



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN NANOCIENCIAS  
Y NANOTECNOLOGÍA**

**“Desarrollo de compuestos poliméricos reforzados con nanotubos de  
carbono y nanofibras de carbono para su posible aplicación en  
celdas de combustible poliméricas”**

**T E S I S**

**Que presenta**

**M.T.A. CLAUDIA ANGÉLICA RAMÍREZ HERRERA**

**Para obtener el grado de**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN LA ESPECIALIDAD DE NANOCIENCIAS**

**Y NANOTECNOLOGÍA**

**Directores de la Tesis:**

**DR. JOSÉ GERARDO CABAÑAS MORENO  
DR. ABELARDO I. FLORES VELA**

**Ciudad de México**

**Noviembre, 2018**

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por permitirme culminar una más de mis metas profesionales, brindándome la salud, fortaleza y entendimiento necesarios para llegar hasta este momento.

Agradezco a mis padres quienes representan mi mayor motivación para seguir en este camino. Gracias por su amor, apoyo y todos sus esfuerzos para forjarme a ser la persona que soy ahora. Agradezco también a mis hermanas por el cariño, apoyo y comprensión que siempre me han brindado. A mi compañero incondicional, Guillermo Esquivel, quien estuvo conmigo desde el inicio de esta nueva etapa, agradezco el amor, apoyo y enseñanzas que he obtenido de su parte y que me han alentado a lograr mis objetivos.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al CINVESTAV-IPN por el apoyo económico otorgado para la realización y terminación de mis estudios de doctorado.

De manera especial, quiero expresar un profundo agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. José Gerardo Cabañas Moreno y el Dr. Abelardo Flores Vela, por permitirme el honor de trabajar con ellos, confiar en mis capacidades para realizar el trabajo propuesto y guiarme durante el desarrollo de este proyecto. Muchas gracias por sus invaluable enseñanzas y consejos que no sólo contribuyeron al buen término de esta investigación sino también fueron de gran aporte a mi formación como investigadora y a mi crecimiento personal. También, les agradezco mucho el haberme brindado los recursos y medios necesarios para cumplir de la mejor manera posible con los objetivos planteados en la investigación.

Agradezco al Dr. Omar Solorza Feria y al Dr. José Pérez González por recibirme en sus respectivos laboratorios y facilitarme las herramientas necesarias para desarrollar gran parte de mi experimentación. Igualmente, agradezco el apoyo técnico y experimental recibido de parte del Arq. Néstor Romero y de su equipo de trabajo de ROMFER S. A. de C. V.

A los miembros de mi comité tutorial y jurado del presente trabajo de tesis, les agradezco sus valiosas aportaciones, críticas y sugerencias las cuales fueron de mucha ayuda para la discusión, enriquecimiento y la mejora en el desarrollo de este proyecto de investigación, así como en la versión final del documento de tesis.

Al Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica (LANE-CINVESTAV), Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN (CNMN-IPN), Ing. Rosa Elena Mares de Indelpro S. A. de C. V., M. C. Ramón Gómez Aguilar y M. C. Ma. Guadalupe Iniestra Galindo de ESFM-IPN, M. C. Beatriz Zeifert de ESIQIE-IPN, Ing. Zacarías Rivera Álvarez e Ing. Marcela Guerrero Cruz del Depto. de Física del CINVESTAV-IPN, Ing. Miriam Tellez Cruz, Dr. José Luis Reyes Rodríguez y Dr. Heriberto Cruz Martínez del Depto. de Química del CINVESTAV-IPN y al Dr. Armando Salinas Rodríguez y Dr. Rogelio Deaquino Lara del CINVESTAV-Unidad Saltillo, se les agradece el apoyo técnico y experimental en las caracterizaciones realizadas durante el desarrollo de esta investigación.

Agradezco a la Dra. Karen Lozano de la Universidad de Texas Valle del Río Grande, por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo durante la realización de mi estancia de investigación en dicha institución. Gracias por la confianza, atenciones y apoyo recibido de su parte.

Al personal administrativo de la Coordinación del Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, del Depto. de Servicios Escolares y del Depto. de Becas y Estímulos del CINVESTAV-IPN, les agradezco el apoyo y orientación proporcionados durante mis estudios de doctorado.

Finalmente, quiero expresar mi sincero agradecimiento a todos mis compañeros y amigos del Laboratorio 47 del Depto. de Química del CINVESTAV-IPN, así como a sus auxiliares y técnicos de investigación, Ing. Sebastián Citalán, Ing. Andrés Rodríguez y Julio César Magallón, por el apoyo y disponibilidad que siempre recibí de su parte.

¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!

## **PREFACIO**

El desarrollo de tecnologías modernas requiere materiales con propiedades especiales que son difíciles de conseguir con el sólo uso de materiales convencionales. Esta tesis se enfoca en el desarrollo y caracterización de compuestos poliméricos basados en polipropileno (PP) y la combinación de dos nanomateriales de carbono: nanotubos de carbono (NTC) y nanofibras de carbono (NFC), con el propósito de que las propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión obtenidas en los nanocompuestos resultantes sean adecuadas para su posible aplicación como material en la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

El Capítulo 1 describe las generalidades de los materiales compuestos, las propiedades y características de los tipos de micro y nanomateriales de carbono comúnmente usados en la fabricación de compuestos poliméricos y los componentes principales de una celda de combustible polimérica haciendo énfasis en las placas bipolares, sus funciones, propiedades y materiales para su fabricación. Adicionalmente, se hace una revisión de los estudios más sobresalientes en el desarrollo de compuestos poliméricos para su aplicación en placas bipolares de celdas de combustible y a partir de la información presentada, se describen la justificación y objetivos del presente trabajo.

En el Capítulo 2 se hace una descripción de los conceptos generales relacionados a las propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y de resistencia a la corrosión en compuestos poliméricos, incluyendo una revisión de la literatura de las principales propiedades de este tipo, que se han alcanzado en compuestos de polipropileno utilizando diferentes nanomateriales de carbono, además de las posibles perspectivas del uso de estos materiales en placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

El Capítulo 3 cubre la descripción de los materiales utilizados, la metodología empleada en la preparación de los nanocompuestos poliméricos, así como las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar los materiales producidos.

La presentación y descripción de los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas a los materiales se presentan en el Capítulo 4, en donde se incluye la discusión de los mismos en base a comparaciones con los resultados obtenidos en estudios previamente reportados, para de esta forma, hacer una evaluación concisa del alcance de los resultados de este trabajo.

Finalmente, se presentan las conclusiones de este estudio y las perspectivas futuras para la mejora de las propiedades obtenidas en este trabajo de tesis y la posible continuación de trabajos de investigación en esta área.

## RESUMEN

Durante las últimas décadas, el desarrollo de compuestos poliméricos a partir de la adición de nanomateriales base carbono, como nanotubos de carbono de pared simple o múltiple (NTC), nanofibras de carbono (NFC) o grafeno han resultado en novedosos materiales con propiedades mejoradas para su aplicación en diversas áreas. Sin embargo, el uso de estos nanomateriales en compuestos poliméricos está limitado por la cantidad máxima de nanomateriales que puede incorporarse en la matriz de polímero para obtener un procesamiento adecuado y una mejora significativa de sus propiedades. Una forma alternativa de reducir u optimizar la cantidad de nanomateriales adicionados es mediante la combinación de dos o más nanomateriales diferentes para producir nanocompuestos híbridos que mantengan un balance de propiedades y procesamiento. En este trabajo, se prepararon nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC mediante mezclado en fundido usando diferentes contenidos de NTC y NFC y dos etapas de procesamiento. El énfasis de este trabajo es el estudio de la microestructura, propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos obtenidos para ser evaluados como candidatos para la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas. Los resultados mostraron que un segundo procesamiento que consistió en una fusión a 200 °C seguida de compresión, condujo a la obtención de notables mejoras en las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos. La máxima conductividad eléctrica en el plano alcanzada fue de 6.7 y 8.2 S/cm en el nanocompuesto PP/21.5%NTC y el nanocompuesto híbrido PP/15% NTC/15%NFC, respectivamente; estos valores fueron superiores en un factor de 3-4 a los valores máximos reportados en la literatura para nanocompuestos de PP/NTC. Las propiedades mecánicas, en particular las del nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC, tales como microdureza, módulo elástico, resistencia a la tensión y flexión y módulo de flexión mostraron incrementos sustanciales de alrededor del 27, 67, 63, 27 y 74%, respectivamente, comparadas al PP sin adiciones. El menor contenido de nanomateriales de carbono utilizados en este estudio (30% en peso) permitió aumentar la resistencia a la corrosión de los nanocompuestos, mostrando valores de densidad de corriente de corrosión por debajo del límite máximo establecido por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE) para placas bipolares. En términos de composición, propiedades y procesamiento, los nanocompuestos obtenidos muestran propiedades prometedoras para ser utilizados en la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

## ABSTRACT

Over the last decades, the development of polymer nanocomposites from the addition of carbon-based nanomaterials such as single and multi-wall carbon nanotubes (CNT), carbon nanofibers (CNF) or graphene has led to novel materials with improved properties for application in different fields. However, one of the main limitations in the use of these nanomaterials for polymer composites is the maximum amount of nanofiller that can be incorporated in the polymer matrix to obtain an adequate processing and a significant improvement of their properties. An alternative way to reduce or optimize the content of added nanomaterials is by combining two or more different nanomaterials, i.e., by producing hybrid nanocomposites which maintain a balance of properties and processing. In this work, PP/CNT and PP/CNT/CNF nanocomposites have been prepared by melt-mixing using different contents of CNT and CNF and two processing stages. The main emphasis of this work is the study of the microstructure, electrical, mechanical and corrosion resistance properties of the nanocomposites to be evaluated as candidates for the manufacturing of bipolar plates of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). Results showed notable improvements in the electrical and mechanical properties of nanocomposites by using a second stage of processing consisted of a fusion at 200 °C followed by compression. The maximum in-plane electrical conductivity was 6.7 and 8.2 S/cm in the PP/21.5%CNT nanocomposite and the PP/15%CNT/15%CNF hybrid nanocomposite, respectively; these values were superior in a factor of 3-4 as compared to the maximum values reported in the literature for PP/CNT nanocomposites. Mechanical properties, in particular for the PP/15%CNT/15%CNF nanocomposite, such as microhardness, elastic modulus, tensile and flexural strength, and flexural modulus showed substantial increments of around 27, 67, 63, 27 and 74%, respectively, compared to neat PP. Furthermore, the lowest content of carbon nanomaterials used in this study (30 wt.%) allowed the increase of the corrosion resistance of the nanocomposites, showing values of corrosion current density below the target established by the U.S. Department of Energy (US-DOE) for bipolar plates. Regarding the composition, properties and processing, the nanocomposites produced in this work exhibit promising properties for being evaluated as materials for the manufacturing of bipolar plates of PEMFCs.

# ÍNDICE GENERAL

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	ii
<b>PREFACIO</b> .....	iv
<b>RESUMEN</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	viii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE ACRÓNIMOS</b> .....	xvi
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Materiales compuestos y nanocompuestos.....	1
1.2 Nanocompuestos poliméricos.....	3
1.3 Compuestos poliméricos con micro y nanomateriales de carbono .....	5
1.3.1 Características y propiedades de los micro y nanomateriales de carbono .....	6
1.3.2 Nanocompuestos híbridos .....	14
1.4 Celda de combustible polimérica o de membrana de intercambio protónico (PEMFC).....	14
1.4.1 Componentes de una celda de combustible polimérica y sus funciones.....	15
1.5 Aplicación de compuestos poliméricos en placas bipolares.....	23
1.6 Justificación y objetivos del estudio.....	25
<b>CAPÍTULO 2. PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS POLIPROPILENO – NANOMATERIALES DE CARBONO</b> .....	27
2.1 Introducción.....	27
2.2 Propiedades eléctricas de nanocompuestos poliméricos .....	28
2.2.1 Propiedades eléctricas de nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono .....	32
2.3 Propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos.....	33
2.3.1 Propiedades mecánicas de nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono.....	36
2.4 Otras propiedades de nanocompuestos poliméricos .....	37
2.4.1 Resistencia a la corrosión.....	38



2.4.2 Propiedades térmicas.....	40
2.5 Perspectivas de uso de nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono en placas bipolares .....	41
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
3.1 Materiales .....	43
3.1.1 Matriz polimérica: Polipropileno .....	43
3.1.2 Nanomateriales de carbono .....	44
3.2 Preparación de nanocompuestos poliméricos.....	45
3.2.1 Experimentos preliminares de procesamiento.....	45
3.2.2 Premezclado de materiales .....	46
3.2.3 Mezclado en fundido y compresión .....	47
3.3 Caracterización de nanocompuestos poliméricos.....	48
3.3.1 Análisis microestructural.....	48
3.3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	48
3.3.1.2 Microscopia Confocal de Barrido Láser (MCBL).....	49
3.3.2 Propiedades eléctricas .....	50
3.3.2.1 Conductividad eléctrica en el plano. Método de sonda de cuatro puntos.....	50
3.3.2.2 Conductividad eléctrica a través del plano. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).....	51
3.3.3 Propiedades mecánicas.....	53
3.3.3.1 Nanoindentación.....	53
3.3.3.2 Ensayos de tensión.....	54
3.3.3.3 Ensayos de flexión de tres puntos.....	56
3.3.4 Resistencia a la corrosión.....	57
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>59</b>
4.1 Caracterización de nanomateriales de carbono .....	59
4.2 Caracterización microestructural y de propiedades eléctricas de nanocompuestos obtenidos mediante experimentos preliminares de procesamiento .....	63
4.3 Estudio de propiedades de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el procesamiento optimizado y el efecto de una etapa de procesamiento adicional .....	66

4.3.1 Caracterización morfológica y microestructural de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC por MEB y MCBL.....	66
4.3.2 Propiedades eléctricas de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC .....	72
4.3.2.1 Conductividad eléctrica en el plano por el método de sonda de cuatro puntos .....	72
4.3.2.2 Conductividad eléctrica a través del plano por EIE.....	77
4.3.3 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.....	83
4.3.3.1 Microdureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación .....	83
4.3.3.2 Resistencia máxima a la tensión y flexión.....	87
4.3.4 Caracterización de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.....	93
4.4 Evaluación global de las propiedades de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC .....	97
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>99</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>102</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>116</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>131</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 Diferentes geometrías de la fase dispersa en materiales compuestos .....	3
Fig. 1.2 Representación de la estructura de diferentes alótropos y formas de carbono.....	6
Fig. 1.3 Diagrama básico que muestra los componentes de una celda de combustible polimérica .....	16
Fig. 1.4 Estimación relativa del costo y peso de los componentes de una celda de combustible polimérica .....	18
Fig. 1.5 Clasificación de materiales utilizados en el desarrollo de placas bipolares para celdas de combustible poliméricas .....	20
Fig. 1.6 Imágenes de placas bipolares obtenidas mediante (a) moldeo por inyección de dos componentes y (b) moldeo por inyección de un material compuesto .....	24
Fig. 2.1 Dependencia de la conductividad eléctrica respecto a la fracción en volumen o en peso del refuerzo conductor.....	29
Fig. 2.2 Diferentes escenarios de dispersión y distribución de nanomateriales de carbono fibrosos (NTC y NFC).....	31
Fig. 2.3 Comparación de la conductividad eléctrica en el plano obtenida en nanocompuestos de PP con diferentes contenidos de nanomateriales de carbono (NTC de pared múltiple, NFC y grafeno).....	33
Fig. 3.1 Estructura química del PP .....	43
Fig. 3.2 Esquema general del proceso utilizado para la obtención de nanocompuestos poliméricos .....	48
Fig. 3.3 Representación básica de la configuración utilizada para medir la resistividad de una muestra con el método de sonda de cuatro puntos .....	50
Fig. 3.4 Representación básica de la configuración utilizada para la medición de la conductividad eléctrica a través del plano.....	52
Fig. 3.5 Imágenes de microscopia óptica de las huellas de indentación obtenidas en nanocompuestos con (a) 5% y (b) 15% de NTC.....	54
Fig. 3.6 Máquina de ensayos universal QTEST/100 (MTS, EUA) (CINVESTAV-Salttillo) utilizada para las pruebas de flexión de tres puntos .....	57
Fig. 3.7 (a) Configuración utilizada para pruebas de resistencia a la corrosión y (b) montaje de la muestra .....	58
Fig. 4.1 Imágenes de MEB a diferentes ampliaciones de: (a-c) NTC cortos, (d-f) NTC- <i>l</i> y (g-i) NFC .....	60
Fig. 4.2 (a,b) Imágenes de NTC cortos en modo STEM en (a) campo oscuro y (b) campo claro. (c,d) Imágenes de NFC en modo MET convencional en (a) campo oscuro y (d) campo claro.....	61

Fig. 4.3 Espectros Raman de NTC y NFC .....	62
Fig. 4.4 Imágenes de MEB de (a) Matriz de PP (0% NTC) y (b) nanocompuesto PP/5%NTC obtenido bajo las condiciones del Experimento 1: Pellets-M: 230 °C, 30 rpm, 15 min.....	63
Fig. 4.5 (a-d) Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de PP/5%NTC obtenidos por los diferentes experimentos preliminares usados .....	64
Fig. 4.6 Mediciones de conductividad eléctrica en el plano del nanocompuesto PP/5%NTC obtenido por diferentes experimentos de mezclado .....	66
Fig. 4.7 Imágenes de MEB de (a) matriz de PP sin adiciones y nanocompuestos de (b) PP/5%NTC, (c) PP/10%NTC, (d) PP/15%NTC, (e) PP/20%NTC, (f) PP/21.5%NTC. Imágenes a mayor amplificación corresponden a nanocompuestos de (g) PP/5%NTC, (h) PP/15%NTC, (i) PP/20%NTC.....	67
Fig. 4.8 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/5%NTC, (b) PP/10%NTC, (c) PP/15%NTC, (d) PP/20%NTC, (e) PP/21.5%NTC que fueron sometidos al 2do. procesamiento. Imágenes a mayor amplificación corresponden a nanocompuestos de (f) PP/5%NTC, (g) PP/15%NTC, (h) PP/20% NTC, (i) PP/21.5%NTC.....	68
Fig. 4.9 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/20%NFC, (b) PP/10%NTC/10%NFC, (c) PP/15%NTC/15%NFC obtenidos por el 1er. procesamiento. Imágenes a mayor amplificación de nanocompuestos de (d) PP/20%NFC, (e) PP/10%NTC/10%NFC, (f) PP/15%NTC/15%NFC sometidos al 2do. procesamiento .....	69
Fig. 4.10 Comparación de imágenes de MCBL de nanocompuestos obtenidos por el 1er. procesamiento: (a) PP/5%NTC, (b) PP/10%NTC, (c) PP/15%NTC, (d) PP/20%NTC, (e) PP/21.5%NTC y nanocompuestos obtenidos aplicando un segundo procesamiento: (f) PP/5%NTC, (g) PP/10%NTC, (h) PP/15%NTC, (i) PP/20%NTC, (j) PP/21.5% NTC .....	71-72
Fig. 4.11 Comparación de imágenes de MCBL de nanocompuestos combinando NTC y NFC obtenidos por el 1er. procesamiento: (a) PP/20%NFC, (b) PP/10%NTC/10%NFC, (c) PP/15%NTC/15%NFC y por el 2do. procesamiento: (d) PP/20%NFC, (e) PP/10%NTC/10%NFC y (f) PP/15%NTC/15%NFC.....	73
Fig. 4.12 (a) Conductividad eléctrica en el plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 1er. y 2do. procesamiento. (b) Vista amplificada en escala lineal del área encerrada en (a) correspondiente a nanocompuestos con mayor conductividad eléctrica en el plano .....	74
Fig. 4.13 Comparación de la conductividad eléctrica en el plano obtenida en este trabajo con estudios previos .....	77
Fig. 4.14 Módulo de impedancia, Z, de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el (a) 1er. procesamiento y (b) 2do. procesamiento.....	78
Fig. 4.15 Conductividad eléctrica a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (1er. y 2do. procesamiento) y comparación con reportes previos .....	80

Fig. 4.16 Microdureza y módulo elástico de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el (a) 1er. procesamiento y (b) 2do. procesamiento .....	84
Fig. 4.17 Comparación de valores de módulo elástico en función del contenido de nanomateriales de carbono de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (1er. y 2do. procesamiento) con los reportados en estudios previos para nanocompuestos de PP/NTC .....	86
Fig. 4.18 Esfuerzo máximo de (a) tensión y (b) flexión en función del contenido de nanomateriales para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.....	88
Fig. 4.19 Valores de esfuerzo máximo de tensión en función del contenido de nanomateriales de carbono para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (este trabajo) y reportados en estudios previos .....	89
Fig. 4.20 Comparación con estudios previos de (a) esfuerzo máximo de flexión y (b) módulo de flexión en función del contenido de nanomateriales de carbono, para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC .....	92
Fig. 4.21 Curvas de polarización potenciodinámicas de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC...	94
Fig. A1.1 Espectros de IR de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f.....	119
Fig. A1.2 (a) Espectros Raman de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f. (b) Vista ampliada de las bandas D y G de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f.....	119
Fig. A1.3 Imágenes de MEB de (a) NTC sin tratamiento, (b) NTC-ox y (c-e) NTC-f. Las imágenes (d,e) corresponden a aglomerados de NTC-f como se obtuvieron después de la funcionalización. ....	120
Fig. A1.4 Imágenes de MET en modo STEM en campo claro de (a) NTC sin tratamiento, (b) NTC-ox y (c) NTC-f.....	121
Fig. A1.5 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/1%NTC-f y (b) PP/5%NTC-f.....	121
Fig. A1.6 Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de (a) PP/1%NTC-f y (b) PP/5%NTC-f.....	122
Fig. A2.1 (a) Espectros de IR y (b) Raman de NFC con diferentes tratamientos de oxidación.....	126
Fig. A2.2 Espectros IR de NFC con tratamiento de silanización con y sin catalizador de NaOH.....	127
Fig. A2.3 Imágenes de MET de (a) NFC-térmico-Si y (b) NFC-térmico-Si-NaOH. (b,d) Espectros de EDS de composición que corresponden al área seleccionada en (a) y (b), respectivamente.....	128
Fig. A2.4 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC/10%NFC y (b) PP/10%NTC/10%NFC-Si.....	129
Fig. A2.5 Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC/10%NFC y (b) PP/10%NTC/10%NFC-Si.....	130
Fig. A3.1 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC-l, (b) PP/20%NTC-l y (c) PP/10%NTC-l/10%NFC .....	132
Fig. A3.2 Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC-l, (b) PP/20%NTC-l, (c) PP/10%NTC-l/10%NFC y (d) PP/15%NTC-l/15%NFC. ....	133

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades típicas de los diferentes tipos de micro y nanomateriales de carbono .....	12
Tabla 1.2 Valores máximos de conductividad eléctrica reportados para diferentes compuestos poliméricos basados en nanomateriales de carbono.....	13
Tabla 1.3 Metas establecidas por el US-DOE para el 2020 en placas bipolares.....	19
Tabla 2.1 Propiedades mecánicas obtenidas en nanocompuestos poliméricos basados en PP y nanomateriales de carbono (NTC de pared múltiple, NFC y grafeno).....	37
Tabla 3.1 Propiedades de la matriz de PP .....	45
Tabla 3.2 Propiedades de los nanomateriales de carbono utilizados.....	45
Tabla 3.3 Parámetros de experimentos preliminares de procesamiento para una mezcla PP-5%NTC.....	46
Tabla 3.4 Formulaciones (% en peso) de mezclas de polvos de PP/NTC y PP/NTC/NFC .....	47
Tabla 4.1 Tamaño aproximado de aglomerados de NTC de nanocompuestos PP/5%NTC.....	65
Tabla 4.2 Valores de la conductividad eléctrica, $\sigma$ , y relación desviación estándar de $\sigma / \sigma$ del nanocompuesto de PP/5%NTC obtenido en diferentes condiciones de mezclado.....	66
Tabla 4.3 Valores promedio de conductividad eléctrica en y a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 1er. y 2do. procesamiento.....	75
Tabla 4.4 Valores de conductividad eléctrica a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 2do. procesamiento con diferentes espesores.....	81
Tabla 4.5 Valores de microdureza, $H$ , y módulo elástico, $E$ , de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 1er. y 2do. procesamiento.....	85
Tabla 4.6 Valores de esfuerzo máximo de tensión y flexión, deformación axial al esfuerzo máximo de tensión, $\epsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$ , y módulo de flexión de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC .....	88
Tabla 4.7 Valores de $E_{corr}$ e $i_{corr}$ de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC .....	94
Tabla 4.8 Comparación de las densidades de corriente de corrosión, $i_{corr}$ , obtenidas en el presente trabajo con respecto a estudios previos de compuestos poliméricos desarrollados para placas bipolares .....	96
Tabla 4.9 Evaluación global de propiedades obtenidas en el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC respecto a los requerimientos establecidos por el US-DOE para 2020 en placas bipolares.....	97
Tabla A1.1 Valores de conductividad eléctrica obtenidos para los nanocompuestos de PP/NTC-f. ....	123
Tabla A2.1 Valores de conductividad eléctrica obtenidos para los nanocompuestos de PP/10%NTC/10%NCF y PP/10%NTC/10%NFC-Si. ....	130
Tabla A3.1 Valores promedio de conductividad eléctrica en y a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC- $l$ y PP/NTC- $l$ /NFC obtenidos 2do. procesamiento .....	133

Tabla A3.2 Valores de esfuerzo máximo de flexión y módulo de flexión de nanocompuestos de PP/NTC-/  
y PP/NTC-I/NFC.....134

## LISTA DE ACRÓNIMOS

- ABS** – Acrilonitrilo-butadieno-estireno
- CBT**-Oligómero cíclico de tereftalato de butileno
- CVD** – Depósito químico en fase vapor
- CVI** – Infiltración química de vapor
- EDS** – Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
- EIE** – Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
- GE** – Grafito expandido
- MCBL** – Microscopia Confocal de Barrido Láser
- MEA** – Ensamble membrana-electrodo
- MEB** – Microscopia Electrónica de Barrido
- MET** – Microscopia Electrónica de Transmisión
- MWCNT, NTC** – Nanotubos de carbono de paredes múltiples
- NC** – Negro de carbono
- NFC** – Nanofibras de carbono
- OG** – Óxido de grafeno
- PC** – Policarbonato
- PE-AD** – Polietileno de alta densidad
- PEMFC** – Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
- PMMA** – Polimetilmetacrilato
- PTFE** – Politetrafluoroetileno (Teflon®)
- PVC** – Policloruro de vinilo
- SWCNT** – Nanotubos de carbono de pared sencilla
- TMODS** – Trimetoxi-octadecil silano
- US-DOE** – Departamento de Energía de los Estados Unidos
- VGCNF** – Nanofibras de carbono crecidas del vapor



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Materiales compuestos y nanocompuestos

Desde la creación de las primeras sociedades humanas, los materiales han mantenido una relación muy estrecha con nuestra cultura, tan es así, que varios de los períodos históricos de nuestra sociedad se identificaron con nombres de materiales como la edad de piedra, de bronce o de hierro, respectivamente. Esto revela la gran importancia que tienen los materiales en nuestra vida cotidiana. Durante el curso de este siglo, el desarrollo de tecnologías modernas ha requerido el uso de nuevos materiales con propiedades especiales que son difíciles de conseguir con los materiales convencionales como los metales, cerámicos o polímeros; esto ha impulsado la investigación y desarrollo de materiales avanzados que permitan satisfacer esta demanda. En ese sentido, desde hace ya algunas décadas, el concepto de materiales compuestos se ha introducido como una alternativa para generar nuevos materiales que presenten un mayor rendimiento y un menor costo comparados a los materiales convencionales.

El término **materiales compuestos** define combinaciones de dos o más materiales diferentes (fases) que poseen una interfaz discreta y reconocible que los separa [1,2]. En este tipo de materiales se obtienen propiedades que no pueden ser proporcionadas por cualquiera de los componentes por separado. En la naturaleza podemos encontrar materiales compuestos como la madera o los huesos; sin embargo, la gran mayoría de los materiales compuestos utilizados en la

actualidad son diseñados y fabricados por el hombre y los podemos encontrar en el mobiliario de nuestras casas, vehículos de transporte, artículos deportivos, así como en el área de la construcción.

Comúnmente, en un material compuesto se pueden distinguir tres componentes principales: la matriz, la fase discontinua o dispersa (relleno o refuerzo) y la región interfacial entre ellos [1-5].

- a) La **matriz** es la fase continua que rodea o une la fase dispersa. Generalmente, en sistemas compuestos la matriz puede estar constituida de un material polimérico, cerámico o metálico, aunque comúnmente las matrices poliméricas son las más utilizadas debido a que representan una opción de menor costo y de procesamiento más fácil. Entre sus principales funciones se encuentran: ayudar a distribuir o transferir cargas externas a la fase dispersa o refuerzo, definir en gran parte las propiedades químicas del compuesto, proteger y dar cohesión al material, y detener la propagación de grietas.
- b) La **fase discontinua o dispersa** es el material que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, este componente se emplea para incrementar la resistencia y rigidez mecánica, pero también, se utiliza para mejorar las propiedades eléctricas, térmicas, ópticas, o de resistencia a la abrasión del material compuesto. Los materiales que funcionan como la fase dispersa o refuerzo en materiales compuestos pueden presentar diversas geometrías; se pueden agregar en forma de partículas, fibras (cortas o continuas) o láminas, como se ilustra en la Fig. 1.1. El tamaño y la forma de este componente influirá de forma substancial en las propiedades obtenidas en el material compuesto.
- c) La región interfacial es la región de contacto entre la matriz y la fase dispersa y la responsable de la “comunicación” entre estos dos componentes. Se le atribuyen propiedades diferentes de la matriz en el volumen debido a su proximidad a la superficie de la fase dispersa [5].

Cuando el material compuesto es constituido por al menos un componente que posea dimensiones en la escala nanométrica, se utiliza el término de **nanocompuesto** para definir a estos materiales [4,6].

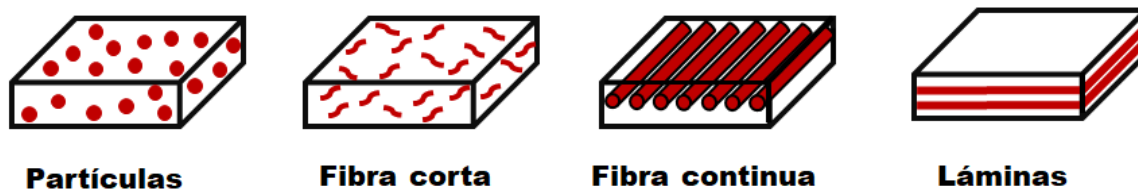


Fig. 1.1 Diferentes geometrías de la fase dispersa en materiales compuestos.

## 1.2 Nanocompuestos poliméricos

Durante las últimas décadas, los nanocompuestos poliméricos han sido un campo de intensa investigación industrial y académica debido a que representan una alternativa radical a los compuestos poliméricos convencionales. Su uso se ha extendido ampliamente en la industria aeroespacial, automotriz, marina, de la construcción, muebles, artículos deportivos, telecomunicaciones y ferrocarriles, debido a su peso liviano, resistencia mecánica, rigidez y resistencia a la corrosión [1]. En contraste con los materiales compuestos tradicionales que utilizan adiciones o refuerzos con dimensiones del orden de micras, los nanocompuestos poliméricos se caracterizan por estar constituidos de materiales de refuerzo con dimensiones inferiores a 100 nm [5,7].

En conjunto con el material de refuerzo, el otro componente fundamental para la formación de nanocompuestos poliméricos es la matriz polimérica. Comúnmente se utilizan dos tipos de matrices: termoplásticas o termoestables.

- a) Las matrices **termoplásticas** se componen de largas cadenas de polímero enredadas que se forman a partir de la unión de miles de unidades monoméricas [8]. Este tipo de matrices se reblandecen y fluyen cuando se calientan, pero se endurecen nuevamente después de que se enfrían por lo que su procesamiento es muy versátil y les permite ser procesadas y reprocesadas mediante técnicas como extrusión, moldeo por inyección y compresión, lo cual es conveniente para la producción en masa de diversas piezas. Sin embargo, estos materiales generalmente muestran menor estabilidad química que los polímeros termoestables y la adición de altos contenidos de material de refuerzo limita su procesamiento debido al incremento en la viscosidad del material en estado fundido.

Algunos ejemplos de matrices termoplásticas son: polifluoruro de vinilideno (PVDF), polipropileno (PP), polietileno (PE), polietilentereftalato (PET), polisulfuro de fenileno (PPS) y algunos cristales líquidos poliméricos (CLP), entre otros [1,9].

- b) Las matrices o resinas **termoestables** están compuestas por largas cadenas de moléculas que están fuertemente entrecruzadas entre sí, produciendo la formación de estructuras tridimensionales [8]. En su forma no curada y a temperatura ambiente, los polímeros termoestables pueden encontrarse en forma líquida (vinilésteres en solución de estireno) o sólida en forma de polvo (resinas epóxicas, fenólicas). La adición de un segundo material (reticulante, agente de curado o catalizador) con o sin la presencia de calor, inicia la reacción química de curado produciéndose la formación de la red de enlaces cruzados, lo que hace que el material se solidifique. Este cambio es permanente e irreversible. Estos materiales presentan una baja densidad y una buena resistencia a la corrosión, combinada con estabilidad dimensional y térmica. Una de las ventajas en el uso de resinas termoestables son sus bajas viscosidades durante el procesamiento, por lo que pueden adicionarse altas concentraciones de materiales de refuerzo. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes, como ciclos de procesamiento largos y en algunos casos necesidad de procesos de post-curado para eliminar completamente el solvente utilizado. Ejemplos de polímeros termoestables utilizados como matrices en compuestos incluyen: resinas epóxicas y fenólicas, poliésteres insaturados, poliimidas, cianato-ésteres, poliuretano, siliconas y ésteres vinílicos [1,9].

Considerando el material de refuerzo, existe una gran diversidad de nanopartículas que pueden ser adicionadas a una matriz polimérica para formar un nanocompuesto, pero entre las más utilizadas se encuentran materiales inorgánicos, como arcillas o silicatos estratificados, óxidos metálicos y nanopartículas de carbono, entre otros. En especial, los nanocompuestos conteniendo la adición de nanomateriales de carbono forman parte esencial de este estudio, por lo que este tipo de nanomateriales serán descritos con mayor detalle en el siguiente apartado.

Por otro lado, la gran mayoría de los intentos por obtener materiales compuestos multifuncionales imponen un compromiso entre el rendimiento deseado, las propiedades mecánicas, el costo y la procesabilidad. En nanocompuestos poliméricos es cada vez más frecuente encontrar reportes de propiedades comparables o mejoradas con respecto a las que comúnmente se

reportan utilizando rellenos tradicionales (con contenidos de hasta ~60% en vol.), utilizando en este caso concentraciones substancialmente menores de entre 1-5% en vol., permitiendo así una mayor retención de la procesabilidad y de las propiedades inherentes de la matriz pura. Lo anterior se debe principalmente a que las dimensiones nanométricas y las altas relaciones de aspecto de los rellenos producen características que distinguen a los nanocompuestos poliméricos de los compuestos tradicionales, tales como [5]:

- (i) Umbral de percolación eléctrica bajo (~0.1-2% en vol.);
- (ii) Alta densidad de partículas por volumen ( $10^6$ - $10^8$  partículas/ $\mu\text{m}^3$ );
- (iii) Extensa área interfacial por volumen de partículas ( $10^3$ - $10^4$   $\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ ) y
- (iv) Distancias cortas entre partículas (10-50 nm a concentraciones de ~1-8% en vol.).

El principal desafío sigue siendo el obtener una dispersión y/o distribución homogénea del material de refuerzo en el nanocompuesto y una fuerte adhesión interfacial entre los componentes para aprovechar al máximo las propiedades del nanomaterial adicionado.

### **1.3 Compuestos poliméricos con micro y nanomateriales de carbono**

Una característica interesante del carbono es su capacidad para formar una gran variedad de alótropos [10] (Fig. 1.2). En la naturaleza es ampliamente encontrado como carbón o grafito natural y, en cantidades menores, como diamantes. Particularmente, el grafito y otras formas de carbono, como grafito expandido (GE), negro de carbono (NC) o fibras gráficas, han sido explorados en muchas aplicaciones, pero especialmente, juegan un papel importante en la producción de compuestos poliméricos [11,12]. Sin embargo, el descubrimiento de fullerenos  $\text{C}_{60}$  en 1985 [13], nanotubos de carbono en 1991 [14], y grafeno en 2004 [15], ha dado un gran impulso a la investigación de nanocompuestos poliméricos con estas nuevas formas de carbono. El interés en estos nanomateriales se basa en sus excelentes propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas, etc., que los hace ser considerados como potenciales materiales de refuerzo en nanocompuestos [10,16,17]. En ese sentido, los nanocompuestos poliméricos basados en nanomateriales de carbono como nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT, por sus siglas en inglés) y de paredes múltiples (MWCNT, por sus siglas en inglés), grafeno, nanofibras de carbono (NFC) y nanoplacas

de grafito, entre otros [18-22] han atraído una gran atención debido a que en la mayoría de los casos, la adición de estos nanomateriales conduce a cambios significativos en las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas en el nanocompuesto resultante con contenidos de nanopartículas mucho más bajos en comparación con los materiales carbonosos utilizados tradicionalmente, como el grafito y el NC, lo que también facilita el procesamiento y el moldeo del material compuesto [16,17,23]. Sin embargo, el rendimiento conferido por estos nanomateriales sólo puede verse reflejado a través de una adecuada dispersión y/o distribución en la matriz polimérica y una buena compatibilidad con ésta. En la siguiente sección se describen más a detalle las características y propiedades particulares de los micro y nanomateriales de carbono más utilizados en la fabricación de compuestos poliméricos.

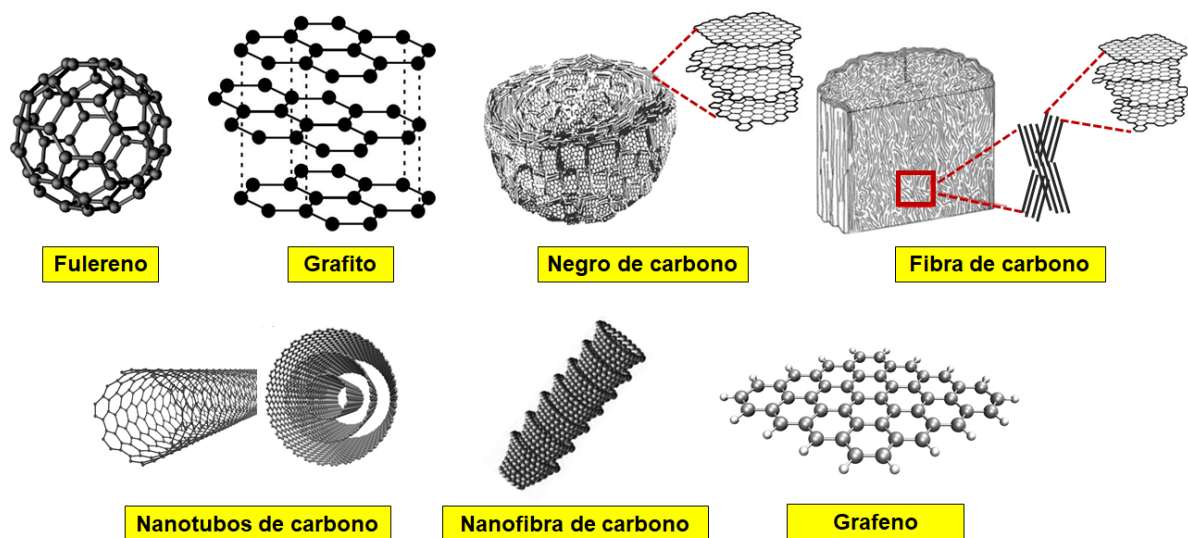


Fig. 1.2 Representación de la estructura de diferentes alótropos y formas de carbono. (Reproducido y modificado de las referencias [¡Error! Marcador no definido.-¡Error! Marcador no definido.]).

### 1.3.1 Características y propiedades de los micro y nanomateriales de carbono

#### a) Grafito

El grafito, ya sea en su forma natural o sintética, consiste de partículas policristalinas formadas por láminas de grafeno paralelas entre sí, donde los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes en el mismo plano, formando anillos hexagonales (Fig. 1.2), y con fuerzas de

Van der Waals entre las capas sucesivas, que mantienen unida la estructura [11,24]. El grafito exhibe propiedades típicas de materiales metálicos, como buena conductividad térmica y eléctrica, pero también de no metales, como alta resistencia térmica, lubricidad y el ser un material inerte. El grafito es ampliamente utilizado como material conductor para compuestos poliméricos termoestables y termoplásticos debido a sus excelentes propiedades. Sin embargo, es bien sabido que para la utilización eficiente del grafito como refuerzo en un compuesto polimérico, sus capas deben ser separadas y dispersas en toda la matriz polimérica. Normalmente, la exfoliación de grafito por oxidación química o por microondas conduce a la obtención de óxido de grafeno o de grafito (OG) o de compuestos de intercalación de grafito, que pueden ser convertidos después en GE mediante tratamientos térmicos [11,24,25].

Numerosos trabajos han reportado el uso de grafito y sus formas modificadas en compuestos poliméricos, mostrando notables mejoras en sus propiedades. Por ejemplo, Derieth y col. [26] desarrollaron compuestos poliméricos a base de partículas de grafito (de  $\sim 5 \mu\text{m}$ ) y PP, utilizando un contenido máximo de grafito de 78% en peso. La conductividad eléctrica lograda en este estudio fue de  $\sim 100 \text{ S/cm}$ . Por otra parte, Dhakate y col. [27] prepararon nanocompuestos de resina fenólica Novolac y GE mediante moldeo por compresión. Ellos encontraron que la concentración óptima para lograr las mejores propiedades en el compuesto fue de 50% en peso de GE, alcanzando una conductividad eléctrica en el plano de  $120 \text{ S/cm}$ , además de una resistencia a la flexión de  $54 \text{ MPa}$  y módulo de flexión de  $\sim 6 \text{ GPa}$ , que representan 8 y 60% de mejora respecto a la matriz pura.

## **b) Negro de carbono (NC)**

El NC se ha usado durante mucho tiempo como un ingrediente de refuerzo en compuestos poliméricos; por ejemplo, los neumáticos están hechos de un compuesto de NC-caucho que proporciona una mayor resistencia al desgaste en comparación al caucho solo. Más recientemente, dada la demanda de materiales conductores moldeables que puedan ser producidos en masa, y sean más livianos y resistentes a la corrosión que las piezas metálicas, este material juega un papel importante como aditivo en materiales compuestos para el logro de estas propiedades [12,28]. Aunque se basa en el carbono, el negro de carbono difiere del grafito y otros materiales porque está compuesto de agregados que tienen configuraciones complejas de estructura cuasi-grafítica y de dimensiones coloidales. La unidad primaria dispersable de NC se conoce como un "agregado", que es una entidad coloidal rígida y discreta. El agregado se compone de esferas, que generalmente se

llaman "*partículas*" primarias o "*nódulos*". Estos nódulos están compuestos por muchas y pequeñas capas apiladas similares al grafito [29], como se ilustra en la Fig. 1.2. El NC es combinado comúnmente con grafito para obtener mejores propiedades eléctricas, debido a que su conductividad es intrínsecamente baja y su área específica grande, siendo necesarios contenidos de entre 30 y 40% en volumen de este material para incrementar notablemente la conductividad eléctrica del compuesto polimérico.

El trabajo de Islam y col. [30] muestra las propiedades eléctricas y mecánicas obtenidas en compuestos poliméricos de policloruro de vinilo (PVC) reforzado con NC, usando contenidos de 5-30% en peso de NC. La conductividad eléctrica se incrementó progresivamente conforme aumentó la cantidad de partículas de NC, alcanzando un valor máximo de conductividad eléctrica de  $9.9 \times 10^{-3}$  S/cm a un contenido de 30% en peso de NC; sin embargo, la resistencia a la tensión en estos compuestos registró decrementos significativos a contenidos mayores a 15% en peso, debido a la alta aglomeración de las partículas. En otro estudio, Chodák y col. [31] reportaron un incremento de conductividad eléctrica de hasta 2.7 S/cm en nanocompuestos de PP/NC usando una concentración de 40% en peso de NC; pero al igual que en otros reportes, a estos contenidos se obtuvo una disminución en la resistencia a la tensión ~20% comparada con la matriz sin adiciones.

### **c) Fibra de carbono (FC)**

Las fibras de carbono también son refuerzos de tamaño micrométrico que presentan una alta relación de aspecto, deseable para mejorar las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la flexión, tenacidad a la fractura, resistencia a la tensión) de un polímero mediante su incorporación como material de refuerzo [32]. Además, varios estudios han revelado que el refuerzo con FC también mejora la conductividad térmica y eléctrica de los compuestos poliméricos [33-35]. Se puede usar una alta concentración de fibra de carbono para lograr mejoras significativas en las propiedades eléctricas y mecánicas; sin embargo, el procesamiento de un compuesto con altos contenidos de FC es difícil, por lo que comúnmente se recomienda utilizar concentraciones bajas de FC para aprovechar al máximo sus propiedades. Liang y col. [34] reportaron una máxima conductividad eléctrica en el plano de ~50 S/cm en compuestos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y FC usando contenidos de hasta 40% en vol. (~50% en peso) de FC; la fabricación de este material fue llevada a cabo por mezclado en solución y prensado, dada la imposibilidad de procesar estos materiales con altos contenidos de refuerzo.



#### **d) Nanotubos de carbono (NTC)**

Desde su descubrimiento por Iijima [14] en 1991, los NTC han surgido como un material prometedor en el campo de los nanocompuestos poliméricos. Básicamente, su estructura consiste en láminas de grafeno enrolladas en forma cilíndrica, cubiertas o destapadas en los extremos. Existen dos tipos de nanotubos de carbono: (i) SWCNT, que se pueden considerar como una sola lámina de grafeno enrollada como un cilindro, y (ii) MWCNT, que consisten en el apilamiento concéntrico de varias capas cilíndricas de grafeno, manteniendo un espaciado de 0.34 nm entre capas [18,36] (Fig. 1.2). Este material presenta diámetros entre 1 y 50 nm y longitudes en la escala nano, micro o incluso milimétrica, dándole relaciones de aspecto (relación longitud/diámetro) muy grandes, algunas veces mayores a  $10^4$  [36]. Las propiedades de los nanotubos de carbono dependen en gran medida de su morfología, tamaño y diámetro; además, pueden mostrar un comportamiento semiconductor o metálico en base a su disposición atómica [18]. Algunas de las desventajas de este material es su tendencia a formar aglomerados debido a una alta energía superficial, por lo que uno de los mayores retos cuando es utilizado en compuestos poliméricos es su adecuada dispersión durante el procesamiento.

En la literatura es posible encontrar una vasta variedad de publicaciones en cuanto al uso de NTC en compuestos poliméricos obtenidos por diferentes métodos, en donde la mayoría reportan materiales con notables propiedades gracias a la influencia de este nanomaterial. Considerando las más altas propiedades eléctricas logradas en estos materiales, se puede citar el trabajo de Skákalová y col. [37] quienes reportaron la máxima conductividad eléctrica alcanzada en nanocompuestos de polimetilmetacrilato (PMMA)/SWCNT de 17 S/cm usando una concentración de 10% en peso de SWCNT y preparados por mezclado en solución. En otro estudio, Al-Saleh y col. [38] prepararon nanocompuestos de ABS/MWCNT en solución, logrando una conductividad eléctrica de  $\sim 1$  S/cm a una concentración de 6% en vol. (10% en peso). Por otro lado, también se han visto reportados incrementos significativos en las propiedades mecánicas con la adición de bajos contenidos de NTC, tal es el caso del estudio de Prashantha y col. [39] quienes reportaron aumentos de hasta un 30 y 40% en la resistencia a la tensión y el módulo de Young, respectivamente, en nanocompuestos de PP/MWCNT utilizando sólo 3% en peso de MWCNT. Similarmente, Yu y col. [40] demostraron que con un 5% en peso de MWCNT es posible lograr aumentos de hasta 172% en resistencia a la tensión y de 33% en el módulo de elasticidad de nanocompuestos de PPS/MWCNT.

### e) Nanofibras de carbono (NFC)

Al igual que los NTC, las nanofibras de carbono - especialmente, las nanofibras de carbono crecidas del vapor (VGCNF, por sus siglas en inglés) - han surgido como un material candidato prometedor para el desarrollo de compuestos poliméricos con propiedades mejoradas. Este material posee una estructura que consiste de un núcleo hueco que está rodeado por una o dos capas cilíndricas de planos basales de grafito altamente cristalino, apilados a aproximadamente 25° respecto al eje longitudinal de la fibra (Fig. 1.2). Este tipo de estructura genera un gran número de bordes reactivos tanto dentro como fuera de la nanofibra, lo que facilita su modificación superficial para optimizar sus propiedades dentro del compuesto [41-43]. Las VGNFC poseen diámetros que oscilan entre 50 y 200 nm y longitudes comparables a los NTC, pero menores a las de FC. En comparación con los NTC, las NFC pueden ser producidas en mayores volúmenes y a un menor costo [44], que en conjunto con sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas las convierte en un material atractivo para su uso en compuestos poliméricos. Dados estos beneficios, se espera que las NFC sean económicamente viables para muchas aplicaciones como reemplazo de las FC convencionales.

