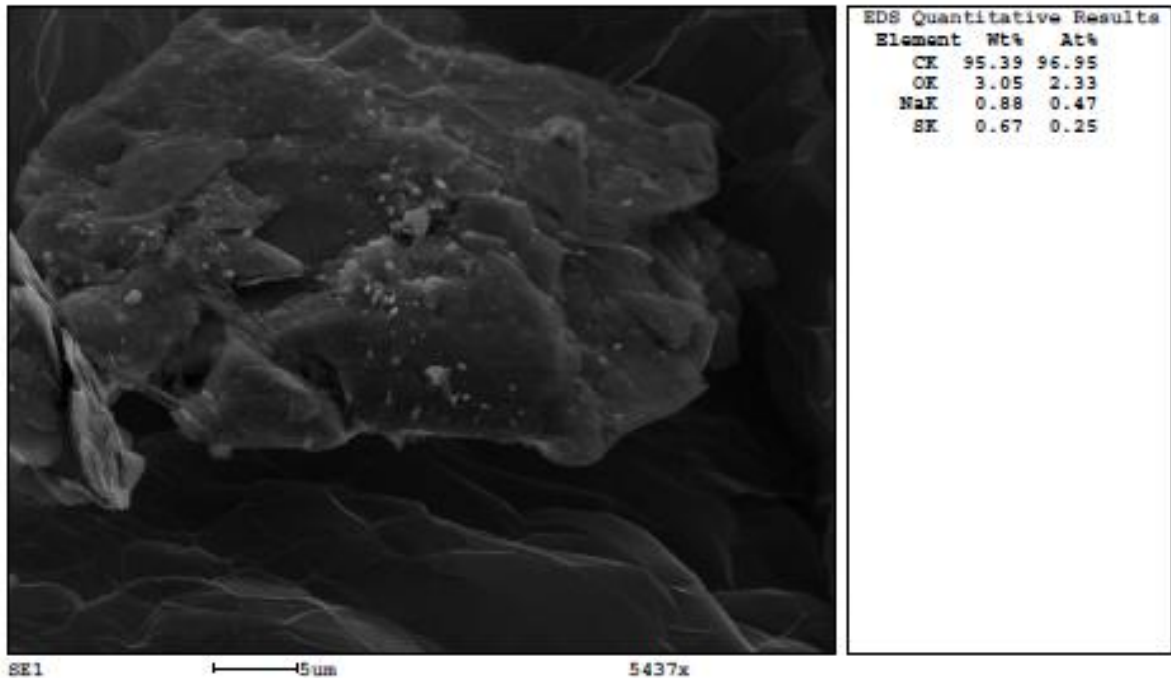


Ilustración A.3 EDX del GE mayor a 300 um

APÉNDICE B

