

Polímeros de benzimidazol como membranas de intercambio protónico y su uso potencial en celdas de combustible

Rubí A. Hernández Carrillo, Lorena L. Garza Tovar,
Luis C. Torres González, Eduardo M. Sánchez-Cervantes
Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas
Lab. de Materiales 2: Almacenamiento y Conversión de Energía,
eduardo.sanchez@uanl.edu.mx

RESUMEN

Las membranas de poli(2,5 – benzimidazol), dopadas con ácido forfórico fueron obtenidos mediante la su inmersión del polímero en baños de ácido y un líquido iónico conocido como dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio en distintas proporciones. Mediante la espectroscopia de infrarrojo con transformada Fourier se detectó la interacción entre el grupo fosfato y el anillo imidazol del polímero en la muestra. Se observa que la adición de la mezcla de líquido iónico a una membrana de ABPBI mejora significativamente su estabilidad térmica y conductividad iónica, permitiendo obtener materiales que mantienen estabilidad hasta los 200 °C, con conductividad superior a los 10^{-4} S/cm.

PALABRAS CLAVE

Membranas de intercambio protónico, celdas de combustible, líquidos iónicos, benzimidazol.

ABSTRACT

The membranes of poly(2, 5- benzimidazole) doped with phosphoric acid were obtained by polymer immersion in baths containing H_3PO_4 and ionic liquid dihydrogen phosphate 3-butyl-1-ethylbenzimidazolium in different concentrations. The interaction among PO_4^{3-} and the imidazol ring of the polymer is studied using Fourier transform infrared spectroscopy detected within the sample. It is found that addition of a mixture of ionic liquid to ABPBI membrane improves significantly the thermal stability and ionic conductivity, which allows to produce materials that remain stable at temperatures up to 200 °C, and conductivity over 10^{-4} S/cm.

KEYWORDS

Protonic exchange mebranes, fuel cells, ionic liquids, benzimidazole.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día el cambio climático y sus consecuencias sobre nuestro planeta ha impulsado el desarrollo de fuentes alternas de energía con el fin de sustituir a los combustibles fósiles. Durante las últimas décadas las llamadas energías renovables son consideradas como alternativas viables para contribuir al futuro energético con bajo impacto ambiental, así mismo el creciente avance tecnológico ha promovido la investigación de métodos de producción, almacenamiento y conversión de energía de forma limpia y descentralizada. Una de las tecnologías que están en constante evolución son las celdas de combustible (CC); éstas son dispositivos electroquímicos que convierten la energía liberada de reacciones químicas directamente en energía eléctrica, de manera similar como lo hacen las baterías o pilas que usamos habitualmente, pero la diferencia principal es que las celdas de combustible mantienen un suministro constante de electricidad siempre que exista aporte de combustible, mientras que las baterías cesan su producción cuando se agotan los reactivos químicos que contienen.¹

A grandes rasgos, las CC se conforman por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, los cuales están separados por un electrolito (figura 1). Estos dispositivos son alimentados con hidrógeno por el lado anódico y oxígeno por el lado catódico. En el ánodo, el H_2 se disocia en protones y electrones. Los protones son transportados a través del electrolito hacia el cátodo mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo produciendo energía. Al final de su camino ambos, electrón y protón, se reúnen en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción del oxígeno para formar agua. Así, este proceso produce agua tanto en fase vapor como líquida, corriente eléctrica y energía térmica la cual puede ser aprovechada en sistemas de cogeneración (figura 1).

Entre los beneficios que presentan este tipo de dispositivos frente a otras fuentes de generación de energía se encuentra la alta eficiencia que pueden alcanzar (entre 50% y 85%). Además, su construcción puede realizarse de manera que provean el voltaje, la carga y la potencia deseada dependiendo de la aplicación para la cual fueron diseñadas.² Finalmente, y a pesar de que admiten

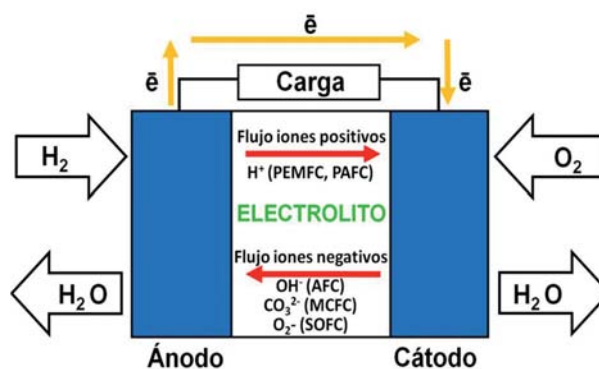


Fig. 1. Funcionamiento de una celda de combustible.

combustibles variados, con mayor o menor pureza, la emisión de gases contaminantes hacia la atmósfera es muy baja.