En este sentido, varias investigaciones se han enfocado en el uso de NFC para el mejoramiento de las propiedades de compuestos poliméricos; sin embargo, como se describe a continuación, las propiedades obtenidas son menos atractivas que las obtenidas con otros nanomateriales, como los NTC. Por ejemplo, Finegan y Tibbetts [45] reportaron mediciones de conductividad para compuestos de NFC/PP y NFC/Nylon, encontrando que la percolación eléctrica en estos materiales ocurre alrededor del 3% en vol. (5% en peso) y que se alcanzaron valores de conductividad eléctrica de ~6 S/cm adicionando 20% en vol. de NFC (~30% en peso). Por otra parte, considerando las propiedades mecánicas de los nanocompuestos con NFC, algunos estudios han indicado que por encima del 12% en peso de NFC, la dispersión del nanomaterial no es lo suficientemente uniforme, provocando el decremento de la resistencia a la tensión en nanocompuestos de resina epóxica Epon 862 [46]. Algunas revisiones encontradas en la literatura [47,48] coinciden en que los nanocompuestos de NFC/polímero presentan menor resistencia mecánica que las obtenidas usando NTC a las mismas concentraciones, por lo que una alternativa para aprovechar de mejor manera las propiedades de las NFC es usarse en combinación con otros

nanomateriales para crear compuestos híbridos que exhiban una sinergia en sus propiedades, como se mostrará más adelante en este estudio.

## **f) Grafeno**

Durante la última década, el grafeno ha atraído un enorme interés científico en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos debido a su excepcional combinación de propiedades de rigidez, resistencia mecánica, elasticidad, conductividad térmica, movilidad de electrones, así como a su capacidad de dispersarse en diversas matrices poliméricas [18,20,49]. Cuando se incorpora de forma apropiada, el grafeno puede mejorar significativamente las propiedades físicas de los polímeros huéspedes utilizando contenidos extremadamente pequeños. La estructura de este nanomaterial consiste en una lámina bidimensional (2D) del grosor de un átomo, compuesta de átomos de carbono  $sp^2$  dispuestos en una estructura similar a un panal de abejas [49,50], como se muestra en la Fig. 1.2. Existen tres rutas principales de síntesis de grafeno: exfoliación mecánica, exfoliación química y depósito químico en fase vapor (CVD) [18]. Sin embargo, el costo y rendimientos variables de estos métodos de obtención dan como resultado que la preparación en grandes cantidades de grafeno de alta calidad sea todavía un desafío para su implementación en muchas de sus posibles aplicaciones [51]. Por tal motivo, es más común encontrar trabajos reportados de nanocompuestos poliméricos usando grafeno como material de refuerzo, adicionando bajas cantidades (0.1-5%) [51-53]; en estos estudios es donde se observan mejoras más significativas en la resistencia mecánica, aunque no así en las propiedades eléctricas del compuesto. Por otra parte, los estudios utilizando contenidos mayores son más escasos y sólo se ha llegado a adiciones de grafeno de 15-20% en peso. Las conductividades eléctricas alcanzadas a estas concentraciones oscilan entre  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  S/cm, las cuales son relativamente más bajas a las obtenidas con otros nanomateriales usando los mismos contenidos [54-56]. Estos resultados fueron atribuidos a una mayor aglomeración y curvatura de las placas de grafeno en las matrices utilizadas, lo que comprometió el efecto de la alta relación de aspecto de este material para la mejora efectiva de la conductividad eléctrica [54].

Como resumen, en la Tabla 1.1 se enlistan las principales propiedades de los diferentes tipos de micro y nanomateriales de carbono para compuestos poliméricos descritos anteriormente.

Tabla 1.1 Propiedades típicas de los diferentes tipos de micro y nanomateriales de carbono [11,18,21,43,50,57].

PROPIEDAD	Grafito	NC	FC	NTC	NFC	Grafeno
Tamaño de partícula	6 - 100 $\mu\text{m}$	14 - 250 nm	L: 10 - 100 $\mu\text{m}$ D: 4 - 10 $\mu\text{m}$	L: 10 - 100 $\mu\text{m}$ D: 5 - 50 nm	L: 50 - 100 $\mu\text{m}$ D: 50 - 200 nm	20-200 nm
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.9 - 2.3	1.7 - 1.9	1.7	1.8	1.4 - 1.6	$\sim 2.2$
Relación de aspecto (L/D)	-	-	200-400	$10^2 - 10^4$	250 - 2000	-
Conductividad eléctrica (S/cm)	$10^2 - 10^3$	2.5 - 20	$\sim 10^3$	$10^3 - 10^5$	$\sim 10^4$	$\sim 10^5$
Conductividad térmica (W/mK)	$\sim 300$	-	$\sim 20$	3000 - 6000	$\sim 2000$	$\sim 5000$
Resistencia a la tensión (GPa)	-	-	$\sim 4$	10 - 60	$\sim 3$	$\sim 130$
Módulo de Young (GPa)	-	-	$\sim 200$	300-1000	$\sim 300$	$10^3$

L/D: Relación longitud/diámetro

Con base en lo anterior, se puede resumir que el uso de estos materiales de carbono demuestra interesantes mejoras en las propiedades de los compuestos poliméricos; sin embargo, esto depende de factores como la relación de aspecto de las partículas de refuerzo y el método de procesamiento utilizado, los cuales limitarán de cierta forma la concentración máxima que pueda ser añadida.

Recientemente, la adición de materiales en la escala nanométrica (NTC, NFC, grafeno) ha tenido mayor auge, gracias a que es posible desarrollar compuestos con más alta conductividad eléctrica utilizando concentraciones más bajas de estos nanomateriales, como se ha demostrado en numerosos trabajos [37,38,45,54-56]. Para complementar esta información, la Tabla 1.2 presenta un resumen de las máximas conductividades eléctricas que se han reportado en la literatura en compuestos poliméricos utilizando diferentes matrices y nanomateriales de carbono, principalmente NTC, NFC y grafeno.

Como puede observarse en la información de la Tabla 1.2, los NTC proveen mejores propiedades para el incremento de la conductividad eléctrica utilizando menores concentraciones con respecto a las NFC y al grafeno. Independientemente de la matriz utilizada, la conductividad eléctrica parece ser similar a determinadas concentraciones de NTC, a excepción del trabajo de Skákalová y col. [37] que han reportado una máxima conductividad eléctrica en estos nanocompuestos de  $\sim 100$  S/cm con el uso de sólo 13.5% en peso de SWCNT funcionalizados con  $\text{SOCl}_2$  (cloruro de tionilo). Para MWCNT, las máximas conductividades reportadas se encuentran usando cargas de 6-20% en peso; estos valores de conductividad se encuentran en un intervalo aproximado de 2 a 10 S/cm, como lo demuestran los estudios de Han y col. [61], Al-Saleh [66] y Yang y col. [69]. Por otra parte, considerando el uso de NFC, se puede observar que para alcanzar

conductividades eléctricas superiores a 1 S/cm se requiere el uso de contenidos mayores a 15% en vol. (~30% en peso); mientras que, con la adición de grafeno, incluso a contenidos de 20% en peso, no se han reportado valores de conductividad eléctrica superiores a  $10^{-1}$  S/cm.

Tabla 1.2 Valores máximos de conductividad eléctrica reportados para diferentes compuestos poliméricos basados en nanomateriales de carbono.

Matriz polimérica	Tipo de nanomaterial	Método de preparación	Máxima conductividad eléctrica (S/cm) / Contenido adicionado	Referencia
ABS	MWCNT	Mezclado en solución	$10^0$ / 6% en vol.	[38]
CBT	Grafeno	Polimerización <i>in situ</i> / Moldeo por compresión	$10^{-1}$ / 20% en peso	[55]
PC	MWCNT	Mezclado en fundido	$10^{-1}$ / 5% en peso	[58]
PC	CNF	Polimerización <i>in situ</i>	$10^{-3}$ / 9% en peso	[59]
PC	MWCNT	Mezclado en fundido	$10^{-2}$ / 3% en peso	[60]
PE-AD	MWCNT	Mezclado en fundido	$3.1 \times 10^0$ / 15 % en peso	[61]
PE-AD	VGCNF	Mezclado en fundido	$5 \times 10^0$ / 15% en vol.	[62]
PMMA	f-SWCNT	Mezclado en solución	$10^2$ / 13.5% en peso	[37]
PMMA	MWCNT	Polimerización <i>in situ</i>	$1.6 \cdot 10^{-3}$ / 3% en peso	[63]
PMMA	VGCNF	Mezclado en fundido	$7 \times 10^{-5}$ / 10% en peso	[64]
PP	MWCNT	Mezclado en fundido	$1.5 \times 10^0$ / 20% en peso.	[65]
PP	MWCNT	Mezclado en fundido	$2.2 \times 10^0$ / 20% en peso	[66]
PP	VGCNF	Molienda/Inyección	$6 \times 10^0$ / 20% en vol.	[45]
PP	VGCNF	Mezclado en fundido	$1.7 \times 10^{-8}$ / 40% en peso	[67]
PP	VGCNF	Mezclado en solución	$10^0$ / 10% en peso	[68]
PP	Grafeno	Mezclado en fundido	$3.6 \times 10^{-3}$ / 20% en peso	[56]
PP	Grafeno	Mezclado en solución	$10^{-4}$ / 15% en peso	[54]
PPS	MWCNT	Mezclado en solución	$10^1$ / 3% en vol.	[69]
PPS	MWCNT	Mezclado en fundido	$1.7 \times 10^0$ / 15 % en peso	[61]

CBT-oligómero cíclico de tereftalato de butileno, PC-policarbonato, PE-AD-polietileno de alta densidad, f-funcionalizado.

Por otro lado, el método de preparación de los compuestos poliméricos también muestra gran influencia en los valores de conductividad eléctrica obtenidos. Con el mezclado en solución se observan los mejores resultados adicionando contenidos de refuerzo <15% en peso de nanomaterial; mientras que con el mezclado en fundido se requiere una mayor cantidad de refuerzo para alcanzar altas conductividades eléctricas (~20% en peso). A pesar de esto, el mezclado en fundido es el método preferido para producir nanocompuestos debido a que es más práctico y elimina la utilización de solventes, permite procesar mayores volúmenes de material y, en general, resulta ser más económico.

### 1.3.2 Nanocompuestos híbridos

Recientemente se ha explorado una nueva estrategia para reducir u optimizar la concentración de nanomateriales utilizados en la preparación de nanocompuestos poliméricos y con ello incrementar sus propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas, entre otras, la cual consiste en la combinación de dos o más nanomateriales y producir **nanocompuestos híbridos**. Esta estrategia permite que las propiedades finales del compuesto puedan ser definidas por efectos aditivos o sinérgicos entre los nanomateriales de refuerzo; además, por este mecanismo se pueden contrarrestar algunas de las desventajas de un nanomaterial en específico, al modificar su desempeño en el compuesto con la presencia de otro nanomaterial o mejorar las interacciones con la matriz [51]. Por otra parte, la incorporación de otro tipo de nanopartículas reduce el espacio disponible en la matriz, induciendo a que la estructura llegue más fácilmente a la percolación, y el consecuente incremento de la conductividad a menores concentraciones [70]. Adicionalmente, la minimización del contenido de refuerzo puede también reducir el costo de los nanocompuestos, mejorar su procesabilidad y conservar las valiosas propiedades de los polímeros, tal como su ductilidad. En ese sentido, existen numerosas indicaciones de que se puede encontrar un efecto sinérgico en tales casos [70-75]; pero nuevamente, hay una amplia variación en los resultados reportados sobre las propiedades encontradas en los nanocompuestos híbridos. Evidentemente, considerando todos los posibles nanomateriales base carbono y sus proporciones variables en el nanocompuesto, así como los diferentes métodos de procesamiento utilizados, aún queda mucho por explorar en términos de microestructura-procesamiento-composición y propiedades en compuestos poliméricos híbridos con nanomateriales de carbono.

### 1.4 Celda de combustible polimérica o de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Una **celda de combustible** es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica [76-78]. Existen diferentes tipos de celdas de combustible cuya clasificación se basa principalmente en su temperatura de operación y el tipo de electrolito que utilizan. Entre estos tipos se encuentran las celdas de combustible alcalinas, de ácido fosfórico, poliméricas o **de membrana de intercambio protónico** (PEMFC, por sus siglas en

inglés), de carbonatos fundidos y de óxidos sólidos [76]. De entre estos tipos, las celdas de combustible poliméricas son las más utilizadas para la generación de energía en dispositivos portátiles, transportación y equipo estacionario, debido a su baja temperatura de operación (<100°C), compactidad, alta densidad de potencia, nula emisión de contaminantes y larga vida útil, entre otras ventajas [79,80]. Estas celdas utilizan como electrolito una membrana sólida de polímero, conductora de protones, para intercambiar iones entre dos electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino [81]. A continuación, se describen más a detalle los principales componentes de este tipo de celda de combustible y las principales funciones que desempeñan.

### **1.4.1 Componentes de una celda de combustible polimérica y sus funciones**

Una celda de combustible polimérica se puede dividir básicamente en dos secciones principales: el ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés) y las placas bipolares, además de incluir elementos complementarios como juntas y placas de extremo o finales. La Fig. 1.3 muestra un diagrama básico con los componentes de una celda de combustible polimérica. A continuación, se describen las características principales y funciones de cada componente de esta celda.

#### **a) Ensamble membrana-electrodo (MEA)**

El ensamble membrana-electrodo consiste de tres elementos: la membrana polimérica, la capa de catalizador y las capas de difusión de gas.

- *Membrana polimérica.* La membrana es el componente central en la PEMFC. Sus principales funciones consisten en separar las semi-reacciones que se producen en cada electrodo, proporcionando una barrera para el paso de gases y electrones; por lo tanto, la membrana permite sólo el paso de los protones de un electrodo a otro para completar la reacción, y fuerza a los electrones a viajar a través del circuito externo y producir la corriente eléctrica. Existen pocos polímeros disponibles en el mercado para esta aplicación; probablemente el más ampliamente utilizado es el desarrollado por la compañía DuPont en la década de 1970, que consiste en una membrana de PTFE

(Teflon<sup>®</sup>) con cadenas laterales que terminan en radicales de ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ), conocido como Nafion<sup>®</sup> [80,83].

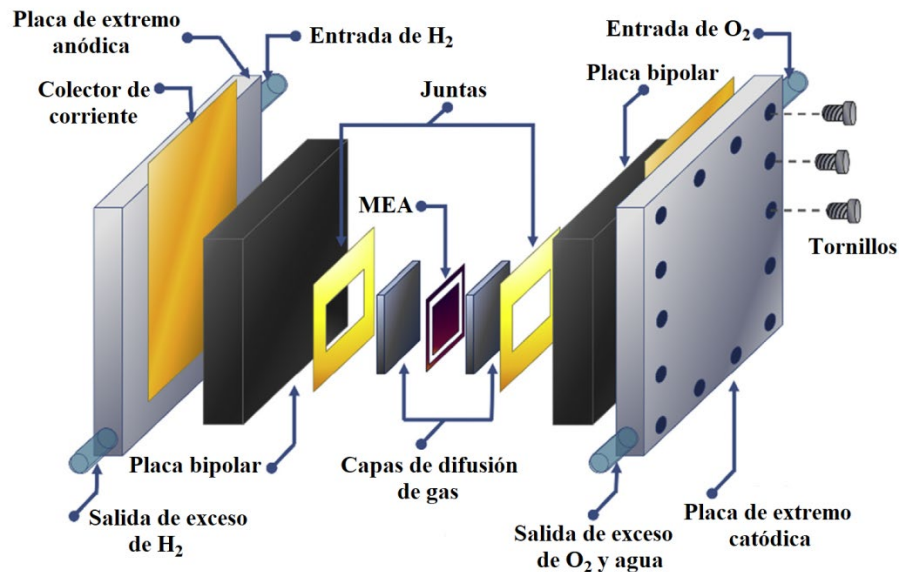


Fig. 1.3 Diagrama básico que muestra los componentes de una celda de combustible polimérica; este arreglo se repite para formar un *stack* o conjunto de celda. (Modificado de la referencia [82])

- *Capa de catalizador.* La capa de catalizador es el punto de interacción entre la membrana y la capa de difusión de gas. Es en este "punto triple" donde tienen lugar las reacciones intermedias de oxidación y reducción en la celda [84]. Debido a que estas reacciones intermedias generalmente ocurren muy lentamente a la temperatura de funcionamiento normal de una celda de combustible (unos 80 °C), el catalizador se utiliza tanto en el ánodo como en el cátodo para aumentar la velocidad de estas reacciones. El catalizador que ha demostrado ser el mejor para este tipo de celdas está basado en platino y comúnmente se utiliza soportado sobre carbono o grafito, tanto en el ánodo como en el cátodo. Sin embargo, dado el alto costo de los catalizadores de platino, se han realizado numerosos esfuerzos para minimizar el uso de este metal noble en la capa de catalizador [82,85]. Otro aspecto importante es el espesor de la capa de catalizador, el cual debe ser lo suficientemente delgado como para mantener al mínimo las pérdidas de potencial en la celda, optimizando la difusión del gas y la utilización del catalizador. Por lo tanto, el área de superficie activa del metal debe maximizarse para aumentar el área de reacción y obtener la eficiencia y tiempo de reacción deseados [86]. El espesor de la capa de catalizador para las celdas actuales suele ser entre 10-50  $\mu\text{m}$  [87].



- *Capas de difusión de gas.* El último componente del ensamble membrana-electrodo son las capas de difusión de gas, las cuales se colocan cubriendo ambos lados de la membrana impregnada con la capa de catalizador para sellar el ensamble. Sus principales funciones consisten en distribuir los gases a medida que fluyen desde las placas bipolares (ver adelante) hacia toda el área activa de la capa de catalizador en la parte anódica. En ese lado, la capa de difusión de gas proporciona una vía eléctrica para los electrones que se generan en la reacción de oxidación de H<sub>2</sub> en el ánodo, llevándolos de vuelta al plato bipolar anódico y al colector de corriente hacia el circuito externo que los conducirá al plato bipolar catódico. Al mismo tiempo, en la parte catódica, la capa de difusión conduce los electrones a la capa de catalizador catódica desde el plato bipolar de esta sección y el colector de corriente, asegurando el flujo completo de electrones. También facilitan el transporte del agua para la hidratación de la membrana y proporcionan soporte mecánico al ensamble [84,86,88]. Típicamente, las capas de difusión de gas están hechas de papel o tela de carbono de entre 100-300 μm de espesor [84]. Este material debe ser altamente poroso para garantizar que el hidrógeno se extienda desde las áreas más concentradas a las áreas de menor concentración, asegurando así que entre en contacto con toda la superficie del catalizador.

## **b) Placas bipolares**

Las placas bipolares son uno de los componentes clave en la celda de combustible polimérica, debido a que, en términos de peso, volumen y costo, representan una parte importante de ésta, y además, son responsables de funciones vitales para su rendimiento a largo plazo.

El tamaño y número de placas bipolares para integrar una celda de combustible dependen de las especificaciones del sistema, como la corriente y el voltaje [89,90]. Como se puede observar en la Fig. 1.4, las placas bipolares representan entre el 37% y el 45% del costo total de la celda, dependiendo de su tecnología de fabricación, y en términos de peso y volumen ocupan alrededor del 55% del total de la celda [9,91-93]. El costo total actual de una celda de combustible polimérica es de aproximadamente 200 USD/kW, pero la meta específica implementada por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE, por sus siglas en inglés) es de 35 USD/kW para una celda de combustible a utilizarse en la industria automotriz, incluyendo una meta de costo para las

placas bipolares de 10 USD/kW [9,90,94]. Dado el alto costo de las placas bipolares, la comercialización de las PEMFCs es limitada, por lo que el desarrollo de materiales para placas bipolares que cumplan con las características adecuadas y que sean fácilmente manufacturados es técnicamente importante para la fabricación y comercialización de las celdas de combustible a mayor escala.

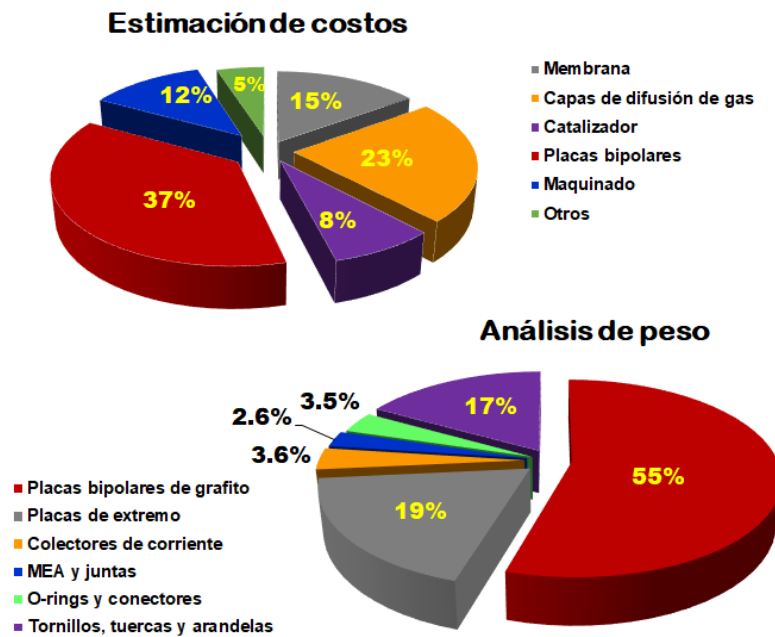


Fig. 1.4 Estimación relativa del costo y peso de los componentes de una celda de combustible polimérica.  
(Reproducido y modificado de la referencia [9])

### Funciones y requerimientos básicos de las placas bipolares

Las placas bipolares desempeñan funciones vitales para la operación de la celda, tales como [9,81,91]:

- (1) Distribuir uniformemente el gas combustible y el oxígeno/aire sobre las áreas activas de los electrodos a través de los canales de flujo.
- (2) Mantener separados ambos gases (combustible y oxidante), confinando el H<sub>2</sub> en el lado del ánodo y O<sub>2</sub> en el lado del cátodo.
- (3) Proporcionar conexión eléctrica y llevar la corriente eléctrica generada al exterior de la celda.

- (4) Facilitar la eliminación y el manejo de los subproductos de reacción como agua y gases sin reaccionar.
- (5) Prevenir la fuga de gases.
- (6) Disipar el calor de reacción.
- (7) Proporcionar resistencia mecánica, soporte y sujeción tanto al ensamble membrana-electrodo como a todo el conjunto de celdas individuales que conforman la celda de combustible.

Las placas bipolares deben diseñarse cuidadosamente para que sean económicas, fáciles de producir y ligeras, además de cumplir con requisitos técnicos específicos relacionados con sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas. Los requisitos en los que se ha basado el desarrollo de placas bipolares son establecidos por el US-DOE y varias compañías. Las propiedades más relevantes son las propiedades eléctricas y mecánicas y su durabilidad, de acuerdo con la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Metas establecidas por el US-DOE para el 2020 en placas bipolares [95].

<b>PROPIEDAD</b>	<b>Unidades</b>	<b>Meta para 2020</b>
Costo <sup>a</sup>	USD/placa, USD/kW	2, 10
Coefficiente de permeabilidad al H <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> /(scm <sup>2</sup> Pa)	<1.3×10 <sup>-14</sup>
Resistencia a la corrosión ánodo/cátodo	μA/cm <sup>2</sup>	<1
Conductividad eléctrica en el plano	S/cm	>100
Resistencia específica	Ω·cm <sup>2</sup>	0.01
Resistencia a la flexión	MPa	>25
Resistencia a la tensión <sup>b</sup>	MPa	>41
Conductividad térmica <sup>b</sup>	W/mK	>10
Estabilidad térmica	°C	-40 a 120

<sup>a</sup>Costo proyectado para la producción de alto volumen (500,000 celdas por año), asumiendo que el MEA cumple con el objetivo de rendimiento de 1000 mW/cm<sup>2</sup>.

<sup>b</sup>Meta establecida por Plug Power Co. para placas bipolares.

## **Tipos de placas bipolares**

Actualmente, una amplia gama de materiales, incluidos grafito, metales recubiertos y no recubiertos, y compuestos de polímeros con partículas conductoras (metales y carbono) se utilizan para fabricar placas bipolares. Sin embargo, la mayoría de estos materiales cumplen con sólo

algunos de los requisitos recomendados por el US-DOE para placas bipolares. Por tal motivo, uno de los principales desafíos en la producción de celdas de combustible poliméricas económicas es el desarrollo de materiales para placas bipolares que se puedan fabricar fácilmente, sean buenos conductores eléctricos y térmicos y posean una resistencia mecánica adecuada. La Fig. 1.5 muestra un esquema de la clasificación de materiales que han sido utilizados para la fabricación de placas bipolares para celdas de combustible poliméricas y a continuación se describen los tres principales tipos de ellos.

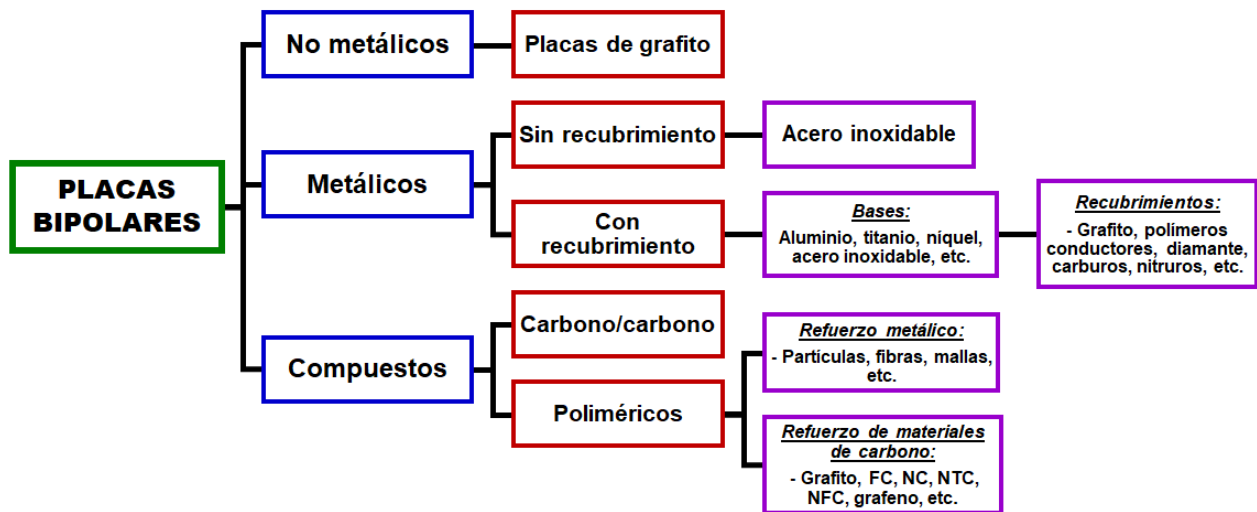


Fig. 1.5 Clasificación de materiales utilizados en el desarrollo de placas bipolares para celdas de combustible poliméricas. (Reproducido y modificado de la referencia [91])

- **Placas bipolares de grafito**

Tradicionalmente, el grafito ha sido el material más utilizado en la fabricación de placas bipolares debido a su alta conductividad eléctrica, buena resistencia a la corrosión y excelente estabilidad química en el entorno de la celda de combustible. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas, como es su baja resistencia mecánica, que obliga a que las placas sean más gruesas (varios milímetros de espesor) y al empleo de un proceso de impregnación al vacío con resina polimérica para mantener la impermeabilidad a los gases reactivos. Como resultado de esto, las placas no son ligeras, a pesar de la baja densidad del grafito. En segundo lugar, se requiere un largo proceso de maquinado para fabricar los canales de flujo en una placa de grafito convencional. Finalmente, los costos combinados tanto de la materia prima como del proceso de maquinado

resultan en costosas piezas que limitan la producción de celdas de combustible a mayor escala [9,81,91,94].

- **Placas bipolares metálicas**

Metales como aluminio [96], titanio [97], níquel [98] y acero inoxidable [99,100] han sido investigados como candidatos para la manufactura de placas bipolares, ya que poseen buena conductividad eléctrica, excelentes propiedades mecánicas, y nula permeabilidad a los gases; además, pueden ser estampados para formar los canales de flujo requeridos en las superficies internas de las placas bipolares. Sin embargo, en comparación con el grafito, los metales poseen una mayor susceptibilidad a la corrosión y tienden a disolverse en las condiciones de funcionamiento de la celda de combustible (80 °C y pH de 2-3) [9,101]. Este fenómeno de corrosión altera el rendimiento y la durabilidad de los sistemas, por lo que se ha probado la aplicación de recubrimientos anticorrosivos en la superficie de las placas, ya sea base carbono (grafito, polímeros conductores, carbono tipo diamante y monopolímeros orgánicos auto-ensamblados) [102,103], o de metales nobles, nitruros y carburos metálicos [104,105]. Desafortunadamente, dependiendo del espesor de la capa protectora, en algunos casos ésta puede llegar a ser altamente aislante, reduciendo la conductividad de la placa bipolar [106].

- **Placas bipolares de materiales compuestos**

En la búsqueda de materiales con mejores características para placas bipolares, se ha investigado otra categoría de materiales alternativos para su fabricación, como es el caso de los materiales compuestos. Estos materiales pueden subdividirse en: compuestos de carbono/carbono y compuestos poliméricos, que contienen adiciones de materiales base carbono o de partículas metálicas.

- *Compuestos de carbono/carbono.* Las placas bipolares de materiales compuestos de carbono/carbono se desarrollan a partir de un material de fibra de carbono poroso que se sella mediante una técnica de infiltración química de vapor (CVI), en la que se deposita carbono en la superficie del material en cantidad suficiente para que sea hermético [90]. Algunos desarrollos realizados en placas bipolares de materiales compuestos de carbono/carbono por parte de Besmann y col. [107] han mostrado conductividades

eléctricas elevadas (200-300 S/cm), baja densidad (0.96 g/cm<sup>3</sup>), excelentes propiedades mecánicas e impermeabilidad a la fuga de gases a través del espesor. Sin embargo, a pesar de que las placas bipolares de materiales compuestos de carbono/carbono han demostrado un gran potencial para alcanzar un equilibrio entre la conductividad y la resistencia mecánica, la técnica de CVI requiere temperaturas extremadamente altas y largos tiempos de procesamiento, lo que torna demasiado costoso el proceso de fabricación de estos materiales para una operación a gran escala [90].

➤ *Materiales compuestos poliméricos.* Los materiales compuestos poliméricos se han considerado como una alternativa potencialmente preferible a las placas bipolares metálicas y de grafito, debido a su ligereza, bajo costo, baja resistencia a la corrosión, buena resistencia mecánica y buena conductividad eléctrica y térmica [9,89,108]. Además, los canales de flujo pueden moldearse directamente en la placa, lo que elimina la necesidad de costosos procesos de maquinado. De acuerdo con el material de refuerzo, los materiales compuestos poliméricos se clasifican en dos categorías: compuestos poliméricos con refuerzo metálico y compuestos poliméricos con refuerzo de materiales carbonáceos.

❖ *Materiales compuestos poliméricos con carga metálica.* Los materiales compuestos poliméricos con refuerzos metálicos consisten en la combinación de una matriz polimérica y un material metálico en forma de partículas, fibras o mallas, entre otros, el cual mejora la conductividad y la resistencia mecánica; sin embargo, en algunos casos este enfoque también se ve afectado por el problema potencial de la corrosión. Entre los materiales que se han desarrollado a partir de este enfoque y han resultado ser buenos candidatos para la fabricación de placas bipolares, se encuentran el compuesto desarrollado en *Los Alamos National Laboratory* [91] a base de acero inoxidable, grafito poroso y PC, y el preparado por Kuo y Chen [109] utilizando Nylon 6 y fibras de acero inoxidable 316L.

❖ *Materiales compuestos poliméricos con carga de materiales de carbono.* Los compuestos poliméricos con refuerzo de materiales de carbono consisten en la combinación de una resina polimérica y un material de refuerzo a base de carbono, que puede incluir alótropos de carbono como grafito, NC, FC y NTC,

entre otros. En el apartado 1.3 se describieron las principales propiedades obtenidas en este tipo de materiales compuestos con el uso de diferentes micro y nanomateriales de carbono y a continuación, se describen los principales desarrollos en el uso de compuestos poliméricos con refuerzo de materiales de carbono como material para la fabricación de placas bipolares.

## **1.5 Aplicación de compuestos poliméricos en placas bipolares**

Como se mencionó anteriormente, las celdas de combustible poliméricas han surgido como dispositivos prometedores para la generación de energía alternativa, útil para aplicaciones de transporte, portátiles y de equipo estacionario. Sin embargo, la comercialización de estos dispositivos se ve limitada por el alto costo de fabricación de sus componentes y su durabilidad, por lo que uno de los principales retos en la producción de PEMFCs económicas es el desarrollo de materiales para placas bipolares que, en términos de costo, peso y volumen, representan un componente fundamental de la celda [9,91,94]. Los requisitos de propiedades y características de las placas bipolares son un gran desafío para cualquier clase de materiales, por lo que la investigación y desarrollos de materiales, diseños y fabricación de placas bipolares para aplicaciones en PEMFCs es un tema de interés práctico y científico.

Los materiales convencionales para fabricar placas bipolares se basan en grafito o en metales, aunque el más comúnmente utilizado es el grafito debido a sus ventajas de alta conductividad eléctrica, excelente resistencia a la corrosión y menor densidad que la de los metales. Sin embargo, las placas de grafito muestran algunas desventajas, como el alto costo asociado con las operaciones de maquinado requeridas para su formación y una resistencia mecánica relativamente baja [91,94,108]. Es en este punto en donde los compuestos poliméricos surgen como un material alternativo para sustituir al grafito para fabricar placas bipolares debido a que ofrecen ventajas como bajo costo, menor peso, resistencia mecánica relativamente alta, buena resistencia a la corrosión y mayor facilidad de fabricación que el grafito tradicional [9,108]. A pesar de estos beneficios, los compuestos poliméricos exhiben problemas relacionados con su baja conductividad eléctrica y algunas dificultades de procesamiento con altos contenidos de materiales de refuerzo.

En la literatura se han reportado interesantes progresos en el desarrollo de compuestos poliméricos para placas bipolares. La Fig. 1.6 muestra algunas imágenes de placas bipolares que se han desarrollado exitosamente para su aplicación en celdas de combustible poliméricas. Tal es el caso del estudio de Middelma y col. [110] de la compañía *NedStack*, que desarrollaron un proceso de moldeo de dos componentes, en donde un compuesto altamente conductor ( $\sim 2 \times 10^3$  S/cm) es usado para el área activa, mientras que para los bordes de la placa se usa un polímero no conductor de grado de moldeo por inyección (Fig. 1.6a). Este proceso permite la producción a gran escala de placas bipolares. Similarmente, Heinzl y col. [111] prepararon materiales compuestos que consisten en una matriz termoplástica y una mezcla de compuestos de carbono con aditivos adicionales para aumentar la conductividad del material hasta alrededor de 50 S/cm. Estos materiales fueron obtenidos por extrusión y moldeo por inyección para la fabricación masiva de placas bipolares, como se muestra en la Fig. 1.6b. En otro estudio posterior, Mathur y col. [112] desarrollaron compuestos poliméricos basados en grafito natural o sintético, FC y NC como constituyentes de refuerzo, y resina fenólica termoestable tipo resol como polímero aglutinante, encontrando que la composición óptima para obtener las mejores propiedades eléctricas ( $\sim 300$  S/cm) y mecánicas ( $\sim 50$  MPa en resistencia a la flexión) fue usando 35% de grafito natural, 5% de FC, 25% de NC y 35% de resina fenólica (% en vol.).

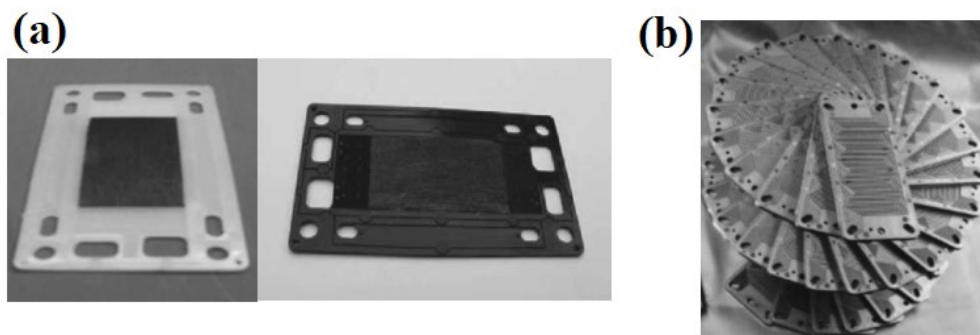


Fig. 1.6 Imágenes de placas bipolares obtenidas mediante (a) moldeo por inyección de dos componentes y (b) moldeo por inyección de un material compuesto, reproducidos de la referencia [110] y [111], respectivamente. Las dimensiones de estos dos tipos de placas son 250 x 250 x 2 mm y 140 x 60 x 2.5 mm, respectivamente.

Considerando la adición de nanomateriales de carbono como contenido minoritario, Lee y col. [113] fabricaron nanocompuestos poliméricos mediante moldeo por compresión a partir de grafito (75% en vol.) y resina epóxica (25% en vol.), con la adición de pequeñas cantidades de MWCNT (0.5-3% en vol.). La más alta conductividad eléctrica en el plano alcanzada fue de 254.7 S/cm utilizando 2% en vol. de MWCNT ( $\sim 4\%$  en peso), la cual fue 105% más alta que la registrada



en el compuesto usando sólo grafito. A su vez, la resistencia a la flexión mostró un incremento del 173% respecto al compuesto sin la adición de MWCNT. Dichas propiedades indican que estos materiales son potenciales candidatos para la producción de placas bipolares. Por otra parte, un compuesto similar desarrollado por Liao y col. [108] usando grafito (80% en peso), PP (20% en peso) y MWCNT (0.8% en peso), alcanzó conductividades eléctricas de  $\sim 550$  S/cm en el plano; sin embargo, la resistencia mecánica obtenida fue ligeramente menor que la reportada por Lee y col. [113]. En otro estudio, Kakati y col. [114] demostraron que la adición de mínimas cantidades de grafeno (1% en vol.) conduce a una mejora notable en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos de grafito natural (64%), NC (5%), FC (5%) y resina de fenol formaldehído (25%), (% en vol.). Las propiedades obtenidas en este nanocompuesto fueron de 435 S/cm en conductividad eléctrica en el plano y 57 MPa en resistencia a la flexión, las cuales son excelentes para su aplicación como placas bipolares en celdas de combustible poliméricas.

Lo anterior muestra el gran potencial de los compuestos poliméricos para la sustitución del grafito como material para placas bipolares; sin embargo, los desarrollos que incluyen su producción a mayor escala son escasos, ya que esto depende en gran medida del contenido de micro y materiales de carbono adicionados. Por lo tanto, el diseño y desarrollo de materiales para placas bipolares en donde se minimice la cantidad de materiales conductores adicionados y que, a su vez, mantenga un balance óptimo de propiedades (eléctricas, mecánicas, de resistencia a la corrosión, etc.), y que, en principio, puedan ser fácilmente manufacturados, es un tema que vale la pena seguir explorando.

## **1.6 Justificación y objetivos del estudio**

La incorporación de nanomateriales de carbono en una matriz polimérica ha demostrado ser un enfoque prometedor para diseñar nanocompuestos con propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas y con probables aplicaciones a mayor escala. Más aún, cuando se combinan dos o más tipos de nanomateriales carbonáceos para formar nanocompuestos híbridos, el compuesto obtenido puede presentar propiedades superiores a las alcanzadas utilizando un solo tipo de nanomaterial, esto como resultado de los efectos sinérgicos que se producen entre los nanomateriales de carbono adicionados. Sin embargo, para producir un compuesto híbrido multifuncional de alto rendimiento,

se requiere una distribución preferencial de nanomateriales bien dispersados que formen redes conductoras a través de la matriz del material compuesto, lo cual puede lograrse mediante la aplicación de un procesamiento adecuado. Dicha estructura también minimizaría la cantidad de nanomaterial utilizada. En este trabajo, se prepararon nanocompuestos poliméricos por mezclado en fundido, adicionando NTC y combinaciones de NTC/NFC a una matriz de PP, usando diferentes contenidos de ambos nanomateriales. El énfasis principal de este trabajo es el estudio de la microestructura, propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos resultantes, para ser evaluados como posibles candidatos para la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

### **Objetivo General**

Fabricar y caracterizar nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC que presenten una microestructura adecuada para promover la obtención de las propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión requeridas para su aplicación como placas bipolares en celdas de combustible poliméricas.

# Capítulo 2

## PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS POLIPROPILENO – NANOMATERIALES DE CARBONO

### 2.1 Introducción

El PP es un polímero semicristalino y no polar que consiste en una cadena lineal de hidrocarburos saturados. A nivel mundial, este material ocupa alrededor del 25% de la producción total de termoplásticos [115]. Es uno de los polímeros termoplásticos más versátiles, con aplicaciones tanto de plástico como de fibra en prácticamente todos los mercados de uso final de plásticos. Es muy utilizado en la fabricación de compuestos debido a su alta resistencia a la corrosión y al calor, baja densidad, excelente procesabilidad, facilidad de moldeo y bajo costo. El PP puede ser procesado prácticamente mediante todos los métodos de procesamiento de termoplásticos, aunque la mayoría de los productos típicos de PP se fabrican mediante extrusión de uso general, extrusión por soplado y moldeo por inyección [116]. Dada su versatilidad, el PP ha sido ampliamente utilizado para la fabricación de compuestos poliméricos, combinándolo con diversos tipos de refuerzos basados principalmente en materiales inorgánicos como arcillas, óxidos metálicos y materiales de carbono [53,54,65-68,108,117-120].

Comparada con otros tipos de refuerzos, la investigación sobre compuestos de PP con nanomateriales de carbono como NTC, NFC o grafeno, ha tenido mayor auge debido a las excelentes propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas que se han obtenido a partir de la adición de estos nanomateriales. Existe una gran cantidad de publicaciones relacionadas con el procesamiento, las propiedades y el modelado de nanocompuestos de PP utilizando nanomateriales de carbono [39,45,53,54,65-68,70,121-125]. En muchos casos se han reportado propiedades mecánicas, físicas y químicas notables con la adición de cantidades relativamente bajas de nanomateriales; sin embargo, es claro que la mayoría de las propiedades dependen en gran medida de la microestructura de los nanocompuestos, la cual está controlada por los procesos empleados en la producción de éstos.

El enfoque principal de este capítulo es la descripción y comparación de las propiedades eléctricas y mecánicas que han sido obtenidas en compuestos de PP utilizando diferentes nanomateriales de carbono.

## 2.2 Propiedades eléctricas de nanocompuestos poliméricos

Es ampliamente conocido que la mayoría de los polímeros utilizados como matrices en compuestos poliméricos son materiales aislantes, exhibiendo una conductividad eléctrica muy baja en el rango de  $10^{-13}$  a  $10^{-17}$  S/cm [81,89]; el PP no es la excepción ya que, de acuerdo a los datos reportados sobre este material, muestra una conductividad eléctrica entre  $10^{-16}$  y  $10^{-18}$  S/cm [126]. Como se discutió anteriormente, la adición de nanomateriales de carbono incrementa la conductividad eléctrica de los materiales compuestos poliméricos. El incremento en la conductividad eléctrica dependerá en gran medida de la concentración de los nanomateriales utilizados y su distribución en el nanocompuesto. Una teoría importante para entender el mecanismo de conducción de los materiales compuestos es la de **percolación** [9,32,127].

La teoría de percolación fue desarrollada por Flory y Stockmayer, quienes la utilizaron para describir cómo moléculas pequeñas ramificadas reaccionaban para formar moléculas más grandes conforme un mayor número de enlaces químicos se formaban entre las moléculas originales [128]. En un compuesto polimérico, los electrones son libres de fluir a través de las partículas

conductoras. Si estas partículas entran en contacto entre sí, se puede formar una trayectoria continua a través de la matriz del polímero, a lo largo de la cual los electrones se desplacen. Esta ruta se denomina **red conductiva**, y el material con la red conductiva se convierte en un material conductor [9]. La conductividad eléctrica de un compuesto generalmente depende de la fracción en volumen o en peso adicionada de refuerzo conductor. Tres estados principales explican el comportamiento de la conductividad eléctrica en los compuestos poliméricos que contienen refuerzos conductores, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.1.

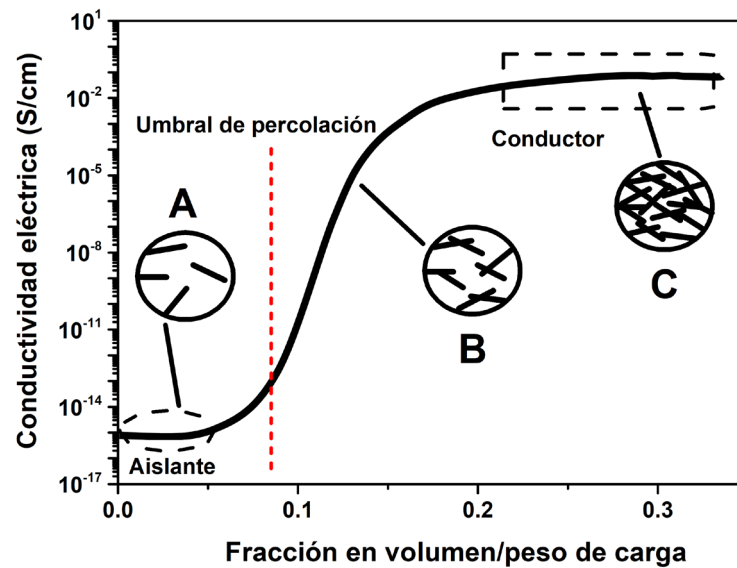


Fig. 2.1 Dependencia de la conductividad eléctrica respecto a la fracción en volumen o en peso del refuerzo conductor. (Reproducido y modificado de la referencia [129])

Cuando la concentración de refuerzo conductor es baja, la conductividad del material compuesto sigue siendo muy cercana a la de la matriz de polímero puro, eléctricamente aislante (estado A), debido a que no existen rutas para el transporte de electrones. A cierta concentración crítica se ha introducido suficiente material conductor para que comience la formación de redes conductoras continuas a través del material compuesto; a esta concentración crítica se le conoce como **umbral de percolación** ( $\phi_c$ ). Después del umbral de percolación se encuentra un estado que produce un aumento significativo en la conductividad con muy poco aumento en la cantidad de refuerzo conductor, como se muestra en el estado B. Después de este estado de incremento drástico, la conductividad ralentiza su aumento y se aproxima al valor nominal del refuerzo conductor. Conforme aumenta la concentración, la red conductiva a través de la muestra gradualmente se completa y el compuesto polimérico se comporta entonces como un material conductor (estado C)

[129]. Eventualmente, la adición de más refuerzo conductor no aumenta la facilidad de movimiento de los electrones; por lo tanto, la conductividad no mejora ya de forma significativa.

La conductividad eléctrica de los compuestos poliméricos con contenidos de nanomateriales de carbono depende de la forma y tamaño de partícula y de las propiedades de los materiales conductores aplicados [89,129]. Adicionalmente, el estado de dispersión y la distribución de estos nanomateriales dentro de la matriz de polímero representan factores de la mayor importancia para las propiedades eléctricas de los compuestos poliméricos. Por lo tanto, para maximizar las ventajas de los refuerzos conductores debe buscarse la manera de obtener una dispersión y distribución óptimas que promuevan la formación de redes conductivas, utilizando cantidades de refuerzos conductores lo más bajos posible.

De acuerdo con Al-Saleh y Sundararaj [21], para formar una red conductiva dentro de una matriz aislante no se requiere necesariamente un refuerzo conductor bien distribuido ni perfectamente bien disperso. La Fig. 2.2 esquematiza, en particular, la capacidad de nanomateriales fibrosos como NTC y NFC (1D) para lograr la percolación en un plano (2D) en función de diferentes escenarios de dispersión y distribución. El esquema (a) muestra que la escasa dispersión del material, formando grandes agregados, dificulta el contacto entre las partículas. Por otro lado, en el esquema (b) se muestra un escenario de excelente distribución del refuerzo conductor dentro del material compuesto; sin embargo, la dispersión insuficiente de los agregados del refuerzo conductor no permite la formación de redes conductivas. En el esquema (d), la distribución y dispersión perfectas de las fibras aumenta la separación entre ellas y no se consigue suficiente conectividad. Mientras que en el caso del escenario (c), es posible observar una distribución preferencial de fibras irregularmente dispersas, lo cual da lugar a la formación de redes conductivas a través del material compuesto. Tal estado óptimo de dispersión y distribución es el que se busca obtener cuando se desarrollan compuestos poliméricos utilizando nanomateriales de carbono con el fin de elevar la conductividad eléctrica.