Resultados del ensayo por dispersión de rayos X en la placa bipolar y resina

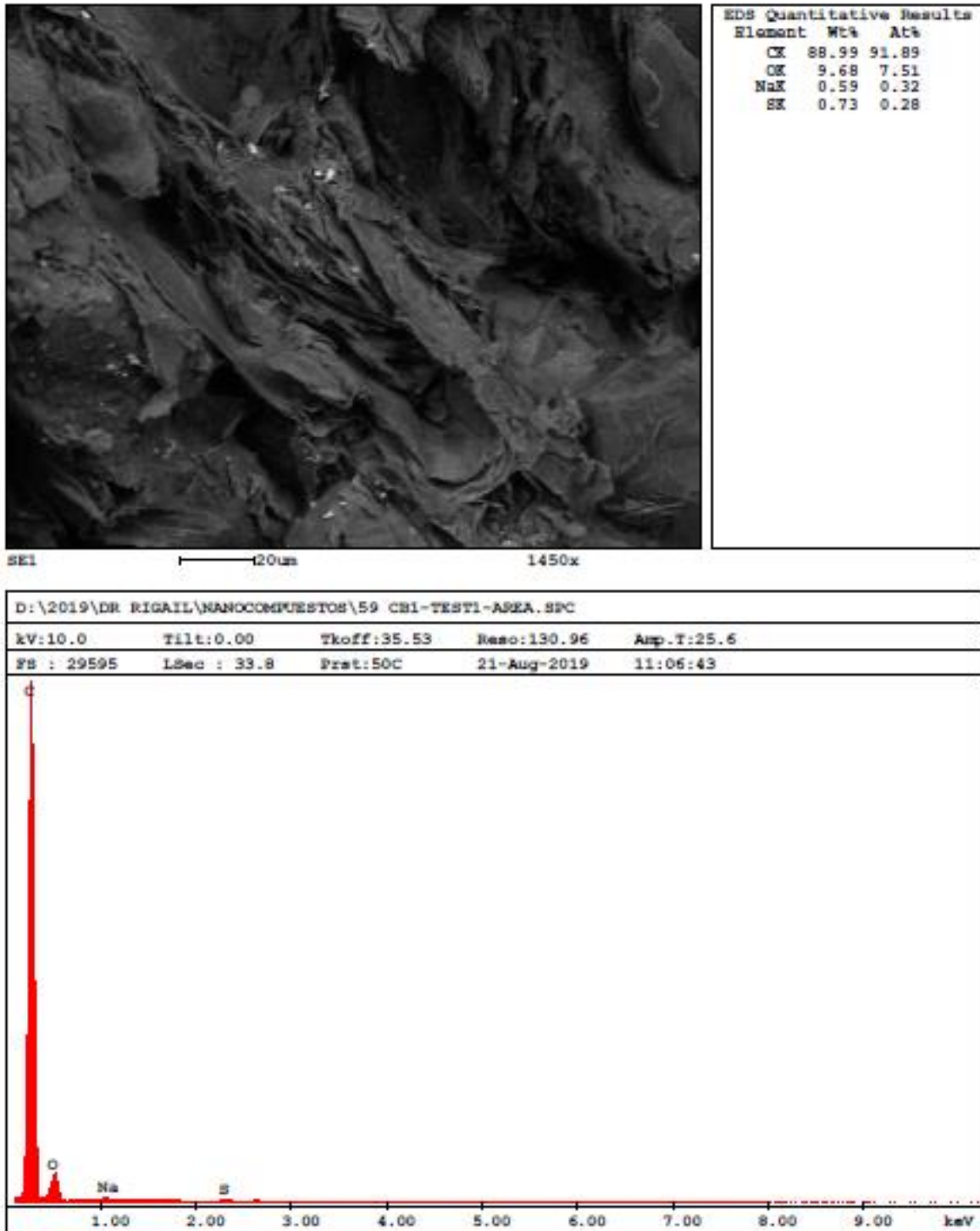