Las celdas de combustible son en realidad una familia de tecnologías que pueden operar a diferentes temperaturas según sea el fin para el cual estarán destinadas. Por ello se puede hablar de celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y las de baja temperatura, cuya operación se debe llevar a cabo por debajo de los $100\text{ }^\circ\text{C}$ (tabla I).³

Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el tipo de electrolito que debe utilizarse en la celda, pues la efectividad del proceso electroquímico dependerá de la capacidad que tenga dicho componente para crear la conductividad necesaria para el transporte de iones. De esta gran gama de dispositivos, las celdas de combustible con membrana de intercambio de protónico (PEMFC) son las que ofrecen mejores perspectivas a futuro para su aplicación dentro del campo de la industria automotriz y la energía portable.⁴ Hoy en día, el electrolito más utilizado en celdas PEM consta de un polímero perfluorosulfonado conocido comercialmente como Nafion®; sin embargo, para que este material funcione adecuadamente necesita operar en condiciones de elevada humedad lo que limita la temperatura de operación de la celda a $100\text{ }^\circ\text{C}$, lo que trae consigo diversas problemáticas tales como el uso de catalizadores de Pt lo que incrementa el costo de manufactura del dispositivo.⁵ Además, al trabajar a estas temperaturas es necesario utilizar combustibles con alto grado de pureza a fin de evitar el posible envenenamiento de los electrodos

Tabla I. Clasificación de las celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Temp (°C)	Reacciones electroquímicas	Aplicaciones	Ventajas	Deesventajas
Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)	Polímeros sólidos ácidos	60 a 100	Ánodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Global: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Aplicaciones portátiles	*Disminución de volumen *Baja temperatura	*Uso Pt *Sensible a impurezas en el combustible
Alcalina (AFC)	Solución acuosa KOH	90 a 250	Ánodo $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Cátodo $1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ Global: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Naves espaciales	*Reacción catódica rápida	*Muy baja tolerancia al CO_2 en los reactivos
Metanol directo (DMFC)	Polímeros sólidos ácidos	60 a 100	Ánodo $ROH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ Cátodo $6H^+ + 1/2 O_2 + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ Global: $ROH + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	Aplicaciones portátiles	*Fácil a Imacenamiento	*Uso de Pt *Baja corriente *Permeabilidad de reactivos por membrana
Ácido Fosfórico (PAFC)	H_3PO_4	175 a 200	Ánodo $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Cátodo $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Global: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Estaciones fijas de media capacidad	*Hasta 85% de eficiencia * H_2 impuro	*Uso de Pt *Baja corriente *Gran peso y tamaño
Carbonato Fundido (MCFC)	Solución líquida de carbonato de Li y Na	600 a 750	Ánodo $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Cátodo $1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Global: $H_2 + 1/2 O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	Estaciones fijas a gran escala	*Alta eficiencia *Variedad de combustibles	*Alta corrosión *Componentes para alta temperatura
Óxido Sólido (SDFC)	Óxidos refractarios	1000	Ánodo $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Cátodo $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Global: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Estaciones fijas a gran escala	*Alta eficiencia *Baja corrosión *Variedad de combustibles	*Componentes especiales para alta temperatura

con monóxido de carbono; debido a esto, el desarrollo de nuevos materiales capaces de conducir protones a mayor temperatura sin comprometer su estabilidad térmica y mecánica es uno de los grandes retos científicos en este campo de la investigación.⁶