Para optimizar la dispersión y distribución de refuerzos conductores, especialmente de nanomateriales como NTC y NFC, que despliegan una marcada tendencia a formar agregados, se han usado técnicas como la funcionalización química y la dispersión por métodos mecánicos [127,130].

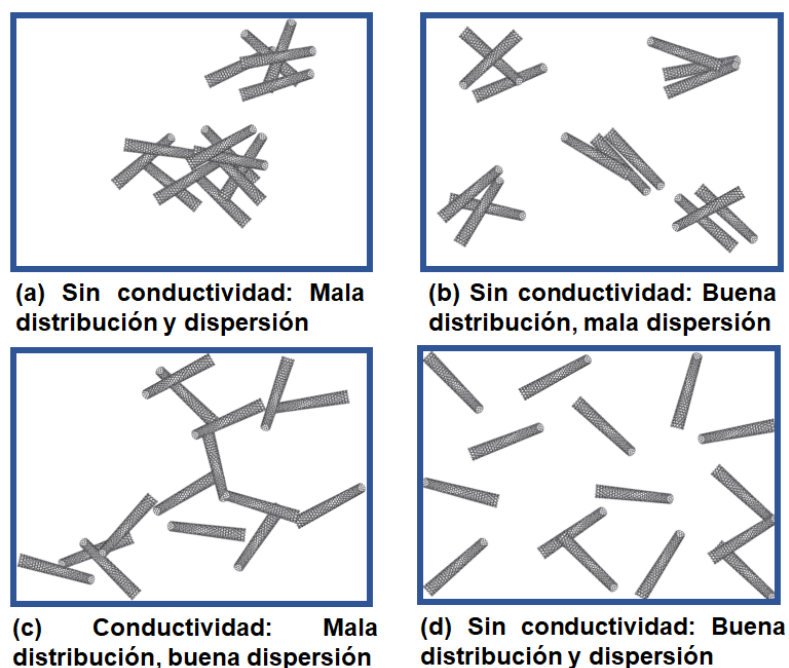


Fig. 2.2 Diferentes escenarios de dispersión y distribución de nanomateriales de carbono fibrosos (NTC y NFC).

(Reproducido y modificado de la referencia [21])

### a) Funcionalización química

Se basa en el enlace covalente de entidades funcionales sobre las superficies laterales del nanomaterial. Este proceso puede realizarse por reacción con algunas moléculas de alta reactividad química como flúor, y posteriormente la sustitución de los átomos de flúor por grupos amino, alquilo o hidroxilo. Entre otros métodos que también se han empleado con éxito, se incluyen la cicloadición, mediante la reacción de Diels-Alder, adición de carbeno y nitreno, cloración, bromación e hidrogenación. La funcionalización mediante la creación de defectos es otro de los métodos más utilizados, llevándose a cabo mediante un proceso oxidativo con ácidos fuertes, como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o una mezcla de ellos, o con oxidantes fuertes, como  $\text{KMnO}_4$ , ozono o plasma reactivo. Los grupos de ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) o hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) formados en la superficie se usan como precursores de otras reacciones químicas, tales como silanización, esterificación, tiolación, alquilación y arilación [127,130]. Después de estos tratamientos, los nanomateriales de carbono muestran mejor interacción con la matriz polimérica, dando como resultado una mejor dispersión y distribución dentro del material compuesto [21].

## **b) Dispersión por medios mecánicos**

Esta es una de las técnicas más simples, económicas y manejables para mejorar la dispersión de nanomateriales de carbono en un matriz polimérica a mayor escala. Las técnicas más comúnmente utilizadas son las de alta potencia/energía, como el ultrasonido y la molienda mecánica, y las de cizallamiento a alta velocidad, como mezclado y extrusión [130]. El mezclado y la extrusión consisten básicamente en la adición a la tolva de alimentación del equipo de gránulos del material termoplástico mezclados con nanomateriales de carbono. El mezclado se realiza a alta velocidad creándose altos esfuerzos de corte, lo que da como resultado la fragmentación de aglomerados, la dispersión de las partículas y su mezcla con el polímero en estado fundido [127]. Una de las ventajas de estos procesos es que producen menor daño estructural y fractura de los nanomateriales durante el procesamiento, como es el caso de los nanotubos de carbono, además de que permiten la adición de más altos contenidos de material de refuerzo [131]. Sin embargo, factores como las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo y velocidad de mezclado), viscosidad de la matriz, tipo y concentración del refuerzo de carbono utilizado, deben ser tomados en cuenta para lograr una dispersión adecuada de los nanomateriales en el material compuesto [21,127,132].

### **2.2.1 Propiedades eléctricas de nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono**

Las propiedades eléctricas de nanocompuestos de PP y nanomateriales de carbono como NTC, NFC y grafeno se han estudiado extensamente, por lo que en la literatura puede encontrarse un gran número de publicaciones relacionadas con este tema. La Fig. 2.3 muestra una comparación de algunos estudios que reportan la conductividad eléctrica en el plano de nanocompuestos de PP usando diferentes contenidos de nanomateriales de carbono (NTC de pared múltiple, NFC y grafeno) y que fueron obtenidos principalmente por mezclado en fundido. Como se puede observar, el máximo contenido utilizado es de 30% en peso. A concentraciones de 5 y 10% en peso, la mayoría de los nanocompuestos con NTC registran conductividades eléctricas de 2 a 3 órdenes de magnitud mayores a las registradas en nanocompuestos que contienen NFC o grafeno; esta diferencia se hace cada vez menor conforme se aumenta el contenido de nanomateriales hasta valores de 20% en peso. A esta concentración máxima de 20% en peso de NTC se registran valores



de conductividad de  $\sim 10^0$  S/cm. Por otra parte, en la mayoría de los estudios que usan NFC, a excepción del trabajo de Finegan y col. [45] en donde se utilizaron NFC con alto grado de grafitización, los valores de conductividad obtenidos son relativamente bajos y no superan los  $10^{-3}$  S/cm, incluso utilizando contenidos altos de NFC (40% en peso). En los nanocompuestos con grafeno se observan incrementos más notables en la conductividad a partir de la adición de 10% en peso. El máximo valor alcanzado en estos nanocompuestos es de  $\sim 10^0$  S/cm adicionando hasta 20% en peso de grafeno, valor ligeramente menor que el obtenido con NTC. De acuerdo a estas observaciones, se puede inferir que el uso de NTC permite lograr mejores propiedades eléctricas a menores contenidos que con NFC o grafeno. Esto se debe principalmente a una mayor facilidad para ser dispersados en la matriz polimérica a diferencia del grafeno, y a que poseen mejores propiedades eléctricas comparados a las NFC.

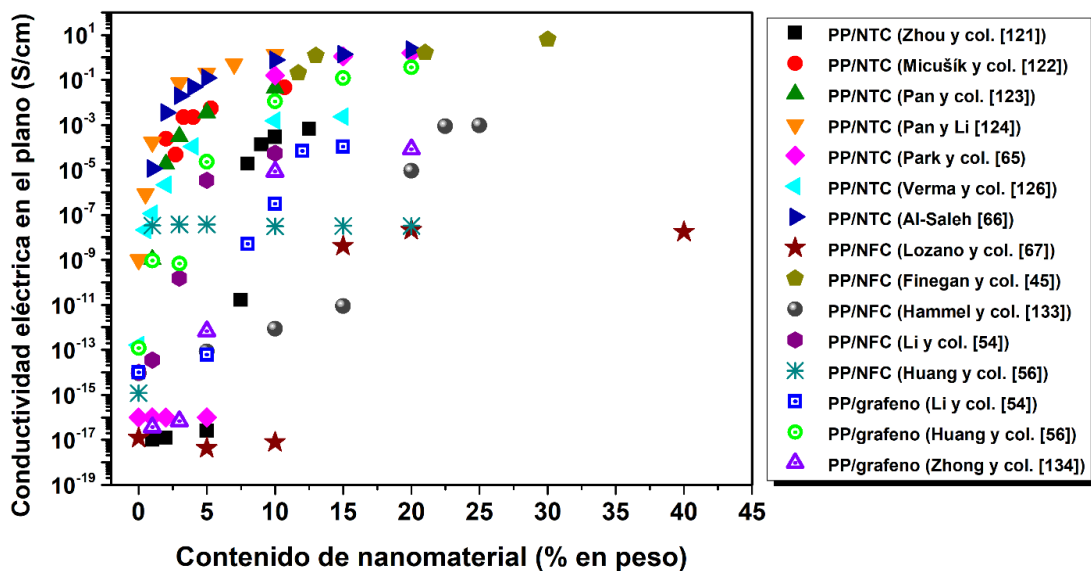


Fig. 2.3 Comparación de la conductividad eléctrica en el plano obtenida en nanocompuestos de PP con diferentes contenidos de nanomateriales de carbono (NTC de pared múltiple, NFC y grafeno).

## 2.3 Propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos

Respecto a las propiedades mecánicas de materiales compuestos poliméricos, los cambios en el módulo elástico y la resistencia a la tensión son marcadamente dependientes del grado de interacción entre las partículas de refuerzo y la matriz polimérica. Una de las ventajas del uso de nanomateriales como refuerzo es que su tamaño es mucho más pequeño que la longitud de grieta

crítica que típicamente inicia la falla en los compuestos. Sin embargo, para que estas partículas proporcionen un efecto considerable de reforzamiento deben cumplir con cuatro requisitos principales: alta relación de aspecto, buena dispersión y distribución, adecuada transferencia interfacial de esfuerzos y alineación preferente en el caso de materiales fibrosos [47,135].

La **relación de aspecto** es la relación entre la dimensión más grande del material de refuerzo y la más pequeña. En materiales fibrosos como NTC y NFC, se refiere a la relación entre su longitud y diámetro [136]. Esta relación influye de manera importante en la rigidez, resistencia a la fractura, porcentaje de alargamiento y tenacidad del material compuesto [137]. En nanocompuestos poliméricos, la relación de aspecto del nanomaterial de refuerzo debe ser lo suficientemente grande para maximizar la transferencia de carga entre éste y la matriz polimérica y, de esta forma, lograr propiedades mecánicas mejoradas [47,127]. En particular, se han encontrado algunos estudios que investigan el efecto de la relación de aspecto de nanomateriales de carbono sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos de PP. Por ejemplo, Verma y col. [125] estudiaron el efecto del cambio en la relación de aspecto de NTC de pared múltiple sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos de PP. Ellos reportaron que usando NTC de relación de aspecto de  $\sim 10^2$  y  $\sim 10^3$ , se encontraron incrementos mayores en el módulo de Young y la resistencia a la tensión con los NTC de mayor relación de aspecto. Similarmente, Zhang y col. [138] estudiaron el comportamiento al impacto de nanocompuestos de PP con NTC de diferentes longitudes y relación de aspecto, concluyendo que los nanocompuestos con NTC de mayor relación de aspecto mostraron las mejores propiedades de resistencia al impacto.

La **dispersión** de los nanomateriales de carbono en la matriz polimérica es otro de los factores importantes en la producción de nanocompuestos poliméricos. Para mejorar las propiedades mecánicas de estos compuestos se requiere una buena dispersión y/o distribución de los nanomateriales en la matriz de polímero. La dispersión y/o distribución homogénea de los nanomateriales no sólo promueve una mayor área disponible de éstos para la unión con la matriz polimérica, sino también minimiza los puntos de concentración de esfuerzos y mejora la uniformidad de la distribución de esfuerzos en todo el compuesto [47,127,135]. Los nanomateriales de carbono utilizados como refuerzos se pueden dispersar y/o alinear en una matriz polimérica usando diferentes técnicas, como se mencionó en el apartado 2.2, además de algunos otros procedimientos, como la utilización de surfactantes y campos magnéticos [139,140].

Otro requisito fundamental para un nanocompuesto reforzado es que el conjunto de cargas externas aplicadas al compuesto se transfiera de manera eficiente a los nanomateriales de refuerzo y permita que éstos tomen la mayor parte de la carga aplicada [135]. Para garantizar una **transferencia de esfuerzos** adecuada se requiere una excelente adhesión entre el refuerzo y la matriz polimérica. Una fuerte adhesión interfacial minimiza la concentración de tensión en la interfaz del refuerzo/polímero, lo que previene la falla del compuesto [47,127,141]. Algunas alternativas que han demostrado mejorar la adhesión interfacial en nanocompuestos, son a través de técnicas de funcionalización química y física de los nanomateriales de refuerzo, algunas de las cuales fueron descritas en el apartado 2.2 y que son también aplicables para la mejora en propiedades mecánicas. En relación con nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono existen algunos estudios que han mejorado las propiedades mecánicas como el módulo de Young, la resistencia a la tensión y la tenacidad a la fractura mediante la funcionalización de los nanomateriales adicionados (NTC, NFC y grafeno) [142-145]. Por ejemplo, Xin y col. [145] reportaron un incremento de casi un 80% respecto a la matriz de PP en el módulo de Young de nanocompuestos de PP con 10% en peso de NTC funcionalizados, a diferencia del aumento obtenido de sólo 46% usando NTC sin funcionalizar. Esta diferencia fue atribuida a la mejora en la dispersión de los NTC funcionalizados y a la mayor interacción interfacial entre éstos y la matriz.

La **alineación** de los nanomateriales (el caso de NTC o NFC) en la matriz del compuesto también puede conducir a importantes cambios tanto en las propiedades mecánicas como en otras propiedades del compuesto [127,135]. Para la alineación de nanomateriales fibrosos en nanocompuestos se han empleado algunas técnicas como extrusión, hilado en fundido o la aplicación de campos eléctricos o magnéticos [130,140,146-149]. El grado de alineación de estos nanomateriales en el compuesto se rige por dos factores principales, el diámetro de la fibra y su contenido en el compuesto. Diámetros menores mejoran el grado de alineación debido a una mayor facilidad para orientarse en la dirección del flujo, mientras que un mayor contenido de nanomaterial afecta adversamente la alineación debido a la aglomeración y las restricciones de movimiento en la estructura [127]. En algunos casos la alineación de nanomateriales no es del todo benéfica, ya que los nanocompuestos alineados presentan propiedades mecánicas altamente anisotrópicas; es decir, que a lo largo de la dirección de la alineación éstas suelen ser superiores respecto a las propiedades mecánicas medidas en la dirección perpendicular a dicha orientación [127,135].

### **2.3.1 Propiedades mecánicas de nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono**

En la Tabla 2.1 se presenta una recopilación de valores de las propiedades mecánicas obtenidas en reportes previos sobre nanocompuestos de PP con NTC de pared múltiple, NFC y grafeno, que en su mayoría fueron obtenidos por mezclado en fundido. Comparando el número de publicaciones de los tres nanomateriales analizados, se puede observar que es más vasta la literatura concerniente a nanocompuestos de PP-NTC preparados por mezclado en fundido, seguido por un proceso de moldeo por inyección. Es claro que a contenidos menores al 5% en peso de NTC se obtienen incrementos considerables de hasta ~70% en la resistencia a la tensión y de ~50% en el módulo de Young. A su vez, el aumento en la cantidad de nanomaterial produce incrementos graduales adicionales de hasta 82% usando contenidos máximos de 20% en peso de NTC. Esto apunta a la existencia de una microestructura en la que los NTC se encuentran bien distribuidos (según la Fig. 2.2).

Por otra parte, en los estudios utilizando NFC en contenidos de hasta 5% en peso se observa un menor incremento en la resistencia mecánica comparado con el obtenido con NTC; conforme se incrementa el contenido de NFC por arriba de 5% en peso, se registran incrementos de hasta 159% en resistencia a la tensión y de 225% en el módulo elástico con respecto a la matriz de PP utilizada, lo que demuestra el gran efecto de reforzamiento que pueden impartir las NFC en los nanocompuestos.

Con el uso de grafeno como nanomaterial de refuerzo, los estudios analizados coinciden en que con adiciones del nanomaterial de 1-3% en peso, el nanocompuesto adquiere una mayor resistencia mecánica y rigidez, debido posiblemente a que con bajos contenidos, las láminas de grafeno se pueden exfoliar más fácilmente durante el procesamiento, lo que asegura una mejor dispersión y distribución de éstas en la matriz de polímero para lograr un refuerzo más efectivo. Por otro lado, el aumentar el contenido de grafeno puede causar un mayor apilamiento entre las láminas y dificultar su exfoliación en la matriz, provocando el decremento en las propiedades mecánicas del nanocompuesto [53].

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas obtenidas en nanocompuestos poliméricos basados en PP y nanomateriales de carbono (NTC de pared múltiple, NFC y grafeno). El contenido óptimo corresponde a la cantidad de refuerzo donde el aumento de la resistencia a la tensión y/o el módulo elástico fue el máximo. Cuando el módulo elástico mostró el valor máximo a un contenido diferente, éste se señaló por separado.

Nanomaterial agregado	Método de preparación	Contenido óptimo (% en peso)	Resistencia máxima a la tensión (MPa) / % de incremento respecto a PP	Módulo de Young (GPa) / % de incremento respecto a PP	Ref.
NTC	MF, MI	0.3	35.9 / 17	2.1 / 34	[150]
NTC	MF, MI	1	32.0 / 16	1.6 / 53	[151]
NTC	MF, MC	1.5	34.6 / 22	0.8 / 25 a 4% en peso	[152]
NTC	MF, MI	3	36.8 / 30	2.1 / 68 a 5% en peso	[39]
NTC	MS, MF, MC	3	39.7 / 72	0.2 / 37	[153]
f-NTC	MF, MI	4	34.0 / 17	-	[154]
NTC	MF, MI	5	38.7 / 22	1.7 / 36	[155]
NTC	MF, MI	5	41.0 / 51	-	[156]
NTC	MF, MI	6	-	2.1 / ~700	[157]
f-NTC	MF, MI	10	38.5 / 7	1.3 / 73	[134]
NTC	MF, MI	10	37.1 / 12	1.6 / 24	[145]
NTC	MF, MI	15	47.1 / 38	0.4 / 52	[125]
NTC	MF, MI	20	51.5 / 82	-	[66]
NFC	MF, MI	5	69.0 / 19	-	[158]
NFC	MF, MI	10	37.0 / 32	2.8 / 86 a 20% en peso	[159]
f-NFC	MF, MI	24	70 / 159	3.9 / 225	[160]
e-grafeno	MF, MC	1	37.0 / 75	1.8 / 74	[53]
Grafeno	MF, MC	3	61.5 / 81	2.3 / 100	[161]
Grafeno	MF, MC	5	-	2.4 / 46	[56]
Grafeno	MF, MI	10	36 / 9	1.9 / 51	[134]
e-grafeno	MF, MC	10	29 / 78	0.9 / 113	[162]
Grafeno	MF, MI	10	-	2.0 / 54	[163]

f: funcionalizado; e: exfoliado; MF: mezclado en fundido; MS: mezclado en solución; MI: moldeo por inyección; MC: moldeo por compresión.

## 2.4 Otras propiedades de nanocompuestos poliméricos

El amplio abanico de propiedades que poseen los nanomateriales de carbono permite obtener materiales compuestos multifuncionales a partir de estas adiciones. Además de las excelentes propiedades eléctricas y mecánicas que exhiben los nanocompuestos poliméricos al incluir nanomateriales de carbono se han encontrado otras propiedades sobresalientes, resultado del efecto

positivo de estas nanopartículas, como son las propiedades de resistencia a la corrosión en medios específicos y propiedades de transporte térmico, las cuales son descritas a continuación.

### 2.4.1 Resistencia a la corrosión

La corrosión puede ser definida como el deterioro de los materiales debido a la interacción química con su ambiente [164]. Los materiales poliméricos, en especial las poliolefinas como PE y PP, se distinguen por mostrar una alta resistencia a la corrosión y estabilidad química cuando son expuestos a ambientes agresivos, tal es el caso de medios ácidos, alcalinos o salinos. Estas propiedades son atribuidas a los fuertes enlaces covalentes que componen su estructura química, los cuales requieren de una alta energía para ser disociados (~350 KJ/mol) y puedan interactuar con alguna otra especie [165]. Por otra parte, de acuerdo con algunos estudios, los materiales de carbono como el grafito, NC y FC muestran una alta estabilidad química cuando se exponen a medios acuosos; en particular, el grafito es prácticamente inerte en soluciones alcalinas o neutras [166,167]. Sin embargo, en soluciones ácidas, como es el caso del entorno en una celda de combustible, materiales como el grafito y el NC han mostrado fenómenos de corrosión con evolución de CO<sub>2</sub> [168,169]. Estudios desarrollados por Binder y col. [170] describen el mecanismo de oxidación electroquímica del carbono en dos pasos, como se muestra a continuación. En el primer paso, ocurre la oxidación del átomo de carbono (Ec. 2.1):



donde  $C_x$  denota la forma particular de carbono. Posteriormente, el producto  $C_x^+$  se hidroliza, dando como resultado la formación de óxidos superficiales estables (Ec. 2.2). Los tipos de óxidos superficiales que comúnmente pueden generarse en los carbonos son los grupos fenol, carbonilo, carboxílico y lactona [171].



Típicamente, el entorno operativo de una celda de combustible polimérica es de 80 °C y un pH de 2-3; por lo tanto, materiales conteniendo carbono en su estructura pueden presentar cierta susceptibilidad a la corrosión cuando son expuestos a estas condiciones, como es el caso de los

compuestos poliméricos con adiciones de materiales de carbono (grafito, NC, FC) usados en las placas bipolares de la celda. Estos fenómenos de corrosión son perjudiciales para el rendimiento de la celda de combustible debido a que la presencia de óxidos superficiales en las placas aumenta notablemente la resistencia de contacto entre éstas y las capas de difusión de gas, además de que pueden ocurrir cambios en la topografía de su superficie que reducen potencialmente el área de contacto con las capas de difusión [9]. A pesar de esto, son escasos los reportes de investigación sobre la corrosión o de pruebas de durabilidad en materiales compuestos, más aún para compuestos poliméricos que adicionan nanomateriales como NTC, NFC o grafeno [114,172-176]. Obviamente, la gran mayoría de los estudios que reportan análisis de corrosión se enfocan en materiales metálicos para placas bipolares [96-104,177-180].

En particular, se ha estudiado el comportamiento electroquímico de materiales carbonáceos como NC y NTC en ambientes que simulan las condiciones de operación de celdas de combustible poliméricas [171,181,182]. En dichos estudios los NTC han mostrado mayor resistencia a la oxidación electroquímica, lo cual fue atribuido a la estructura grafitica altamente ordenada de las capas de grafeno enrolladas que forman su estructura, que dificulta el acceso de los átomos de oxígeno, a diferencia de lo que ocurre en las partículas amorfas de NC. Sin embargo, estos estudios relacionados a la respuesta electroquímica de NTC y NC en entornos simulados de celdas de combustible se basan en su aplicación como soporte de catalizadores. Por lo tanto, se requiere más investigación acerca del efecto que impartirían estos nanomateriales como parte de un nanocompuesto polimérico para placas bipolares.

Existen algunos estudios en la literatura referentes al comportamiento electroquímico de compuestos poliméricos que contienen cantidades menores de nanomateriales de carbono (~1%), probados en ambientes simulados de celdas de combustible poliméricas; por ejemplo, Kakati y col. [114] desarrollaron placas bipolares compuestas de grafito natural, NC, FC, resina fenólica (resol) y 1% de grafeno, en las cuales además de incrementar las propiedades eléctricas y mecánicas del compuesto, se obtuvieron valores de densidad de corriente de corrosión por debajo de la meta establecida por el US-DOE de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Por otro lado, De Oliveira y col. [174] evaluaron el comportamiento frente a la corrosión de compuestos poliméricos de NTC de pared múltiple-ABS-grafito, variando la concentración de NTC de 1-5% en peso. Ellos encontraron que las densidades de corriente de corrosión de los nanocompuestos aumentaron de  $0.95\text{-}3.33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  conforme se incrementó la concentración de NTC. Estos resultados que superan el límite máximo establecido

por el US-DOE, se atribuyen en gran parte al alto contenido total de materiales de carbono (~85% en peso) presentes en el compuesto.

En general, no se han encontrado estudios de corrosión en nanocompuestos poliméricos que incluyan únicamente adiciones de nanomateriales de carbono, por lo que en la presente tesis se ha estudiado también el efecto frente a la corrosión que imparten NTC y NFC en compuestos poliméricos de PP.

## **2.4.2 Propiedades térmicas**

Algunas de las propiedades marcadamente dependientes de la adición de nanomateriales son las de transporte térmico debido a la excelente conductividad térmica que poseen los NTC, NFC o el grafeno. Los nanocompuestos conteniendo este tipo de nanomateriales han presentado importantes mejoras en su conductividad térmica, lo que los convierte en materiales idóneos para aplicaciones en tableros de circuitos impresos, conectores, materiales de interfaz térmica, disipadores de calor, tapas y carcasas, entre otras [21,53,130]. Al igual que las propiedades eléctricas y mecánicas, la conductividad térmica en nanocompuestos poliméricos depende de varios factores como el contenido de nanomateriales, su relación de aspecto, dispersión en el compuesto, y la interacción interfacial con la matriz polimérica [21,127,183]. La existencia de un adecuado estado de dispersión y/o distribución de los nanomateriales conduce a la formación de redes que contribuyen a la conductividad térmica, la cual generalmente se incrementa con el aumento del contenido de nanomaterial. A diferencia de la conductividad eléctrica, esta propiedad no muestra un comportamiento regido por un umbral de percolación en función del contenido de nanomaterial adicionado [21].

Concretamente, en nanocompuestos de PP se han encontrado aumentos significativos de la conductividad térmica del PP puro la cual oscila en  $\sim 0.2$  W/mK [184]. Por ejemplo, Kashiwagi y col. [185] reportaron un aumento en la conductividad térmica de nanocompuestos PP-NTC por hasta un factor de 2 a temperaturas mayores a  $160^{\circ}\text{C}$  y usando un contenido de 5% en peso de NTC. Otros resultados similares se han reportado usando grafeno a la misma concentración (5-6% en peso) en los estudios realizados por Kalaitzidou y col. [186]. Por otra parte, en nanocompuestos



con NFC se han alcanzado valores de conductividad térmica hasta 8 veces mayores que las medidas para PP, con contenidos de 15% en vol. (~24% en peso) de NFC [187].

La incorporación de nanomateriales de carbono en una matriz polimérica también puede mejorar la estabilidad térmica del compuesto resultante; esto incluye la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y de descomposición térmica, así como también las propiedades ignífugas [21,127,130]. Existen diversos trabajos que demuestran el incremento en la estabilidad térmica de nanocompuestos de PP usando NTC, NFC o grafeno [53, 158,159,161-163,185]. Por ejemplo, Lozano y col. [158] reportaron un incremento del 25% en la temperatura de inicio degradación en atmósfera de O<sub>2</sub>, para un nanocompuesto de PP con 30% en peso de NFC en comparación con la matriz de PP. Similarmente, An y col. [162] estudiaron la degradación termo-oxidativa bajo atmósfera de O<sub>2</sub> de nanocompuestos PP-grafeno, encontrando que la degradación al 50% de pérdida de masa ( $T_{50\%}$ ) fue retardada en ~10% en el nanocompuesto con 10% en peso de grafeno, comparada a la del PP sin adiciones.

## **2.5 Perspectivas de uso de nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono en placas bipolares**

A lo largo de este capítulo se han analizado las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas que se han obtenido en nanocompuestos PP-nanomateriales de carbono, así como las propiedades de resistencia a la corrosión que se han reportado en otros compuestos poliméricos con diferentes matrices y materiales de carbono. La evidencia experimental indica que en especial los nanocompuestos de PP-nanomateriales de carbono poseen propiedades prometedoras para la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible, considerando los siguientes factores: (i) el utilizar nanomateriales de carbono como NTC, NFC o grafeno, permitiría una reducción substancial del contenido de nanomateriales adicionados respecto a los usados en compuestos con adiciones de grafito, NC o FC; (ii) las propiedades de procesabilidad y moldeabilidad que posee la matriz polimérica se conservan aún con la adición de nanomateriales, lo que facilitaría la inclusión de los canales de flujo directamente en la superficie de las placas, utilizando técnicas de producción en masa, como extrusión y moldeo por inyección, que pueden reducir tanto los tiempos de producción (a cuestión de minutos) como los costos involucrados; (iii) la matriz de PP posee una

excelente estabilidad química, incluso en ambientes altamente corrosivos como el de una celda de combustible polimérica, lo que hace factible que los nanocompuestos de PP con nanomateriales de carbono puedan mostrar una mayor durabilidad en comparación con otros materiales.

A la fecha no se conocen reportes en los que hayan utilizado compuestos de PP-nanomateriales de carbono para la producción de placas bipolares; en su mayoría, los reportes encontrados corresponden al desarrollo de placas bipolares a partir de compuestos poliméricos que combinan micro y nanomateriales de carbono (estos últimos en menor cantidad), como se indicó en el apartado 1.5. A pesar de que muchos de los compuestos reportados satisfacen gran parte de las propiedades requeridas para esta aplicación, se trata de sistemas con altos contenidos de materiales de carbono en los que su procesamiento se complica grandemente a mayor escala, lo cual es un factor que impacta de forma directa en el costo de fabricación de las placas. Por lo tanto, se justifica seguir investigando el desarrollo de materiales para la manufactura de placas bipolares que, además de cumplir con todas las especificaciones técnicas requeridas, también puedan fabricarse fácil y masivamente con el fin de aminorar el costo de este componente de las celdas de combustible poliméricas.

En este estudio se prepararon nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC mediante mezclado en fundido, usando diferentes cantidades de NTC y NFC. El énfasis de este trabajo es el estudio de la microestructura, propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos obtenidos. Lo anterior va íntimamente ligado al desarrollo de un procesamiento que permita la optimización de la microestructura y que pueda ser fácilmente escalable a niveles de producción masiva. El propósito final es evaluar estos materiales como candidatos para la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

# Capítulo 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Matriz polimérica: Polipropileno

El PP es un polímero semicristalino y no polar que consiste en una cadena lineal de hidrocarburos saturados, como se muestra en la Fig. 3.1. Dependiendo de la posición de los grupos metilo en la cadena principal, se pueden formar tres estructuras de cadena básicas: dos son estereorregulares (isotáctico y sindiotáctico) y la tercera no tiene estructura regular y se denomina atáctico. Estos tipos de estructuras modifican la rigidez y cristalinidad del material [116]. El PP posee una densidad entre 0.84-0.91 g/cm<sup>3</sup> y una temperatura de fusión entre 120-170 °C, dependiendo del grado [188].

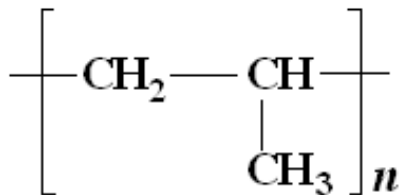


Fig. 3.1 Estructura química del PP.

En este trabajo se utilizó como matriz polimérica para la fabricación de los nanocompuestos un grado comercial de copolímero de impacto de polipropileno (PP 4280W) suministrado por Total Petrochemicals, Inc. (EUA), con índice de fluidez = 1.3 g/10 min y densidad = 0.905 g/cm<sup>3</sup>.

### **3.1.2 Nanomateriales de carbono**

#### **a) Nanotubos de carbono (NTC)**

Como se mencionó anteriormente, los NTC poseen propiedades que permiten la formación de un material nanoestructurado multifuncional para una gama amplia de aplicaciones. Por tal motivo, en esta investigación fueron seleccionados como uno de los materiales de refuerzo para la preparación de los nanocompuestos. Para ello se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, núm. catálogo 773840 de Sigma-Aldrich) con una pureza  $\geq 98\%$ , diámetros externos promedio de 10 nm y longitudes entre 3-6  $\mu\text{m}$ . Por simplicidad, estos nanotubos de carbono se designaron como NTC. En otra etapa de la investigación se probó con MWCNT adquiridos de Applied Carbon Nanotechnology (ACN, Corea) con una pureza  $\geq 97\%$ , diámetros externos promedio de 5-20 nm y longitudes de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Dada su mayor longitud, este tipo de nanotubos de carbono fueron designados como NTC-*l*.

#### **b) Nanofibras de carbono (NFC)**

Al igual que los NTC, las nanofibras de carbono son materiales prometedores en la fabricación de compuestos poliméricos debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, su amplia disponibilidad, bajo costo y estabilidad. En este trabajo se usaron nanofibras de carbono crecidas del vapor Pyrograf®-III PR-25-XT-HHT, producidas por Applied Sciences, Inc. y distribuidas por Sigma Aldrich (núm. catálogo 719781), con diámetros externos y longitudes que van desde 125 a 150 nm y desde 20 a 200  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

En las Tablas 3.1 y 3.2 se resumen las principales propiedades de los diferentes materiales utilizados para la fabricación de los nanocompuestos poliméricos.

Tabla 3.1 Propiedades de la matriz de PP [189].

PROPIEDAD	PP
Índice de fluidez (g/10 min)	1.3
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.905
Punto de fusión (°C)	160-165
Resistencia a la tensión (MPa)	25
Conductividad eléctrica (S/cm)	10 <sup>-16</sup>
Punto de reblandecimiento Vicat, (°C)	152

Tabla 3.2 Propiedades de los nanomateriales de carbono utilizados [43,190,191].

PROPIEDAD	NTC	NTC- <i>l</i>	NFC
Longitud (μm)	3-6	~10	20-200
Diámetro externo (nm)	10	5-20	125-150
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.1	2.6	1.4-1.6
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	280-350	No se especifica	24
Relación de aspecto	350-550	~10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	~10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>
Conductividad eléctrica (S/cm)	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	No se especifica	10 <sup>4</sup>
Conductividad térmica (W/mK)	3000-6000	~2000	2000
Método de Preparación	CVD	No se especifica	CVD

Básicamente por disponibilidad, en esta investigación se utilizaron los NTC de menor longitud (de Sigma-Aldrich) en combinación con las NFC para la preparación de los nanocompuestos. Todos los resultados que se presentarán en el siguiente capítulo corresponden a los nanocompuestos que se obtuvieron usando este tipo de NTC. Adicionalmente, se produjeron nanocompuestos usando los NTC-*l* para evaluar el efecto del cambio de longitud de los NTC sobre las propiedades del material resultante (Ver Anexo 3).

## 3.2 Preparación de nanocompuestos poliméricos

### 3.2.1 Experimentos preliminares de procesamiento

El proceso de mezclado implica el establecimiento de tres parámetros principales: la temperatura, la velocidad y el tiempo de mezclado. Para determinar las condiciones óptimas de procesamiento de las mezclas se realizaron algunos experimentos preliminares que consistieron en

la variación de al menos dos de los parámetros arriba señalados, la forma inicial en la que se utilizó la matriz de PP (en pellets o polvo) y la manera en la que se premezclaron los componentes (manualmente (M) y usando un molino/mezclador SPEX (S)). Con estas modificaciones se establecieron cuatro experimentos de procesamiento, como se describe en la Tabla 3.3. Las mezclas preparadas en los experimentos preliminares corresponden sólo a nanocompuestos de PP con la adición de 5% en peso de NTC. En lo sucesivo, el contenido de nanomateriales utilizado en los nanocompuestos se expresará en % en peso y se indicará solamente como %.

Tabla 3.3 Parámetros de experimentos preliminares de procesamiento para una mezcla PP/5%NTC

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Velocidad (rpm)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
<b>1: Pellets-M</b>	230	30	15
<b>2: Pellets-M</b>	200	65	30
<b>3: Polvo-M</b>	230	65	30
<b>4: Polvo-S</b>	230	90	30

### **3.2.2 Premezclado de materiales**

Inicialmente, los pellets de PP y la cantidad correspondiente de NTC (5%) fueron combinados en un recipiente de plástico cerrado por medio de agitación manual durante algunos minutos (Experimentos 1 y 2). Posteriormente, con base en los resultados obtenidos en los experimentos anteriores (ver capítulo 4), se decidió cambiar la forma inicial de la matriz polimérica (pellets) a una forma pulverizada para conseguir una mayor homogenización de la mezcla con los NTC en el proceso de premezclado. El PP se pulverizó utilizando un molino de laboratorio Thomas Wiley Model 4 (Thomas Scientific, Inc., EUA) en las instalaciones de Indelpro S.A. de C.V., usando un tamiz de 2 mm para separar las partículas más finas de PP. Los polvos tamizados de PP se premezclaron con los NTC usando agitación manual (Experimento 3).

El uso de PP en forma de polvo mostró resultados prometedores en cuanto a la distribución de los NTC en el compuesto, como se mostrará en el siguiente capítulo, por lo que se continuó utilizando de esta forma en los experimentos posteriores. Para hacer más sistemática la operación de premezclado, los polvos tamizados de PP se premezclaron durante 5 min, sin uso de bolas, con los NTC en un molino/mezclador de alta energía 8000M (SPEX® SamplePrep, EUA), ubicado en la ESIQIE-IPN (Experimento 4). En lo sucesivo, éste fue el procedimiento utilizado para el

premezclado de PP y NTC y/o NFC, en la fabricación de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC, de acuerdo con las formulaciones presentadas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Formulaciones (% en peso) de mezclas de polvos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.

MATERIAL	PP	NTC	NFC
PP/5%NTC	95	5	0
PP/10%NTC	90	10	0
PP/15%NTC	85	15	0
PP/20%NTC	80	20	0
PP/21.5%NTC	78.5	21.5	0
PP/20%NFC	80	0	20
PP/10%NTC/10%NFC	80	10	10
PP/15%NTC/15%NFC	70	15	15

### 3.2.3 Mezclado en fundido y compresión

Después del proceso de premezclado, los nanocompuestos poliméricos se prepararon por la técnica de mezclado en fundido utilizando un mezclador Brabender, equipado con un par de rotores tipo-*roller* de alto cizallamiento y acoplado a un Reómetro de Torque Brabender Plasti-Corder® PL-2100 (C.W. Brabender Instruments, Inc., EUA), equipo instalado en el Laboratorio de Reología de la ESFM-IPN.

Los parámetros indicados para el experimento 4 fueron utilizados finalmente en lo sucesivo para la fabricación de todos los nanocompuestos señalados en la Tabla 3.4 en lo que se denominó como el **procesamiento optimizado**. En este procesamiento se usó una velocidad de rotación de 90 rpm a 230 °C durante 30 min.

Todos los nanocompuestos resultantes de los experimentos preliminares y del procesamiento optimizado se moldearon por compresión a temperatura ambiente usando una prensa hidráulica Rucker (PHI, EUA), instalada en el Laboratorio de Reología de la ESFM-IPN, aplicando una presión de ~18 MPa para obtener placas de aproximadamente 10 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor. A todo este proceso en conjunto se le denominó como el **1er. procesamiento**. Por cuestiones de comparación, los nanocompuestos generados a partir de las formulaciones de la Tabla

3.4 y obtenidos por el 1er. procesamiento fueron identificados agregando (-1er. proc.) al final del término de identificación de la muestra (por ejemplo, PP/20%NTC-1er. proc.).

Adicionalmente, los nanocompuestos preparados por el 1er procesamiento se sometieron a una segunda etapa de procesamiento que consistió en una fusión a 200 °C seguida de compresión, aplicando una presión de ~5 MPa para formar placas de espesores entre 0.1 y 0.2 mm. A este procedimiento se le designó como el **2do. procesamiento**. Las muestras reprocesadas se identificaron agregando (-2do. proc.) al final del término de identificación. En la Fig. 3.2 se muestra un esquema general del proceso descrito, incluyendo el 1er. y 2do. procesamientos. Los nanocompuestos obtenidos a partir de los dos procesamientos se caracterizaron y se compararon para evaluar los cambios en microestructura y propiedades producidos con cada metodología.

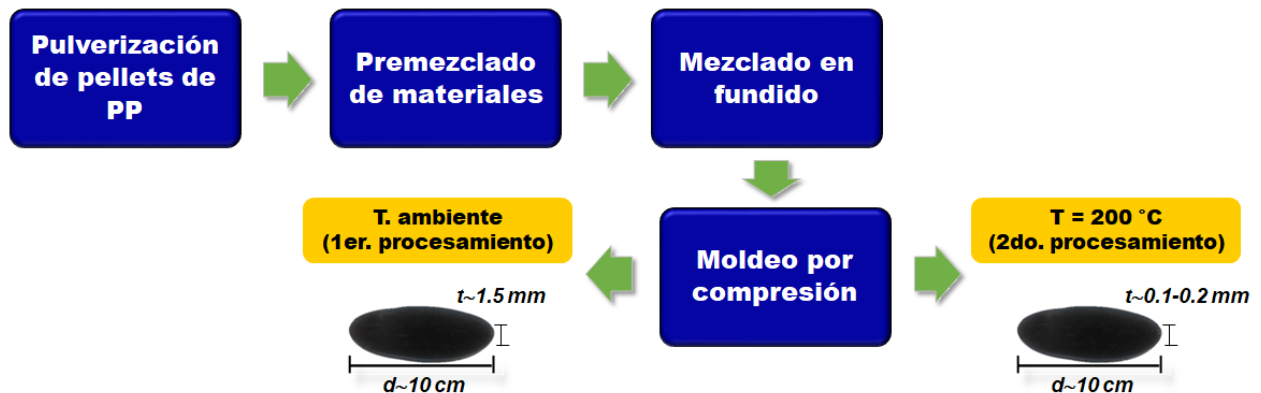


Fig. 3.2 Esquema general del proceso utilizado para la obtención de nanocompuestos poliméricos.

### 3.3 Caracterización de nanocompuestos poliméricos

#### 3.3.1 Análisis microestructural

##### 3.3.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis se llevó a cabo sobre muestras crio-fracturadas. Para el estudio se utilizaron dos equipos: un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (FE-HRSEM) Auriga 3916 (Carl Zeiss, Alemania), instalado en el Laboratorio Avanzado de



Nanoscopía Electrónica (LANE) del CINVESTAV-IPN y un FE-SEM JSM 7800 (JEOL, EUA), que se encuentra en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN (CNMN-IPN). Las imágenes fueron obtenidas usando un voltaje de aceleración de 1 a 1.5 kV.

### 3.3.1.2 Microscopia Confocal de Barrido Láser (MCBL)

Para evitar los problemas causados por la acumulación de cargas eléctricas y la poca profundidad de las observaciones por MEB, se utilizó la técnica de MCBL que, comparada con MEB, permite obtener imágenes de regiones extensas ( $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}$ ) y a mayor profundidad (10-20  $\mu\text{m}$ ) dentro de las muestras, aunque con la desventaja de una resolución menor, del orden de 150-300 nm [192,193]. La MCBL es una técnica de microscopia de luz que combina la obtención de imágenes de secciones ópticas de la muestra (con resolución de hasta 300 nm) y la formación de reconstrucciones tridimensionales a partir de las imágenes obtenidas. La imagen o sección óptica se forma a partir de la luz que pasa a través de una abertura o filtro espacial (*pinhole*) que después se enfoca con un lente objetivo sobre un área en la superficie de la muestra. Si la muestra fluoresce, la radiación luminosa se emitirá en todas las direcciones bajo la excitación del láser. En equipos multifotónicos, la excitación de la muestra se puede realizar combinando fuentes láser de diferentes longitudes de onda. La luz láser enfocada escanea la muestra en una región específica y los fotones emitidos de la fluorescencia de la muestra son colectados por un detector para formar la imagen óptica confocal. Al recopilar una serie de secciones ópticas a lo largo del eje óptico, Z, se puede generar una reconstrucción 3D de un volumen dentro de la muestra [192,194]. Los modos microscópicos adicionales de recolección de imágenes en MCBL incluyen un modo de luz reflejada no fluorescente. Aquí, la luz reflejada por la muestra del material naturalmente reflectante se colecta como una señal para la recopilación de las secciones ópticas individuales.

En este estudio se realizaron observaciones 3D de la microestructura de los nanocompuestos mediante MCBL usando un microscopio confocal multifotónico LSM710-NLO (Carl Zeiss, Alemania), instalado en el CNMN-IPN el cual está equipado con un modo de canales espectrales para detectar las señales de fluorescencia de la muestra. La excitación se realizó con líneas láser de 405 nm (4.5%), 488 nm (8%), 561 nm (100%) y 633 nm (100%). Se adquirieron imágenes 3D de alta resolución de los nanocompuestos usando un objetivo DIC-M27 Plan-Apochromat 40x/1.3. Dependiendo del espesor y topografía de la muestra, se colectaron un número variable de secciones

ópticas bidimensionales, con un tamaño de escaneo de  $212 \times 212 \mu\text{m}$  y un espaciado de  $0.8 \mu\text{m}$  en la dirección del plano focal.

### 3.3.2 Propiedades eléctricas

#### 3.3.2.1 Conductividad eléctrica en el plano. Método de sonda de cuatro puntos

Una de las propiedades más importantes de los compuestos poliméricos que utilizan nanomateriales de carbono es su conductividad/resistividad eléctrica, que puede estimarse con terminales colocadas sobre una superficie dada (en el plano) o colocadas en superficies opuestas (a través del plano) [195]. Típicamente, el método de sonda de cuatro puntos se usa para medir la conductividad eléctrica en el plano de estos materiales compuestos y permite obtener mediciones confiables de las propiedades eléctricas cercanas a la superficie del material. En esta técnica, cuatro puntas igualmente espaciadas en una disposición lineal se colocan en contacto con la superficie del material. Las dos puntas externas están conectadas a una fuente de voltaje y se utilizan para medir la corriente aplicada al sistema; a medida que la corriente fluye entre las puntas externas, las dos puntas internas miden la caída de voltaje resultante. Una representación de esta configuración se ilustra en la Fig. 3.3. La relación de los valores de corriente y voltaje obtenidos depende de la resistividad del material bajo prueba y las características geométricas de las puntas [195,196].

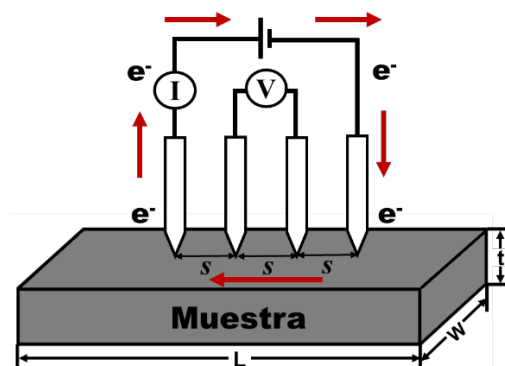


Fig. 3.3 Representación básica de la configuración utilizada para medir la resistividad de una muestra con el método de sonda de cuatro puntos.

En esta investigación la conductividad eléctrica en el plano de los nanocompuestos poliméricos se midió mediante el método de sonda de cuatro puntos a temperatura ambiente. Para los nanocompuestos con valores de resistencia superiores a  $10^3 \Omega$  se utilizó un medidor de resistividad Lucas Labs Pro-4 (Lucas Signatone Corp., EUA) conectado a una fuente de poder Keithley 2400-C SourceMeter®, el cual fue facilitado por la ESFM-IPN. Para los nanocompuestos con valores de resistencia inferiores a  $10^3 \Omega$  se utilizó un medidor DFP-02 (SES Instruments Pvt. Ltd., India), equipado con un voltímetro digital de rango múltiple (0-200 mV) y un generador de corriente constante (0-20 mA), ubicado en el Departamento de Física del CINVESTAV-IPN. Las mediciones se realizaron en muestras con dimensiones de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  cuyo espesor varió de 0.1-1.5 mm de acuerdo al procesamiento utilizado. En todos los casos el valor promedio de cinco lecturas en diferentes sitios en cada muestra se tomó como la resistencia ( $R$ , en  $\Omega$ ) del nanocompuesto.

De acuerdo con el método de sonda de cuatro puntos [197], para una muestra rectangular de espesor finito  $t$  (en cm) y resistencia  $R$  (en  $\Omega$ ), la resistividad  $\rho$  (en  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) se calcula mediante la Ec. 3.1:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot t \cdot R \cdot F_1 \cdot F_2 \quad (3.1)$$

donde  $F_1$  y  $F_2$  son factores de corrección geométrica [197]. Los valores de conductividad eléctrica en el plano ( $\sigma$ , en S/cm) se obtienen invirtiendo los valores correspondientes de la resistividad de acuerdo con la Ec. 3.2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

### **3.3.2.2 Conductividad eléctrica a través del plano. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)**

La orientación preferencial que adoptan especialmente los materiales fibrosos como NTC o NFC puede influenciar en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Las mediciones de la conductividad eléctrica a través del plano o volumétrica proporcionan información sobre las

características eléctricas en el interior del material. En este trabajo, las propiedades eléctricas a través del plano de los nanocompuestos preparados se determinaron por EIE. Para las mediciones se utilizó un potencióstato/galvanostato Autolab/PGSTAT302N (Metrohm Autolab B.V., Países Bajos), ubicado en el Departamento de Química del CINVESTAV-IPN. En este método, la muestra con dimensiones de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  y de espesor entre 0.1-1.5 mm se colocó bajo presión entre dos placas/electrodos de oro como se muestra en la Fig. 3.4. Una señal de corriente alterna (CA) de baja amplitud, de frecuencia variable  $\omega$ , se aplicó al sistema imponiendo un potencial ( $E$ ) y registrándose la respuesta de corriente ( $i$ ) en función de la frecuencia. La impedancia del sistema  $Z(\omega)$  se calculó utilizando la ley de Ohm, como se describe en la Ec. 3.3:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (3.3)$$

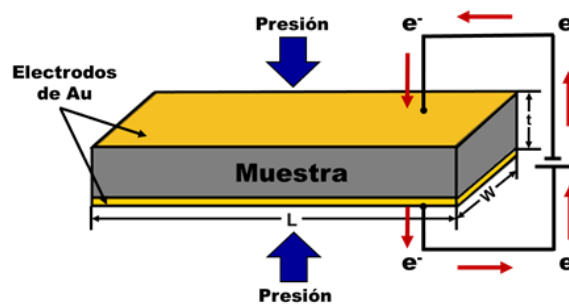


Fig. 3.4 Representación básica de la configuración utilizada para la medición de la conductividad eléctrica a través del plano.