Ilustración B.1 EDX de la placa bipolar

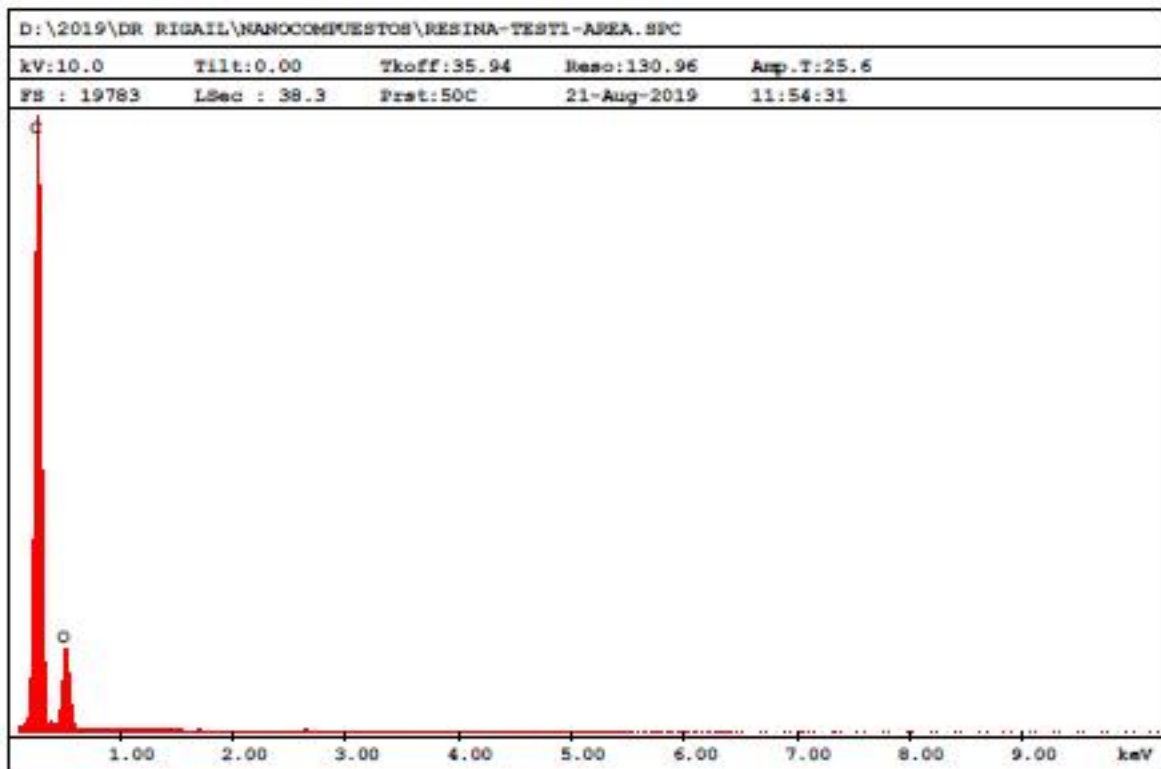
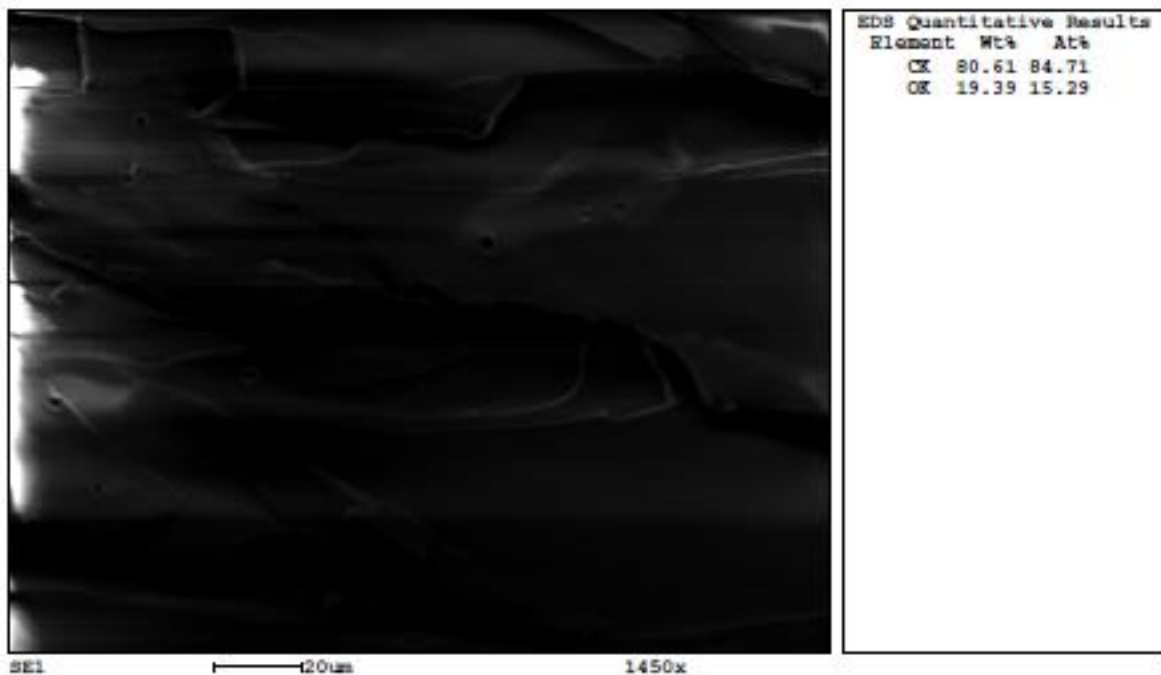