La familia de los polibenzimidazoles constituye un grupo de materiales atractivos para ser aplicados como electrolitos poliméricos en PEMFC. De dichos compuestos, el ácido fosfórico poli(2,5-benzimidazol) dopado (ABPBI) es el que presenta la estructura molecular más sencilla; por tal motivo ofrece una mayor concentración de grupos funcionales que favorecen la conductividad de protones a través de la membrana.^{7,8}

Con la finalidad de hacer investigación de manera sustentable, poco a poco van emergiendo nuevos compuestos “amigables” con el medio ambiente. Un ejemplo de ello son los líquidos iónicos. El principal atractivo de estos materiales es que son sales líquidas en un amplio intervalo de temperaturas, incluyendo la temperatura ambiente, debido a que están formadas por iones asimétricos de gran tamaño.⁹

La elección adecuada de los iones determinará las propiedades fisicoquímicas del líquido iónico, con lo cual se puede diseñar el compuesto más apropiado para cierta aplicación. Así, estos líquidos iónicos muestran baja presión de vapor, por lo que se les considera disolventes no volátiles. Esta característica es la base del gran interés que suscitan estos compuestos en la “química verde” para reemplazar a los disolventes orgánicos convencionales. Otras de sus características es que presentan alta estabilidad térmica (>450 °C en algunos casos), elevada conductividad iónica (10^{-2} - 10^{-1} S/cm) y una amplia ventana de potencial (2-5 V), lo que los hace atractivos candidatos para aplicarse en diferentes dispositivos electroquímicos.¹⁰ Recientemente, la incorporación de líquidos iónicos en membranas poliméricas de PEMFC’s se esboza como una estrategia inteligente para incrementar la conductividad protónica y la resistencia termomecánica del polímero.

Por todo lo anterior, nuestro grupo de investigación se planteó el desafío de desarrollar una membrana de intercambio protónico basada en ABPBI

impregnado con ácido fosfórico y líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio con la finalidad de generar un material con mejores propiedades químicas, térmicas y de conductividad que las mostradas por Nafion®, de manera que puedan operar en celdas de combustible tipo PEM de alta temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la obtención de las membranas, primero se realizó la síntesis del líquido iónico y del polímero ABPBI. Posteriormente, la inmersión de las membranas se llevó a cabo en baños de dopaje compuestos por H_3PO_4 y líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (BuEtBim- H_2PO_4) en diferentes proporciones (tabla II). Una vez transcurrido el tiempo de inmersión (24 h), las membranas se caracterizaron estructural, térmica y electroquímicamente.¹¹

Con el uso de la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier o FTIR fue posible analizar los materiales preparados. En los espectros resultantes se observa la interacción entre el H_3PO_4 y el anillo de imidazol del polímero en la zona comprendida de 4000 a 2000 cm^{-1} . En el rango entre 3000 y 2500 cm^{-1} se observa la aparición de una banda muy ancha debido a la formación del enlace N^+-H , originada por la protonación de la imina en el ABPBI.¹² Por otro lado, es posible asignar dos bandas principales debidas a la tensión O-H del ácido fosfórico y al grupo dihidrógeno fosfato del LI. La primera de ellas aparece alrededor de 2700 a 3000 cm^{-1} y se encuentra solapada con la tensión N^+-H . La segunda banda está centrada en 2350 cm^{-1} . Finalmente, las bandas atribuibles al ácido fosfórico libre aparecen alrededor de 1250 y 850 cm^{-1} .¹³ La presencia de las bandas correspondientes a los grupos

Tabla II. Proporción de H_3PO_4 y BuEtBim H_2PO_4 en los baños de dopaje.

Muestra	BuEtBim H_2PO_4 %	H_3PO_4 mL	BuEtBim H_2PO_4 mL
1	0	5	0
2	25	11.20	3.75
3	50	7.50	7.50
4	75	3.75	11.25
5	100	0	15