Las mediciones fueron llevadas a cabo sobre el intervalo de frecuencias de  $10^{-2}$ - $10^6$  Hz. Por medio del software NOVA 2.1 [198] se obtuvieron gráficos de frecuencia vs. impedancia/resistencia,  $Z$ , para cada medición. La conductividad eléctrica a través del plano o volumétrica ( $\sigma_{vol}$ , S/cm) se calculó a partir de los valores de resistencia de CA ( $R$ , en  $\Omega$ ) de acuerdo con la Ec. 3.4:

$$\sigma_{vol} = \frac{t}{R \cdot A} \quad (3.4)$$

donde  $t$  y  $A$  son, respectivamente, el espesor (en cm) y el área (ancho x longitud, en  $\text{cm}^2$ ) de la muestra, y  $R$  se tomó como el valor de  $Z$  cuando se vuelve independiente de la frecuencia, es decir, cuando este valor fue constante.

### 3.3.3 Propiedades mecánicas

#### 3.3.3.1 Nanoindentación

Durante una prueba de nanoindentación típica, la fuerza y el desplazamiento (penetración) son registrados a medida que la punta del indentador se presiona contra la superficie del material con un perfil de carga y descarga predeterminado. La respuesta de interés es la curva de carga vs. desplazamiento, a partir de la cual se pueden obtener propiedades mecánicas como la dureza,  $H$ , y el módulo elástico,  $E$ , del material [199,200]. Actualmente, el método de cálculo desarrollado por Oliver y Pharr [201,202] es el más ampliamente utilizado para la determinación de estas propiedades. De acuerdo con este método, la dureza se define como la carga máxima aplicada ( $P_{m\acute{a}x}$ ) dividida por el área proyectada de contacto de la indentación ( $A_c$ ), Ec. 3.5:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.5)$$

$A_c$  es una función de la profundidad de contacto,  $h_c$ , que se mide *in situ* por el nanoindentador durante la prueba. Para un indentador Berkovich (pirámide triangular),  $A_c$  se determina como:

$$A_c = 24.56h_c^2 \quad (3.6)$$

El módulo elástico,  $E_r$ , de la muestra se calcula mediante la Ec. 3.7:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S_{h_{m\acute{a}x}}}{2\beta \sqrt{A_c}} \quad (3.7)$$

donde  $S_{h_{m\acute{a}x}}$  es la rigidez de contacto al desplazamiento máximo del indentador,  $h_{m\acute{a}x}$ , es decir, la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga;  $\beta$  es una constante que depende de la geometría del indentador (1.034 para el indentador Berkovich).

En este trabajo se realizaron mediciones de nanoindentación en los nanocompuestos poliméricos para determinar su microdureza,  $H$ , y módulo elástico,  $E$ . Las mediciones se realizaron

a temperatura ambiente usando un nanoindentador TTX-NHT (CSM Instruments, EUA.), instalado en el CNMN-IPN y que utiliza un indentador Berkovich de diamante. Una carga máxima de 5 mN a una velocidad de carga y descarga de 10 mN/min fue aplicada sobre la muestra. Cuando el indentador alcanzó la carga máxima, ésta se mantuvo constante durante 10 s antes de que se descargara el indentador. Se realizaron al menos 25 indentaciones en diferentes sitios de la muestra para obtener valores promedio de  $H$  y  $E$  de los nanocompuestos. La Fig. 3.5 ilustra algunas imágenes de microscopía óptica de las huellas de indentación obtenidas en nanocompuestos con diferentes contenidos de NTC. El tamaño de las huellas de indentación se encontró en un intervalo de 8-12  $\mu\text{m}$  dependiendo del contenido de nanomateriales adicionados.

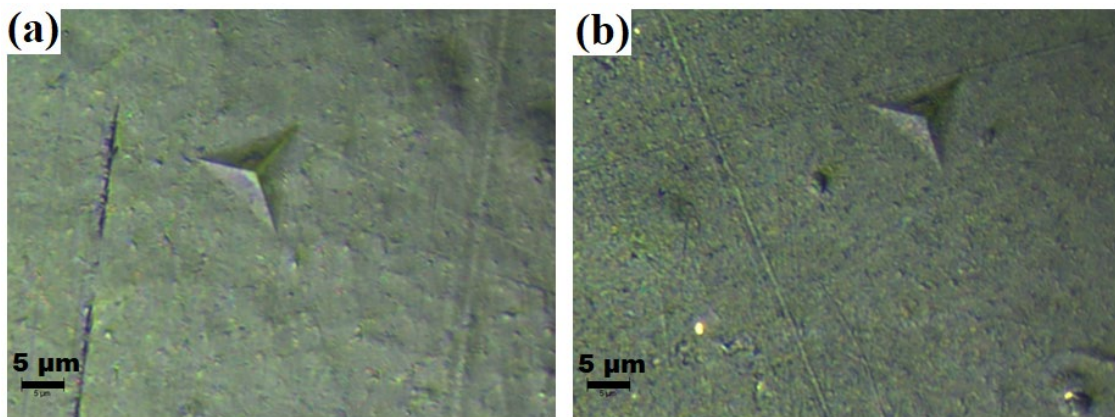


Fig. 3.5 Imágenes de microscopía óptica de las huellas de indentación obtenidas en nanocompuestos con (a) 5% y (b) 15% de NTC.

### 3.3.3.2 Ensayos de tensión

El ensayo de tensión de materiales es un proceso de prueba destructivo que proporciona información sobre la resistencia a la tensión, el límite elástico y la ductilidad del material. La prueba de tensión implica la aplicación de una carga, que se aumenta de forma gradual, a una muestra de dimensiones y geometría bien definidas. El proceso se visualiza mediante una curva de esfuerzo de tensión vs. deformación, que muestra cómo se deforma axialmente el material con la carga aplicada. Los datos generados durante las pruebas de tensión se utilizan para determinar las siguientes medidas cuantitativas:

- **Resistencia a la tensión:** También conocida como resistencia máxima a la tensión, es la tensión máxima soportada por la muestra, definida como la carga máxima dividida por el área de la sección transversal original de la probeta. El resultado se expresará como fuerza por unidad de área, generalmente en  $\text{N/m}^2$  (MPa).
- **Módulo elástico o módulo de Young:** Es una medida de la rigidez del material y se calcula trazando una línea tangente a la porción lineal inicial de la curva de esfuerzo de tensión-deformación, seleccionando cualquier punto en esta tangente y dividiendo el esfuerzo de tensión por la deformación correspondiente, en unidades de  $\text{N/m}^2$  (MPa o GPa).
- **Límite elástico:** Es la tensión en la que se observa la ocurrencia de deformación permanente (plástica), normalmente en una magnitud definida por convención y se expresa en  $\text{N/m}^2$  (MPa).
- **Esfuerzo de fluencia:** Es el esfuerzo máximo que se puede desarrollar en un material sin causar una deformación plástica. Se expresa en unidades de  $\text{N/m}^2$  (MPa).
- **Punto de ruptura:** Es el punto en la curva de esfuerzo de tensión-deformación en el que tiene lugar la falla del material. Comúnmente se expresa en unidades de  $\text{N/m}^2$  (MPa).
- **Mediciones de ductilidad:** Existen dos medidas comunes utilizadas para describir la ductilidad de un material. Una es el porcentaje de alargamiento, que se define como el cambio en la longitud de calibre o referencia (ya sea en el esfuerzo de fluencia o en el punto de ruptura) en relación con la longitud de calibre de la muestra original, expresado en %. La otra medida común de ductilidad es el porcentaje de reducción del área de la sección transversal, que se define como el cambio en el área de la sección transversal inicial respecto al área de la sección transversal en el punto de ruptura del material [203].

Las propiedades de tensión de los nanocompuestos se midieron en una máquina de ensayos de tensión (Com-Ten Industries, EUA), ubicada en el Laboratorio de Reología de la ESFM-IPN, usando filamentos extruidos con una longitud de 400 mm y un diámetro de aproximado de 0.85 mm. La longitud de calibre de las muestras se fijó en 88.5 mm y durante la prueba se mantuvo una velocidad constante del cabezal de 5 mm/min. Todas las pruebas se realizaron a temperatura

ambiente. Los valores reportados fueron promedios de ocho a diez pruebas para cada muestra de los nanocompuestos.

### 3.3.3.3 Ensayos de flexión de tres puntos

La prueba de flexión de tres puntos mide la fuerza requerida para doblar una barra en condiciones de carga de tres puntos. Este método se encuentra estandarizado por la norma ASTM D-790 [204]. En esta prueba, una barra rectangular se coloca en posición horizontal sobre dos soportes que se encuentran separados a cierta distancia, que generalmente debe ser de  $16 \pm 1$  veces el espesor de la muestra, y en cuyo centro se aplica una carga transversal que produce una flexión de tres puntos, llevándose un registro de los datos de carga vs. deflexión. A partir de los datos generados durante las pruebas de flexión se pueden determinar las siguientes propiedades:

- **Resistencia a la flexión ( $\sigma_{fM}$ ):** Es el esfuerzo máximo de flexión soportado por la muestra (en MPa), el cual es calculado mediante la Ec. 3.8:

$$\sigma_{fM} = 3PL/2bd^2 \quad (3.8)$$

donde  $P$  es la carga máxima (en N) tomada de la curva de carga vs. deflexión,  $L$  es la distancia entre los soportes (en mm), y  $b$  y  $d$  son el ancho y el espesor de la muestra (en mm), respectivamente.

- **Módulo de flexión ( $E_f$ ):** Es la relación de esfuerzo/deformación en condiciones de deformación elástica. Se calcula trazando una tangente a la porción lineal inicial de la curva de carga vs. deflexión y usando la Ec. 3.9:

$$E_f = L^3m/4bd^3 \quad (3.9)$$

donde  $L$  es la distancia entre los soportes (en mm),  $m$  es la pendiente de la línea tangente a la porción lineal inicial de la curva carga vs. deflexión (en N/mm), y  $b$  y  $d$  son el ancho y el espesor de la muestra (en mm), respectivamente.



En este estudio se realizaron pruebas de flexión de tres puntos en muestras de los nanocompuestos obtenidas por moldeo por compresión. Para las mediciones se utilizó el procedimiento estándar que establece la norma ASTM D-790. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universal QTEST/100 (MTS, EUA), facilitada por el Laboratorio de pruebas mecánicas del CINVESTAV Unidad Saltillo (Fig. 3.6), usando una velocidad de desplazamiento del cabezal de carga de 0.8 mm/min y una distancia entre los soportes de 25.4, 27.2 y 29.6 mm, dependiendo del espesor de las muestras. Los especímenes de prueba consistieron en cintas rectangulares con dimensiones de 50 x 12.7 mm<sup>2</sup> y espesores entre 1.6-1.9 mm. Al menos 5 muestras de cada composición fueron ensayadas, a partir de las cuales se obtuvo un promedio de la resistencia a la flexión y módulo de flexión para cada nanocompuesto.

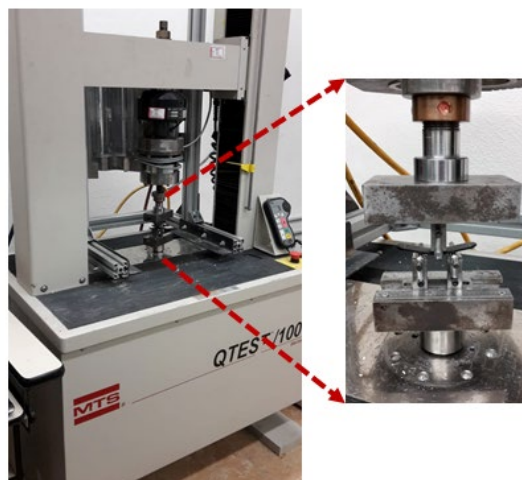


Fig. 3.6 Máquina de ensayos universal QTEST/100 (MTS, EUA) (CINVESTAV-Salttillo) utilizada para las pruebas de flexión de tres puntos.

### 3.3.4 Resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión de los nanocompuestos se estudió mediante mediciones potencioestáticas y potenciodinámicas usando un potenciostato/galvanostato Autolab/PGSTAT302N (Metrohm Autolab B.V., Países Bajos), ubicado en el Departamento de Química del CINVESTAV-IPN. La configuración de los experimentos estuvo basada en una celda convencional de tres electrodos (Fig. 3.7a), con una lámina de platino como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl como referencia y como electrodo de trabajo se utilizó una lámina del nanocompuesto (de ~0.2 mm de espesor), la cual fue soportada en un portamuestras cilíndrico de

Teflón®, como se muestra en la Fig. 3.7b. Antes de las mediciones, la superficie de la muestra fue desbastada con papel de SiC #600 para eliminar cualquier piel de polímero que pudiera estar presente. El electrolito consistió de una solución 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 ppm de HF con un pH de 1-2, el cual fue mantenido a 80 °C durante las mediciones con el fin de simular el ambiente dentro de una celda de combustible polimérica.

Cada muestra fue sumergida durante 6 h en el electrolito bajo dos diferentes potenciales estáticos: (i) -0.099 V vs. Ag/AgCl (en atmósfera de  $\text{N}_2$ ) y (ii) 0.645 V vs. Ag/AgCl (en atmósfera de  $\text{O}_2$ ), los cuales corresponden a los potenciales de operación y entorno típicos del ánodo y cátodo, respectivamente, en una celda de combustible polimérica. Después de las 6 h de inmersión bajo el potencial aplicado, el potencial a circuito abierto (OCP) del sistema se estabilizó durante 15 min y posteriormente se realizaron mediciones potenciodinámicas por medio de voltametría lineal, usando una ventana de potencial de -1.5 V vs. el OCP hasta + 2 V, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. A partir de los datos obtenidos se graficaron curvas de potencial ( $E$ ) vs. logaritmo base 10 ( $\log_{10}$ ) de la densidad de corriente de corrosión ( $i$ ), para determinar el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) de cada muestra mediante el cálculo de la intersección de las pendientes Tafel de las ramas anódica y catódica en cada curva utilizando el software NOVA 2.1.3.

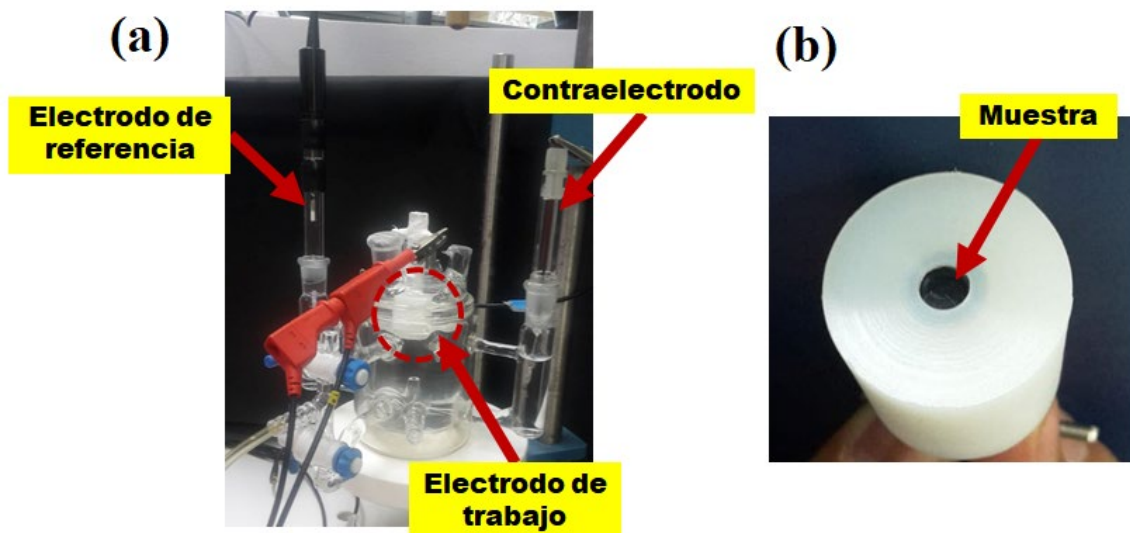


Fig. 3.7 (a) Configuración utilizada para pruebas de resistencia a la corrosión y (b) montaje de la muestra.

# Capítulo 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de nanomateriales de carbono

Primeramente, se realizaron caracterizaciones de la morfología y estructura de los nanomateriales de carbono (NTC y NFC), utilizados como materiales de refuerzo en los nanocompuestos; esto se llevó a cabo mediante las técnicas de MEB y MET convencional y en modo de barrido y Espectroscopia Raman.

La Fig. 4.1 muestra imágenes obtenidas por MEB de NTC (cortos y largos) y NFC, utilizando diferentes ampliaciones. En las Figs. 4.1a,b los NTC cortos se encuentran formando aglomerados de tamaño  $>10\ \mu\text{m}$ . La Fig. 4.1c muestra una micrografía a mayor ampliación donde se pueden observar algunos NTC separados individualmente. De igual manera, en las micrografías correspondientes a NTC-*l* (Figs. 4.1d-f), se observa la presencia de aglomerados, pero en este caso, puede distinguirse una mayor longitud de este tipo de NTC (aprox.  $>10\ \mu\text{m}$ ) y diámetros similares a los de NTC cortos ( $\sim 10\text{-}15\ \text{nm}$ ). En ambos tipos de NTC no hay presencia notoria de impurezas de otros tipos de carbono. Por otra parte, en las micrografías de las Figs. 4.1g-i se muestran las NFC utilizadas posteriormente en los nanocompuestos. Como se observa, las NFC poseen dimensiones mayores que los NTC, con diámetros que oscilan entre  $125\text{-}150\ \text{nm}$  y menor tendencia a la aglomeración, siendo posible visualizar NFC individuales sin utilizar algún método de dispersión.

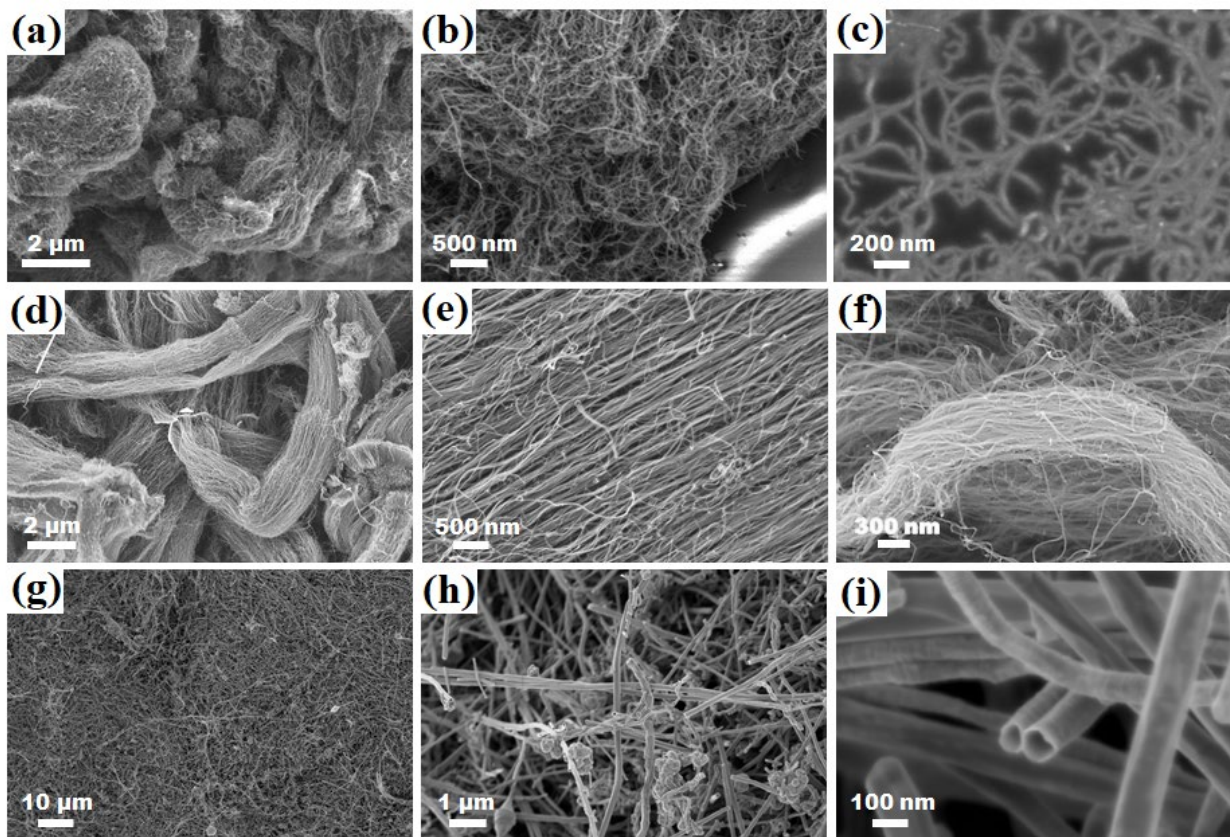


Fig. 4.1 Imágenes de MEB a diferentes ampliaciones de: (a-c) NTC cortos, (d-f) NTC-*l* y (g-i) NFC.

Como parte de la caracterización de los NTC y NFC también se realizaron observaciones por MET para confirmar la información especificada por el proveedor. En este caso sólo se obtuvieron imágenes de MET de los NTC cortos y las NFC. Las Figs. 4.2a,b muestran imágenes de los NTC cortos. A partir de estas imágenes se estimó el diámetro externo de los NTC en alrededor de 10 nm, el diámetro interno en aproximadamente 5 nm y el número de paredes varió entre 10-15. Asimismo, en las imágenes correspondientes a las NFC (Figs. 4.2c,d) se puede observar que poseen diámetros externos 10 a 15 veces mayores que los NTC (~150 nm), diámetros internos de ~40 nm, espesor de paredes de ~55 nm y longitudes mayores a 10  $\mu\text{m}$ . Esta información obtenida coincide con las dimensiones proporcionadas por el proveedor.

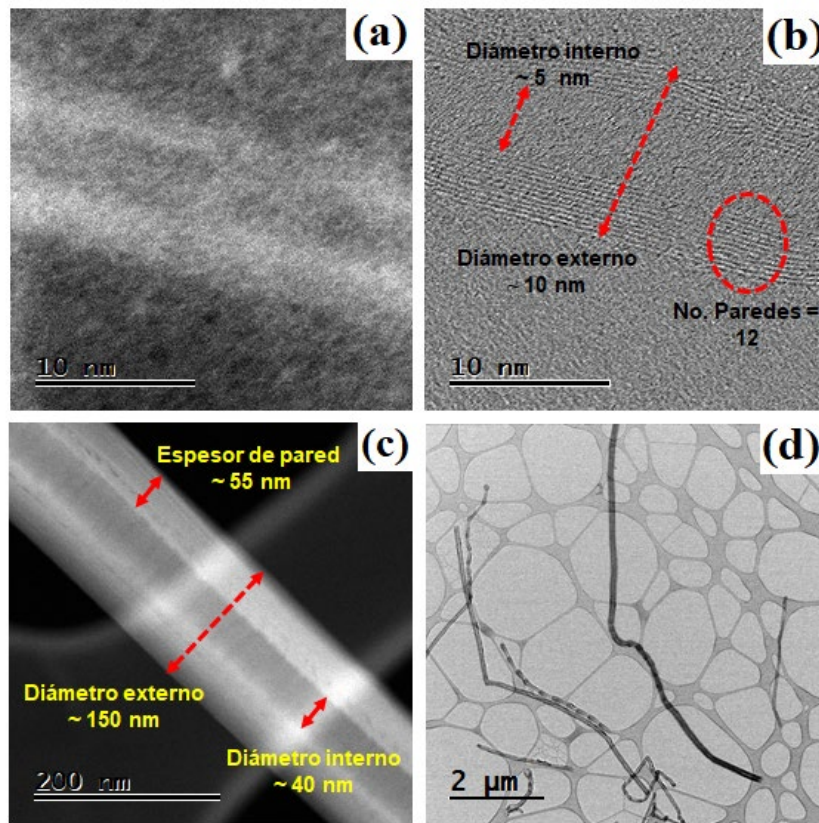


Fig. 4.2 (a,b) Imágenes de NTC cortos en modo STEM en (a) campo oscuro y (b) campo claro. (c,d) Imágenes de NFC en modo MET convencional en (a) campo oscuro y (d) campo claro.

En la Fig. 4.3 se muestran los espectros Raman obtenidos para NTC y NFC. Como típicamente se ha reportado [205-207], el espectro Raman de NTC de pared múltiple presenta dos bandas principales: la banda G o grafitica, que se observa alrededor de  $1500-1600\text{ cm}^{-1}$  y está asociada con las vibraciones en los planos de las láminas de grafeno, y la denominada banda D o banda de desorden, que comúnmente se observa alrededor de  $1300-1350\text{ cm}^{-1}$ , y está relacionada con los defectos en las paredes laterales de los NTC. En los espectros obtenidos, la banda G aparece centrada en  $1572\text{ cm}^{-1}$  para los NTC cortos y en  $1583\text{ cm}^{-1}$  para los NTC de mayor longitud. En el caso de la banda D, esta banda aparece a  $1340\text{ cm}^{-1}$  en los NTC cortos y a  $1349\text{ cm}^{-1}$  en los NTC-*l*. La presencia de ambas bandas confirma claramente la estructura de NTC y que no hay presencia significativa de otros tipos de carbono en las muestras analizadas. Adicionalmente, en el espectro Raman de NTC largos se detectó un hombro sobre la banda G, denominado banda D', la cual puede estar asociada a posibles especies o compuestos intercalados entre las capas de NTC que aumentan el desorden y la tensión en las vibraciones de los enlaces C-C [208]. Bandas de menor intensidad mostradas en el espectro (G' y D+G) corresponden a sobretonos o armónicos de resonancia de las

bandas D y G [207]. Por otro lado, el espectro Raman de NFC muestra algunas diferencias en comparación con los espectros de NTC. Como se observa, la banda G, encontrada a  $1578\text{ cm}^{-1}$ , exhibe mucho mayor intensidad que la banda D, a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere un buen nivel de grafitización del material [209].

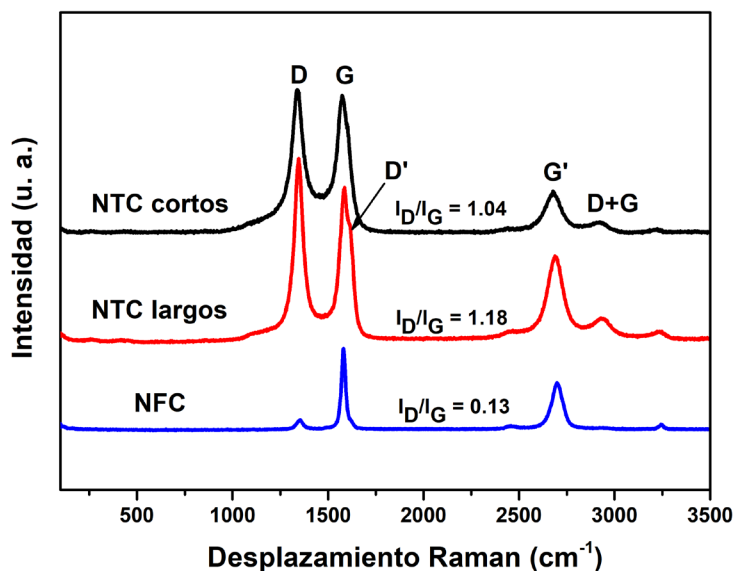


Fig. 4.3 Espectros Raman de NTC y NFC.

Otro parámetro determinado de los espectros Raman es la relación de intensidades relativas de las dos bandas principales D y G (relación  $I_D/I_G$ ), que proporciona una estimación de la cantidad de defectos en el material. Valores menores de esta relación ( $<1$ ) corresponden a menores cantidades de defectos en la estructura de los NTC. El valor de  $I_D/I_G$  para los NTC cortos es de 1.04, mientras que para los NTC de mayor longitud el valor es de 1.18 debido posiblemente a la presencia de una mayor cantidad de defectos en estos NTC, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, se ha reportado que el estado de agregación influye de forma considerable en las intensidades relativas de las bandas G y D y en la relación  $I_D/I_G$  [210]. Dado que el análisis por esta técnica se realizó en muestras en polvo de NTC sin dispersar, lo anterior podría ser una explicación a las relativamente altas relaciones  $I_D/I_G$  obtenidas para estos nanomateriales. Contrariamente, las NFC mostraron una relación de intensidades D/G muy pequeña, atribuido a un buen nivel de grafitización y a una menor tendencia a la agregación con respecto a los NTC, como se observa en las imágenes de la Fig. 4.1.

## 4.2 Caracterización microestructural y de propiedades eléctricas de nanocompuestos obtenidos mediante experimentos preliminares de procesamiento

Se presentan a continuación los resultados de la caracterización microestructural y de propiedades eléctricas de los nanocompuestos preparados en base a los diferentes experimentos preliminares de mezclado propuestos. Las mezclas preparadas en estos experimentos preliminares corresponden sólo a nanocompuestos de PP con la adición de 5% de NTC (PP/5%NTC).

En la Fig. 4.4 se muestran imágenes de las superficies fracturadas criogénicamente correspondientes a PP sin adiciones y al nanocompuesto PP/5%NTC utilizando las condiciones del Experimento 1. Como se observa en la Fig. 4.4a, la topografía de la superficie del PP es relativamente lisa, con sólo algunos pliegues debido a la plasticidad del PP, y la microestructura homogénea, compuesta en general de una sola fase. Por otro lado, en la imagen del nanocompuesto PP/5%NTC (Fig. 4.4b), no se observa la presencia de NTC en las condiciones de medición utilizadas, dado que la muestra presentó baja conductividad eléctrica (como se mostrará más adelante), y en consecuencia, una alta tendencia a concentrar la carga eléctrica, por lo cual, resultó difícil la obtención de imágenes a mayor profundidad que permitieran evaluar la distribución de los NTC en la matriz.

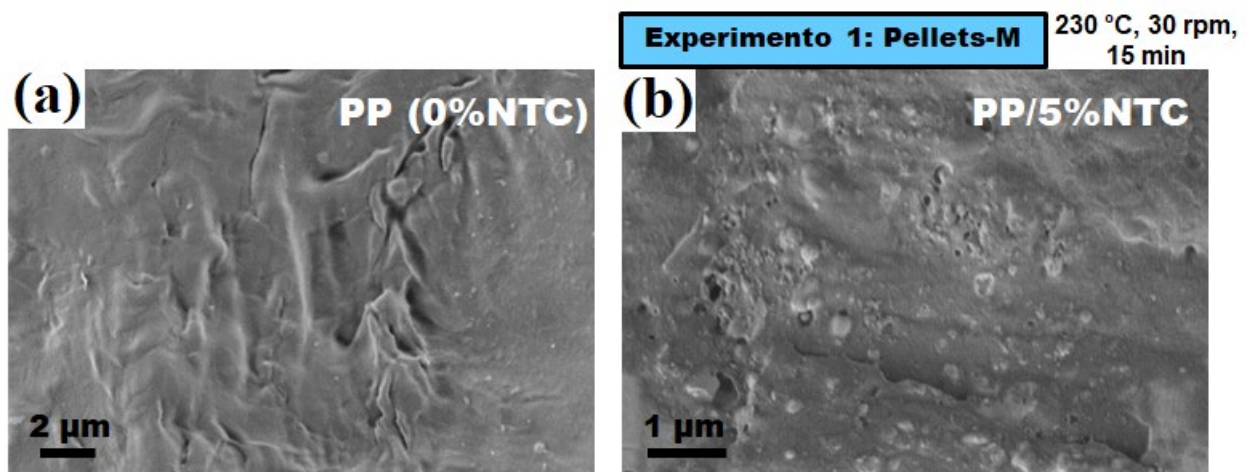


Fig. 4.4 Imágenes de MEB de (a) Matriz de PP (0% NTC) y (b) nanocompuesto PP/5%NTC obtenido bajo las condiciones del Experimento 1: Pellets-M: 230 °C, 30 rpm, 15 min.

La Fig. 4.5 muestra una comparación de imágenes 3D obtenidas por MCBL, del nanocompuesto PP/5%NTC producido mediante los cuatro experimentos usados y la Tabla 4.1 muestra el tamaño aproximado de aglomerados de NTC obtenido mediante el software Image J, de cada experimento preliminar de procesamiento. El nanocompuesto obtenido a partir de PP en forma de pellets premezclados manualmente con los NTC y usando la menor velocidad y tiempo de mezclado (Experimento 1, Fig. 4.5a) presenta una buena distribución de los NTC en la matriz, pero con algunos aglomerados visibles en la microestructura de 9-13  $\mu\text{m}$  en tamaño. Por otra parte, usando las condiciones del Experimento 2 (Fig. 4.5b), donde se disminuyó la temperatura con el fin de aumentar la viscosidad del sistema y se incrementó la velocidad y el tiempo de mezclado para conseguir una mayor fragmentación de aglomerados, se obtuvo una distribución menos homogénea de los NTC presentando aglomerados de hasta 20  $\mu\text{m}$  en tamaño.

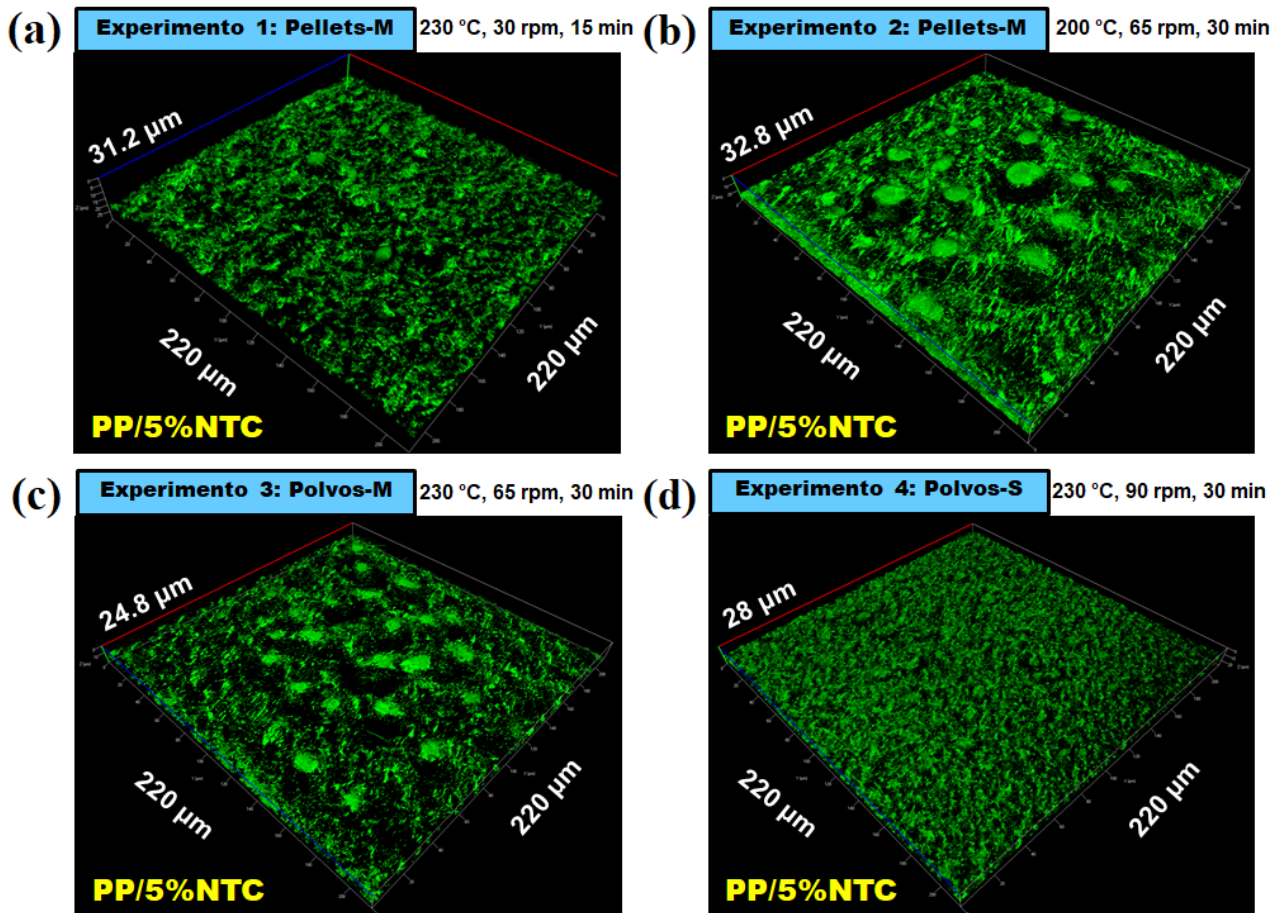


Fig. 4.5 (a-d) Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de PP/5%NTC obtenidos por los diferentes experimentos preliminares usados.



La Fig. 4.5c muestra la distribución de NTC obtenida a partir del cambio en la forma en que usó la matriz (en polvo) y en la temperatura de mezclado. En esta imagen se observa un estado de distribución más homogéneo comparado con las condiciones anteriores, lográndose la disminución del tamaño promedio de aglomerados, el cual se mantuvo en  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Por otra parte, utilizando las condiciones del Experimento 4 se pudo confirmar un mejor estado de distribución de los NTC cubriendo gran parte del volumen de la muestra analizada y sin la presencia de aglomerados de tamaño considerable (Fig. 4.5d), lo cual corrobora la optimización en las condiciones de mezclado en esta primera etapa de los experimentos.

Tabla 4.1 Tamaño aproximado de aglomerados de NTC de nanocompuestos PP/5%NTC.

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>Tamaño de aglomerados (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>1: Pellets-M</b>	9-13
<b>2: Pellets-M</b>	10-20
<b>3: Polvo-M</b>	9-11
<b>4: Polvo-S</b>	5-8

Adicionalmente, para confirmar la optimización del proceso de mezclado, se realizaron mediciones de conductividad eléctrica en el plano. La Fig. 4.6 y Tabla 4.2 muestran los valores de conductividad eléctrica en el plano obtenidos en los nanocompuestos usando las cuatro diferentes condiciones de procesamiento. Como se observa, la mejora en las propiedades eléctricas es consistente con la distribución más uniforme observada por MCBL. El valor más alto de conductividad eléctrica obtenido en estos experimentos fue de  $5.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  para el nanocompuesto PP/5%NTC procesado mediante el Experimento 4, el cual también presentó el valor menor de la relación de desviación estándar de la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , dividido entre el propio valor de  $\sigma$  de esa muestra (Tabla 4.2). Dichos resultados confirman la optimización del procesamiento de los nanocompuestos usando estas condiciones (Experimento 4).

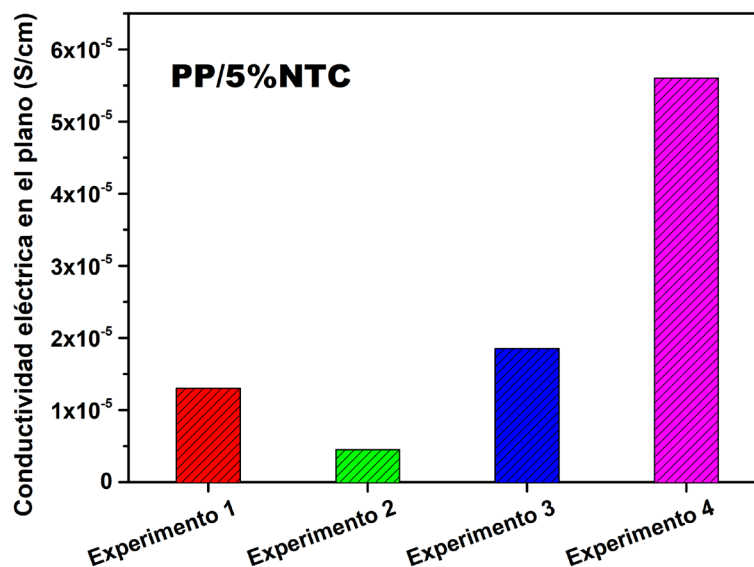


Fig. 4.6 Mediciones de conductividad eléctrica en el plano del nanocompuesto PP/5%NTC obtenido por diferentes experimentos de mezclado.

Tabla 4.2 Valores de la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , y relación de la desviación estándar de  $\sigma / \sigma$  del nanocompuesto de PP/5%NTC obtenido en diferentes condiciones de mezclado.

EXPERIMENTO	Conductividad eléctrica en el plano, $\sigma$ , (S/cm)	Relación de Desv. Estándar de $\sigma / \sigma$
1: Pellets-M	1.3 x 10 <sup>-5</sup>	1.07
2: Pellets-M	4.5 x 10 <sup>-6</sup>	0.52
3: Polvo-M	1.8 x 10 <sup>-5</sup>	0.66
4: Polvo-S	5.6 x 10 <sup>-5</sup>	0.51

### 4.3 Estudio de propiedades de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el procesamiento optimizado y el efecto de una etapa de procesamiento adicional

#### 4.3.1 Caracterización morfológica y microestructural de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC por MEB y MCBL

El estudio morfológico de los nanocompuestos de PP/NTC obtenidos usando el Experimento 4; o bien el, procesamiento optimizado (1er. procesamiento) se realizó mediante la colección de imágenes de electrones secundarios de las superficies crio-fracturadas de los nanocompuestos por

MEB, las cuales se presentan en la Fig. 4.7. Primero, la Figura 4.7a corresponde a la matriz de PP sin ninguna adición, que fue tomada como referencia. Las imágenes de nanocompuestos de PP/NTC (Figs. 4.7b-f) presentan en su mayoría aglomerados de NTC que cubren una fracción cada vez mayor del área expuesta conforme aumenta el contenido de NTC. A mayores ampliificaciones, ejemplificadas por las imágenes de las Figs. 4.7g-i, los nanotubos de carbono aparecen bien embebidos en la matriz polimérica, sugiriendo una buena adhesión interfacial con la matriz. Sin embargo, con contenidos de 5 y 10% de NTC (Figs. 4.7b,c,g), se observa claramente la presencia de aglomerados de NTC, de algunas micras en tamaño, los cuales se encuentran en áreas localizadas y no es posible determinar si existe una conectividad efectiva entre ellos.

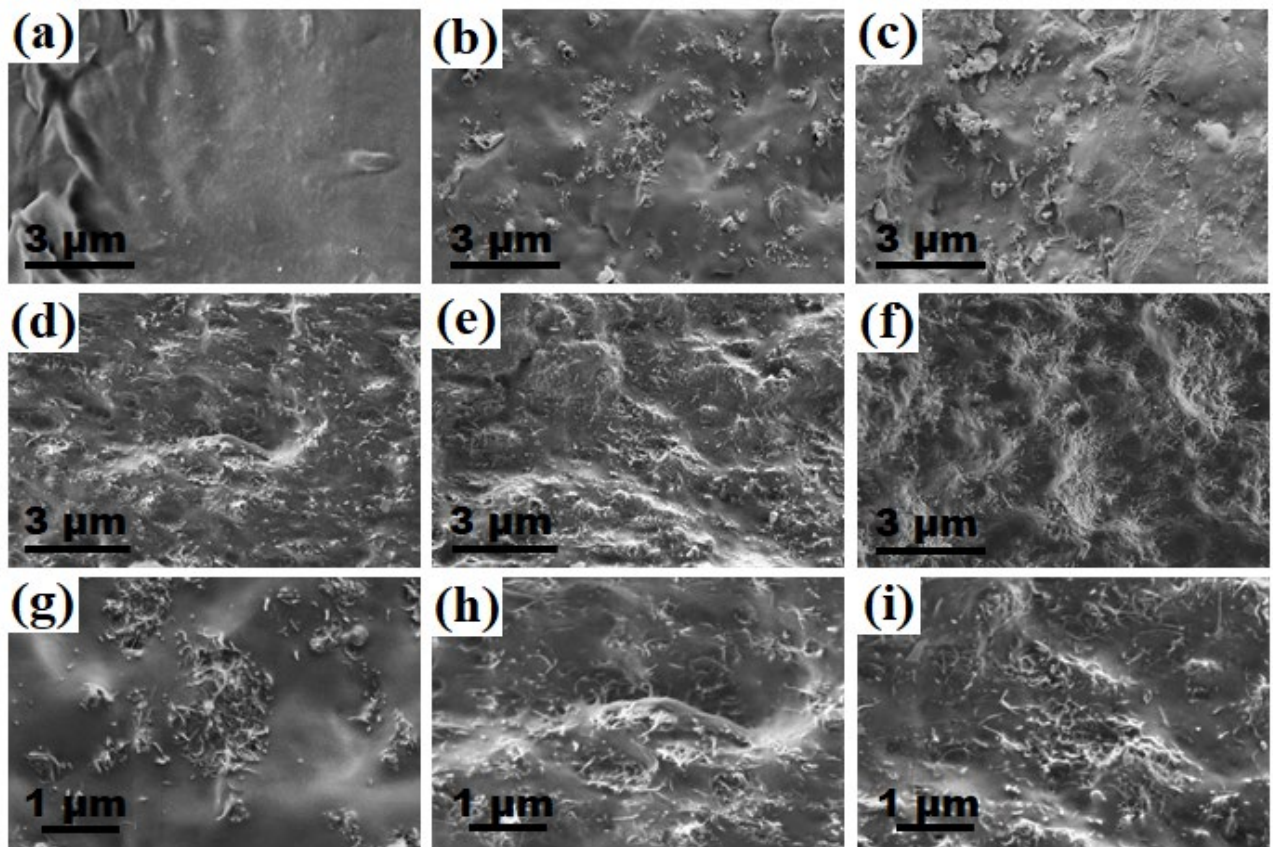


Fig. 4.7 Imágenes de MEB de (a) matriz de PP sin adiciones y nanocompuestos de (b) PP/5%NTC, (c) PP/10%NTC, (d) PP/15%NTC, (e) PP/20%NTC, (f) PP/21.5%NTC. Imágenes a mayor ampliificación corresponden a nanocompuestos de (g) PP/5%NTC, (h) PP/15%NTC, (i) PP/20%NTC.

Con más alto contenido de NTC (15 a 21.5%), se favoreció el contacto entre ellos y su distribución en gran parte del volumen de la muestra, esto debido al mayor esfuerzo cortante que se genera en el proceso de mezclado usando concentraciones de refuerzo más altas, lo cual

contribuye a una mayor fragmentación de aglomerados. Esta microestructura puede facilitar la conectividad de los NTC a través de todo el nanocompuesto y así dar lugar a la formación de redes conductivas. Por otra parte, las imágenes correspondientes a nanocompuestos sometidos a un 2do. procesamiento, se muestran en la Fig. 4.8.

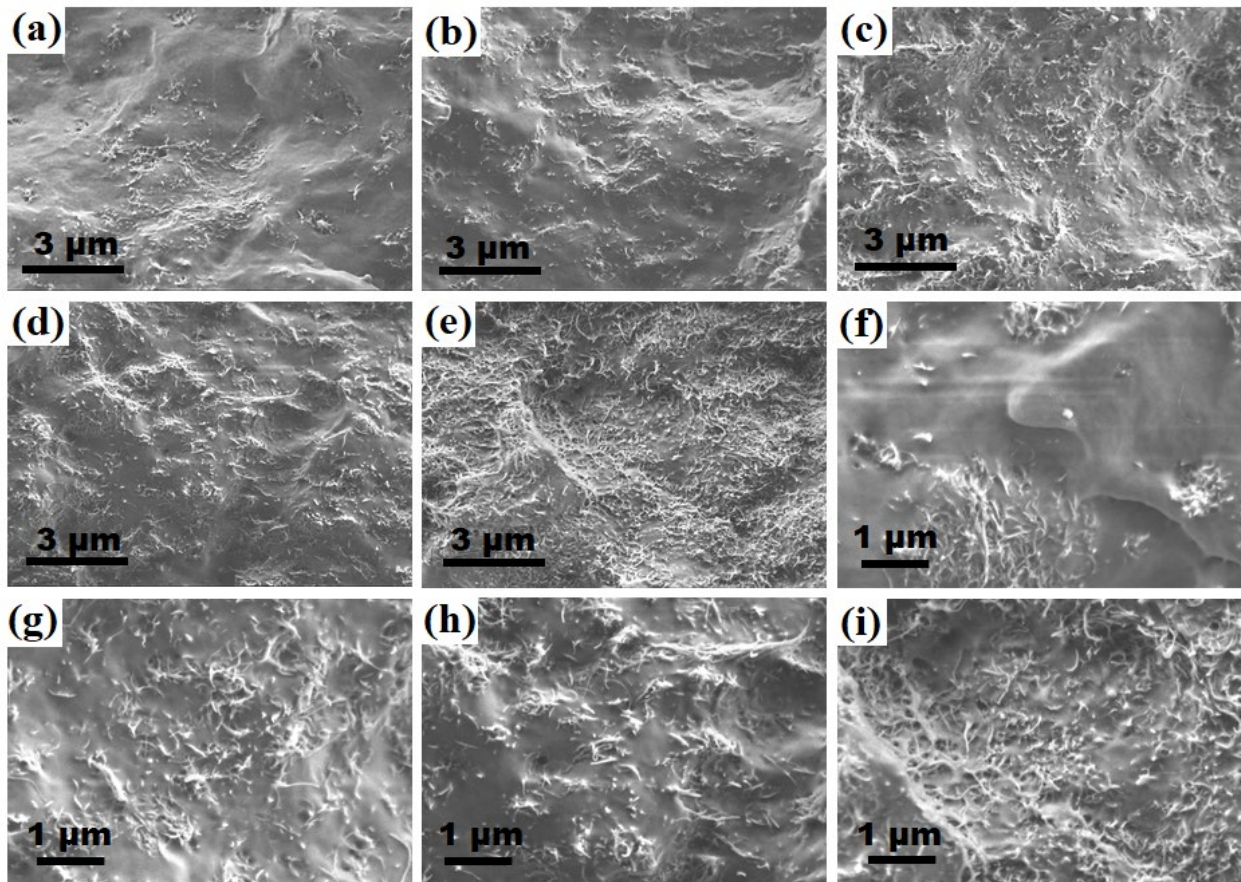


Fig. 4.8 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/5%NTC, (b) PP/10%NTC, (c) PP/15%NTC, (d) PP/20%NTC, (e) PP/21.5%NTC que fueron sometidos al 2do. procesamiento. Imágenes a mayor ampliación corresponden a nanocompuestos de (f) PP/5%NTC, (g) PP/15%NTC, (h) PP/20%NTC, (i) PP/21.5%NTC.