Ilustración B.2 EDX de la Resina

APÉNDICE C

Resultados de la prueba de flexión

Tabla C.1 Resultados de ensayo flexión de placa bipolar

60% RE- 59% GE - 1% CB						
PROBETA	Ancho [mm]	Espesor2 [mm2]	Longitud [mm]	Carga Máxima (N)	Esfuerzo Máximo (kPa)	Deformación Antes de la Rotura %
PS-1	14	11	54	49,744	26,011	1,622
PS-2	14	11	54	53,997	28,234	1,730
PS-3	14	11	54	50,938	26,635	1,453
PS-4	14	11	54	44,591	23,316	1,433
PS-5	14	11	54	49,513	25,890	1,211
Promedio	14	11	54	49,756	26,017	1,490
Desviación Estándar	0	0	0	3,396	1,776	0,198

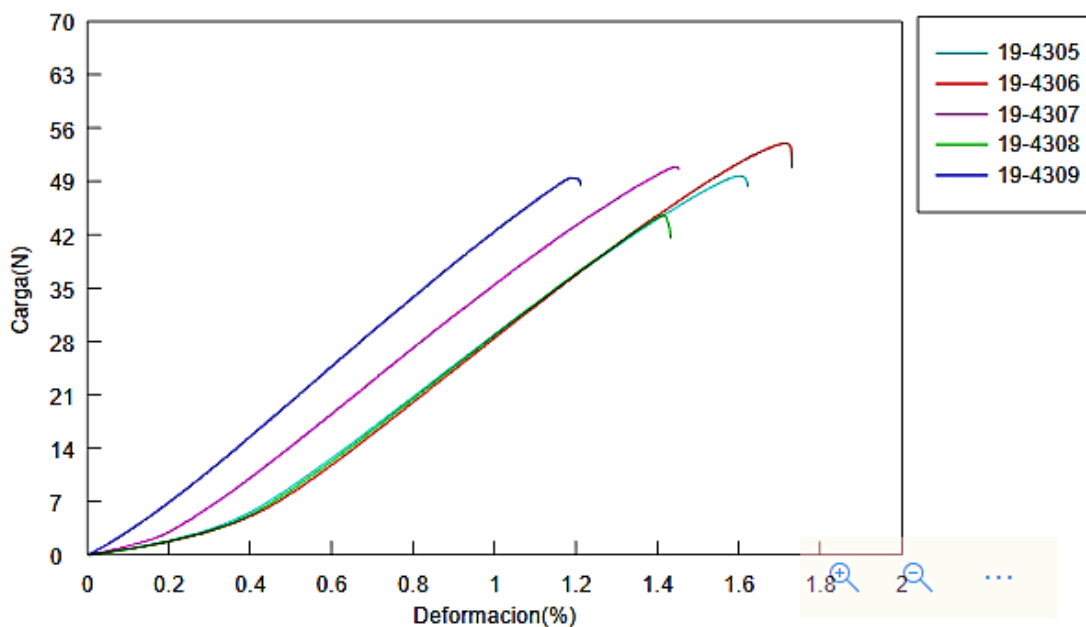


Ilustración C.1 Esfuerzo-deformación de probeta 59%GE/40%RE/1%CB

Tabla C.2 Resultados de ensayo de flexión en resina

100% RE						
PROBETA	Ancho [mm]	Espesor2 [mm2]	Longitud	Carga Máxima (N)	Esfuerzo Máximo (kPa)	Deformación Antes de la Rotura %
PS-1	14	20	72	153,012	60,093	1,622
PS-2	14	20	72	273,406	107,376	1,730
PS-3	14	20	72	227,422	89,316	1,453
PS-4	14	20	72	249,844	98,122	1,433
PS-5	14	20	72	65,263	25,631	1,211
Promedio	14	20	72	193,789	76,108	1,490
Desviación Estándar	0	0	0	84,844	33,321	0,198

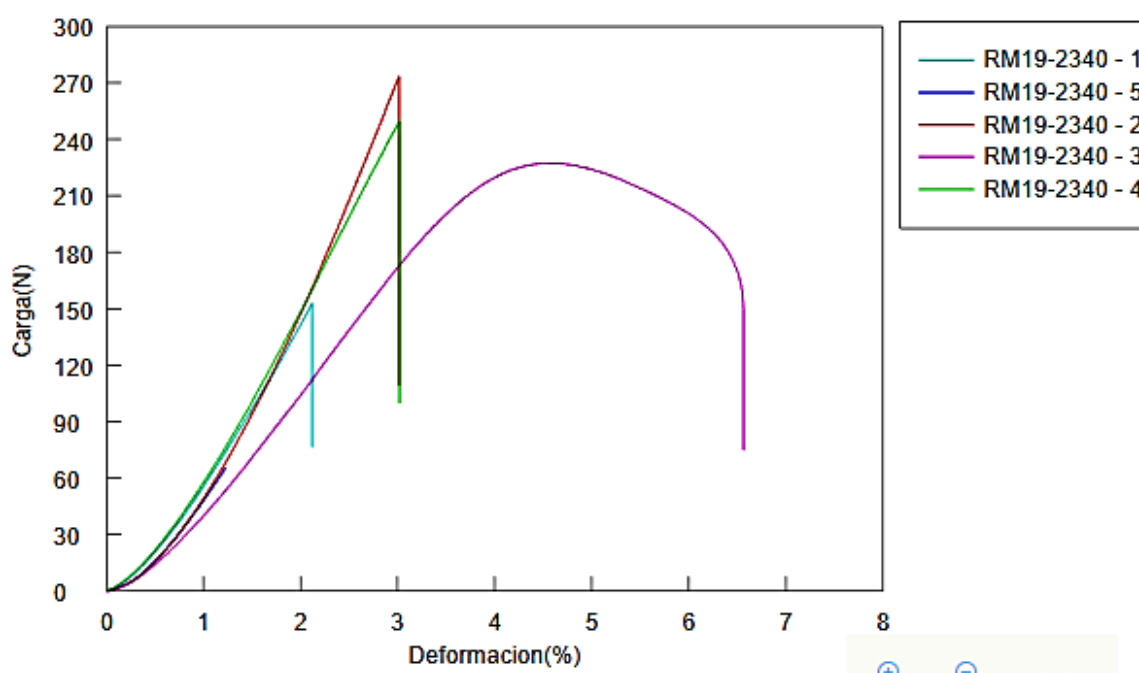


Ilustración C.2 Esfuerzo-deformación de probeta 100% RE

APÉNDICE D

Proceso de producción



Ilustración D.1 Peso de componentes de carbono



Ilustración D.2 Mezcla de componentes en el SpeedMixer



Ilustración D.3 Proceso de Curado de la probeta



Ilustración D.4 Medición de conductividad eléctrica en el laboratorio de potencia FIEC



Ilustración D.5 Mediciones de conductividad eléctrica en el laboratorio de potencia FIEC