Básicamente, se observaron características similares a las descritas para las muestras del 1er. procesamiento. Pero, en general, cualitativamente se puede distinguir una menor presencia de aglomerados de NTC; aunque a menores contenidos (Figs. 4.8a,f) aún se observan algunas aglomeraciones del nanomaterial e insuficiente conectividad entre ellas. Conforme se aumenta el contenido de NTC (Figs. 4.8b-e, g-i), se puede distinguir una mayor interconexión entre NTC con una distribución relativamente más homogénea que cubre gran parte del volumen de la muestra, lo cual puede facilitar la formación de redes de conducción eléctrica en el material. Esta mejora en la

distribución puede ser atribuida a un reordenamiento de la microestructura de los nanocompuestos causada por la etapa adicional de procesamiento aplicada a estos materiales.

Respecto a los nanocompuestos que contienen NFC, en la Fig. 4.9 se muestran las micrografías de las superficies crio-fracturadas de estos nanocompuestos. En los materiales obtenidos a partir del 1er. procesamiento (Figs. 4.9a-c), se puede observar que las NFC se encuentran bien dispersas dentro de la matriz de PP; sin embargo, la presencia de múltiples extracciones de las NFC en el área de fractura proporciona evidencia de una débil adhesión interfacial entre éstas y la matriz de polímero. Las imágenes de los nanocompuestos con un 2do. procesamiento (Figs. 4.9d-f), exhiben características similares a las muestras anteriores, pero en las muestras híbridas, incluso a mayores aumentos, no se observa claramente la conectividad esperada entre NTC y NFC.

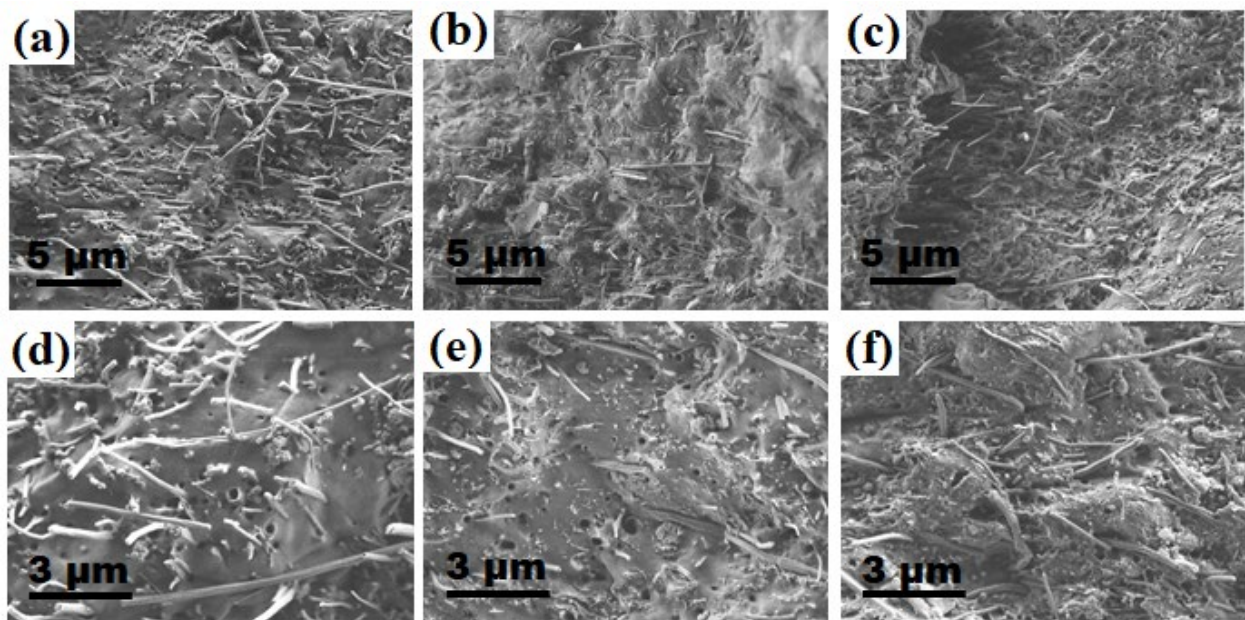


Fig. 4.9 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/20%NFC, (b) PP/10%NTC/10%NFC, (c) PP/15%NTC/15%NFC obtenidos por el 1er. procesamiento. Imágenes a mayor amplificación de nanocompuestos de (d) PP/20%NFC, (e) PP/10%NTC/10%NFC, (f) PP/15%NTC/15%NFC sometidos al 2do. procesamiento.

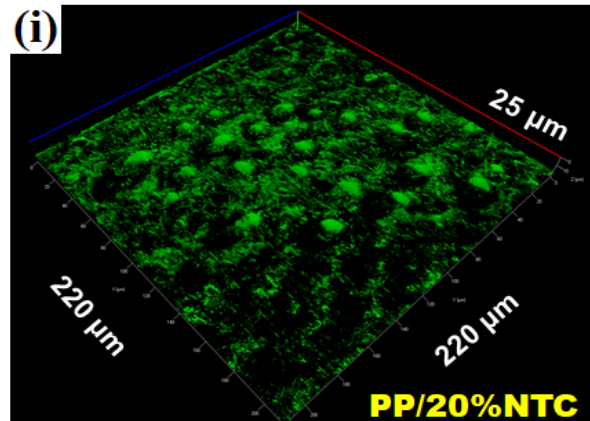
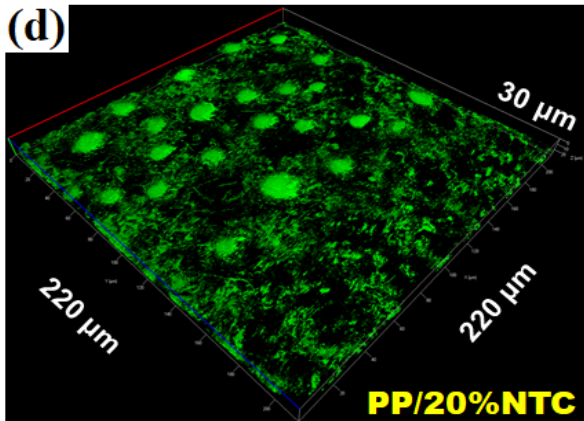
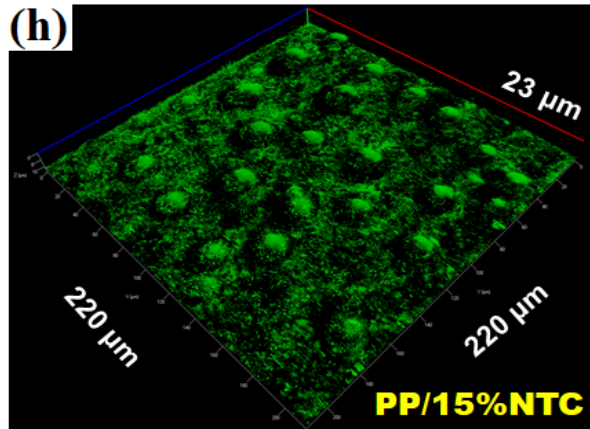
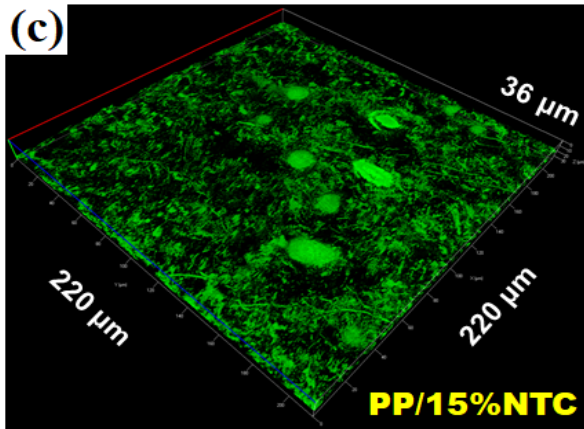
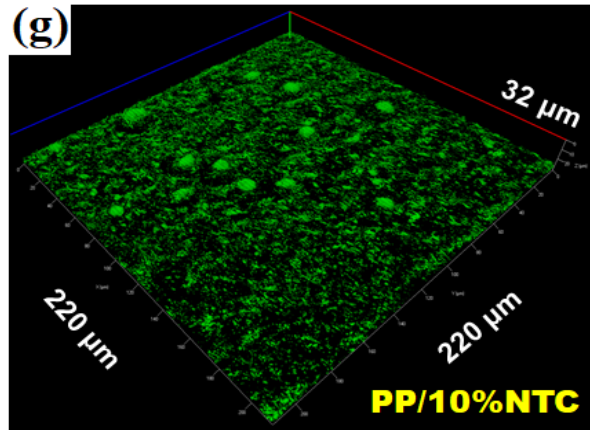
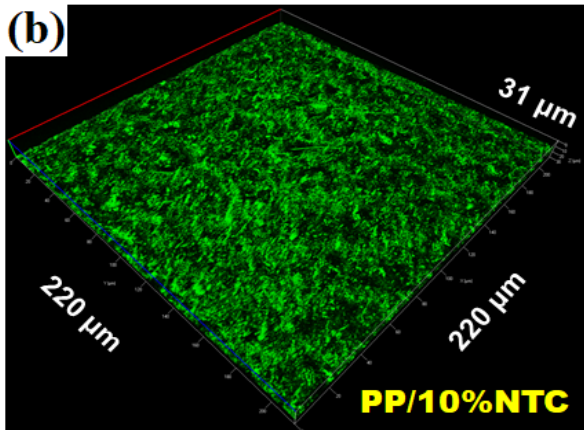
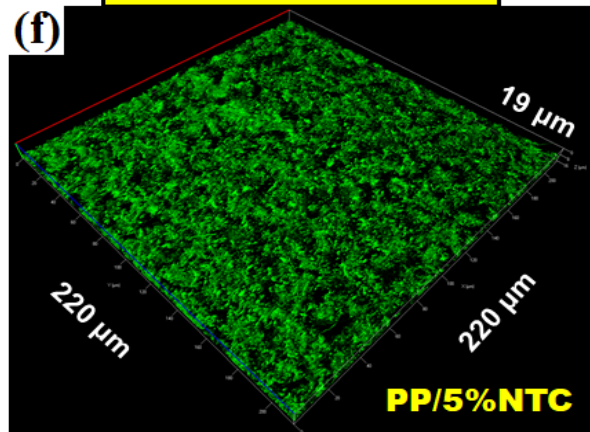
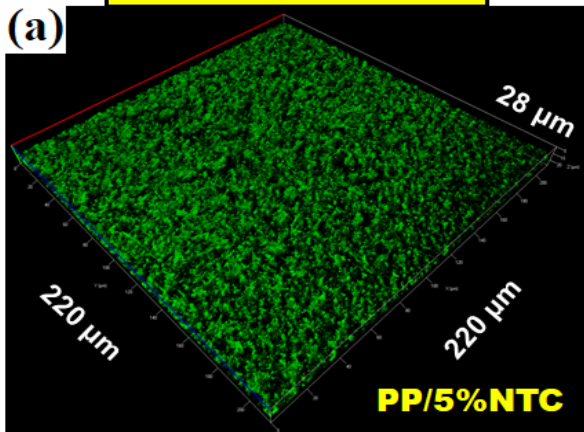
Como se mencionó previamente, las observaciones por MEB están limitadas a obtener información de zonas muy cercanas a la superficie de la muestra por lo que mediante el uso de MCBL se analizó de mejor manera la distribución de NTC y NFC en los nanocompuestos. En la Fig. 4.10 se muestran las reconstrucciones 3D de las imágenes de MCBL correspondientes a los

nanocompuestos de PP/NTC, comparando las muestras obtenidas mediante el 1er. procesamiento y las del 2do. procesamiento. En las imágenes obtenidas en modo reflexión las áreas oscuras corresponden en su mayoría a la matriz de PP, mientras los NTC pueden observarse como características brillantes (verdes, en este caso). Las imágenes de las Figs. 4.10a,b, corresponden a los nanocompuestos de PP/5%NTC y PP/10%NTC, respectivamente, producidos mediante el 1er. procesamiento. A la escala de la resolución de esta técnica (aproximadamente 300 nm en todas las direcciones), estas imágenes indican una distribución bastante uniforme de los aglomerados de NTC sobre el área analizada. A estas concentraciones no se detectaron aglomerados de tamaño mayor a 10  $\mu\text{m}$ ; sin embargo, cuando se incrementó el contenido de NTC desde 15 a 21.5%, la distribución de las nanopartículas no fue tan homogénea, encontrándose aglomerados más grandes con tamaños entre 10-20  $\mu\text{m}$ , como se muestra en las Figs. 4.10c-e. A pesar de que los aglomerados encontrados en los nanocompuestos con mayor contenido de NTC no constituyen un elemento de una microestructura optimizada, su presencia facilita la formación de redes efectivas de conducción a través de todo el nanocompuesto. Después de un 2do. procesamiento, los nanocompuestos con 5 y 10% de NTC (Figs. 4.10f,g) exhiben diferencias poco significativas respecto a la microestructura observada en los nanocompuestos obtenidos en el 1er.procesamiento; sin embargo, conforme se aumentó la cantidad de NTC (Figs. 4.4h-j), se observó la reducción en el tamaño de aglomerados de NTC (siendo de  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) y una mejor distribución de estos en los nanocompuestos reprocesados, como también fue observado por MEB.

Por otra parte, en las imágenes de MCBL correspondientes a los nanocompuestos que contienen NFC obtenidos por el 1er. procesamiento (Figs. 4.11a-c), el nanocompuesto con 20% de NFC (Fig. 4.11a), muestra que las partículas están distribuidas uniformemente en todo el volumen de la matriz de polímero. Dado que las NFC no presentan una tendencia clara a aglomerarse, como se observó en la Fig. 4.9a esto indica una distribución uniforme de NFC bien dispersas en la matriz de PP. En el caso de los nanocompuestos híbridos que combinan NTC y NFC, las imágenes de MCBL mostradas en las Figs. 4.11b,c, también indican una distribución uniforme de ambos nanomateriales; además, en contraste a los nanocompuestos que contienen altos contenidos de sólo NTC, el tamaño de los aglomerados no parece exceder unos cuantos micrómetros en tamaño. En los nanocompuestos sometidos a un 2do. procesamiento se observa una distribución más homogénea y con menor presencia de aglomerados y la reducción de su tamaño.

**1er. procesamiento**

**2do. procesamiento**



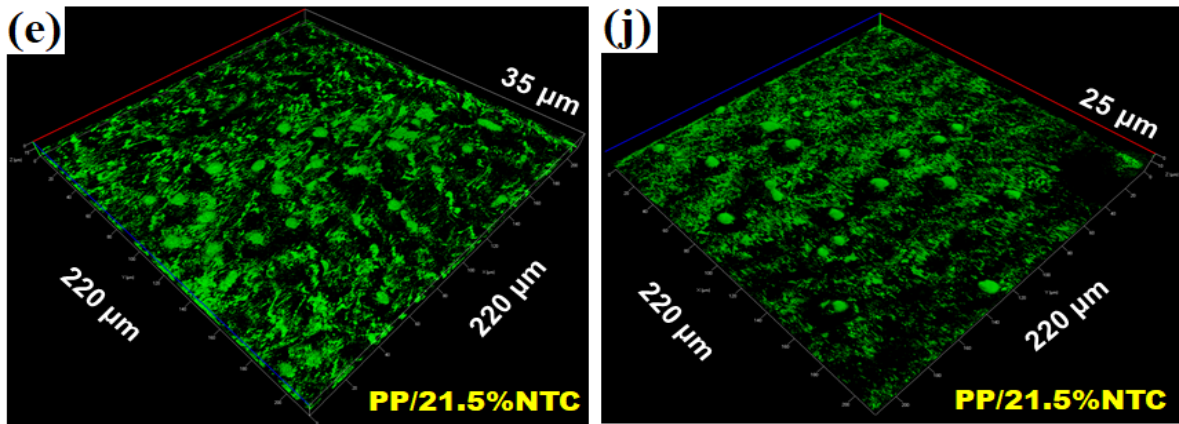


Fig. 4.10 Comparación de imágenes de MCBL de nanocompuestos obtenidos por el 1er. procesamiento: (a) PP/5%NTC, (b) PP/10%NTC, (c) PP/15%NTC, (d) PP/20%NTC, (e) PP/21.5%NTC y nanocompuestos obtenidos aplicando un segundo procesamiento: (f) PP/5%NTC, (g) PP/10%NTC, (h) PP/15%NTC, (i) PP/20%NTC, (j) PP/21.5%NTC.

De acuerdo con las imágenes de MCBL en las Figs. 4.10 y 4.11, una estructura optimizada debería evitar la presencia de aglomerados más grandes que 10-20  $\mu\text{m}$ . Esto llega a ser más difícil conforme la cantidad de NTC se incrementa (Fig. 4.10). En ese sentido, es notable que la adición de NFC aparentemente tiene el efecto de prevenir la formación de aglomerados de NTC mayores a 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.11), además de que la aplicación de un segundo procesamiento contribuye en gran parte a la obtención de una distribución más homogénea de los nanomateriales y a la reducción en el tamaño de aglomerados. Sin embargo, el análisis de estas imágenes probablemente requiere un conocimiento más detallado de la manera en la que los NTC y las NFC contribuyen a la dispersión de la radiación láser cuando son embebidos en la matriz polimérica.

## 4.3.2 Propiedades eléctricas de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC

### 4.3.2.1 Conductividad eléctrica en el plano por el método de sonda de cuatro puntos

La Fig. 4.12a muestra los resultados de las mediciones de la conductividad eléctrica en el plano de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC en función del contenido de



nanomateriales. De acuerdo con el proveedor, la conductividad eléctrica del PP usado en esta investigación es de alrededor de  $1 \times 10^{-16}$  S/cm.

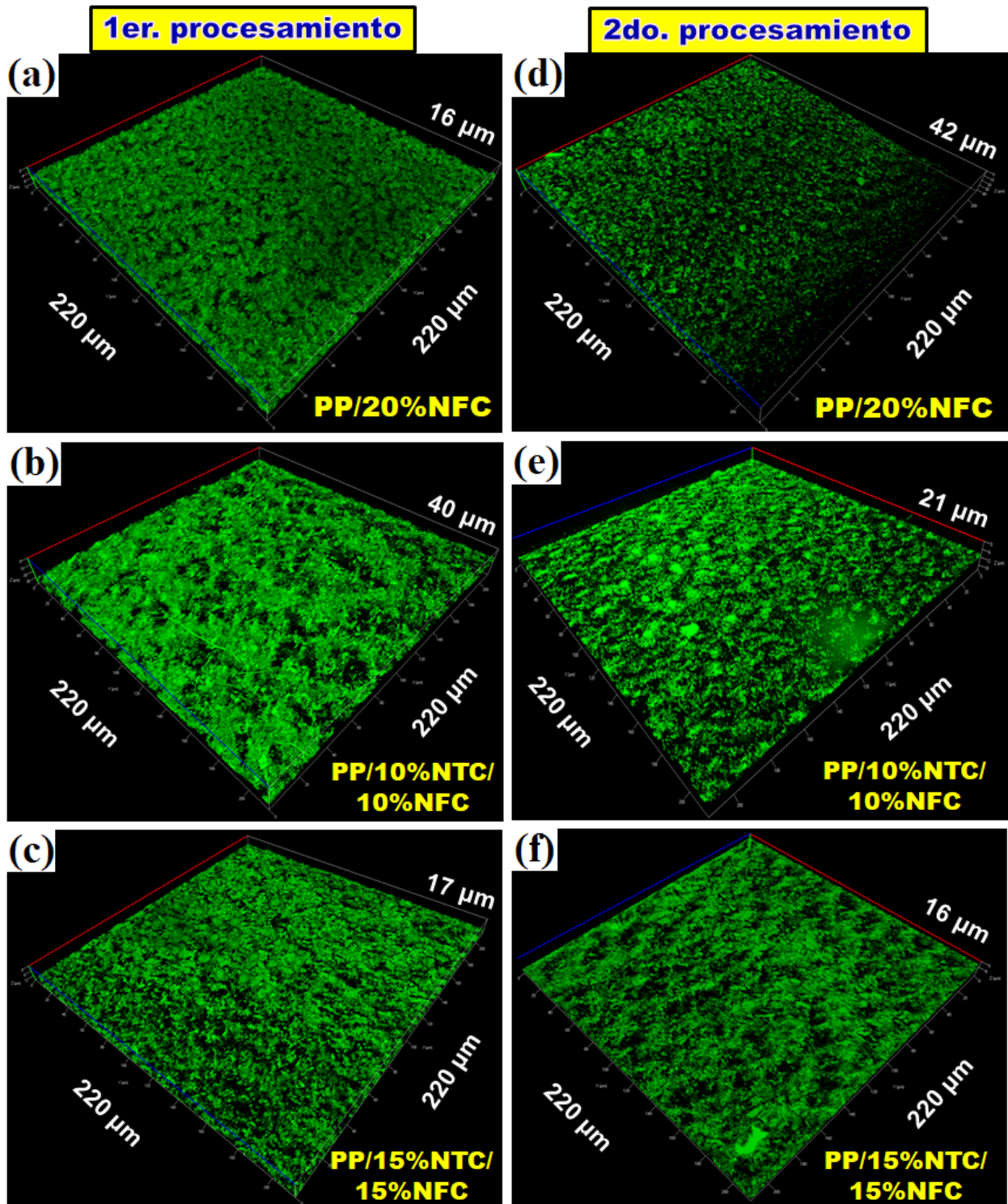


Fig. 4.11 Comparación de imágenes de MCBL de nanocompuestos combinando NTC y NFC obtenidos por el 1er. procesamiento: (a) PP/20%NFC, (b) PP/10%NTC/10%NFC, (c) PP/15%NTC/15%NFC y por el 2do. procesamiento: (d) PP/20%NFC, (e) PP/10%NTC/10%NFC y (f) PP/15%NTC/15%NFC.

Como se muestra en esta figura, los nanocompuestos de PP/NTC exhiben la tendencia esperada de incremento de la conductividad eléctrica con el contenido de NTC. En los materiales obtenidos por el 1er. procesamiento, la conductividad se incrementó en más de 11 órdenes de magnitud, hasta  $5.6 \times 10^{-5}$  S/cm, con la adición de 5% de NTC, como se muestra en la Tabla 4.3. Al aumentar la cantidad de NTC de 5 a 21.5%, la conductividad eléctrica de estos nanocompuestos se incrementó en 5 órdenes de magnitud adicionales, alcanzando un valor máximo de 1.9 S/cm. A su vez, como se muestra en la Fig. 4.12a, la conductividad eléctrica de los nanocompuestos sometidos a un 2do. procesamiento se incrementó de uno a dos órdenes de magnitud por arriba de lo alcanzado en los nanocompuestos con un solo paso de procesamiento.

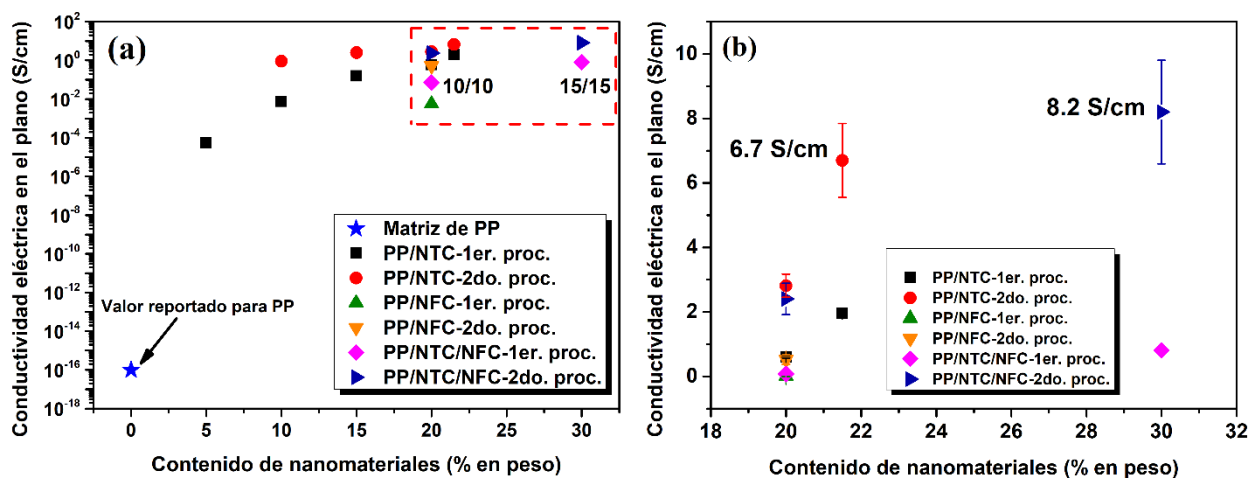


Fig. 4.12 (a) Conductividad eléctrica en el plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 1er. y 2do. procesamiento. (b) Vista ampliada en escala lineal del área encerrada en (a) correspondiente a nanocompuestos con mayor conductividad eléctrica en el plano.

La más alta conductividad eléctrica en el plano registrada para los nanocompuestos de PP/NTC fue de 6.7 S/cm (Tabla 4.3), correspondiente al nanocompuesto PP/21.5%NTC-2do. proc.; este valor es un factor de tres más alto que el valor registrado en el nanocompuesto PP/21.5%NTC-1er. proc., como se puede observar en la vista ampliada (en escala lineal) de la Fig. 4.12b. El incremento en los valores de conductividad medidos en las muestras reprocesadas se puede relacionar con la reducción en el tamaño de aglomerados de NTC y la mejora aparente en su distribución dentro del nanocompuesto, observado por MEB y MCBL (Figs. 4.10f-j). De acuerdo con estudios previos [70,211,212], las diferencias encontradas en los valores de conductividad eléctrica de los dos procesamientos utilizados están relacionadas a que durante el 1er.

procesamiento, las partículas de refuerzo se alinean en la dirección del flujo generado por el proceso de mezclado y la compresión, lo que conduce a una menor conectividad entre las partículas. Sin embargo, con la aplicación de un segundo ciclo de procesamiento donde el nanocompuesto es calentado a temperaturas más altas que la temperatura de fusión de la matriz, se produce la relajación de las cadenas del polímero y los NTC, lo que facilita el reordenamiento del material de refuerzo, mejorando su conectividad y distribución en la matriz de PP. Este reordenamiento de los NTC en la microestructura da lugar a incrementos en la conductividad eléctrica de los nanocompuestos.

Tabla 4.3 Valores promedio de conductividad eléctrica en y a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 1er. y 2do. procesamiento.

MATERIAL	Conductividad eléctrica, $\sigma$ (S/cm)			
	En el plano		A través del plano	
	1er. procesamiento	2do. procesamiento	1er. procesamiento	2do. procesamiento
PP/5%NTC	$5.6 \times 10^{-5}$	No medida	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-3}$
PP/10%NTC	$7.6 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$
PP/15%NTC	$1.6 \times 10^{-1}$	$2.5 \times 10^0$	$1.7 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-2}$
PP/20%NTC	$6.1 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^0$	$5.1 \times 10^{-2}$	$7.1 \times 10^{-2}$
PP/21.5%NTC	$1.9 \times 10^0$	$6.7 \times 10^0$	$2.4 \times 10^{-1}$	$6.3 \times 10^{-2}$
PP/20%NFC	$5.6 \times 10^{-3}$	$5.2 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-3}$
PP/10%NTC/10%NFC	$7.2 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^0$	$6.0 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-2}$
PP/15%NTC/15%NFC	$8.1 \times 10^{-1}$	$8.2 \times 10^0$	$7.0 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-2}$

Los valores de conductividad eléctrica en el plano de los nanocompuestos que contienen NFC se reportan en la Tabla 4.3 y se ilustran en la Fig. 4.12. Los resultados de estas mediciones en las muestras correspondientes al 1er. procesamiento no reflejan alguna ventaja sustancial de la adición de NFC. Sin embargo, cuando estas muestras fueron reprocesadas se registraron incrementos de 1 a 2 órdenes de magnitud en conductividad eléctrica (Tabla 4.3). En términos de contenido total de nanomateriales adicionados, el nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC-2do. proc. alcanzó casi la misma conductividad eléctrica en el plano que el nanocompuesto PP/20%NTC-2do. proc., lo que sugiere la existencia de una microestructura que permite la conectividad efectiva entre NTC y NFC para la formación de redes de conducción y un favorable efecto sinérgico de propiedades eléctricas de ambos nanomateriales. A su vez, el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC-2do. proc. registró la más alta conductividad eléctrica en el plano de todas las muestras producidas en este trabajo:  $8.2$

S/cm, como se puede observar claramente en la Fig. 4.12b. A partir de estos resultados, se puede deducir que la adición de NFC junto con NTC, produjo efectos benéficos en términos de conductividad eléctrica en el plano, particularmente, en los nanocompuestos reprocesados debido a que esta etapa adicional produjo una microestructura mejor distribuida y con menor presencia de aglomerados, como se señaló anteriormente. Cabe mencionar que los materiales híbridos permitieron el uso de un mayor contenido total de nanomateriales de carbono, que no afectó la microestructura del nanocompuesto y condujo a la obtención de una conductividad eléctrica más alta respecto al uso de sólo NTC, esto mediante la suma de propiedades eléctricas de ambos nanomateriales.

En la literatura se han reportado previamente valores de conductividad eléctrica en el plano para nanocompuestos de PP/NTC, como se ilustra en la Fig. 4.13. Relativamente, hay pocos estudios donde se reportan nanocompuestos con contenidos iguales o mayores a 10% en peso [65,66,121-125,213]. Para el caso de nanocompuestos de PP con adiciones combinadas de nanomateriales, particularmente de NTC y NFC, es casi nula la existencia de reportes previos, incluso usando contenidos bajos de ambos nanomateriales, por lo que la discusión de las propiedades eléctricas obtenidas en nuestros nanocompuestos se basa sólo en los estudios de materiales compuestos de PP/NTC. Para mayor claridad, los resultados del presente trabajo se incluyen nuevamente en la Fig. 4.13. Como se puede visualizar, hay diferencias de 3 a 4 órdenes de magnitud entre los valores de conductividad más altos y más bajos reportados para nanocompuestos de PP/NTC con contenidos de 10 y 15% en peso. Valores para nanocompuestos con 20% en peso de NTC, sólo han sido previamente presentados por Park y col. [65] y Al-Saleh [66,213]. En el recuadro incluido en esta figura se observa que las conductividades eléctricas de los nanocompuestos PP/15%NTC-2do. proc. y PP/20%NTC-2do. proc. son ligeramente mayores respecto a los valores más altos encontrados en la literatura, los reportados por Al-Saleh [66]. Además, también se observa claramente el notable incremento en la conductividad eléctrica de la muestra PP/21.5%NTC. Como se mencionó previamente, este valor corresponde a la más alta conductividad eléctrica en el plano registrada para nanocompuestos de PP/NTC.

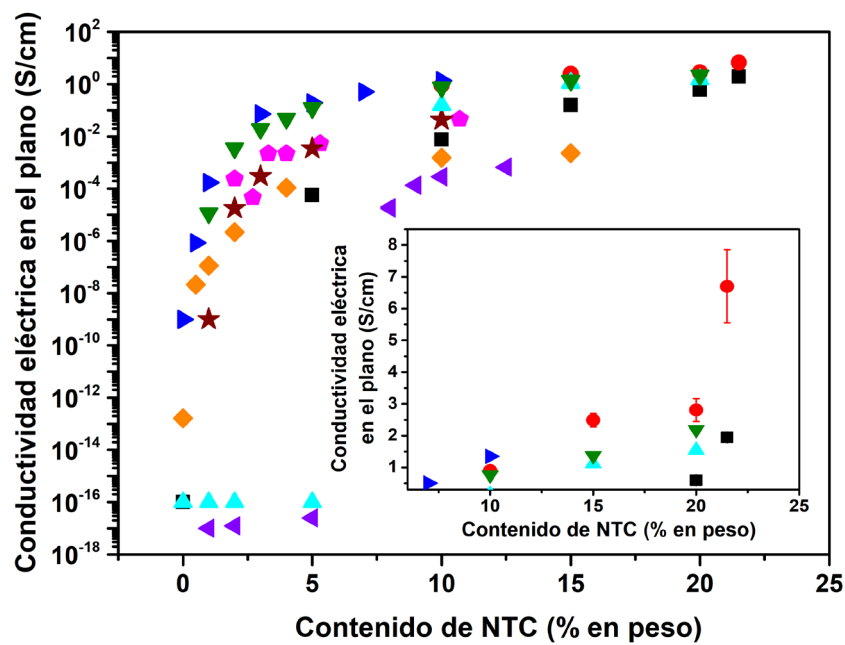


Fig. 4.13 Comparación de la conductividad eléctrica en el plano obtenida en este trabajo para (■)PP/NTC-1er. proc. y (●) PP/NTC-2do. proc. con estudios previos de (▼) Zhou y col. [121], (◆) Mičušík y col. [122], (★) Pan y col. [123], (▲) Pan and Li [124], (▲) Park y col. [65], (◆) Verma y col. [125] y (▼) Al-Saleh [66]. El recuadro muestra una ampliación en una escala lineal de los valores de conductividad  $> 10^{-1}$  S/cm.

### 4.3.2.2 Conductividad eléctrica a través del plano por EIE

La Fig. 4.14 muestra la dependencia del módulo de impedancia,  $Z$  (que en mediciones a CA es equivalente a la resistencia,  $R$ ), con respecto a frecuencia para los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos mediante el 1er. y 2do. procesamiento. En la Fig. 4.14a, para nanocompuestos sujetos al 1er. procesamiento, la muestra con el más bajo contenido de NTC (5%) presenta valores de impedancia independientes de la frecuencia (aproximadamente,  $1.7 \times 10^4 \Omega$ ) en el intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^5$  Hz. Para frecuencias mayores, el valor de la impedancia disminuye conforme la frecuencia aumenta, alcanzando un valor de  $6.4 \times 10^3 \Omega$  para una frecuencia de  $10^6$  Hz. Las muestras con contenidos de NTC mayores a 5% y menores a 21.5% muestran impedancias que disminuyen regularmente con el contenido de NTC, pero cuyos valores permanecen prácticamente constantes en todo el intervalo de frecuencia utilizado ( $10^{-2}$  a  $10^6$  Hz). Los valores de  $Z$  medidos en estas muestras van desde  $6.6 \times 10^1$  a  $3 \times 10^0 \Omega$  al aumentar el % de NTC de 10 a 20%. Finalmente, la muestra con 21.5% de NTC que corresponde al mayor contenido de NTC utilizado, exhibe valores de impedancia independientes de la frecuencia de  $4.5 \times 10^{-1} \Omega$  hasta

valores de  $\sim 10^5$  Hz, para después aumentar paulatinamente hasta llegar a un valor de  $1.2 \times 10^0 \Omega$  para una frecuencia de  $10^6$  Hz.

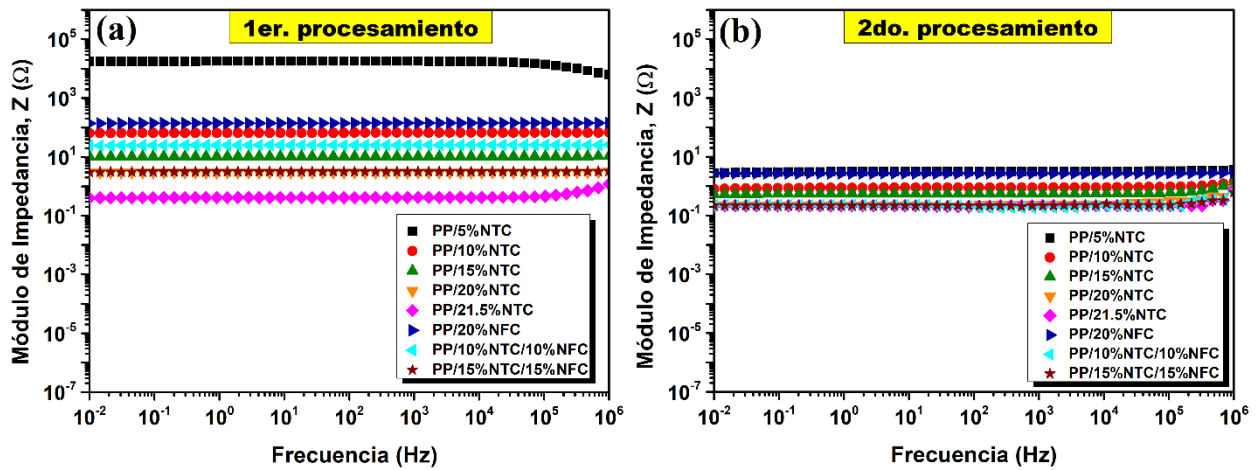


Fig. 4.14 Módulo de impedancia,  $Z$ , de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el (a) 1er. procesamiento y (b) 2do. procesamiento. En (a) las curvas de PP/20%NTC y PP/15%NTC/15%NFC se encuentran traslapadas. En (b) hay un mayor traslapamiento de las curvas en valores de impedancia de  $3 \times 10^0 \Omega$  y  $2 \times 10^{-1} \Omega$ .

En los nanocompuestos que contienen NFC, se observa que los valores de impedancia permanecen constantes en todo el intervalo de frecuencia utilizado. El nanocompuesto PP/20%NFC muestra un valor promedio de impedancia de  $1.4 \times 10^2 \Omega$ , el cual disminuye hasta  $2.5 \times 10^1 \Omega$  al usar contenidos parciales de NTC y NFC en el nanocompuesto híbrido PP/10%NTC/10%NFC. Al aumentar la cantidad de ambos nanomateriales, los valores de impedancia disminuyeron hasta  $3.1 \times 10^0$  en el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC.

Por su parte, los nanocompuestos de PP/NTC sometidos a un 2do. procesamiento (Fig. 4.14b), mostraron un intervalo de valores de impedancia que se extendió desde  $3.1 \times 10^0$  a  $2.3 \times 10^{-1} \Omega$  conforme se aumentó el contenido de NTC. En este caso sólo el nanocompuesto PP/5%NTC registró valores constantes de impedancia de  $3.1 \times 10^0 \Omega$  en el intervalo de frecuencia de  $10^{-2}$ - $10^6$  Hz. Los nanocompuestos con contenidos de 10 a 21.5% muestran valores constantes de  $Z$  hasta frecuencias de  $\sim 10^5$  Hz, que disminuyen de  $9.1 \times 10^{-1}$  a  $2.3 \times 10^{-1} \Omega$  conforme se aumenta el contenido de NTC. A una frecuencia de  $10^6$  Hz fue observado un ligero aumento en los valores de impedancia de estos nanocompuestos desde valores de  $7 \times 10^{-1}$  a  $1.5 \times 10^0 \Omega$  respecto al contenido de NTC. En los nanocompuestos con NFC, sólo el material con 20% de NFC mostró valores de impedancia constantes ( $2.7 \times 10^0 \Omega$ ) en todo el intervalo de frecuencia utilizado. Por otra parte, los

nanocompuestos híbridos PP/10%NTC/10%NFC y PP/15%NTC/15%NFC registraron valores similares de  $Z$  de  $2.3 \times 10^{-1} \Omega$  que fueron independientes de la frecuencia hasta  $10^5$  Hz. Estos valores coinciden con los encontrados en los nanocompuestos con 20 y 21.5% de NTC (curvas traslapadas, Fig. 4.14b). Asimismo, al incrementar la frecuencia hasta  $10^6$  Hz, los nanocompuestos híbridos muestran un ligero incremento de la impedancia que alcanzó un valor de  $6.3 \times 10^{-1} \Omega$ .

En comparación con las muestras del 1er. procesamiento, las muestras reprocesadas con 5% y 10% de NTC presentan un notable decremento en la impedancia de hasta 4 y 2 órdenes de magnitud, respectivamente. Para mayores contenidos de NTC el efecto del 2do. procesamiento es menor pero consistente con el aumento en la concentración de NTC. Un comportamiento similar fue observado en los nanocompuestos con NFC obtenidos por el 2do. procesamiento, presentando decrementos en la impedancia de hasta dos órdenes de magnitud en comparación con los obtenidos usando un solo paso de procesamiento. Observaciones similares a las encontradas en este trabajo han sido reportadas previamente por Logakis y col. [214] para nanocompuestos de PP/NTC, aunque con un contenido de nanopartículas considerablemente menor. A medida que aumenta el contenido de NTC en los nanocompuestos, sus valores de impedancia disminuyen debido a que su conductividad eléctrica se incrementa, como se mostrará a continuación.

A partir de los valores de  $Z$  independientes de la frecuencia se calcularon las conductividades eléctricas a través del plano, las cuales se muestran en la Fig. 4.15 y en la Tabla 4.3. En esta última figura también se incluyen los valores correspondientes reportados por otros autores (Logakis y col. [214], Tjong y col. [215] y Shehzad y col. [216]) para nanocompuestos de PP/NTC. La primera observación es que obviamente, en forma similar a lo observado para corriente directa, la conductividad en corriente alterna también se incrementa conforme el contenido de NTC aumenta. Sin embargo, de acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 4.3, la conductividad eléctrica a través de plano es siempre menor que los valores correspondientes de conductividad eléctrica en el plano, usualmente por al menos un orden de magnitud. Esta observación también se ha documentado en algunos estudios previos [214-216]; sin embargo, la comparación con los resultados de otros investigadores es bastante limitada debido a la escasez de datos de conductividad eléctrica a través del plano para nanocompuestos con contenidos más altos que 10% en peso de NTC.

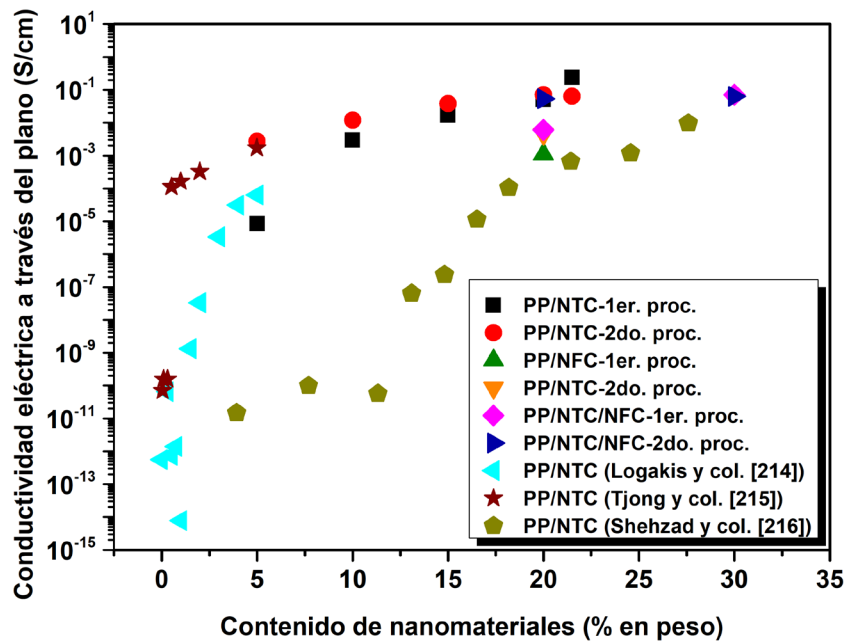


Fig. 4.15 Conductividad eléctrica a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (1er. y 2do. procesamiento) y comparación con reportes previos.

Para la conductividad eléctrica a través del plano de los nanocompuestos con la adición de NFC (Fig. 4.15 y Tabla 4.3) en muestras obtenidas por el 1er. procesamiento, se observó un comportamiento similar al de los nanocompuestos con sólo NTC, obteniéndose valores menores que los valores correspondientes de conductividad eléctrica en el plano, comúnmente por al menos un orden de magnitud.

Los valores medidos de conductividad eléctrica a través del plano de los nanocompuestos de PP/NTC-2do. proc., mostraron incrementos de dos y un orden de magnitud en los nanocompuestos con 5 y 10% de NTC; respectivamente, en comparación a los obtenidos por el 1er. procesamiento. A contenidos de 15 a 21.5% esta diferencia fue menor hasta mantenerse en valores similares entre los dos procesamientos usados. Con respecto a los valores de conductividad eléctrica en el plano de las muestras con un 2do. procesamiento, las conductividades a través del plano de estos nanocompuestos fueron hasta dos órdenes de magnitud menores. Por su parte al ser sometidos a un 2do. procesamiento, los nanocompuestos híbridos registraron valores de conductividad eléctrica a través del plano similares a los observados en los nanocompuestos de PP/NTC/NFC-1er. proc. y, de igual forma que en los nanocompuestos de PP/NTC-2do. proc., se registró una diferencia de hasta dos órdenes de magnitud por debajo de los valores de conductividad eléctrica en el plano obtenidos en estas muestras (PP/NTC/NFC-2do. proc.).



A pesar de que las muestras del 2do. procesamiento presentaron una mayor conductividad eléctrica en el plano, las diferencias obtenidas respecto a su conductividad a través del plano fueron mayores que en las muestras con una sola etapa de procesamiento (mediciones en y a través del plano); esto se puede atribuir a la disminución en el espesor de estas muestras reprocesadas. Para confirmar la dependencia de la conductividad a través de plano con respecto al espesor de las muestras, en la Tabla 4.4 se comparan los valores de conductividad eléctrica a través del plano de algunos nanocompuestos que fueron obtenidos por el 2do. procesamiento, pero con una diferencia en espesor de alrededor de un factor de 10. Como se observa, los valores de conductividad eléctrica a través del plano de las muestras con un espesor mayor (1.7-2 mm) exhiben un incremento de alrededor de un orden de magnitud respecto a las muestras más delgadas. Este efecto fue más notable usando contenidos de NTC mayores a 10%. El nanocompuesto PP/21.5%NTC mostró el valor máximo de conductividad eléctrica en el plano de todos los nanocompuestos producidos:  $7.0 \times 10^{-1}$  S/cm.

Tabla 4.4 Valores de conductividad eléctrica a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 2do. procesamiento con diferentes espesores.

MATERIAL	Conductividad eléctrica a través del plano, $\sigma_{vol}$ (S/cm)	
	2do. procesamiento	2do. procesamiento
	Espesor = 0.1-0.2 mm	Espesor = 1.7-2 mm
PP/5%NTC	$2.7 \times 10^{-3}$	No medida
PP/10%NTC	$1.5 \times 10^{-2}$	$7.6 \times 10^{-2}$
PP/15%NTC	$3.8 \times 10^{-2}$	No medida
PP/20%NTC	$7.1 \times 10^{-2}$	$4.7 \times 10^{-1}$
PP/21.5%NTC	$6.3 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-1}$
PP/20%NFC	$4.5 \times 10^{-3}$	$6.5 \times 10^{-2}$
PP/10%NTC/10%NFC	$5.4 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-1}$
PP/15%NTC/15%NFC	$6.3 \times 10^{-2}$	$6.7 \times 10^{-1}$

Por otra parte, los nanocompuestos con NFC también presentaron un incremento en la conductividad eléctrica a través del plano de aproximadamente un orden de magnitud en comparación con los nanocompuestos reprocesados con espesores entre 0.1-0.2 mm, alcanzando un valor de hasta  $6.7 \times 10^{-1}$  S/cm en el nanocompuesto híbrido PP/15%NTC/15%NFC. Con base en estos resultados, se puede inferir que un volumen mayor de material; que en este caso

corresponde un material más grueso, permite que haya un mayor número de portadores de carga (NTC, NFC) capaces de contribuir a la conducción eléctrica del material, dando lugar al incremento de la conductividad eléctrica a través del espesor de la muestra. Sin embargo, en este trabajo no se determinó el valor del espesor de la muestra al cual la conductividad eléctrica a través del plano llegue a ser independiente.

Como lo muestran los resultados de las mediciones eléctricas, así como en el análisis de datos de trabajos similares [65,66,121-125,213-216], las conductividades más altas logradas en nanocompuestos de PP/NTC se encuentran en el rango de 1.0 a 10.0 S/cm. También parece claro que estos valores máximos son impuestos al menos en parte por la restricción práctica en la cantidad de NTC que se puede agregar al polímero (~20%) en la operación de mezclado, ya que el volumen efectivo de los nanomateriales de carbono adicionados se vuelve equivalente o mayor al volumen de la propia matriz del polímero, lo que dificulta el procesamiento de estos materiales debido a que el volumen de la fase continua (polímero) es insuficiente para cubrir al volumen total de los nanomateriales. Esto impide la correcta conformación del material en volumen y da lugar a la obtención de piezas muy frágiles. Los resultados obtenidos en este trabajo con nanocompuestos de PP/NTC/NFC indican que la combinación de NTC y NFC puede producir conductividades eléctricas similares con el mismo contenido total de nanopartículas, especialmente en nanocompuestos reprocesados debido a la mejor distribución de los nanomateriales obtenida al usar esta etapa adicional. Otro punto importante desde una perspectiva práctica, es el aumento del contenido total de nanomateriales de carbono más allá del 20% en peso mediante la sustitución parcial de NTC por NFC. De esta manera, el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC-2do. proc., con un contenido total de nanopartículas de 30%, mostró la conductividad eléctrica en el plano más alta de todas las muestras obtenidas. Comparado con el nanocompuesto PP/21.5%NTC-2do. proc., es claro que el aumento en la conductividad es relativamente modesto en el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC reprocesado, a pesar de un aumento total del contenido de nanopartículas de 8.5%; sin embargo, el hecho es que el contenido de nanopartículas adicionadas aumentó a 30% combinando los dos diferentes nanomateriales de carbono.

Con la experiencia obtenida en el procesamiento de mezclas usando este contenido de nanomateriales (30%), sería difícil producir nanocompuestos con cantidades superiores a esta concentración (usando NTC o NTC/NFC) debido a que el material obtenido presentaría una disminución notable en la ductilidad y en su facilidad de moldeo por métodos como extrusión o

moldeo por inyección, lo cual no sería una característica deseable para su aplicación en la fabricación de placas bipolares.

### **4.3.3 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC**

#### **4.3.3.1 Microdureza y módulo elástico obtenidos por nanoindentación**

Como parte de la caracterización mecánica de los nanocompuestos, se determinaron la microdureza y el módulo elástico mediante pruebas de nanoindentación. En la Fig. 4.16 y la Tabla 4.5 se reportan los valores obtenidos para los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC producidos mediante el 1er. y 2do. procesamiento. Como referencia, en la Fig. 4.16a se muestra el valor de microdureza obtenido para la matriz de PP sin adiciones, que es de 66.7 MPa; este valor se encuentra dentro del intervalo de microdureza reportado por algunos autores para diferentes tipos de PP (40-100 MPa) [217-219]. La adición de 5 y 15% de NTC en las muestras sujetas al 1er. procesamiento condujo a cambios poco significativos en los valores de microdureza con respecto al PP sin adiciones; pero al adicionar 20% de NTC se registró un aumento del 35% (89.8 MPa), lo cual fue atribuido a que la presencia de mayor contenido de refuerzo promueve una mejor distribución de los NTC a través de todo el volumen de la muestra, como se observó por MEB y MCBL, y en consecuencia, es posible obtener un favorable reforzamiento en el nanocompuesto.

Por otra parte, en el nanocompuesto que sólo contiene NFC puede observarse que la adición de 20% en peso no contribuyó de forma considerable al incremento en la microdureza. En contraste, al combinar NFC con NTC, se registraron incrementos de 14% para PP/10%NTC/10%NFC y de hasta 44% para PP/15%NTC/15%NFC con respecto a la matriz de PP debido a la mejora en la distribución de ambos nanomateriales a través del nanocompuesto.

Al ser reprocesados, los materiales registraron incrementos significativos en la microdureza respecto a las muestras del 1er. procesamiento, de 40, 59 y 27% para los nanocompuestos con 5, 15 y 20% de NTC, respectivamente, alcanzando un valor máximo de microdureza de 114.1 MPa para el nanocompuesto PP/20%NTC-2do. proc. En el nanocompuesto con sólo NFC (PP/20%NFC-2do. proc.) se obtuvo un incremento discreto de ~7% respecto al nanocompuesto PP/20%NFC-1er.

proc. A su vez, los nanocompuestos híbridos registraron incrementos de 20% para PP/10%NTC/10%NFC y de 27% para PP/15%NTC/15%NFC; en este último se obtuvo el mayor valor de dureza de todos los materiales analizados: 121.9 MPa. Estos resultados confirman un efecto positivo para el incremento de la resistencia de los nanocompuestos tanto de la combinación de ambos nanomateriales, previniendo la formación de aglomerados de mayor tamaño, como de la aplicación de un segundo ciclo de procesamiento, que produce un reordenamiento de la microestructura para obtener un mejor distribución y conectividad de los nanomateriales en el nanocompuesto, como se mostró previamente por MEB y MCBL.

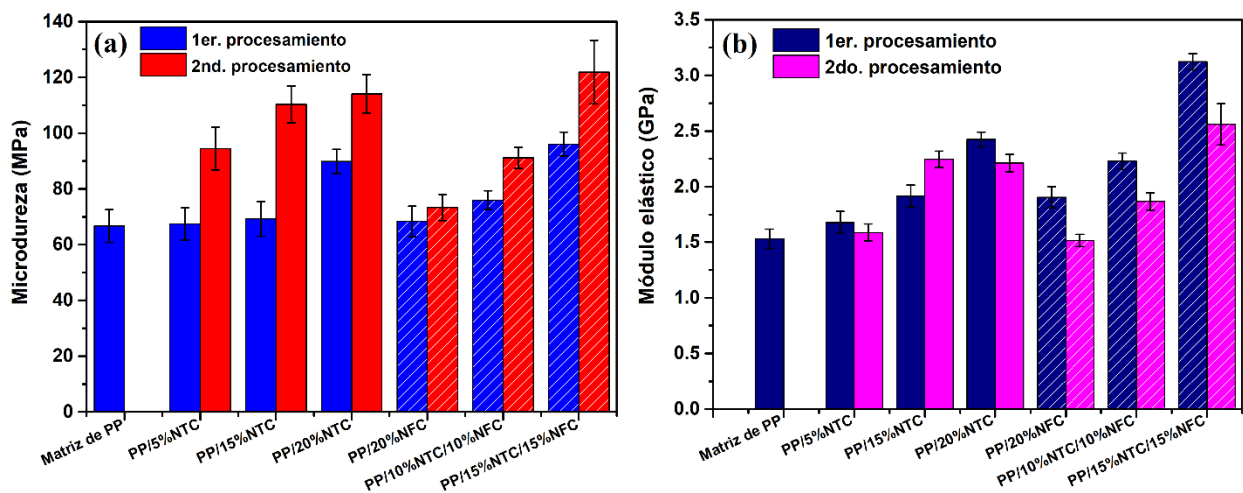


Fig. 4.16 Microdureza y módulo elástico de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el (a) 1er. procesamiento y (b) 2do. procesamiento. En ambos gráficos, los nanocompuestos que contienen NFC son distinguidos por el patrón con líneas diagonales.

Los resultados de las mediciones del módulo elástico de los nanocompuestos se reportan en la Tabla 4.5 y se ilustran en la Fig. 4.16b. Como se observa, el módulo elástico obtenido para el PP sin adiciones es de 1.53 GPa, cuyo valor se encuentra dentro del intervalo reportado para distintos tipos de PP [217-219]. En las muestras correspondientes al 1er. procesamiento se observa que la incorporación de NTC a la matriz de PP produjo un aumento gradual en el módulo elástico, desde 10 hasta 58%, utilizando concentraciones de NTC de 5 a 20%. En este caso, la adición de NFC también tuvo influencia positiva en el incremento del módulo elástico, aunque no de la misma forma que los NTC, dado que en el nanocompuesto con 20% de NFC sólo se registró un aumento del 24% con respecto al PP, es decir, muy por debajo del obtenido en el nanocompuesto con la misma concentración de NTC. Sin embargo, al combinar NTC y NFC se puede observar un efecto sinérgico del uso de ambos nanomateriales para el aumento de la rigidez de los nanocompuestos.

En el nanocompuesto con 10% de NTC y 10% de NFC, cuyo contenido total es de 20%, se obtuvo un valor de módulo elástico de 2.22 GPa, el cual es comparable con el obtenido para el nanocompuesto con 20% de NTC, de 2.42 GPa. Al aumentar la concentración de ambos nanomateriales a 15%, se alcanzó un valor de módulo elástico de 3.12 GPa, que representa un incremento del 104% con respecto al PP sin adiciones y es un valor de módulo elástico considerablemente alto.

Tabla 4.5 Valores de microdureza,  $H$ , y módulo elástico,  $E$ , de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC obtenidos por el 1er. y 2do. procesamiento.

MATERIAL	Microdureza, $H$ (MPa)		Módulo elástico, $E$ (GPa)	
	1er.	2do.	1er.	2do.
	procesamiento	procesamiento	procesamiento	procesamiento
<b>Matriz de PP</b>	66.7 ± 5.9	No medida	1.53 ± 0.09	No medido
<b>PP/5%NTC</b>	67.5 ± 5.8	94.5 ± 7.7	1.68 ± 0.10	1.58 ± 0.08
<b>PP/15%NTC</b>	69.2 ± 6.2	110.3 ± 6.6	1.92 ± 0.10	2.24 ± 0.07
<b>PP/20%NTC</b>	89.8 ± 4.3	114.1 ± 6.9	2.42 ± 0.07	2.21 ± 0.08
<b>PP/20%NFC</b>	68.3 ± 5.5	73.4 ± 4.7	1.90 ± 0.10	1.51 ± 0.06
<b>PP/10%NTC/10%NFC</b>	76.0 ± 3.4	91.2 ± 3.7	2.22 ± 0.07	1.87 ± 0.08
<b>PP/15%NTC/15%NFC</b>	96.1 ± 4.3	121.9 ± 11.4	3.12 ± 0.07	2.56 ± 0.18

Al someterse a un 2do. procesamiento, los nanocompuestos de PP/NTC mostraron incrementos en el módulo elástico conforme se aumentó la concentración de NTC. Estos valores de módulo elástico fueron muy similares a los obtenidos en los nanocompuestos sujetos al 1er. procesamiento (Tabla 4.5). Por otra parte, en los nanocompuestos de PP/NFC producidos por el 2do. procesamiento se observaron decrementos del valor del módulo elástico en comparación con los materiales sujetos al 1er. procesamiento así, el nanocompuesto PP/20%NFC-2do. proc. registró una disminución de 20%. Además, con respecto al nanocompuesto con la misma cantidad de NTC, el valor de módulo elástico disminuyó un 32%. Finalmente, en los nanocompuestos híbridos, los valores de módulo elástico fueron 16-18% menores respecto al de los materiales sujetos al 1er. procesamiento. El valor máximo de módulo elástico obtenido en estos materiales fue de 2.56 GPa, para el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC, el cual es 67% superior al del PP sin adiciones. Los decrementos obtenidos en el módulo elástico de las muestras del 2do. procesamiento pueden ser atribuidos a que el recalentamiento de las muestras produjo modificaciones en la estructura cristalina de la matriz de PP, promoviéndose posiblemente la formación de mayor cantidad de

regiones amorfas o la reducción en el tamaño de los cristales de PP, lo cual disminuye el módulo elástico del material.

En la literatura se ha encontrado una gran variedad de estudios que reportan el módulo elástico de nanocompuestos de PP/NTC [39,125,134,145,152,153,155,157]. En la Fig. 4.17 se presentan los valores de módulo elástico obtenidos en este trabajo para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (1er. y 2do. procesamiento), y se incluyen los valores reportados en estudios previos de nanocompuestos de PP/NTC. Como se observa, la mayoría de los autores reportan nanocompuestos con contenidos de NTC menores a 10% en peso, en los cuales se encuentra mucha discrepancia entre los valores reportados. A contenidos de 5% se alcanzan valores de módulo elástico de ~0.2 a 2.2 GPa, y al incrementar el contenido de NTC a 10% los valores de módulo elástico se extienden desde un intervalo de ~0.3-1.6 GPa. El módulo elástico del nanocompuesto de PP/NTC con un contenido mayor a 10% sólo ha sido reportado previamente por Verma y col. [125], el cual se encuentra muy por debajo de los obtenidos por otros investigadores usando incluso menores cantidades de NTC.

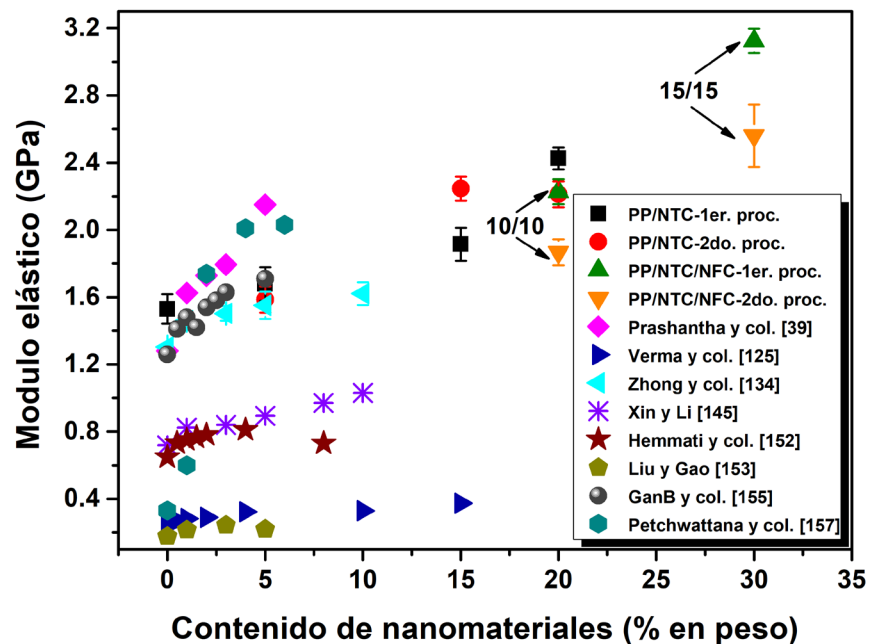


Fig. 4.17 Comparación de valores de módulo elástico en función del contenido de nanomateriales de carbono de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (1er. y 2do. procesamiento) con los reportados en estudios previos para nanocompuestos de PP/NTC.

Como se describió previamente, el módulo elástico de los nanocompuestos producidos en este trabajo, presenta incrementos graduales conforme se aumenta el contenido de nanomateriales, ya sea con el uso de sólo NTC o en combinación con NFC. A contenidos de 5% de NTC, los valores de módulo elástico coinciden con algunos de los reportados por otros autores, pero con la adición de 15%, los valores superan notablemente al valor reportado por Verma y col. [125]. A contenidos mayores a 15%, la comparación con los resultados de otros autores es limitada debido a la escasez de estudios que reporten valores de módulo elástico de nanocompuestos con estas cantidades de NTC.

#### **4.3.3.2 Resistencia máxima a la tensión y flexión**

Únicamente para muestras reprocesadas se realizaron ensayos de resistencia a la tensión y flexión, determinando valores de esfuerzo máximo en ambas pruebas para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC. La Fig. 4.18 y la Tabla 4.6 muestran los valores de esfuerzo máximo obtenidos en cada tipo de ensayo. Adicionalmente, como referencia se incluye el valor obtenido para la matriz de PP. Como se puede observar en la Fig. 4.18a, la incorporación de NTC en la matriz de PP incrementó significativamente la resistencia a la tensión de los nanocompuestos en comparación con el polímero sin adiciones. Así, con la adición de sólo 5% de NTC, la resistencia a la tensión aumentó 5%, continuando con un incremento gradual de hasta 56% cuando el contenido de NTC alcanzó un 20% en peso, evidenciando de esta forma un eficiente efecto de reforzamiento de los NTC atribuido a su mejor distribución en los nanocompuestos, lo cual es resultado del incremento en el contenido de NTC y de la aplicación de un segundo procesamiento a las muestras.

Por otro lado, contrario al efecto observado para los NTC, la incorporación de solamente NFC en el nanocompuesto PP/20%NFC produjo un decremento significativo en la resistencia a la tensión (Fig. 4.18a y Tabla 4.6) debido probablemente a la débil adhesión interfacial entre las NFC y la matriz polimérica, que fue observada claramente en las imágenes de MEB (Figs. 4.9a,d). En cambio, en los nanocompuestos híbridos se puede observar un incremento en la resistencia a la tensión del polímero; en el nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC se obtuvo un aumento del ~42% respecto al PP sin adiciones, comparable al incremento obtenido en la muestra con 20% de NTC (56%), mientras que para el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC se registró el máximo valor de resistencia a la tensión de todos los nanocompuestos producidos, 29.5 MPa, que representa una

mejora del 63% en comparación con el PP sin adiciones. Estos resultados sugieren una conveniente distribución de NTC y NFC a través del nanocompuesto producida por el adecuado procesamiento utilizado, que permite que los esfuerzos generados por la aplicación de la carga externa, sean transferidos eficientemente entre los dos nanomateriales y se produzcan incrementos notables en la resistencia a la tensión.

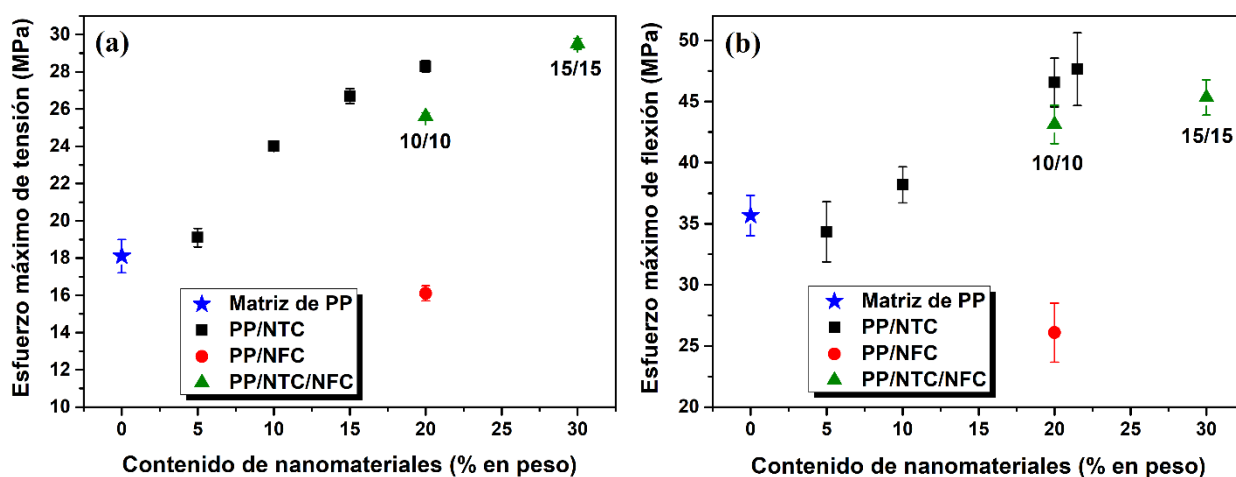


Fig. 4.18 Esfuerzo máximo de (a) tensión y (b) flexión en función del contenido de nanomateriales para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.

Tabla 4.6 Valores de esfuerzo máximo de tensión y flexión, deformación axial al esfuerzo máximo de tensión,  $\epsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$ , y módulo de flexión de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.

MATERIAL	Esfuerzo máximo de tensión, (MPa)	$\epsilon_{\sigma_{m\acute{a}x}}$	Esfuerzo máximo de flexión, (MPa)	Módulo de flexión, (GPa)
Matriz de PP	18.1 ± 0.9	0.33 ± 0.08	35.6 ± 1.6	1.00 ± 0.03
PP/5%NTC	19.1 ± 0.5	0.30 ± 0.03	34.3 ± 2.5	0.92 ± 0.10
PP/10%NTC	24.0 ± 0.2	0.45 ± 0.03	38.2 ± 1.5	1.08 ± 0.01
PP/15%NTC	26.7 ± 0.4	0.49 ± 0.05	No medido	No medido
PP/20%NTC	28.3 ± 0.3	0.45 ± 0.03	46.5 ± 1.9	1.40 ± 0.08
PP/21.5%NTC	No medido	No medida	47.6 ± 2.9	1.50 ± 0.09
PP/20%NFC	16.1 ± 0.4	0.22 ± 0.01	26.1 ± 2.4	0.81 ± 0.04
PP/10%NTC/10%NFC	25.6 ± 0.2	0.34 ± 0.02	43.1 ± 1.6	1.42 ± 0.07
PP/15%NTC/15%NFC	29.5 ± 0.3	0.29 ± 0.02	45.3 ± 1.4	1.74 ± 0.09

Estudios previos [39,66,125,134,145,152,153] han reportado los valores de resistencia a la tensión de nanocompuestos de PP/NTC que se muestran en la Fig. 4.19, en donde también son incluidos los resultados obtenidos en este trabajo. Como se puede observar, hay pocos estudios que



reportan nanocompuestos con contenidos iguales o mayores a 10% en peso de NTC [66,125,134,145]. En la mayoría de los reportes que utilizan contenidos menores a 10% [39,152,153] se observan decrementos en la resistencia a la tensión a concentraciones entre 3-5% de NTC. En contraste, mayores contenidos de NTC (hasta 15 y 20%, sólo reportados previamente por Verma y col. [125] y Al-Saleh [66], respectivamente) muestran incrementos en la resistencia a la tensión conforme se aumenta el contenido de NTC que coinciden con la tendencia encontrada en este trabajo.

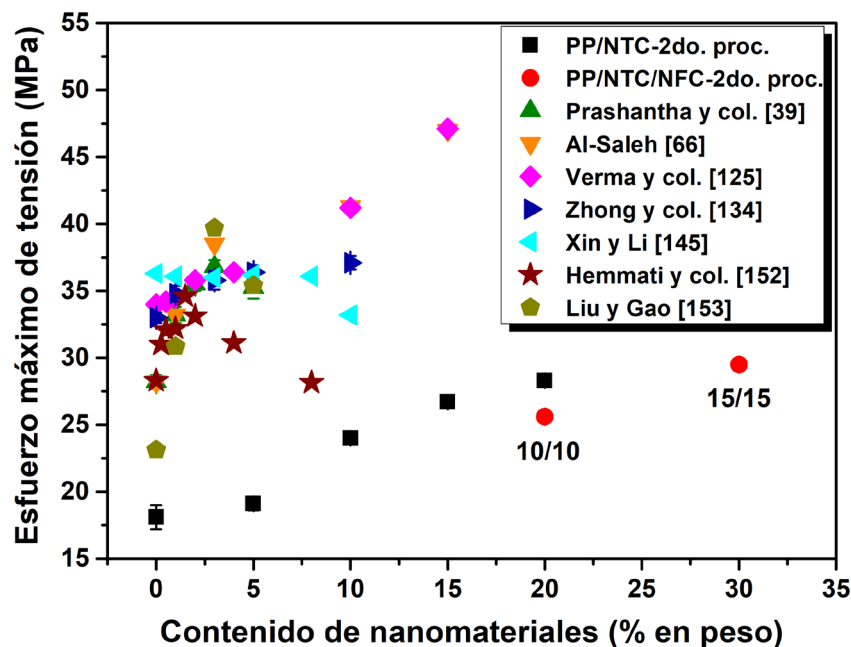


Fig. 4.19 Valores de esfuerzo máximo de tensión en función del contenido de nanomateriales de carbono para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC (este trabajo) y reportados en estudios previos.

Sin embargo, son grandes las diferencias en los valores reportados por estos autores y los del presente estudio (Fig. 4.19), siendo en general, significativamente menores a éstos en ~72-82%. Estas diferencias pueden ser atribuidas a los siguientes factores: (i) la matriz utilizada en dichos trabajos presenta un valor de resistencia a la tensión que es 56-88% más alto que el obtenido para el PP utilizado en este trabajo, (ii) dada la poca cantidad de material disponible, no se utilizaron probetas con forma y dimensiones estandarizadas de acuerdo a la norma ASTM D-638, la cual fue usada en los trabajos previos, y (iii) la razón de deformación que se usó en este estudio fue de  $9.41 \times 10^{-4}/s$  (que corresponde a la relación de la velocidad del cabezal entre la longitud de calibre usada); este valor es menor de 1 a 2 órdenes de magnitud respecto a los utilizados por Verma y col. [125] y Al-Saleh [66]. De acuerdo con estudios de Bao y col. [150], la resistencia a la tensión es

dependiente de la razón de deformación utilizada en las mediciones; así, razones de deformación menores conducen a valores más bajos de resistencia a la tensión. Sin embargo, el incremento gradual de la resistencia a la tensión observado en los resultados de este trabajo, indica que los nanomateriales presentan una distribución conveniente en los nanocompuestos debida al adecuado procesamiento utilizado, incluso a contenidos de hasta 30%, que conduce a un efecto favorable de reforzamiento de NTC y NFC y evita la disminución de la resistencia a la tensión en los materiales conforme se incrementa el contenido de nanomateriales adicionados.

Considerando la ductilidad de los nanocompuestos producidos (Tabla 4.6), la adición de 10% en peso o más de NTC a la matriz de PP causó un notable aumento en el valor de deformación axial al esfuerzo máximo de tensión, alcanzando un valor máximo de  $0.49 \pm 0.05$  con 15% de NTC, aunque éste no es un valor significativamente diferente a los obtenidos para los nanocompuestos con 10 y 20% de NTC. Durante la medición, ninguno de los nanocompuestos de PP/NTC llegó al punto de ruptura, continuando su deformación hasta que la prueba fue detenida. Por el contrario, el nanocompuesto con solamente NFC (20%) mostró una notable disminución en la deformación axial al esfuerzo máximo, llegando al punto de ruptura poco después de alcanzar el esfuerzo máximo de tensión (a diferencia de los materiales con NTC). Esto se atribuye nuevamente a la débil adhesión entre las NFC y la matriz de polímero, que se hace evidente por el efecto de extracción observado por MEB (Figs. 4.9a,d). Este efecto también se vió reflejado en los nanocompuestos híbridos, los cuales mostraron cambios poco significativos en los valores de deformación al esfuerzo máximo respecto al de la matriz de PP, e incluso al aumentar el contenido de ambos nanomateriales (nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC) este valor disminuyó a  $0.29 \pm 0.02$ . Al igual que el nanocompuesto PP/20%NFC, los nanocompuestos híbridos llegaron hasta el punto de ruptura después de alcanzar el esfuerzo máximo a la tensión probablemente debido a la menor adhesión de las NFC a la matriz de PP, como se señaló previamente. Básicamente, las influencias positivas y negativas de NTC y NFC, respectivamente, sobre la ductilidad de los nanocompuestos, se cancelaron entre sí en las muestras híbridas.

Respecto a las mediciones de resistencia a la flexión de los nanocompuestos (Fig. 4.18b y Tabla 4.6), se observó un comportamiento similar al de la resistencia a la tensión, evidenciando claramente aumentos significativos en la resistencia a la flexión a partir de la incorporación de NTC, alcanzando un valor de esfuerzo máximo de flexión de 47.6 MPa para el nanocompuesto con 21.5% de NTC, lo que representa una mejora sustancial del 34% en comparación con la matriz de

PP. En los nanocompuestos con NFC nuevamente se observa que la adición de 20% de NFC decrece las propiedades mecánicas disminuyendo la resistencia del material, seguramente debido a la escasa adhesión interfacial con el PP, como se señaló anteriormente. Por otra parte, los nanocompuestos híbridos también mostraron incrementos notables en la resistencia a la flexión; en el caso del nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC se registró un valor de resistencia a la flexión de 43.1 MPa (21% más que el PP), el cual se encuentra muy cercano al valor obtenido para el nanocompuesto con 20% de NTC, mientras que el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC presentó una ligera disminución en la resistencia a la flexión a 45.3 MPa pero este valor es comparable a la del nanocompuesto con 21.5% de NTC y es 27% mayor con respecto al PP. Estos resultados evidencian que el uso de sólo NTC conduce a mayores valores de resistencia a la flexión, aparentemente debido a la mejor adhesión interfacial de los NTC con la matriz de PP en comparación con el uso de adiciones combinadas de NTC y NFC.

En las mediciones de módulo de flexión (Tabla 4.6) se observan incrementos continuos conforme aumenta el contenido de nanomateriales, a excepción de las muestras con 5% NTC y 20% NFC, las cuales mostraron ligeros decrementos en el módulo de flexión en comparación al valor obtenido para el PP sin adiciones. Por otra parte, al incrementar la cantidad de NTC a 21.5% se alcanzó un valor de módulo de flexión (1.5 GPa) que es 50% mayor al medido para la matriz de PP. Por su parte, en los nanocompuestos híbridos se observó el efecto sinérgico de ambos nanomateriales en el incremento del módulo de flexión, registrando valores de 1.42 GPa en el nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC, el cual supera ligeramente al del nanocompuesto con 20% de NTC, y un máximo valor de módulo de flexión de 1.74 GPa para el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC, que representa un incremento del 74% con respecto a la matriz de PP sin adiciones.

Los resultados obtenidos en este trabajo para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC se comparan con los valores de resistencia a la flexión y módulo de flexión de nanocompuestos de PP/NTC que han sido reportados en estudios previos, como se ilustra en la Fig. 4.20. En ambos casos, la mayoría de los estudios reportan nanocompuestos con contenidos menores a 10% en peso [39,152,220-222], y a excepción de uno de ellos (Patti y col. [221]), se observa una clara tendencia hacia el incremento de la resistencia a la flexión y el módulo de flexión conforme el contenido de NTC se incrementa, que coincide con nuestras observaciones para los nanocompuestos producidos en este trabajo. Sin embargo, los valores obtenidos en este estudio para los nanocompuestos con

concentraciones de NTC de 5 y 10% fueron notablemente menores en aproximadamente 50-60% en la resistencia a la flexión y en ~100% en el módulo de flexión con respecto a los valores reportados en la literatura para esos mismos contenidos de NTC. Esto puede atribuirse a la diferencia notable en los valores de resistencia y módulo de flexión que presenta la matriz de PP utilizada en estos estudios en comparación con la que se usó en este trabajo. Para concentraciones mayores a 10% en peso de NTC no se encontraron otros reportes para realizar una comparación.

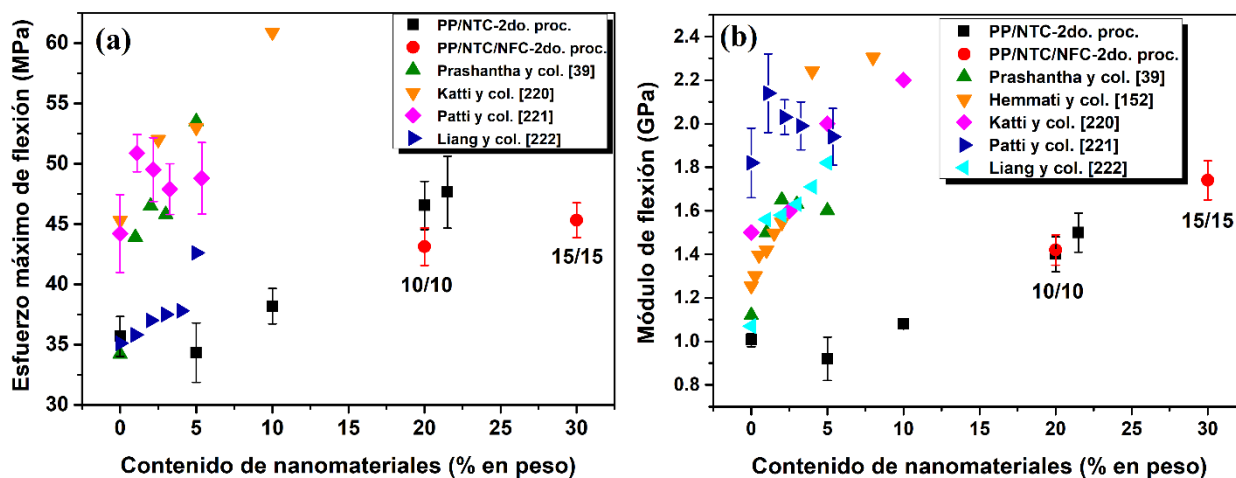


Fig. 4.20 Comparación con estudios previos de (a) esfuerzo máximo de flexión y (b) módulo de flexión en función del contenido de nanomateriales de carbono para nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC.

A pesar de lo anterior, considerando la posible aplicación de los nanocompuestos obtenidos en este estudio, resulta importante mencionar que la mayoría de los materiales producidos superan la meta de 25 MPa de resistencia a la flexión establecida por US-DOE para materiales aplicados en la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

En general, a partir del análisis de los resultados de la caracterización de propiedades mecánicas, los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC producidos en este trabajo muestran una tendencia gradual de aumento en su resistencia a medida que se incrementa el contenido de NTC y en el caso de nanocompuestos híbridos, el contenido de NTC y NFC. Se confirma entonces un efecto de reforzamiento de ambos nanomateriales, incluso usando contenidos más altos que la mayoría de los estudios anteriormente reportados, así como aplicando un segundo ciclo de procesamiento, lo cual no disminuyó las propiedades mecánicas (microdureza, módulo elástico, resistencia a la tensión, resistencia a la flexión y módulo de flexión).

### 4.3.4 Caracterización de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC

La caracterización de resistencia a la corrosión se realizó en los nanocompuestos con mayor conductividad eléctrica y mejores propiedades mecánicas obtenidos en este trabajo (materiales sujetos al 2do. procesamiento), utilizando un ambiente simulado de una celda de combustible polimérica (en ánodo y cátodo) mediante mediciones potenciodinámicas. En la Fig. 4.21 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para los nanocompuestos después de que fueron sumergidos en una solución electrolítica durante 6 h, aplicando los potenciales operativos que comúnmente son utilizados en una celda de combustible polimérica: -0.099 V para la parte anódica y 0.645 V para la parte catódica (ambos vs. electrodo de Ag/AgCl). La Fig. 4.21a corresponde a las curvas de polarización obtenidas después de someter a los nanocompuestos a 6 h de inmersión en el electrolito a 80 °C y aplicando un potencial anódico de -0.099 V/(Ag/AgCl) en atmósfera de N<sub>2</sub>. Los valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  obtenidos para cada muestra se presentan en la Tabla 4.7.

Como se observa en la Fig. 4.21a y la Tabla 4.7, los nanocompuestos de PP/NTC mostraron un corrimiento en el valor de  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más catódicos (112 mV) y un aumento en el valor de  $i_{\text{corr}}$  hasta 0.06  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , conforme aumentó el contenido de NTC. De forma similar, en los nanocompuestos híbridos se observaron incrementos en los potenciales de corrosión y densidades de corriente de corrosión conforme aumentó el contenido de nanomateriales, pero en particular, los valores de  $i_{\text{corr}}$  fueron menores a los obtenidos usando sólo NTC. Estudios previos reportan tendencias parecidas al aumentar el contenido de nanomateriales de carbono [114,172-175]. Estos cambios observados se traducen en un deterioro en la resistencia a la corrosión, que posiblemente está relacionado al incremento en la porosidad en estos nanocompuestos, como se ha reportado previamente [172]; aunque en este estudio no se reportan datos sobre la porosidad de los nanocompuestos. Cabe señalar que la presencia de NFC en combinación con NTC proporciona menor susceptibilidad a la corrosión en comparación con los nanocompuestos que contienen sólo NTC; esto debido posiblemente a la existencia de una microestructura mejor distribuida de ambos nanomateriales que previene la difusión de especies corrosivas a través del nanocompuesto.

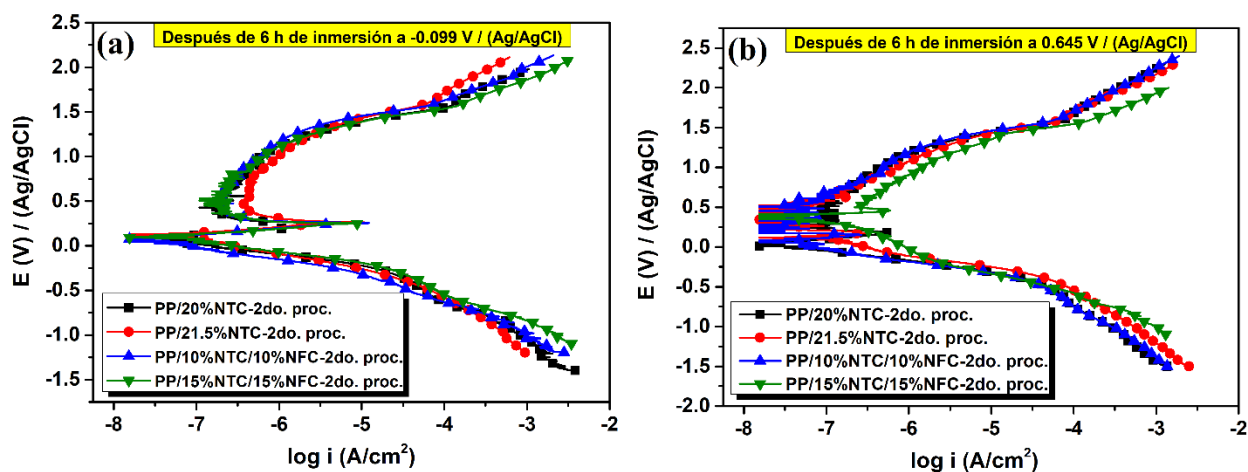


Fig. 4.21 Curvas de polarización potenciodinámicas de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC después de 6 h de inmersión en una solución 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 ppm de HF a 80 °C y aplicando un potencial de (a) -0.099 V vs. electrodo de Ag/AgCl en atmósfera de N<sub>2</sub> y (b) 0.645 V vs. electrodo de Ag/AgCl en atmósfera de O<sub>2</sub>.

Tabla 4.7 Valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC, obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas de la Fig. 4.21.

CONDICIÓN	MATERIAL	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
Después de 6 h de inmersión a -0.099 V	PP/20%NTC-2do proc.	65	0.026
	PP/21.5%NTC-2do proc.	112	0.060
	PP/10%NTC/10%NFC-2do proc.	71	0.019
	PP/15%NTC/15%NFC-2do proc.	127	0.046
Después de 6 h de inmersión a 0.645 V	PP/20%NTC-2do proc.	25	0.020
	PP/21.5%NTC-2do proc.	141	0.060
	PP/10%NTC/10%NFC-2do proc.	73	0.019
	PP/15%NTC/15%NFC-2do proc.	400	0.056

Por otra parte, los nanocompuestos sometidos a 6 h de inmersión en el electrolito a 80 °C y aplicando un potencial catódico de 0.645 V/(Ag/AgCl) en atmósfera oxidante (Fig. 4.21b y Tabla 4.7), exhibieron un comportamiento similar al de los nanocompuestos que fueron probados bajo un potencial anódico. En este caso, el desplazamiento del valor de  $E_{corr}$  hacia valores más catódicos fue más significativo en las muestras con mayor contenido de nanomateriales (PP/21.5%NTC y PP/15%NTC/15%NFC). Por su parte, el valor de  $i_{corr}$  fue más alto cuando se incrementó el contenido de NTC a 21.5% pero similar al obtenido para el nanocompuesto estudiado bajo un potencial anódico. Bajo el potencial catódico usado, la presencia de NFC en los nanocompuestos híbridos influyó en el aumento en la resistencia a la corrosión obteniéndose valores menores que los registrados en los nanocompuestos usando sólo NTC. Así, en el nanocompuesto

PP/10%NTC/10%NFC se obtuvo un valor de  $0.019 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que es ligeramente menor al obtenido en el nanocompuesto PP/20%NTC, mientras que el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC (con el mayor contenido total de nanomateriales utilizado) registró un valor de  $0.056 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , el cual es menor al del nanocompuesto PP/21.5%NTC.

En general, los resultados de la caracterización potenciodinámica indican un decremento en la resistencia a la corrosión en los nanocompuestos con más contenido de nanomateriales adicionado, en especial cuando se usan sólo NTC; no obstante, los valores de  $i_{\text{corr}}$  son relativamente bajos, lo que sugiere que el deterioro se produciría a una velocidad muy baja [174,175]. Para fines comparativos, el US-DOE establece un valor requerido de densidad de corrosión en el ánodo y en el cátodo  $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en materiales para placas bipolares y sugiere condiciones para llevar a cabo las pruebas de resistencia a la corrosión [95]; sin embargo, en la literatura se reportan algunos estudios de corrosión en materiales compuestos poliméricos en donde se encuentra mucha discrepancia con las condiciones utilizadas para llevar a cabo estos análisis [114,172-175]. Por lo anterior, los resultados obtenidos en este estudio se comparan solamente con los reportados en trabajos en que las condiciones utilizadas y el tipo de material presentan semejanzas con nuestros experimentos.

En la Tabla 4.8 se muestra una comparación de las densidades de corriente de corrosión obtenidas para materiales compuestos poliméricos desarrollados para placas bipolares. Como se observa, la mayoría de los estudios reportan materiales con altos contenidos de partículas de refuerzo ( $\sim 80\%$  en peso), lo que los hace más susceptibles a corroerse en el medio mostrando valores de densidad de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ , que son superiores o se encuentran muy cercanos al valor máximo sugerido por el US-DOE. Los valores obtenidos en este estudio se encuentran muy por debajo de los que se reportan en la literatura; sin embargo, es importante señalar que el tiempo de inmersión en el electrolito de prueba usado en algunos trabajos es mayor al que se utilizó en este estudio. Dada la similitud en las condiciones de prueba, el trabajo de De Oliveira y col. [175] quienes analizaron un compuesto de grafito sintético (80%), NC (5%) y PPS (15%) (% en peso) es de más utilidad para evaluar el alcance de nuestros resultados. En ese sentido, se observa claramente que las densidades de corrosión obtenidas en nuestros nanocompuestos son menores a las reportadas por De Oliveira y col. [175] debido evidentemente a la menor cantidad de materiales carbonáceos utilizada en los nanocompuestos desarrollados en nuestro estudio.

Como se mencionó anteriormente, los valores de  $i_{corr}$  obtenidos para los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC fueron menores que la meta establecida por US-DOE para esta propiedad ( $<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Por lo tanto, las propiedades de corrosión obtenidas en estos nanocompuestos pueden considerarse adecuadas para la aplicación de estos materiales en la fabricación de placas bipolares.

Tabla 4.8 Comparación de las densidades de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , obtenidas en el presente trabajo con respecto a estudios previos de compuestos poliméricos desarrollados para placas bipolares.

REFERENCIA	Material desarrollado	Condiciones de prueba	$i_{corr}$ ánodo/cátodo ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Este estudio	PP/20%NTC-2do proc.	Solución 0.5 M	0.026/0.020
	PP/21.5%NTC-2do proc.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm de	0.060/0.060
	PP/10%NTC/10%NFC-2do proc.	HF a 80 °C durante	0.019/0.019
	PP/15%NTC/15%NFC-2do proc.	6 h de inmersión	0.046/0.056
Kakati y col. [172]	Compuesto de grafito natural: 60%; NC: 5%; FC: 5%; resina fenólica: 30% (% en vol.)	Solución 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 80 °C	0.990
Kakati y col. [114]	Compuesto de grafito natural: 64%; NC: 5%; FC: 5%; grafeno: 1%; resina fenólica: 25% (% en vol.)	Solución 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 80 °C	0.998
Antunes y col. [173]	Compuesto de grafito sintético: 80%; NC: 5%; PVDF: 15% (% en peso)	Solución 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm de HF a 70 °C durante 8 días de inmersión	26.6
De Oliveira y col. [174]	Compuesto de grafito sintético: 80%; MWCNT: 5%; ABS: 15% (% en peso)	Solución 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm de HF a 70 °C durante 5 días de inmersión	3.33
De Oliveira y col. [175]	Compuesto de grafito sintético: 80%; NC: 5%; PPS: 15% (% en peso)	Solución 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 ppm de HF a 70 °C durante 6 h de inmersión	0.73/0.09



#### 4.4 Evaluación global de las propiedades de nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC

Considerando la posible aplicación de los nanocompuestos producidos en este trabajo como material para placas bipolares de celdas de combustible poliméricas, resulta necesario hacer una evaluación global de las propiedades obtenidas aquí respecto a los requerimientos establecidos por el US-DOE para materiales de placas bipolares. En la Tabla 4.9 se comparan las propiedades obtenidas en el nanocompuesto con un contenido total de nanopartículas de 30% combinando los dos diferentes nanomateriales de carbono: PP/15%NTC/15%NFC-2do. proc., el cual mostró la más alta conductividad eléctrica en el plano de todas las muestras, la más alta resistencia mecánica y propiedades de resistencia a la corrosión que son ampliamente adecuadas para esta aplicación.

Tabla 4.9 Evaluación global de propiedades obtenidas en el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC respecto a los requerimientos establecidos por el US-DOE para 2020 en placas bipolares [95].

PROPIEDAD	Unidades	Meta del DOE (2020)	PP/15%NTC/15%NFC- 2do. proc.
Conductividad eléctrica en el plano	S/cm	>100	8.2
Resistencia a la flexión	MPa	>25	45.3
Resistencia a la tensión	MPa	>41 <sup>b</sup>	29.5
Resistencia a la corrosión ánodo/cátodo	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	<1	0.046/0.056

<sup>b</sup>Meta de Plug Power Co. para placas bipolares.

De acuerdo con la Tabla 4.9, algunas propiedades del material desarrollado quedaron ligeramente debajo de la meta establecida, como es el caso de la conductividad eléctrica en el plano y la resistencia a la tensión; sin embargo, globalmente estas propiedades representan un importante avance en la mejora de propiedades para este tipo de materiales compuestos, particularmente, los que utilizan nanomateriales como refuerzo, como anteriormente se discutió mediante la comparación con trabajos previamente reportados. Por otro lado, en términos de procesamiento cabe hacer mención que se logró obtener un material que aún conserva buenas características de procesabilidad y moldeabilidad para ser producido mediante un procesamiento sencillo y escalable que permita la producción en masa de placas bipolares involucrando un menor consumo de tiempo y menores costos de producción en comparación con los materiales tradicionalmente utilizados como el grafito o materiales compuestos que utilizan altos contenidos de diversos materiales

carbonáceos y en los que es difícil llevar a cabo su procesamiento por métodos de producción masiva, lo que encarece la fabricación de las piezas.

Los resultados obtenidos en este estudio representan una guía para continuar trabajando principalmente, en el incremento de las propiedades eléctricas de estos nanocompuestos, quizás, probando el uso de otra matriz polimérica que permita la mejora en la distribución de los nanomateriales facilitando el contacto entre ellos y que de esta forma se optimice en mayor medida la cantidad de nanomateriales adicionados; o bien, en el caso del uso de NFC, se podría aumentar su grado de grafitización mediante tratamiento térmicos a alta temperatura a fin de que confieran mejores propiedades eléctricas al nanocompuesto.

## CONCLUSIONES

En la presente tesis se prepararon compuestos poliméricos de PP/NTC y PP/NTC/NFC mediante mezclado en fundido utilizando diferentes contenidos de NTC y NFC y, se estudió la microestructura, propiedades eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos obtenidos para posteriormente, ser evaluados como posibles candidatos en la fabricación de placas bipolares de celdas de combustible poliméricas.

Al utilizar sólo NTC, el contenido más alto que pudo incorporarse en la matriz de PP fue de 21.5% en peso debido a la restricción práctica impuesta por el volumen efectivo de los NTC, que se vuelve equivalente o mayor al volumen de la propia matriz de polímero, lo cual dificulta la operación de mezclado. A partir del análisis microestructural y las mediciones de propiedades eléctricas de las muestras se estableció una clara correlación de la microestructura del nanocompuesto y la conductividad eléctrica, particularmente para los contenidos más altos de nanomateriales. En estos casos, las conductividades máximas requieren que los NTC no formen aglomerados mayores a  $\sim 10 \mu\text{m}$  de tamaño. Esto se logró sometiendo a los materiales a un segundo procesamiento. En estas circunstancias, se obtuvieron conductividades máximas en el plano y a través del plano de  $6.7$  y  $0.7 \text{ S cm}^{-1}$  para un contenido de NTC de 21.5% en peso. Este valor de conductividad eléctrica en el plano corresponde a la más alta conductividad eléctrica registrada para nanocompuestos de PP/NTC.

La adición de NFC para formar nanocompuestos híbridos PP/NTC/NFC, aunque no fue tan eficaz en comparación con los NTC, permitió aumentar hasta 30% en peso la cantidad total de nanomateriales incorporados en la matriz de PP mediante la sustitución parcial de NTC por NFC. Esto a su vez, llevó a aumentos adicionales en la conductividad eléctrica que alcanzaron un valor máximo de  $8.2 \text{ S/cm}$  en el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC-2do. proc, el cual supera por un factor de 4 a las máximas conductividades reportadas en nanocompuestos de PP/NTC. Este resultado fue consistente con la disminución en el tamaño de los aglomerados de NTC obtenida a partir de la adición de NFC.

Por otra parte, los nanocompuestos mostraron una tendencia gradual de aumento en sus propiedades mecánicas como microdureza, módulo elástico, resistencia a la tensión, resistencia a la flexión y módulo de flexión a medida que se incrementó el contenido de NTC y en el caso de nanocompuestos híbridos, el contenido de NTC y NFC. Esto confirma el notable efecto de reforzamiento de ambos nanomateriales incluso usando contenidos más altos que la mayoría de los estudios previamente reportados. Por otro lado, la combinación de NTC y NFC en nanocompuestos híbridos (por ejemplo, PP/10%NTC/10%NFC) dio lugar a efectos de sinergia entre ambos nanomateriales mostrando propiedades mecánicas comparables a las obtenidas con el uso de sólo NTC al 20% en peso. Además, la aplicación de un 2do. procesamiento condujo a incrementos adicionales en la microdureza y resistencia mecánica de los nanocompuestos. Estos resultados se atribuyen a una adecuada distribución de los nanomateriales a través de la matriz de PP y a la reducción en el tamaño de aglomerados que permiten que los esfuerzos generados por la aplicación de la carga externa sean transferidos eficientemente entre los materiales de relleno, y con ello se produzcan incrementos notables en sus propiedades mecánicas. Sin embargo, los valores de esfuerzo máximo a la tensión y flexión, así como del módulo de flexión obtenidos fueron significativamente menores en ~60-100% respecto a los reportados por otros autores. Estas diferencias notables fueron atribuidas principalmente a la variación en los valores de resistencia mecánica de la matriz pura utilizada en cada estudio en comparación con el PP que se usó en este trabajo.

Los estudios de resistencia a la corrosión de los nanocompuestos indicaron que conforme se aumentó el contenido de nanomateriales adicionados, se observaron ligeros decrementos en la resistencia a la corrosión, que fueron más marcados en los nanocompuestos con la adición de sólo NTC. La adición de NFC en combinación con NTC proporcionó menor susceptibilidad a la corrosión. Los valores de  $i_{\text{corr}}$  obtenidos en los nanocompuestos desarrollados fueron relativamente bajos respecto a los valores reportados en estudios previos y al límite máximo establecido por el US-DOE de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , lo cual sugiere que el deterioro de los nanocompuestos analizados se produciría a una velocidad muy baja.

En términos generales, el nanocompuesto PP/15%NTC/15%NFC-2do. proc. mostró una mejora significativamente mayor en todas las propiedades analizadas en este estudio (eléctricas, mecánicas y de resistencia a la corrosión) y a pesar de que la conductividad eléctrica en el plano y la resistencia a la tensión registrada por este material no alcanzaron la meta establecida por el US-

DOE para su aplicación en placas bipolares, cabe la posibilidad de que estas propiedades sean incrementadas para cumplir con los valores requeridos. Por otro lado, considerando su procesamiento, se logró obtener un material que aún conserva buenas características de procesabilidad y moldeabilidad para ser producido mediante un procesamiento sencillo y escalable que permita la producción en masa de placas bipolares involucrando un menor consumo de tiempo y menores costos de producción en comparación con los materiales tradicionalmente utilizados en la fabricación de este componente de las celdas de combustible poliméricas.

## PERSPECTIVAS

Con base en los resultados obtenidos, se proponen algunas perspectivas futuras que podrían aumentar principalmente la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica de los materiales producidos con el fin de alcanzar o superar las especificaciones de propiedades requeridas para que puedan ser utilizados como materiales en la fabricación de placas bipolares. Estas propuestas abren la posibilidad de seguir explorando en esta área dando continuidad al trabajo de investigación presentado en esta tesis. A continuación se describen algunas de ellas:

- ✓ Usar una matriz polimérica o una mezcla de polímeros, por ejemplo, PP/ABS, en donde la presencia de dos fases (continua y discontinua) permita que la distribución de nanomateriales pueda llevarse a través de la fase continua de la mezcla polimérica, posibilitando así, que los nanomateriales adicionados sean direccionados por esta vía y se facilite la formación de redes conductivas en el material para el incremento de las propiedades eléctricas. Esto también podría disminuir la cantidad requerida de nanomateriales para obtener mejores propiedades eléctricas.
- ✓ Como se mostró, las NFC impartieron un menor efecto en el aumento de la conductividad eléctrica a diferencia de los NTC, por lo tanto, una posibilidad de incrementar sus propiedades eléctricas es mediante la aplicación de tratamientos de grafitización a altas temperaturas; para que, al ser adicionadas en los nanocompuestos, el aporte de propiedades eléctricas sea mayor y se observen aumentos más significativos, principalmente cuando sean combinadas con NTC en los nanocompuestos híbridos.
- ✓ Considerando el aumento en la resistencia a la tensión de los nanocompuestos, una alternativa es seleccionar una matriz de PP de mayor resistencia mecánica que al ser modificada con la adición de nanomateriales, permita obtener valores más altos de resistencia mecánica en los nanocompuestos y de esta forma, alcanzar el valor sugerido de ~41 MPa para su aplicación en la fabricación de placas bipolares.

## REFERENCIAS

- [1] Sapuan SM. Composite materials concurrent engineering approach. UK: Butterworth-Heinemann, Elsevier; 2017. p. 57-93.
- [2] Stupenengo F. Materiales y materias primas-Materiales compuestos. Buenos Aires: Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica; 2011.
- [3] Klárová M. Composite materials. VSB-Technical University of Ostrava; 2015.
- [4] Zaferani SH. Introduction of polymer-based nanocomposites. En: Jawaid M, Khan MM, editors. Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications. UK: Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering; 2018. p. 1-25.
- [5] Vaia RA, Wagner HD. Framework for nanocomposites. Mater Today. ISSN:1369 7021, Elsevier Ltd; 2004.
- [6] Zhang MQ, Rong MZ. Nanoparticle reinforced thermoplastic composites. En: Nalwa HS, editor. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. USA: American Scientific Publishers; 2004. p. 125-60.
- [7] Schadler LS, Brinson LC, Sawyer WG. Polymer nanocomposites: A small part of the story. JOM 2007;59:53-60.
- [8] Askeland DR, Fulay PP. Essentials of materials science and engineering. 2a ed. Toronto, CA: Cengage Learning; 2009.
- [9] Yeetsorn R, Fowler MW, Tzoganakis C. A review of thermoplastic composites for bipolar plate materials in PEM fuel cells. En: Cuppoletti J, editor. Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry. UK: InTech; 2011. p. 317-44.
- [10] Tiwari SK, Kumar V, Huczko A, Oraon R, De Adhikari A, Nayak GC. Magical allotropes of carbon: prospects and applications. Crit Rev Solid State Mater Sci 2016;41:257-317.
- [11] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick AK. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. Prog Polym Sci 2011;36:638-70.
- [12] Sichel EK, Gittleman JI, Sheng P. Electrical properties of carbon-polymer composites. J Electron Mater 1982;11:699-747.
- [13] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C-60-Buckminsterfullerene. Nature 1985;318:162-3.
- [14] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991;354:56-8.
- [15] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 2004;306:666-9.
- [16] Arjmandi R, Hassan A, Othman N, Mohamad Z. Characterizations of carbon-based polypropylene nanocomposites. En: Ismail AF, Goh P, editors. Carbon-based polymer nanocomposites for environmental and energy applications. UK: Elsevier Inc.; 2018.
- [17] Young RJ, Deng L, Gong L, Kinloch IA. Carbon in polymers. En: Vajtai R, editor. Springer Handbook of Nanomaterials. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2013.
- [18] Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park S-J, Lee WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. J Ind Eng Chem 2015;21:11-25.

- [19] Rahmat M, Hubert P. Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: A review. *Compos Sci Technol* 2011;72:72-84.
- [20] Das TK, Prusty S. Graphene-based polymer composites and their applications. *Polym Plast Technol Eng* 2013;52:319-31.
- [21] Al-Saleh MH, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* 2009;47:2-22.
- [22] Tjong SC. Polymer nanocomposite bipolar plates reinforced with carbon nanotubes and graphite nanosheets. *Energy Environ Sci* 2011;4:605-26.
- [23] Rahman A, Ali I, Al Zahrani SM, Eleithy RH. A review of the applications of nanocarbon polymer composites. *NANO: Brief Reports and Reviews* 2011;6:185-203.
- [24] Wissler M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *J Power Sources* 2006;156:142-50.
- [25] Chen G, Wu D, Weng W, Wu C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. *Carbon* 2003;41:619-21.
- [26] Derieth T, Bandlamudi G, Beckhaus P, Kreuz C, Mahlendorf F, Heinzl A. Development of highly filled graphite compounds as bipolar plate materials for low and high temperature PEM fuel cells. *J New Mat Electr Sys* 2008;11:21-9.
- [27] Dhakate SR, Sharma S, Borah M, Mathur RB, Dhami TL. Expanded graphite-based electrically conductive composites as bipolar plate for PEM fuel cell. *Int J Hydrog Energy* 2008;33:7146-52.
- [28] Klüppel M, Schröder A, Heinrich G. Carbon black. En: Mark JE, editor. *Physical properties of polymers handbook*. New York, USA: Springer; 2007.
- [29] Donnet JB, Custodero E, Wang TK. Atomic force microscopy of carbon black aggregates. *Kautsch Gummi Kunstst* 1996;49:274-9.
- [30] Islam I, Sultana S, Ray SK, Nur HP, Hossain MT, Ajmotgir WM. Electrical and tensile properties of carbon black reinforced polyvinyl chloride conductive composites. *J Carbon Research* 2018;4:1-12.
- [31] Chodák I, Omastová M, Pionteck J. Relation between electrical and mechanical properties of conducting polymer composites. *J Appl Polym Sci* 2001;82:1903-6.
- [32] Antunes RA, De Oliveira MCL, Ett G, Ett V. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *J Power Sources* 2011;196:2945-61.
- [33] Ramadin Y, Jawad SA, Musameh SM, Ahmad M, Zihlif AM, Paesano A, et al. Electrical and electromagnetic shielding behavior of laminated epoxy-carbon fiber composite. *Polym Int* 1994;34:145-50.
- [34] Liang X, Ling L, Lu C, Liu L. Resistivity of carbon fibers-ABS resin composites. *Mater Lett* 2000;43:144-7.
- [35] Fu SY, Mai YW. Thermal conductivity of misaligned short-fiber-reinforced polymer composites. *J Appl Polym Sci* 2003;88:1497-505.
- [36] Basu-Dutt S, Minus ML, Jain R, Nepal D, Kumar S. Chemistry of carbon nanotubes for everyone. *J Chem Educ* 2012;89:221-9.
- [37] Skákalová V, Dettlaff-Weglikowska U, Roth S. Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA. *Synth Met* 2005;152:349-52.
- [38] Al-Saleh MH, Al-Anid HK, Hussain YA. CNT/ABS nanocomposites by solution processing: Proper dispersion and selective localization for low percolation threshold. *Composites: Part A* 2013;46:53-9.



- [39] Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P, Dupin G, Claes M. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Compos Sci Technol* 2009;69:1756-63.
- [40] Yu S, Wong WM, Hu X, Juay YK. The characteristics of carbon nanotube-reinforced poly(phenylene sulfide) nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2009;113:3477-83.
- [41] Poveda RL, Gupta N. Carbon nanofiber reinforced polymer composites. Berlin: SpringerBriefs in Materials; 2016.
- [42] Tibbetts GG, Lake ML, Strong KL, Rice BP. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Compos Sci Technol* 2007;67:1709-18.
- [43] Burton D, Lake P, Palmer A. Carbon nanofiber applications & properties. <https://www.sigmaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/carbon-nanofibers.html> (Acceso 24/09/18)
- [44] Tjong SC. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater Sci Eng R* 2006;53:73-197.
- [45] Finegan IC, Tibbetts GG. Electrical conductivity of vapor-grown carbon fiber/thermoplastic composites. *J Mater Res* 2001;16:1668-74.
- [46] Lafdi K, Matzek M. Carbon nanofibers as a nano-reinforcement for polymeric nanocomposites. En: 48th International SAMPE symposium proceedings, Long Beach, USA; 2003.
- [47] Al-Saleh MH, Sundararaj U. Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites. *Composites: Part A* 2011;42:2126-42.
- [48] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog Polym Sci* 2010;35:357-401.
- [49] Kim H, Abdala AA, Macosko CW. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2010;43:6515-30.
- [50] Zhong Y, Zhen Z, Zhu H. Graphene: Fundamental research and potential applications. *Flat Chem* 2017;4:20-32.
- [51] Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Prog Mater Sci* 2017;90:75-127.
- [52] Rafiee MA, Rafiee J, Wang Z, Song H, Yu ZZ, Koratkar N. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano* 2009;3:3884-90.
- [53] Song P, Cao Z, Cai Y, Zhao L, Fang Z, Fu S. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer* 2011;52:4001-10.
- [54] Li Y, Zhu J, Wei S, Ryu J, Wang Q, Sun L, et al. Poly(propylene) nanocomposites containing various carbon nanostructures. *Macromol Chem Phys* 2011;212:2429-38.
- [55] Noh YJ, Joh H-I, Yu J, Hwang SH, Lee S, Lee CH, et al. Ultra-high dispersion of graphene in polymer composite via solvent free fabrication and functionalization. *Sci Rep* 2015;5:1-7.
- [56] Huang C-L, Lou C-W, Liu C-F, Huang C-H, Song X-M, Lin J-H. Polypropylene/graphene and polypropylene/carbon fiber conductive composites: Mechanical, crystallization and electromagnetic properties. *Appl Sci* 2015;5:1196-210.
- [57] Properties and characteristics of graphite. POCO Graphite, Inc. <http://poco.com/Portals/0/Literature/Semiconductor/IND-109441-0115.pdf> (Acceso 24/09/18)
- [58] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. *Eur Polym J* 2004;40:137-48.

- [59] Higgins BA, Brittain WJ. Polycarbonate carbon nanofiber composites. *Eur Polym J* 2005;41:889-93.
- [60] Socher R, Krause B, Müller MT, Boldt R, Pötschke P. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer* 2012;53:495-504.
- [61] Han MS, Lee YK, Lee HS, Yun CH, Kim WN. Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing. *Chem Eng Sci* 2009;64:4649-56.
- [62] Al-Saleh MH, Gelves G, Sundararaj U. Carbon nanofiber/polyethylene nanocomposite: Processing behavior, microstructure and electrical properties. *Mater Des* 2013;52:128-33.
- [63] Pantoja-Castro MA, Pérez-Robles JF, González-Rodríguez H, Vorobiev-Vasilievitch Y, Martínez-Tejada HV, Velasco-Santos C. Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes. *Mater Chem Phys* 2013;140:458-64.
- [64] Jimenez GA, Jana SC. Electrically conductive polymer nanocomposites of polymethylmethacrylate and carbon nanofibers prepared by chaotic mixing. *Compos Part A* 2007;38:983-93.
- [65] Park SB, Lee MS, Park M. Study on lowering the percolation threshold of carbon nanotube-filled conductive polypropylene composites. *Carbon Lett* 2014;15:117-24.
- [66] Al-Saleh MH. Electrically conductive carbon nanotube/polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties. *Mater Des* 2015;85:76-81.
- [67] Lozano K, Bonilla-Rios J, Barrera EV. A study on nanofiber reinforced thermoplastic composites (II): investigation of the mixing rheology and conduction properties. *J Appl Polym Sci* 2001;80:1162-72.
- [68] Chen X, Wei S, Yadav A, Patil R, Zhu J, Ximenes R, et al. Poly(propylene)/Carbon Nanofiber nanocomposites: Ex situ solvent-assisted preparation and analysis of electrical and electronic properties. *Macromol Mater Eng* 2011;296:434-43.
- [69] Yang J, Xu T, Lu A, Zhang Q, Fu Q. Electrical properties of poly(phenylene sulfide)/multiwalled carbon nanotube composites prepared by simple mixing and compression. *J Appl Polym Sci* 2008;109:720-6.
- [70] Garzón C, Palza H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process. *Compos Sci Technol* 2014;99:117-23.
- [71] Li J, Wong P-S, Kim J-K. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. *Mater Sci Eng A* 2008;483-484:660-3.
- [72] Liu T, Wang Y, Eyley A, Zhong W-H. Synergistic effects of hybrid graphitic nanofillers on simultaneously enhanced wear and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Eur Polym J* 2014;55:210-21.
- [73] Sharma SK, Gupta V, Tandon RP, Sachdev VK. Synergic effect of graphene and MWCNT fillers on electromagnetic shielding properties of graphene-MWCNT/ABS nanocomposites. *RSC Adv* 2016;6:18257-65.
- [74] Lin J-H, Lin Z-I, Pan Y-J, Chen C-K, Huang C-L, Huang C-H, et al. Improvement in mechanical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of PVA-based composites: Synergistic effect between graphene nano-sheets and multi-walled carbon nanotubes. *Macromol Mater Eng* 2016;301:199-211.
- [75] Kuester S, Demarquette NR, Ferreira Jr. JC, Soares BG, Barra GMO. Hybrid nanocomposites of thermoplastic elastomer and carbon nanoadditives for electromagnetic shielding. *Eur Polym J* 2017;88:328-39.
- [76] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew Sust Energ Rev* 2014;32:810-53.

- [77] Hamilton PJ, Pollet BG. Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) flow field plate: Design, materials and characterisation. *Fuel Cells* 2010;10:489-509.
- [78] Shah RK. Introduction to fuel cells. En: Basu S, editor. *Recent trends in fuel cell science and technology*. New Delhi: Anamaya Publishers; 2007. p. 1-9.
- [79] Kim DJ, Jo MJ, Nam SY. A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *J Ind Eng Chem Res* 2015;21:36-52.
- [80] Shamim S, Sudhakar K, Choudhary B, Anwar J. A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: Materials, technology and applications. *Adv Appl Sci Res* 2015;6:89-100.
- [81] Gautam RK, Banerjee S, Kar KK. Bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cell application. *Recent Patents on Materials Science* 2015;8:15-45.
- [82] Cruz-Martínez H, Tellez-Cruz MM, Guerrero-Gutiérrez OX, Ramírez-Herrera CA, Salinas-Juárez MG, Velázquez-Osorio A, Solorza-Feria O. Mexican contributions for the improvement of electrocatalytic properties for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. *Int J Hydrog Energy* 2018. Artículo en prensa.
- [83] Kannan R, Kakade BA, Pillai VK. Polymer electrolyte fuel cells using Nafion-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes. *Angew Chem Int Ed* 2008;47:2653-6.
- [84] Mali TJ. Thermoplastic composites for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates. *Disertación de Maestría*. University of Waterloo, Ontario, CA, 2006.
- [85] Shao M, Chang Q, Dodelet J-P, Chenitz R. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Rev* 2016;116:3594-657.
- [86] Litster S, McLean G. PEM fuel cell electrodes. *J Power Sources* 2004;130:61-76.
- [87] Chun Y-G, Kim C-S, Peck D-H, Shin D-R. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes. *J Power Sources* 1998;71:174-8.
- [88] Lee H-K, Park J-H, Kim D-Y, Lee T-H. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *J Power Sources* 2004;131:200-6.
- [89] Boyaci San FG, Tekin G. A review of thermoplastic composites for bipolar plate applications. *Int J Energy Res* 2013;37:283-309.
- [90] Cunningham BD, Huang J, Baird DG. Review of materials and processing methods used in the production of bipolar plates for fuel cells. *Int Mater Rev* 2007;52:1-13.
- [91] Hermann A, Chaudhuri T, Spagnol P. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *Int J Hydrog Energy* 2005;30:1297-1302.
- [92] Jayakumar K, Pandiyan S, Rajalakshmi N, Dhathathreyan KS. Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's. *J Power Sources* 2006;161:454-9.
- [93] Bar-On I, Kirchain R, Roth R. Technical cost analysis for PEM fuel cells. *J Power Sources* 2002;109:71-5.
- [94] Cunningham BD, Baird DG. The development of economical bipolar plates for fuel cells. *J Mater Chem* 2006; 16:4385-8.
- [95] U. S. D. o. Energy, Hydrogen, Fuel Cells & Technologies Program. En: *Multi-year research, development and demonstration Plan*. D.O. Energy; 2012. p. 26. <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/> (Acceso 25/09/18)

- [96] Mawdsley JR, Carter JD, Wang X, Niyogi S, Fan CQ, Koc R, et al. Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells. *J Power Sources* 2013;231:106-12.
- [97] Hodgson DR, May B, Adcock PL, Davies DP. New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2001;96:233-5.
- [98] Pozio A, Zaza F, Masci A, Silva RF. Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study. *J Power Sources* 2008;179:631-9.
- [99] Ma L, Warthesen S, Shores DA. Evaluation of materials for bipolar plates in PEMFCs. *J New Mater Electr Sys* 2000;3:221-8.
- [100] Wang H, Sweikart MA, Turner JA. Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2003;115:243-51.
- [101] Antunes RA, Oliveira MCL, Ett G, Ett V. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A Review. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:3632-47.
- [102] Joseph S, McClure JC, Chianelli R, Pich P, Sebastian PJ. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *Int J Hydrog Energy* 2005;30:1339-44.
- [103] Lee S-J, Huang C-H, Chen Y-P. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell. *J Mater Process Technol* 2003;140:688-93.
- [104] Myung S-T, Kumagai M, Asaishi R, Sun Y-K, Yashiro H. Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochem Commun* 2008;10:480-4.
- [105] LaConti AB, Griffith AE, Cropley CC, Kosek JA, US Pat., US6083641 A, 2000.
- [106] Cunningham BD, Huang J, Baird DG. Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer. *J Power Sources* 2007;165:764-73.
- [107] Besmann TM, Klett JW, Henry, Jr. JJ, Lara-Curzio E. Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc* 2000;147:4083-6.
- [108] Liao S-H, Yen C-Y, Weng C-C, Lin Y-F, Ma C-CM, Yang C-H, et al. Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2008;185:1225-32.
- [109] Kuo J-K, Chen C-K. A novel Nylon-6-S316L fiber compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plates. *J Power Sources* 2006;162:207-14.
- [110] Middelmann E, Kout W, Vogelaar B, Lenssen J, de Waal E. Bipolar plates for PEM fuel cells. *J Power Sources* 2003;118:44-6.
- [111] Heinzl A, Mahlendorf F, Niemzig O, Kreuz C. Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells. *J Power Sources* 2004;131:35-40.
- [112] Mathur RB, Dhakate SR, Gupta DK, Dhimi TL, Aggarwal RK. Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plate. *J Mater Process Technol* 2008;203:184-92.
- [113] Lee JH, Jang YK, Hong CE, Kim NH, Li P, Lee HK. Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells. *J Power Sources* 2009;193:523-9.
- [114] Kakati BK, Ghosh A, Verma A. Efficient composite bipolar plate reinforced with carbon fiber and graphene for proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrog Energy* 2013;38:9362-9.

- [115] World Plastic Production 1950-2015-ISO. PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)/Consulting Marketing & Industrieberatung GmbH. <https://committee.iso.org> (Acceso 01/10/18)
- [116] Kissel WJ, Han JH, Meyer JA. Polypropylene: Structure, properties, manufacturing processes and applications. En: Karian HG, editor. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. 2a ed. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.; 2003. p. 10-27.
- [117] Bikiaris D. Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Materials* 2010;3:2884-946.
- [118] Xu L, Nakajima H, Manias E, Krishnamoorti R. Tailored nanocomposites of polypropylene with layered silicates. *Macromolecules* 2009;42:3795-803.
- [119] Kumar V, Singh A. Polypropylene clay nanocomposites. *Rev Chem Eng* 2013;29:439-48.
- [120] Krueger J, Tongpool R, Panyathanmaporn T, Kongrat P. Optical and mechanical properties of polypropylene modified by metal oxides. *Surf Interface Anal* 2004;36:1044-7.
- [121] Zhou Z, Wang S, Zhang Y, Zhang Y. Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites: Comparison of carbon black with multiwalled carbon nanotubes. *J Appl Polym Sci* 2006;102:4823-30.
- [122] Mičušík M, Omastová M, Krupa I, Prokeš J, Pissis P, Logakis E, et al. A comparative study on the electrical and mechanical behaviour of multi-walled carbon nanotube composites prepared by diluting a masterbatch with various types of polypropylenes. *J Appl Polym Sci* 2009;113:2536-51.
- [123] Pan Y, Li L, Chan SH, Zhao J. Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending. *Composites Part A* 2010;41:419-26.
- [124] Pan Y, Li L. Percolation and gel-like behavior of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites influenced by nanotube aspect ratio. *Polymer* 2013;54:1218-26.
- [125] Verma P, Saini P, Choudhary V. Designing of carbon nanotube/polymer composites using melt recirculation approach: Effect of aspect ratio on mechanical, electrical and EMI shielding response. *Mater Des* 2015;88:269-77.
- [126] Electrical properties of plastic materials. Professional plastics. <https://www.professionalplastics.com/professionalplastics/ElectricalPropertiesofPlastics.pdf> (Acceso 01/10/18)
- [127] Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A* 2010;41:1345-67.
- [128] Stauffer D. Introduction of percolation theory. London: Taylor and Francis; 1985.
- [129] Clingerman ML, Weber EH, King JA, Schulz KH. Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites. *J Appl Polym Sci* 2003;88:2280-99.
- [130] Xie X-L, Mai Y-W, Zhou X-P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Mater Sci Eng R* 2005;49:89-112.
- [131] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Haussler L, Kretzschmar B. Influence of twin screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer* 2008;49:3500-9.
- [132] Alig I, Pötschke P, Lellinger D, Skipa T, Pegel S, Kasaliwal GR, et al. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts. *Polymer* 2012;53:4-28.
- [133] Hammel E, Tang X, Trampert M, Schmitt T, Mauthner K, Eder A, et al. Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon* 2004;42:1153-8.

- [134] Zhong J, Isayev AI, Zhang X. Ultrasonic twin screw compounding of polypropylene with carbon nanotubes, graphene nanoplates and carbon black. *Eur Polym J* 2016;80:16-39.
- [135] Coleman JN, Khan U, Gun'ko YK. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Adv Mater* 2006;18:689-706.
- [136] Kutz M. *Applied plastics engineering handbook: Processing and materials*. USA: William Andrew Publisher; 2011. p. 455.
- [137] Goh KL. *Discontinuous-fibre reinforced composites, engineering materials and processes*. UK: Springer-Verlag London; 2017.
- [138] Zhang H, Zhang Z. Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes. *Eur Polym J* 2007;43:3197-207.
- [139] Gong XY, Liu J, Baskaran S, Voise RD, Young JS. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chem Mater* 2000;12:1049-52.
- [140] Camponeschi E, Vance R, Al-Haik M, Garmestani H, Tannenbaum R. Properties of carbon nanotube-polymer composites aligned in a magnetic field. *Carbon* 2007;45:2037-46.
- [141] Lau KT, Hui D. Effectiveness of using carbon nanotubes as nanoreinforcements for advanced composite structures. *Carbon* 2002;40:1605-6.
- [142] Koval'chuk AA, Shevchenko VG, Shchegolikhin AN, Nedorezova PM, Klyamkina AN, Aladyshev AM. Effect of carbon nanotube functionalization on the structural and mechanical properties of polypropylene/MWCNT composites. *Macromolecules* 2008;41:7536-42.
- [143] Zhou Z, Wang S, Lu L, Zhang Y, Zhang Y. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with silane and its reinforcement on polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2008;68:1727-33.
- [144] Yuan B, Bao C, Song L, Hong N, Liew KM, Hu Y. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chem Eng J* 2014;237:411-20.
- [145] Xin F, Li L. The role of a silane coupling agent in carbon nanotube/polypropylene composites. *J Compos Mater* 2012;46:3267-75.
- [146] Sulong AB, Park J. Alignment of multi-walled carbon nanotubes in a polyethylene matrix by extrusion shear flow: mechanical properties enhancement. *J Compos Mater* 2010;45:931-41.
- [147] Hasan MM, Zhou Y, Jeelani S. Thermal and tensile properties of aligned carbon nanofiber reinforced polypropylene. *Mater Lett* 2007;61:1134-6.
- [148] Lim C-S, Rodriguez AJ, Guzman ME, Schaefer JD, Minaie B. Processing and properties of polymer composites containing aligned functionalized carbon nanofibers. *Carbon* 2011;49:1873-83.
- [149] Ladani RB, Wu S, Kinloch AJ, Ghorbani K, Zhang J, Mouritz AP, et al. Improving the toughness and electrical conductivity of epoxy nanocomposites by using aligned carbon nanofibers. *Compos Sci Technol* 2015;117:146-58.
- [150] Bao SP, Tjong SC. Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature. *Mater Sci Eng A* 2008;485:508-16.
- [151] Zamani MM, Fereidoon A, Sabet A. Multi-walled carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites: high velocity impact response and mechanical properties. *Iran Polym J* 2012;21:887-94.

- [152] Hemmati M, Rahimi GH, Kaganj AB, Sepehri S, Rashidi AM. Rheological and mechanical characterization of multi-walled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposites. *J Macromol Sci B Phys* 2008;47:1176-87.
- [153] Liu YH, Gao JL. Mechanical properties and wear behavior of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Adv Mater Res* 2011;299-300:798-801.
- [154] Awang M, Hor W-V, Mohammadpour E, Abdullah MZ, Ahmad F. Functionalization and characterization of carbon nanotubes/polypropylene nanocomposite. *JoMME* 2011;5:857-61.
- [155] Ganß M, Satapathy BK, Thunga M, Weidisch R, Pötschke P, Jehnichen D. Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites. *Acta Mater* 2008;56:2247-61.
- [156] Szentes A, Horváth G, Varga C. Mechanical properties of polypropylene/multi walled carbon nanotube composites. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* 2010;38:67-70.
- [157] Petchwattana N, Covavisaruch S, Phetsang K. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Electrical, mechanical, rheological, thermal and morphological investigations. *Proceedings of the 3rd International Conference on Industrial Application Engineering*, 2015.
- [158] Lozano K, Barrera EV. Nanofiber-reinforced thermoplastic composites. I. Thermoanalytical and mechanical analyses. *J Appl Polym Sci* 2001;79:125-33.
- [159] Hine P, Broome V, Ward I. The incorporation of carbon nanofibres to enhance the properties of self reinforced, single polymer composites. *Polymer* 2005;46:10936-44.
- [160] Tibbetts GG, Finegan IC, Kwag C. Mechanical and electrical properties of vapor-grown carbon fiber thermoplastic composites. *Mol Cryst Liq Cryst* 2002;387:[353]/129-[357]/133.
- [161] Achaby ME, Arrakhiz F-E, Vaudreuil S, Qaiss AeK, Bousmina M, Fassi-Fehri O. Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing. *Polymer Composites* 2012;33:733-44.
- [162] An J-E, Jeon GW, Jeong YG. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene. *Fibers and Polymers* 2012;13:507-14.
- [163] Ahmad SR, Xue C, Young RJ. The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets. *Mater Sci Eng B* 2017;216:2-9.
- [164] Wranglen G. *An introduction to corrosion and protection of metals*. Springer Netherlands; 1985. p. 288.
- [165] Sastri VR. *Plastics in medical devices. Properties, requirements, and applications*. *Plastics Design Library* William Andrew; 2010. pp. 73-119.
- [166] Hihara LH, Tamirisa C. Corrosion of SiC monofilament/Ti-15-3-3-3 metal-matrix composites in 3.15 wt.% NaCl. *Mater Sci Eng A* 1995;198:119-25.
- [167] Gonzalez ER, Avaca IA, Oliveira JCT, Ticianelli EA, Ferreira AC. Status of a research program on phosphoric acid fuel cells in Brazil. *Int J Hydrog Energy* 1988;13:195-7.
- [168] Kinoshita K, Bett J. Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135 °C. *Carbon* 1973;11:237-47.
- [169] Guenbour A, Iken H, Kebkab N, Bellaouchou A, Boulif R, Bachir AB. Corrosion of graphite in industrial phosphoric acid. *Appl Surf Sci* 2006;252:8710-5.

- [170] Binder H, Köhling A, Richter K, Sandstede G. Über die anodische oxydation von aktivkohlen in wässrigen elektrolyten *Electrochim. Acta* 1964;9:255-74.
- [171] Li L, Xing Y. Electrochemical durability of carbon nanotubes at 80 °C. *J Power Sources* 2008;178:75-9.
- [172] Kakati BK, Sathiyamoorthy D, Verma A. Electrochemical and mechanical behavior of carbon composite bipolar plate for fuel cell. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:4185-94.
- [173] Antunes RA, De Oliveira MCL, Ett G. Investigation on the corrosion resistance of carbon black-graphite-poly(vinylidene fluoride) composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:12474-85.
- [174] De Oliveira MCL, Ett G, Antunes RA. Corrosion and thermal stability of multi-walled carbon nanotube-graphite-acrylonitrile-butadiene-styrene composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2013;221:345-55.
- [175] De Oliveira MCL, Sayeg IJ, Ett G, Antunes RA. Corrosion behavior of polyphenylene sulfide-carbon black-graphite composites for bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:16405-18.
- [176] Xiao M, Lu Y, Wang SJ, Zhao YF, Meng YZ. Poly(arylene disulfide)/graphite nanosheets composites as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2006;160:165-74.
- [177] Brady MP, Weisbrod K, Zawodzinski C, Paulauskas I, Buchanan RA, Walker LR. Assessment of thermal nitridation to protect metal bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochem Solid State Lett* 2002;5:A245-7.
- [178] Dura E, Cora ÖN, Koç M. Effect of manufacturing conditions on the corrosion resistance behavior of metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2011;196:1235-41.
- [179] Lee C-H, Lee Y-B, Kim K-M, Jeong M-G, Lim D-S. Electrically conductive polymer composite coating on aluminum for PEM fuel cells bipolar plate. *Renew Energ* 2012;54:46-50.
- [180] Husby H, Kongstein OE, Oedegaard A, Seland F. Carbon-polymer composite coatings for PEM fuel cell bipolar plates. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:951-7.
- [181] Shao Y, Yin G, Zhang J, Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2006;51:5853-7.
- [182] Hung C-C, Lim P-Y, Chen J-R, Shih HC. Corrosion of carbon support for PEM fuel cells by electrochemical quartz crystal microbalance. *J Power Sources* 2011;196:140-6.
- [183] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of a polymer composite. *J Appl Polym Sci* 1993;49:1625-34.
- [184] Thermal properties of plastic materials. Professional plastics. <https://www.professionalplastics.com/professionalplastics/ThermalPropertiesofPlasticMaterials.pdf> (Acceso 04/10/18)
- [185] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, et al. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* 2004;45:4227-39.
- [186] Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal LT. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon* 2007;45:1446-52.
- [187] Gordeyev SA, Macedo FJ, Ferreira JA, van Hattum FWJ, Bernardo CA. Transport properties of polymer-vapour grown carbon fibre composites. *Physica B* 2000;279:33-6.



- [188] Wypych G. Handbook of polymers. 2a ed. Ontario, CA: ChemTec Publishing; 2016.
- [189] Technical Datasheet. Polypropylene 4280W, Total Petrochemicals. <http://www.prommex.com.mx/docs/TOTAL%20PP%20COPO%204280W.pdf> (Acceso 05/10/18)
- [190] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/773840?lang=es&region=MX> (Acceso 08/10/18)
- [191] [http://acntech.co.kr/en/business/business5\\_2.htm](http://acntech.co.kr/en/business/business5_2.htm) (Acceso 08/10/18)
- [192] Smith BE, Yazdani H, Hatami K. Three-dimensional imaging and quantitative analysis of dispersion and mechanical failure in filled nanocomposites. *Composites Part A* 2015;79:23-9.
- [193] Ilčíková M, Danko M, Doroshenko M, Best A, Mrlík M, Csomorová K, et al. Visualization of carbon nanotubes dispersion in composite by using confocal laser scanning microscopy. *Eur Polym J* 2016;79:187-97.
- [194] Paddock SW. Confocal Laser Scanning Microscopy. *BioTechniques* 1999;27:992-1004.
- [195] Mironov VS, Kim JK, Park M, Lim S, Cho WK. Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four-point probe methods for graphite-based polymer composites. *Polym Test* 2007;26:547-55.
- [196] Yeetsorn R. Development of electrically conductive thermoplastic composites for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell. Disertación doctoral. University of Waterloo, Ontario, CA, 2010.
- [197] Schroeder DK. Semiconductor material and device characterization. 3a ed. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
- [198] NOVA 2.1 versión 2016.11.15, Metrohm Autolab B. V. (<http://www.ecochemie.nl/news/NOVA21.html>)
- [199] Li X, Bhushan B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater Charact* 2002;48:11-36.
- [200] Schuh CA. Nanoindentation studies of materials. *Mater Today Mag* 2006;9:32-40.
- [201] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564-83.
- [202] Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res* 2004;19:3-10.
- [203] Introduction to tensile testing. In: *Tensile Testing*. 2a ed. ASM International; 2004.
- [204] ASTM D-790. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. <https://www.astm.org/Standards/D790.htm> (Acceso 12/10/18)
- [205] Herrero-Latorre C, Álvarez-Méndez J, Barciela-García J, García-Martín S, Peña-Crecente RM. Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review. *Anal Chim Acta* 2015;853:77-94.
- [206] DiLeo RA, Landi BJ, Raffaele RP. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *J Appl Phys* 2007;101:064307
- [207] Soin N, Roy SS, Ray SC, McLaughlin JA. Excitation energy dependence of Raman bands in multiwalled carbon nanotubes. *J. Raman Spectrosc* 2010;41:1227-33.
- [208] Chakrapani N, Curran S, Wei B, Ajayan PM. Spectral fingerprinting of structural defects in plasma-treated carbon nanotubes. *J Mater Res* 2003;18:2515-21.
- [209] Li W, Zhang L-S, Wang Q, Yu Y, Chen Z, Cao C-Y, et al. Low-cost synthesis of graphitic carbon nanofibers as excellent room temperature sensors for explosive gases. *J Mater Chem* 2012;22:15342-7.

- [210] López Lorente AI, Simonet BM, Varcárcel M. Raman spectroscopic characterization of single walled carbon nanotubes: influence of the sample aggregation state. *Analyst* 2014;139:290-8.
- [211] Cipriano BH, Kota AK, Gershon AL, Laskowski CJ, Kashiwagi T, Bruck HA, et al. Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing. *Polymer* 2008;49:4846-51.
- [212] Palza H, Garzón C, Arias O. Modifying the electrical behaviour of polypropylene/carbon nanotube composites by adding a second nanoparticle and by annealing processes. *Exp Polym Lett* 2012;6:639-46.
- [213] Al-Saleh MH. Carbon nanotube-filled polypropylene/polyethylene blends: compatibilization and electrical properties. *Polym Bull* 2016;73:975-87.
- [214] Logakis E, Pollatos E, Pandis Ch, Peoglos V, Zuburtikudis I, Delides CG, et al. Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2010;70:328-35.
- [215] Tjong SC, Liang GD, Bao SP. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold. *Scr Mater* 2007;57:461-4.
- [216] Shehzad K, Dang Z-M, Ahmad MN, Sagar RUR, Butt S, Farooq MU, et al. Effects of carbon nanotubes aspect ratio on the qualitative and quantitative aspects of frequency response of electrical conductivity and dielectric permittivity in the carbon nanotube/polymer composites. *Carbon* 2013;54:105-12.
- [217] Chafidz A, Rengga WDP, Khan R, Kaavessina M, Almutlaq AM, Almasry WA, et al. Polypropylene/multiwall carbon nanotubes nanocomposites: Nanoindentation, dynamic mechanical, and electrical properties. *J Appl Polym Sci* 2017;45293:1-13.
- [218] Bansal S, Kumar N, Jindal P. Effect of MWCNT composition on the hardness of PP/MWCNT composites. *Mater Today Proc* 2017;4:3867-71.
- [219] Lee S-H, Wang S, Pharr GM, Xu H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. *Composites: Part A* 2007;38:1517-24.
- [220] Katti SR, Sridhara BK, Krishnamurthy L, Shekar GL. Mechanical behaviour of MWCNT filled polypropylene thermoplastic composites. *Indian J Adv Chem Sci* 2014;2:6-8.
- [221] Patti A, Barretta R, Marotti de Sciarra F, Mensitieri G, Menna C, Russo P. Flexural properties of multi-wall carbon nanotube/polypropylene composites: Experimental investigation and nonlocal modeling. *Compos Struct* 2015;131:282-9.
- [222] Liang J-Z, Zou S-Y, Du Q. Impact and flexural properties of polypropylene composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Polym Test* 2018;70:434-40.

# ANEXO 1

## Funcionalización de NTC y preparación de nanocompuestos de PP/NTC-f

### A1.1 Funcionalización de NTC

#### a) Materiales y métodos

Se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, núm. catálogo 773840 de Sigma-Aldrich) con una pureza  $\geq 98\%$ , diámetros externos promedio de 10 nm y longitudes entre 3-6  $\mu\text{m}$ . Para la etapa de oxidación de los NTC, se utilizó  $\text{HNO}_3$  concentrado (69-70% en peso) con densidad = 1.51  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Como agente funcionalizante se utilizó Fenol con pureza  $>99\%$  suministrado por Sigma Aldrich (núm. catálogo 185450) con densidad = 1.071  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (95-98%) de Sigma Aldrich (núm. catálogo 258105) con densidad = 1.84  $\text{g}/\text{cm}^3$  como catalizador de la reacción y tolueno grado reactivo (J. T. Baker) con pureza  $\geq 99.5\%$  y densidad = 0.867  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

La funcionalización se llevó a cabo en dos etapas: primero se realizó un tratamiento de oxidación de los NTC con  $\text{HNO}_3$  concentrado. Por cada 150 mL de  $\text{HNO}_3$  se añadió 1 g de NTC en un matraz de fondo redondo. La mezcla se sometió a reflujo a 120 °C con agitación constante durante 12 h. Al enfriarse, la mezcla se lavó con agua desionizada hasta que el valor de pH fue  $\sim 7$ ; posteriormente, los NTC oxidados (designados como NTC-ox) se secaron a 100 °C en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 12 h aproximadamente. Una vez secos, los NTC-ox fueron funcionalizados con fenol mediante una reacción de esterificación, mezclando los NTC-ox con fenol en una relación 1:10 en

presencia de unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para acelerar la reacción, la cual se mantuvo a  $42\text{ }^\circ\text{C}$  y agitación continua durante 6 h. La mezcla resultante se lavó varias veces con agua desionizada y tolueno para eliminar restos de ácido sulfúrico y fenol sin reaccionar, respectivamente. Los nanotubos funcionalizados, designados como NTC-f, se secaron a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  durante 8 h.

#### **b) Caracterización de NTC-f**

Los NTC-f se caracterizaron estructuralmente por Espectroscopia de Infrarrojo (IR) usando un espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700 (Thermo Scientific, EUA), que fue facilitado por el Depto. de Física del CINVESTAV-IPN. Las muestras se midieron en pastillas de KBr, utilizando un modo de transmitancia en un intervalo de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Espectros Raman de los NTC se obtuvieron con un espectrómetro micro-Raman LabRAM HR800 (Horiba Jobin Yvon, Japón), instalado en el CNMN-IPN. Las muestras se excitaron con un láser de  $532\text{ nm}$  usando un intervalo de medición de  $200$ - $3500\text{ cm}^{-1}$ . La morfología de las muestras se estudió por MEB usando un FE-HRSEM Auriga 3916 (Carl Zeiss, Alemania), instalado en el LANE-CINVESTAV y un FE-SEM JSM 7800 (JEOL, EUA), que se encuentra en el CNMN-IPN. Las imágenes fueron obtenidas usando un voltaje de aceleración de  $1\text{ kV}$ . También se obtuvieron imágenes de MET de alta resolución usando un microscopio electrónico de transmisión JEM-ARM200F (JEOL, Japón) en el LANE-CINVESTAV. Las imágenes se obtuvieron usando un voltaje de aceleración de  $200\text{ kV}$ .

### **A1.2 Preparación y caracterización de nanocompuestos de PP/NTC-f**

Los nanocompuestos de PP/NTC-f se prepararon mezclando pellets de PP 4280W (Total Petrochemicals, EUA) y NTC-f usando concentraciones de  $1$  y  $5\%$  en peso de NTC-f, por la técnica de mezclado en fundido en un mezclador Brabender acoplado a un Reómetro de Torque Brabender Plasti-Corder® PL-2100 (C.W. Brabender Instruments, Inc., EUA), instalado en el Laboratorio de Reología de la ESFM-IPN. Los parámetros de mezclado utilizados fueron  $230\text{ }^\circ\text{C}$  y  $30\text{ rpm}$  durante  $15\text{ min}$ . La mezcla resultante se moldeó por compresión a temperatura ambiente para obtener placas de aproximadamente  $1\text{ mm}$  de espesor que posteriormente fueron caracterizadas. La caracterización de la microestructura de los nanocompuestos se realizó mediante MEB usando un FE-HRSEM Auriga 3916 (Carl Zeiss, Alemania) y un FE-SEM JSM 7800 (JEOL, EUA), que se encuentran instalados en el LANE-CINVESTAV y en el CNMN-IPN, respectivamente. También

se utilizó MCBL para estudiar la microestructura de los nanocompuestos usando un microscopio confocal multifotónico LSM710-NLO (Carl Zeiss, Alemania), instalado en el CNMN-IPN. La conductividad eléctrica en el plano de los nanocompuestos de PP/NTC-f se midió mediante el método de sonda de cuatro puntos a temperatura ambiente, utilizando un medidor de resistividad Lucas Labs Pro-4 (Lucas Signatone Corp., EUA) conectado a una fuente de poder Keithley 2400-C SourceMeter®, el cual fue facilitado por la ESFM-IPN.

### A1.3 Resultados

#### a) Caracterización de NTC-f

La Fig. A1.1 muestra los espectros de IR de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f. El espectro IR para los NTC sin tratamiento muestra bandas de IR de muy baja intensidad correspondientes a bandas de estiramiento de grupos OH en  $3444\text{ cm}^{-1}$ , y bandas de flexión de enlaces C-C en  $1631\text{ cm}^{-1}$  y C-H, C-O-C en  $\sim 1386\text{ cm}^{-1}$ . Con el tratamiento de oxidación los NTC presentan un incremento en la intensidad de la banda correspondiente al estiramiento del grupo OH y la presencia de bandas atribuidas a grupos carbonilo C=O en  $1629\text{ cm}^{-1}$  y a enlaces C-O-H y C-O entre  $1380$  y  $870\text{ cm}^{-1}$ . En los NTC funcionalizados con fenol la banda del estiramiento OH no se encuentra presente, evidenciando que la reacción de esterificación se llevó a cabo entre las terminales OH de los grupos carboxílicos adjuntos a la superficie de los NTC y los grupos OH presentes en el fenol. También se observan bandas correspondientes a grupos éster en  $1718\text{ cm}^{-1}$ , enlaces C=C-grupo aromático (Ar) entre  $1540$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  y enlaces Ar-O entre  $821$  y  $575\text{ cm}^{-1}$ , los cuales indican que la funcionalización con fenol se llevó a cabo eficientemente.

En los espectros Raman mostrados en la Fig. A1.2a se observa que todos los materiales analizados presentan las dos bandas principales típicas en NTC: la banda G o grafitica, que se observa alrededor de  $1500$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  y está asociada con las vibraciones en los planos de las láminas de grafeno, y la denominada banda D o banda de desorden, que comúnmente se observa alrededor de  $1300$ - $1350\text{ cm}^{-1}$ , y está relacionada con los defectos en las paredes laterales de los NTC. Como se observa en la Fig. A1.2b, para los NTC sin tratamiento la banda G aparece centrada en  $1572\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para los NTC-ox y NTC-f, se observa un ligero desplazamiento de esta banda apareciendo en  $1584$  y  $1574\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En el caso de la banda D, ésta aparece a

1340  $\text{cm}^{-1}$  en los NTC sin tratamiento y debido el efecto de la funcionalización también se observa un desplazamiento en esta banda hacia 1346  $\text{cm}^{-1}$  para los NTC-ox y 1342  $\text{cm}^{-1}$  en los NTC-f. Adicionalmente, en el espectro Raman de NTC-ox y NTC-f se observó un hombro sobre la banda G, denominado banda D', que confirma la presencia de especies o compuestos adjuntos a las paredes de los NTC debido a la funcionalización. Otras bandas de menor intensidad (G' y D+G) mostradas en los espectros de la Fig. A1.2a corresponden a sobretonos o armónicos de resonancia de las bandas D y G.

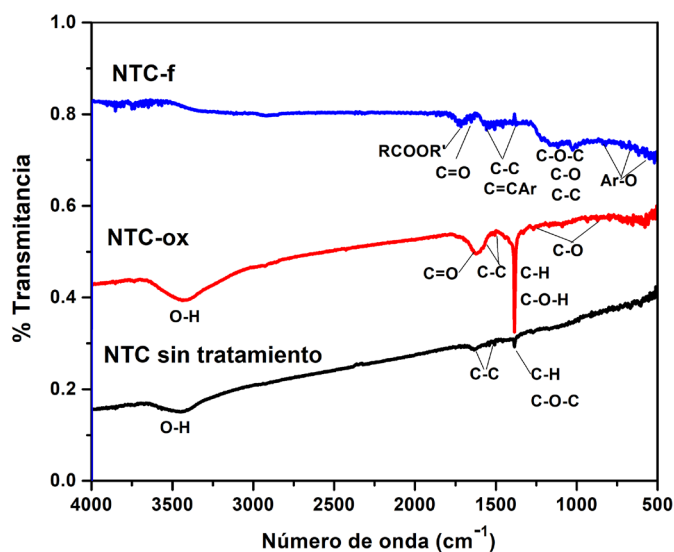


Fig. A1.1 Espectros de IR de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f.

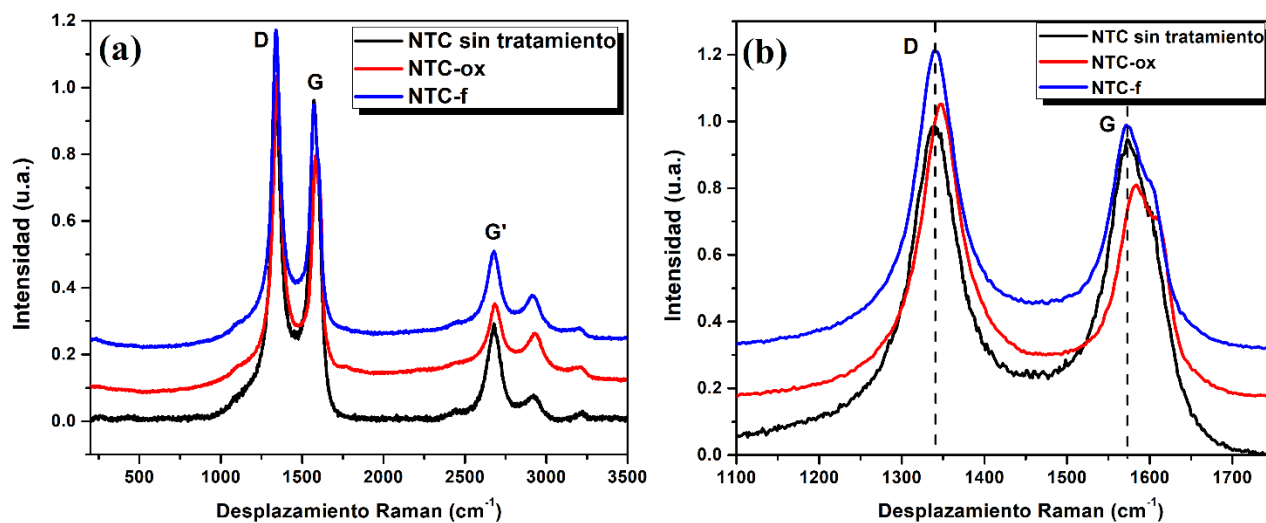


Fig. A1.2 (a) Espectros Raman de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f. (b) Vista ampliada de las bandas D y G de NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f.

La Fig. A1.3 muestra imágenes de MEB de los NTC sin tratamiento, NTC-ox y NTC-f. En las imágenes de la Fig A1.3a-c se observa que los NTC se encuentran entrelazados entre sí formando algunos aglomerados. Al ser sometidos al tratamiento de oxidación (Fig A1.3b), es notable una disminución en el diámetro y la longitud de los NTC-ox, lo cual se intensificó al ser funcionalizados con fenol (Fig A1.3c). En las Figs A1.3d,e se observa que los NTC-f se encuentran en forma de grandes aglomerados de distintos tamaños que van desde  $\sim 10$ - $300 \mu\text{m}$ , lo cual no favorece a su dispersión dentro de los nanocompuestos.

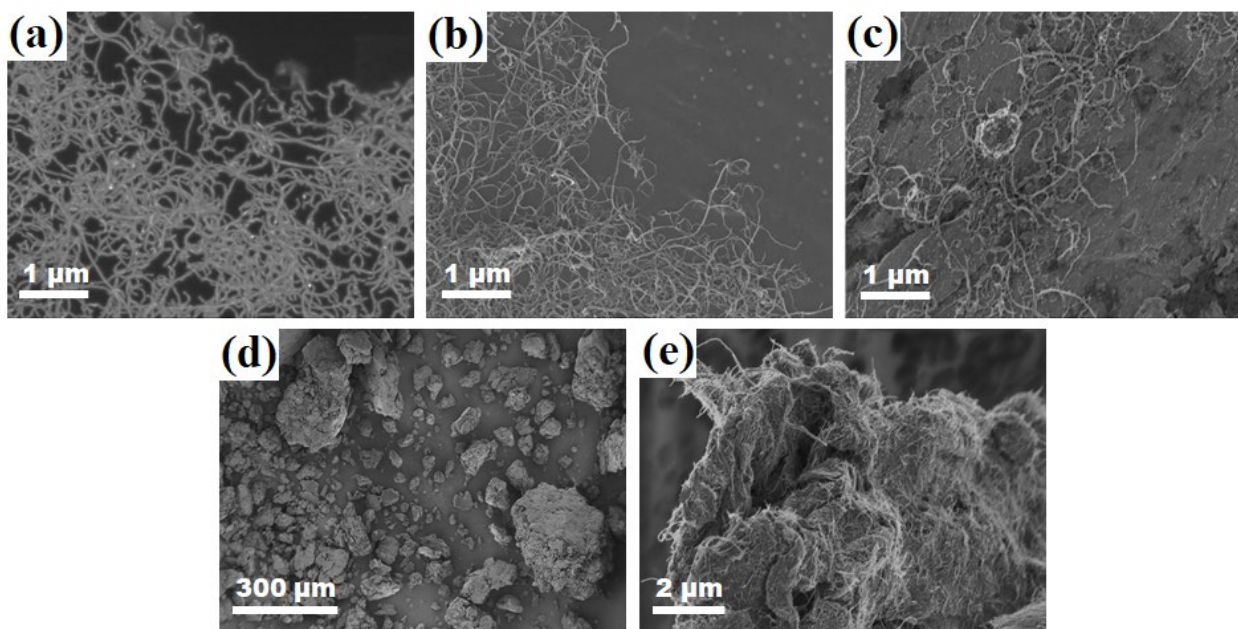


Fig. A1.3 Imágenes de MEB de (a) NTC sin tratamiento, (b) NTC-ox y (c-e) NTC-f. Las imágenes (d,e) corresponden a aglomerados de NTC-f como se obtuvieron después de la funcionalización, usando diferentes ampliaciones.

Por otra parte, en las imágenes de MET mostradas en la Fig. A1.4, se observa que los NTC sin tratamiento presentan diámetros externos de  $\sim 10 \text{ nm}$  el cual es aparentemente uniforme a lo largo de la estructura del NTC (Fig. A1.4a). Con el tratamiento de oxidación se produjeron deformaciones y defectos notables en la estructura de las paredes de los NTC (Fig. A1.4b), mientras que al ser funcionalizados con fenol (Fig. A1.4c), los NTC presentaron una disminución en su diámetro en ciertas zonas a lo largo de la estructura, debido a la apertura de las capas externas.

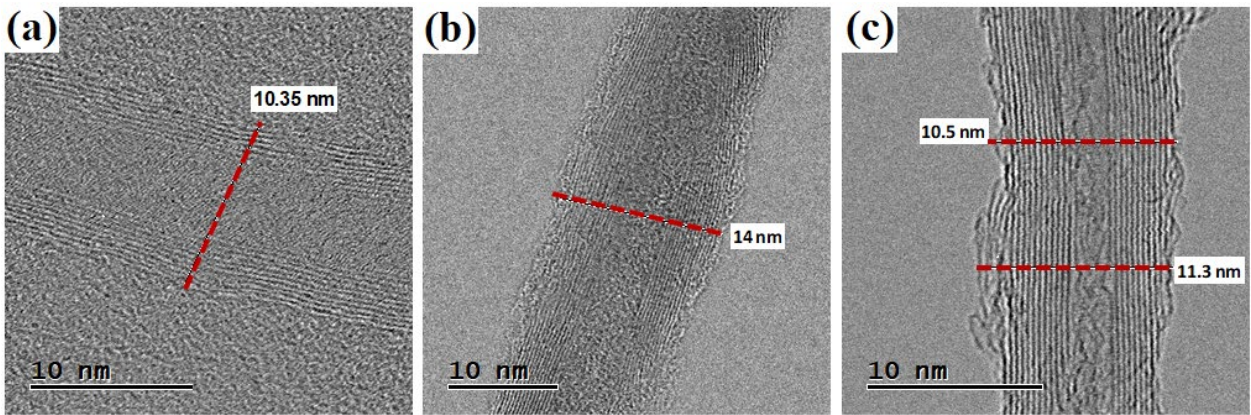


Fig. A1.4 Imágenes de MET en modo STEM en campo claro de (a) NTC sin tratamiento, (b) NTC-ox y (c) NTC-f.

### b) Caracterización de nanocompuestos de PP/NTC-f

La morfología de los nanocompuestos obtenidos usando los NTC-f fue estudiada por MEB. Como se muestra en la imagen de la Fig. A1.5a, que corresponde al nanocompuestos PP/1%NTC-f, es difícil visualizar la presencia de NTC con este contenido, por lo que la morfología de la matriz de PP es lo que predomina en esta imagen. Al aumentar la concentración a 5% en peso de NTC-f, la identificación de NTC en el nanocompuesto fue más evidente debido a que éstos se encuentran formando agregados de tamaño considerable ( $\sim 5\text{-}10\ \mu\text{m}$ ), los cuales no fue posible fragmentarlos durante el proceso de mezclado. En este caso, es poco probable que haya una conectividad entre los NTC que dé lugar a la formación de redes conductivas.

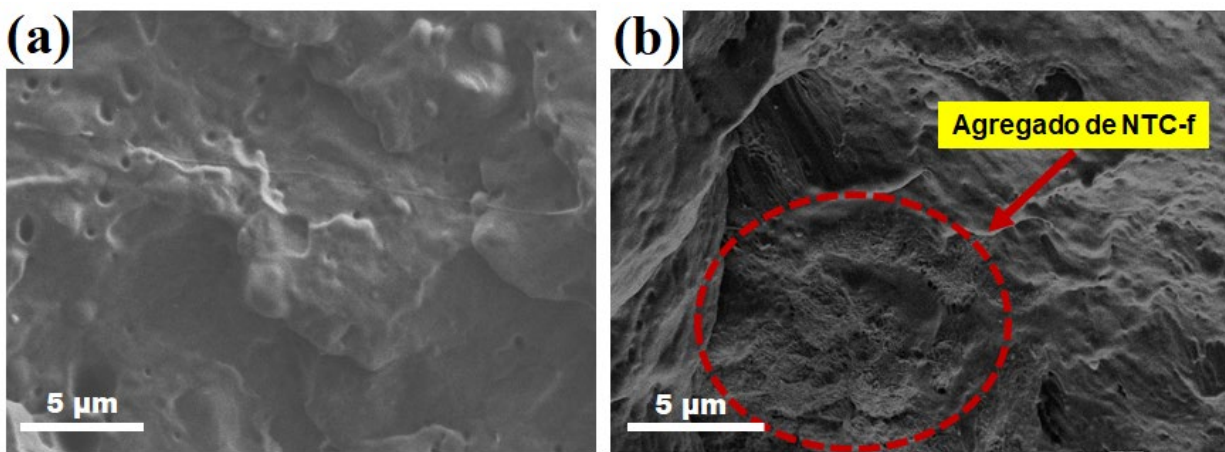


Fig. A1.5 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/1%NTC-f y (b) PP/5%NTC-f.



Además de las observaciones por MEB, se obtuvieron imágenes de áreas mayores de las muestras mediante MCBL. Las imágenes de la Fig. A1.6 muestran reconstrucciones 3D de la microestructura de los nanocompuestos en donde los NTC se pueden visualizar como áreas amarillas brillantes. Con contenidos de 1% en peso de NTC-f, se observa que el nanomaterial no se encuentra bien distribuido en todo el volumen de la muestra, y en algunas áreas se detectaron aglomerados de 5-10  $\mu\text{m}$  en tamaño (Fig. A1.6a). Por otra parte, en el nanocompuesto con 5% de NTC-f, la presencia masiva de aglomerados considerablemente grandes ( $>20 \mu\text{m}$ ) fue claramente observada. Tal estado de distribución y dispersión de los NTC-f no representa la microestructura deseada en estos nanocompuestos debido a que las propiedades del material se verían sustancialmente disminuidas, como se puede confirmar con los valores de conductividad eléctrica en el plano obtenidos en estos nanocompuestos y que se muestran en la Tabla A1.1. La adición de NTC-f no contribuyó en gran medida al incremento de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos debido a la alta tendencia a la agregación y la mala distribución que presentaron estos nanomateriales en el nanocompuesto.

Con base en estos resultados, se determinó que esta metodología no era viable para alcanzar las metas de propiedades establecidas para la aplicación deseada, además del alto consumo de tiempo y energía que se requiere en las etapas de funcionalización de los NTC para producir una cantidad adecuada de NTC necesaria para la preparación de los nanocompuestos.

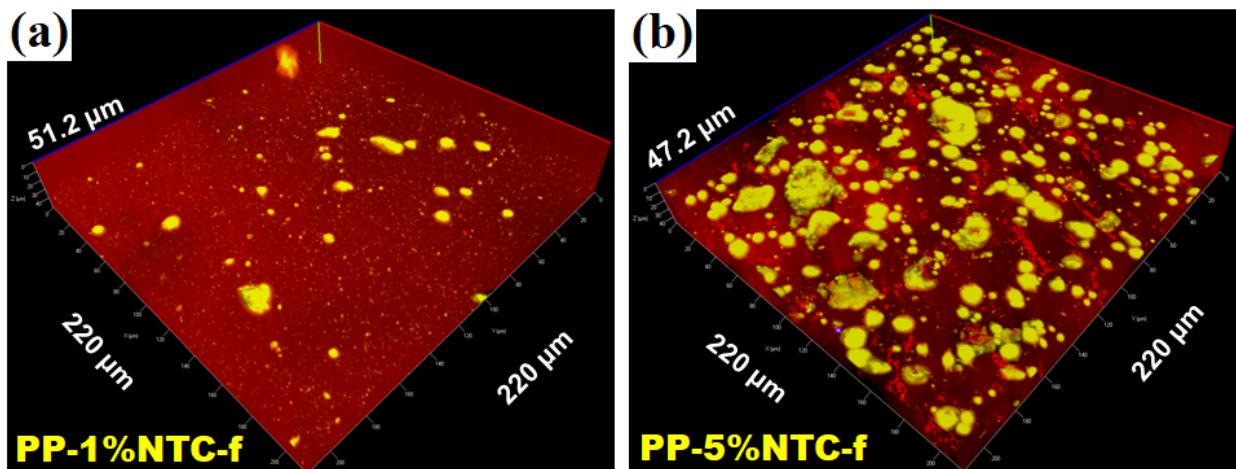


Fig. A1.6 Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de (a) PP/1%NTC-f y (b) PP/5%NTC-f.

Tabla A1.1 Valores de conductividad eléctrica obtenidos para los nanocompuestos de PP/NTC-f.

<b>MATERIAL</b>	<b>Conductividad eléctrica en el plano (S/cm)</b>
<b>PP/1%NTC-f</b>	$3.7 \times 10^{-7}$
<b>PP/5%NTC-f</b>	$2.6 \times 10^{-7}$

# ANEXO 2

## Silanización de NFC y el efecto de su incorporación en nanocompuestos de PP/NTC/NFC

### A2.1 Silanización de NFC

#### a) Materiales y métodos

Se utilizaron nanofibras de carbono crecidas del vapor, Pyrograf®-III PR-25-XT-HHT, producidas por Applied Sciences, Inc. y distribuidas por Sigma Aldrich (núm. catálogo 719781), con diámetros externos y longitudes que van desde 125 a 150 nm y desde 20 a 200  $\mu\text{m}$ , respectivamente.  $\text{HNO}_3$  concentrado (69-70% en peso) con densidad = 1.51  $\text{g}/\text{cm}^3$  fue usado para el tratamiento de oxidación de las NFC. Como agente de acoplamiento se utilizó trimetoxioctadecil silano (TMODS) grado técnico, adquirido de Sigma-Aldrich (núm. catálogo 376213) con pureza del 90% y densidad = 0.883  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Como disolventes se usó etanol absoluto y acetona.

Se realizó la modificación superficial de las NFC mediante un proceso de silanización para su posterior aplicación como refuerzo en nanocompuestos poliméricos de PP/NTC/NFC. Este proceso se llevó a cabo en dos etapas: primero se realizó un tratamiento de oxidación superficial a las NFC mediante cuatro métodos distintos (oxidación química usando ultrasonido sin calentamiento por 3 h, a reflujo durante 90 o 180 min, y por tratamiento térmico a 600 °C por 1 h), entre los que se seleccionó el más adecuado en base a la mayor formación de sitios activos, para posteriormente continuar con el tratamiento de silanización de las NFC. Este tratamiento consistió en dispersar las NFC oxidadas en 30 ml de etanol al 95%, utilizando un matraz de fondo redondo

sumergido en un baño de ultrasonido a temperatura ambiente durante 1 h. A la suspensión obtenida se adicionaron unas gotas de solución de NaOH al  $5 \times 10^{-5}$  M como catalizador; después, la mezcla fue sometida a calentamiento y agitación magnética hasta alcanzar una temperatura de  $78^{\circ}\text{C}$ . Una vez alcanzada esta temperatura, se adicionaron 0.3 ml de TMODS diluidos en 8 ml de solución de etanol  $8.8 \times 10^{-2}$  M y se continuó la reacción durante 5 h. Al término de la reacción, el material resultante se lavó con etanol y acetona varias veces para eliminar las trazas de TMODS que no reaccionaron; después el material se secó a  $100^{\circ}\text{C}$  en atmósfera inerte por 3 h. Estas NFC se designaron como NFC-Si y posteriormente fueron caracterizadas por Espectroscopia IR, Raman, MEB, MET y análisis composicional por Espectrometría de rayos X (EDS).

## **A2.2 Preparación del nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC-Si**

Las NFC-Si fueron utilizadas para preparar un nanocompuesto de PP/NTC/NFC usando una concentración de 10% en peso de NFC-Si y 10% en peso de NTC de pared múltiple (MWCNT, núm. catálogo 773840 de Sigma-Aldrich). El nanocompuesto se preparó utilizando el procesamiento optimizado (1er. procesamiento) descrito en el Capítulo 3 de este trabajo y fue caracterizado por MEB y MCBL para analizar su microestructura y por el método de sonda de cuatro puntos para medir sus propiedades eléctricas.

## **A2.3 Resultados**

### **a) Caracterización de NFC-Si**

La Fig. A2.1a muestra los espectros de IR obtenidos para las NFC sometidas a diferentes tratamientos de oxidación. El espectro de las NFC presenta señales de poca intensidad a  $1543\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $1161\text{ cm}^{-1}$  y  $892\text{ cm}^{-1}$  asignadas a estiramientos de enlaces C-C, C=C y flexiones  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  y C-H, respectivamente, los cuales corresponden a la estructura intrínseca de las NFC; además se detectó una señal a  $3440\text{ cm}^{-1}$  de grupos OH, atribuida a la humedad absorbida en la muestra. Con el tratamiento oxidativo se observó un ligero incremento en la intensidad de la banda de estiramiento de grupos OH y la presencia de bandas en un intervalo de  $1734\text{-}1709\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a vibraciones de estiramiento C=O. Las bandas en  $1419\text{ cm}^{-1}$ ,  $1312\text{ cm}^{-1}$  y  $1068\text{-}1042$

$\text{cm}^{-1}$  fueron asignadas a flexiones O-H, estiramientos C-OH de grupos alcohol y estiramientos C-O, respectivamente, debido a la influencia del tratamiento de oxidación. Particularmente, las muestras NFC-ox-180 y NFC-ox-térmico mostraron mayor presencia de grupos funcionales activos como resultado del tratamiento oxidativo.

La Fig. A2.1b muestra los espectros Raman de las NFC oxidadas usando diferentes métodos, comparadas con el espectro Raman de las NFC sin tratamiento. Como puede observarse, todos los materiales estudiados muestran claramente dos bandas típicas: la banda D en  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  que está relacionada con los defectos en las paredes de las NFC y la banda G o gráfica, que se observa alrededor de  $1580 \text{ cm}^{-1}$  y está asociada con las vibraciones en los planos de las láminas de grafeno. A partir del tratamiento oxidativo se puede observar la aparición de un hombro sobre la banda G, denominado banda D', el cual puede estar asociado a especies o compuestos presentes en la superficie de las NFC debido al tratamiento de oxidación. Esta señal fue más evidente en las muestras de NFC-ox-180 y NFC-ox-térmico, lo que indica una mayor presencia de sitios activos en estas muestras.

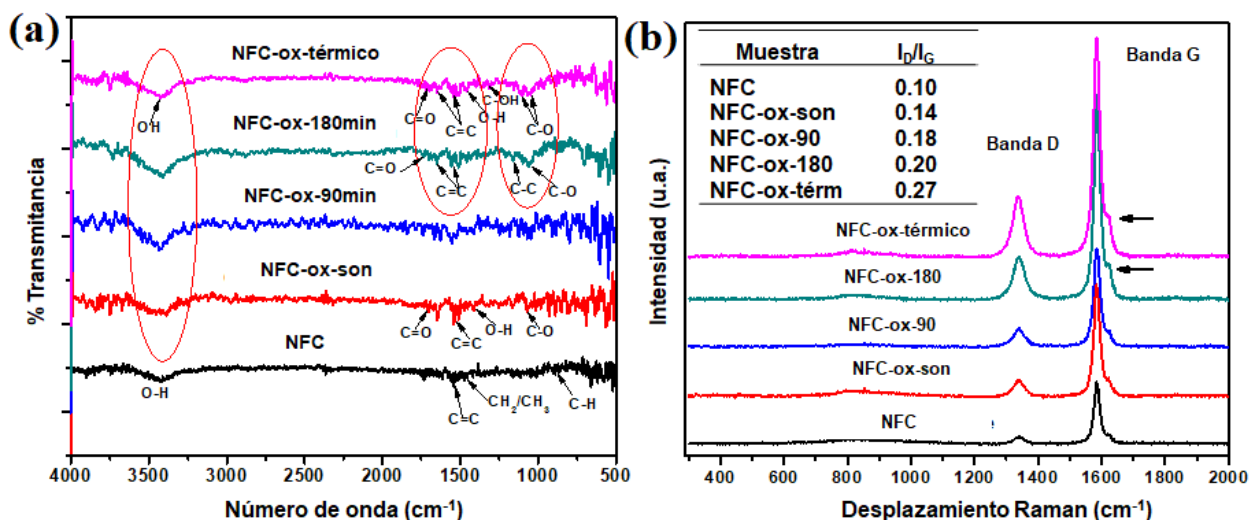


Fig. A2.1 (a) Espectros de IR y (b) Raman de NFC con diferentes tratamientos de oxidación.

Considerando la relación de intensidades relativas de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) de las muestras de NFC analizadas, se puede observar que los valores de esta relación se incrementaron ligeramente en comparación con las NFC al llevar a cabo los tratamientos de oxidación. Este aumento fue más significativo en las NFC-ox-180 y NFC-ox-térmico, lo que se relaciona con la introducción de una

mayor cantidad de grupos activos que podrían ser interpretados como defectos en la superficie de las NFC modificadas.

A partir del análisis de las NFC oxidadas, se seleccionaron las NFC-ox-térmico para ser sometidas a la etapa de silanización. La Fig. A.2.2 muestra el espectro de IR de las NFC silanizadas con y sin el uso de catalizador. Se observa la presencia de bandas de estiramiento OH en  $3430\text{ cm}^{-1}$  y de enlaces C-H en  $2916$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a la cadena alifática ( $\text{C}_{18}$ ) del agente de acoplamiento silano utilizado, las cuales presentan mayor intensidad en la muestra silanizada usando catalizador. En  $1464\text{ cm}^{-1}$  se encuentran bandas de flexiones  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  presentes en la cadena alifática del silano y en  $1118$ ,  $1033$  y de  $873\text{-}772\text{ cm}^{-1}$ , se observan bandas de flexión correspondientes a enlaces Si-O-Si, Si-O y SiO- $\text{CH}_3$ , respectivamente, que indican que sí se llevó a cabo la reacción de hidrólisis entre los grupos activos OH de la superficie de las NFC oxidadas y los grupos Si-OH del agente de acoplamiento, conduciendo a la silanización de la superficie de las NFC.

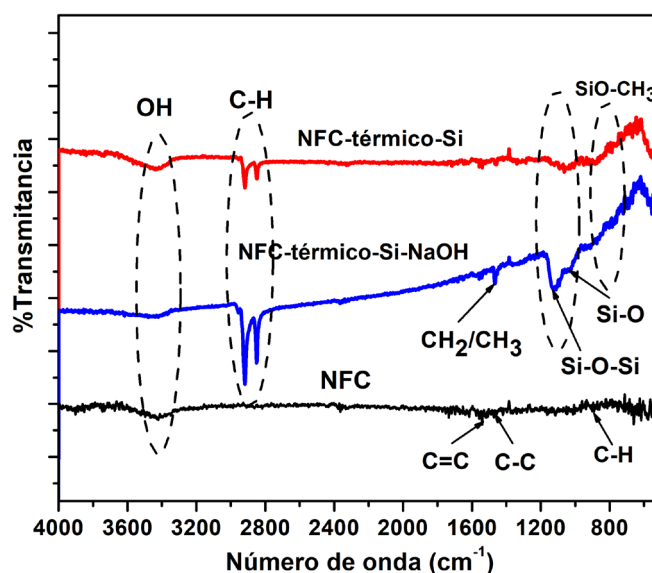


Fig. A2.2 Espectros IR de NFC con tratamiento de silanización con y sin catalizador de NaOH.

Las NFC silanizadas se analizaron por EDS a partir de imágenes de MET para determinar la composición elemental de las muestras. La Fig. A2.3 muestra las imágenes obtenidas por MET de los dos tipos de NFC silanizadas y el análisis elemental correspondiente a un área determinada de las NFC. El espectro EDS de las Figs. A2.3b,d indica la presencia de Si en las muestras silanizadas con y sin el uso de catalizador, presentando una intensidad bastante significativa, considerando el

tamaño del área de la NFC analizada. A partir de estos resultados se determinó que el tratamiento de silanización de las NFC se llevó a cabo adecuadamente para poder ser utilizadas en la fabricación de nanocompuestos poliméricos en combinación con NTC.

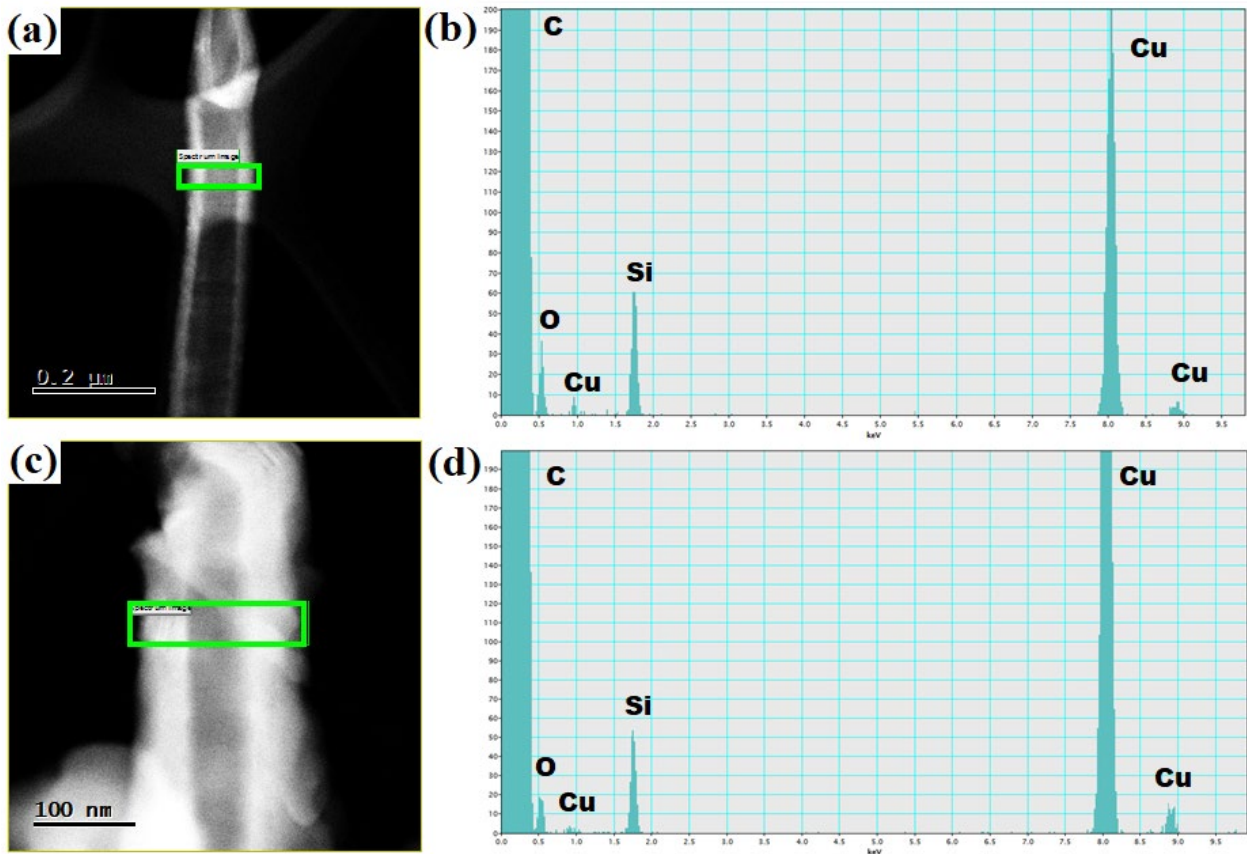


Fig. A2.3 Imágenes de MET de (a) NFC-térmico-Si y (b) NFC-térmico-Si-NaOH. (b,d) Espectros de EDS de composición que corresponden al área seleccionada en (a) y (b), respectivamente.

### b) Caracterización del nanocompuesto de PP/10%NTC/10%NFC-Si

Con base en los resultados anteriores, la preparación del nanocompuesto de PP/10%NTC/10%NFC-Si se realizó utilizando las NFC silanizadas con el uso de catalizador (NTC-térmico-Si-NaOH), que en este caso se designaron sólo como NFC-Si. En las imágenes de MEB de la Fig. A2.4 se muestra una comparación de la morfología obtenida en los nanocompuestos utilizando NFC sin tratamiento y NFC-Si. Se observan características similares en los dos nanocompuestos, indicando que a pesar de la modificación superficial de las NFC, el efecto de extracción de las NFC en la matriz de PP sigue estando presente, lo que indica que no se logró la mejora esperada en la adhesión interfacial entre los dos componentes del nanocompuesto. Por otro

lado, los NTC se encuentran cubriendo una mayor área de la muestra, pero no se observa un contacto directo con las NFC que permita la formación de redes conductivas en el nanocompuesto.

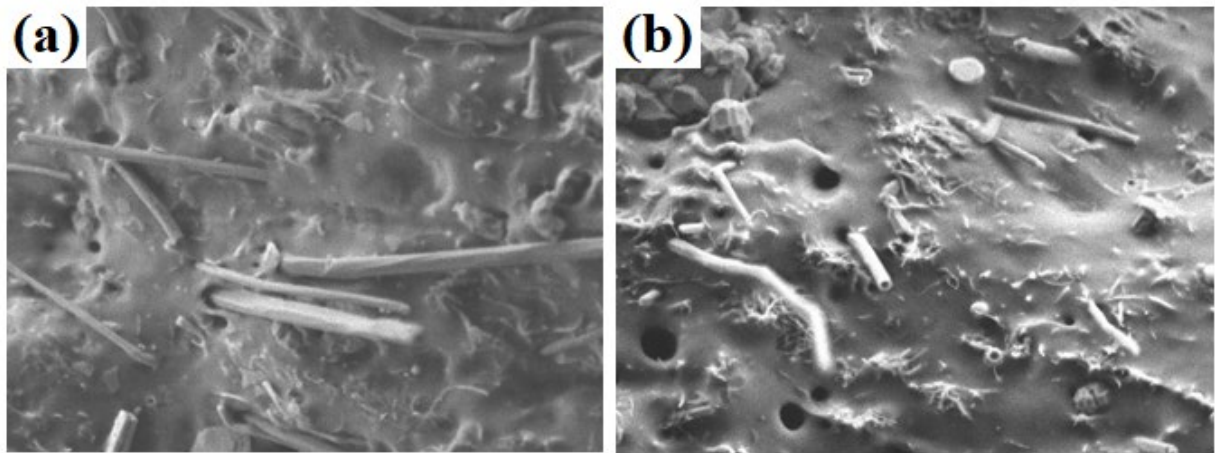


Fig. A2.4 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC/10%NFC y (b) PP/10%NTC/10%NFC-Si.

Adicionalmente, la microestructura del nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC-Si fue estudiada por MCBL. La Fig. A2.5 muestra una comparación de imágenes correspondientes al nanocompuesto preparado usando NFC sin tratamiento y NFC-Si. Los dos nanocompuestos exhiben un estado de distribución aparentemente homogéneo cubriendo todo el volumen del área analizada; sin embargo, en el nanocompuesto que contiene NFC-Si se pueden observar algunos agregados de nanomateriales de  $\sim 10 \mu\text{m}$  en tamaño, lo cual no constituye un elemento de una estructura optimizada y, por lo tanto, las propiedades eléctricas y mecánicas del nanocompuesto pueden verse disminuidas.

Por último, se midieron las propiedades eléctricas del nanocompuesto obtenido con NFC-Si. La Tabla A2.1 muestra los valores de conductividad eléctrica en el plano de los nanocompuestos preparados usando NFC sin tratamiento y NFC-Si. El valor de conductividad eléctrica en el plano alcanzado por el nanocompuesto PP/10%NTC/10%NFC-Si fue de  $9.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ , el cual representa un incremento poco significativo comparado al valor obtenido en el nanocompuesto con NFC sin tratamiento. Este resultado confirma el efecto insustancial que tuvo la modificación superficial de las NFC para la mejora de la microestructura y las propiedades del nanocompuesto.

Por lo tanto, factores como el costo de material, el tiempo utilizado en el proceso de silanización de las NFC y la ínfima mejora en propiedades respecto al uso de NFC sin tratamiento,



hacen que este proceso sea poco factible e impráctico para la aplicación deseada, por lo que no se continuó trabajando con esta metodología.

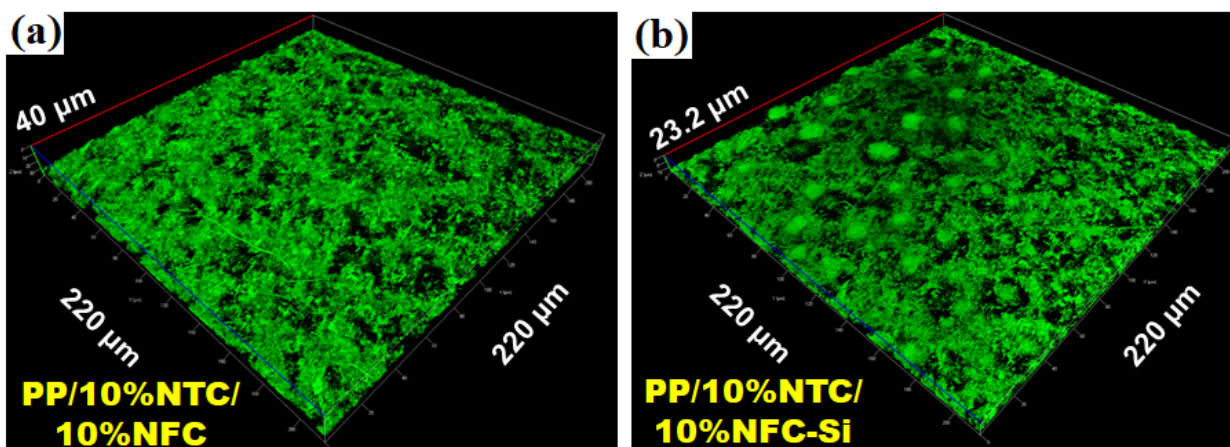


Fig. A2.5 Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC/10%NFC y (b) PP/10%NTC/10%NFC-Si.

Tabla A2.1 Valores de conductividad eléctrica obtenidos para los nanocompuestos de PP/10%NTC/10%NCF y PP/10%NTC/10%NFC-Si.

MATERIAL	Conductividad eléctrica en el plano
	(S/cm)
PP/10%NTC/10%NFC	$7.2 \times 10^{-2}$
PP/10%NTC/10%NFC-Si	$9.5 \times 10^{-2}$

# ANEXO 3

## Efecto del uso de NTC de mayor longitud (NTC-*l*) en los nanocompuestos de PP/NTC y PP/NTC/NFC

### A3.1 Preparación de nanocompuestos de PP/NTC-*l* y PP/NTC-*l*/NFC.

#### a) Materiales y métodos

Se utilizó PP 4280W (Total Petrochemicals, EUA) como matriz polimérica, NTC de pared múltiple adquiridos de Applied Carbon Nanotechnology (ACN, Corea) con una pureza  $\geq 97\%$ , diámetros externos promedio de 5-20 nm y longitudes de  $\sim 10 \mu\text{m}$  y nanofibras de carbono crecidas del vapor, Pyrograf®-III PR-25-XT-HHT producidas por Applied Sciences, Inc. y distribuidas por Sigma Aldrich (núm. catálogo 719781) con diámetros externos y longitudes que van desde 125 a 150 nm y desde 20 a 200  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Los nanocompuestos se prepararon utilizando el procesamiento optimizado seguido del 2do. procesamiento descritos en el Capítulo 3 de este trabajo y fueron caracterizados por MEB y MCBL para analizar su microestructura, por el método de sonda de cuatro puntos y EIE para medir sus propiedades eléctricas y mediante ensayos de flexión se determinaron sus propiedades de flexión.

#### A3.1 Resultados obtenidos

La Fig. A3.1 muestra imágenes de MEB de los nanocompuestos obtenidos usando NTC-*l*. Con contenidos de 10% en peso de NTC-*l* (Fig. A3.1a), los nanomateriales se encuentran formando agregados de  $\sim 1 \mu\text{m}$  en áreas localizadas de la muestra, presentando una insuficiente conectividad

entre ellos. Al aumentar el contenido de NTC a 20% en peso (Fig. A3.1b) se observa un mayor contacto entre los NTC, los cuales se encuentran presentes en todo el volumen de la muestra, lo que facilita la formación de redes conductivas a través del nanocompuesto. Por otra parte, en el nanocompuesto híbrido PP/10%NTC-*l*//10%NFC (Fig. A3.1c) los nanomateriales se encuentran distribuidos homogéneamente en la muestra; sin embargo, la conectividad entre NTC-*l* y NFC no es óptima para que exista un adecuado transporte de los electrones a través del material.

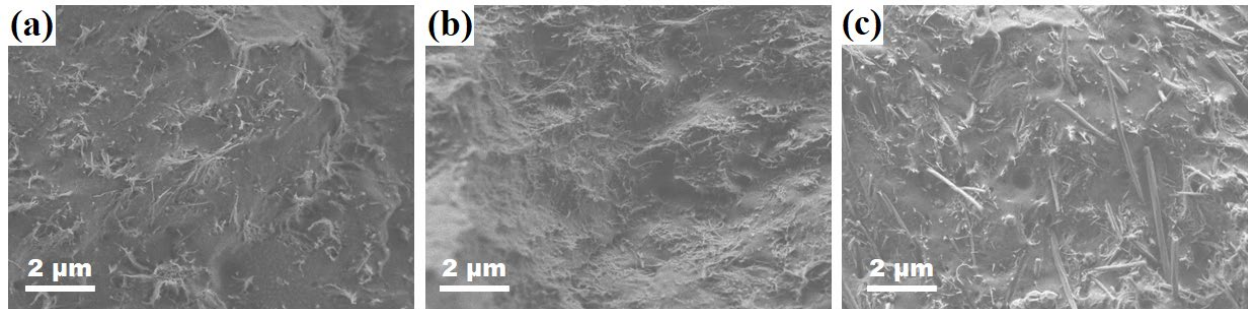


Fig. A3.1 Imágenes de MEB de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC-*l*, (b) PP/20%NTC-*l* y (c) PP/10%NTC-*l*//10%NFC

En las imágenes 3D de MCBL mostradas en la Fig. A3.2 se observa una distribución bastante uniforme en los nanocompuestos analizados. A contenidos de 10% en peso de NTC-*l* (Fig. A3.2a), es posible observar la presencia de aglomerados de algunas micras en tamaño, pero que forman parte una microestructura homogéneamente distribuida. Cuando la cantidad de NTC se aumentó a 20% en peso (Fig. A3.2b) no se detectaron aglomerados de NTC de tamaño considerable y la distribución de éstos en la matriz de PP fue uniforme, cubriendo el volumen total de la muestra. Similarmente, en los nanocompuestos híbridos (Figs. A3.2c,d) se observaron características similares en cuanto a la distribución de ambos nanomateriales y una menor presencia de aglomerados.

Por otro lado, las mediciones de conductividad eléctrica en y a través del plano de los nanocompuestos producidos se reportan en la Tabla A3.1, en donde también se incluyeron las conductividades eléctricas obtenidas en los nanocompuestos con NTC de menor longitud. La conductividad eléctrica en el plano de los nanocompuestos usando NTC-*l* aumenta conforme se incrementa el contenido de nanomateriales, además se obtuvieron ligeros incrementos en conductividad, en comparación con el otro tipo de NTC debido posiblemente a la mayor relación de aspecto que poseen estos NTC ( $\sim 10^3$ ). El valor máximo de conductividad eléctrica en el plano

alcanzado en estos nanocompuestos fue de 9.5 S/cm para el nanocompuesto PP/15%NTC-//15%NFC. Este valor supera por alrededor de un factor de 5 a los valores previamente reportados para nanocompuestos de PP/NTC.

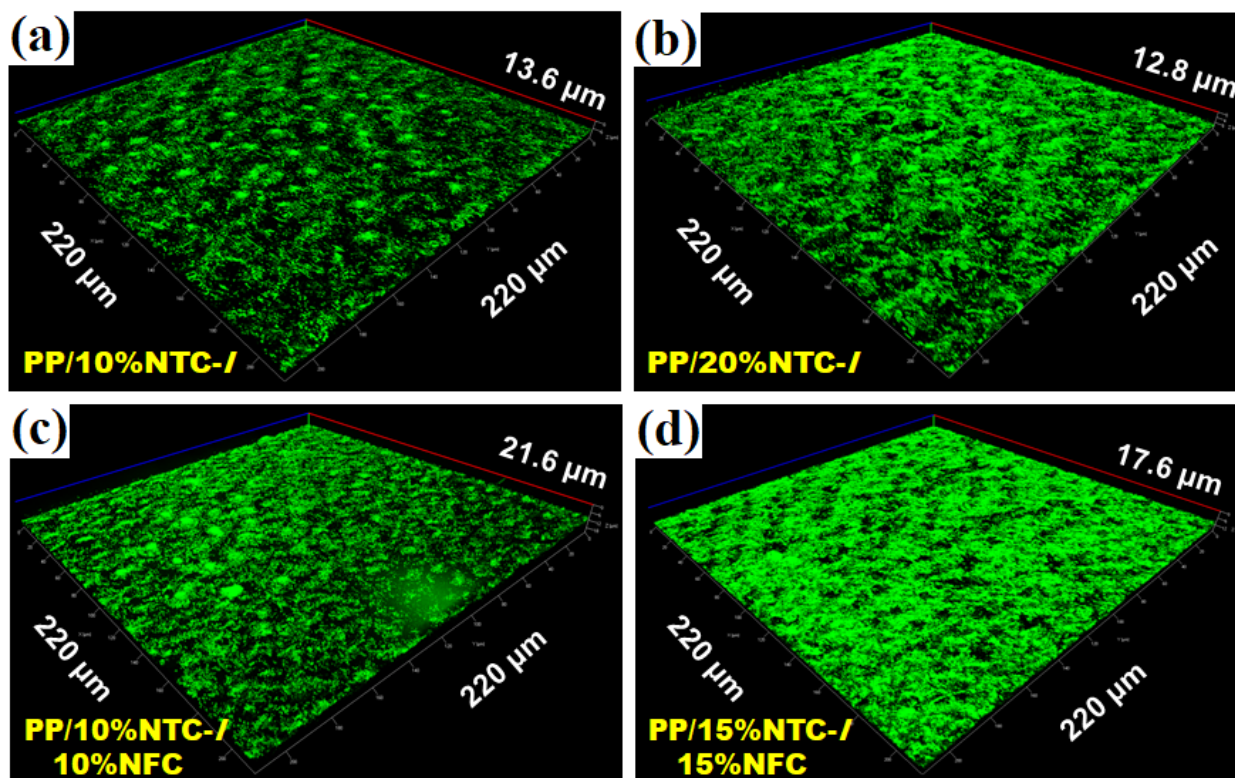


Fig. A3.2 Imágenes 3D de MCBL de nanocompuestos de (a) PP/10%NTC-*I*, (b) PP/20%NTC-*I*, (c) PP/10%NTC-*I*//10%NFC y (d) PP/15%NTC-*I*//15%NFC.

Tabla A3.1 Valores promedio de conductividad eléctrica en y a través del plano de nanocompuestos de PP/NTC-*I* y PP/NTC-*I*//NFC obtenidos 2do. procesamiento.

MATERIAL	Conductividad eléctrica, $\sigma$ (S/cm)			
	En el plano		A través del plano	
	NTC	NTC- <i>I</i>	NTC	NTC- <i>I</i>
PP/10%NTC	$9.0 \times 10^{-1}$	$6.9 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-2}$
PP/20%NTC	$2.8 \times 10^0$	$6.2 \times 10^0$	$7.1 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-1}$
PP/10%NTC/10%NFC	$2.4 \times 10^0$	No medida	$5.4 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$
PP/15%NTC/15%NFC	$8.2 \times 10^0$	$9.5 \times 10^0$	$6.3 \times 10^{-2}$	$9.6 \times 10^{-2}$

De forma similar, en los valores de conductividad eléctrica a través del plano de los nanocompuestos producidos con NTC-*I* (Tabla A3.1) se obtuvieron incrementos poco significativos comparados con los valores de las muestras con NTC más cortos. La conductividad

eléctrica a través del plano es siempre menor a la medida en el plano por al menos 1 a 2 órdenes de magnitud, a pesar de la mayor relación de aspecto que presentan los NTC-*l*.

Finalmente, la resistencia a la flexión y el módulo de flexión fueron calculados para los nanocompuestos producidos. En la Tabla A3.2 se muestran los valores promedio de las mediciones de esfuerzo máximo de flexión y el módulo de flexión de dichos materiales; además se incluyen los valores obtenidos para las muestras que contienen NTC de menor longitud. Los valores de esfuerzo máximo de flexión de las muestras con NTC-*l* mostraron decrementos de ~7-15% respecto a los valores de los nanocompuestos con NTC cortos, a excepción de la muestra PP/20%NTC-*l*, la cual registró el mayor valor de esfuerzo máximo de flexión de las muestras analizadas en este estudio: 48.1 MPa. Los valores de módulo de flexión muestran una tendencia similar a la observada en la resistencia a la flexión, exhibiendo decrementos que son más significativos en las muestras híbridas. Estos resultados indican que la combinación de este tipo de NTC y las NFC, no favorece de forma sustancial a la mejora en propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

En conclusión, el cambio en la longitud y relación de aspecto de los NTC, condujo a ligeros incrementos en las propiedades eléctricas de los nanocompuestos; sin embargo, las propiedades de resistencia a la flexión y módulo de flexión no se vieron totalmente favorecidas usando NTC más largos, posiblemente debido a que este tipo de NTC no exhibe la misma adhesión interfacial a la matriz de PP comparada a la que muestran los NTC de menor longitud y al ser combinadas con NFC no ocurre el efecto sinérgico esperado entre los dos nanomateriales.

Tabla A3.2 Valores de esfuerzo máximo de flexión y módulo de flexión de nanocompuestos de PP/NTC-*l* y PP/NTC-*l*/NFC.

MATERIAL	Esfuerzo máximo de flexión, (MPa)		Módulo de flexión, (GPa)	
	NTC	NTC- <i>l</i>	NTC	NTC- <i>l</i>
PP/10%NTC	38.2 ± 1.5	35.5 ± 3.8	1.08 ± 0.01	1.12 ± 0.09
PP/20%NTC	46.5 ± 1.9	48.1 ± 0.9	1.40 ± 0.08	1.31 ± 0.09
PP/10%NTC/10%NFC	43.1 ± 1.6	35.6 ± 7.2	1.42 ± 0.07	1.23 ± 0.12
PP/15%NTC/15%NFC	45.3 ± 1.4	38.5 ± 1.9	1.74 ± 0.09	1.70 ± 0.14