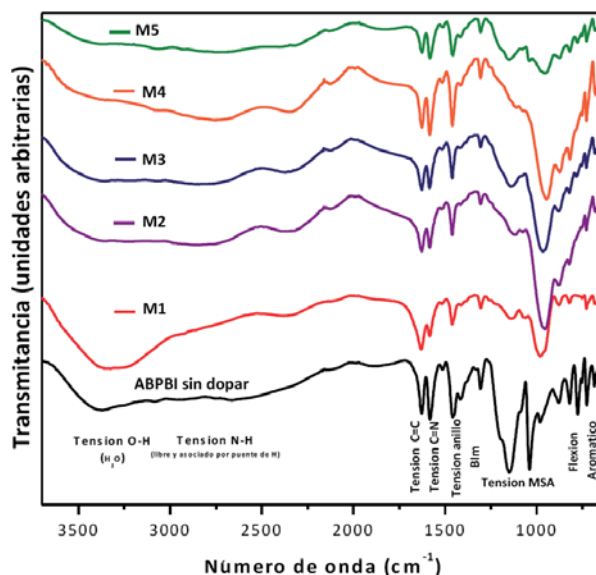


Fig. 2. FTIR de las membranas después del dopaje.

funcionales de los tres componentes del sistema nos habla de la afinidad que existe entre ellos al combinarse en la membrana (figura 2).

La estabilidad térmica de nuestros materiales se probó mediante análisis termogravimétrico. El termograma revela que las membranas pierden humedad desde el principio del análisis hasta cerca de 150 °C; después de esta temperatura, el peso permanece prácticamente constante hasta los 400 °C. Cabe mencionar que la descomposición total del polímero ocurre a los 550 °C y, que en el caso de estas muestras en particular, la estabilidad termal estaba fuertemente ligada con la estabilidad del líquido iónico dihidrógenofosfato de 1-butyl-3-etilbenzimidazolio (figura 3).

Por último, se analizó la conductividad protónica de las membranas para, de esa manera, evaluar el efecto de la adición del H_3PO_4 y líquido iónico a diferentes temperaturas; dicho análisis se realizó mediante la técnica de espectroscopia de impedancia utilizando un potenciostato con módulo analizador de impedancias Gamry PC4/750 A. Para el montaje de la celda la superficie de las membranas se recubrió con oro, con el fin de asegurar un buen contacto ohmico (mediante un rociador de metales Pelco VII); posteriormente, se presionaron entre dos electrodos de acero inoxidable conectados a las terminales del equipo. Las mediciones se realizaron dentro de un intervalo de frecuencias de 1 a 100,000 Hz

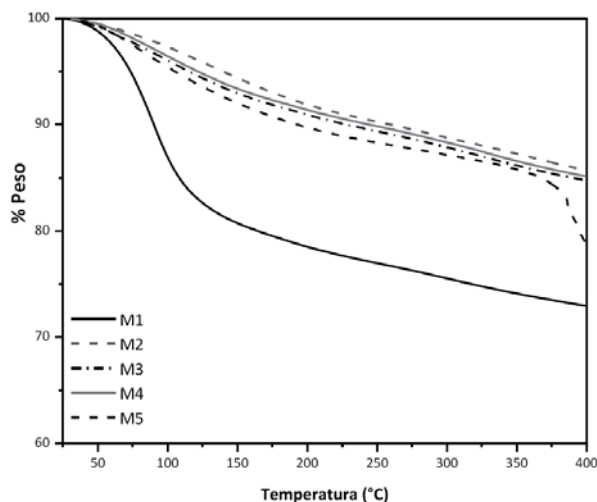


Fig. 3. Análisis termogravimétricos de las membranas preparadas.

utilizando una perturbación sinusoidal de 10 mV. Cabe mencionar que este análisis sólo se realizó en las muestras que presentaron mayor resistencia mecánica desde 30 hasta 150 °C. La interpretación de los resultados obtenidos se llevó a cabo mediante el ajuste de los datos experimentales con un modelo de circuitos equivalentes tipo Randless para ello se utilizó el software ZSimWin Vd3.30. Finalmente, la conductividad de las membranas se calculó a partir de la ecuación:

$$\sigma_{membrana} = \frac{l}{R \cdot A}$$

Donde $\sigma_{membrana}$ es la conductividad de la membrana, l es el espesor, A es el área de la membrana y R representa la resistencia del material al paso de la corriente. Este dato se obtuvo a partir de la intersección de la impedancia real (Z') cuando la imaginaria (Z'') tiende a cero en el gráfico de Nyquist.

Los resultados obtenidos muestran que la conductividad iónica de las membranas ABPBI- H_3PO_4 -LI se incrementó después de sumergirlas en los baños de dopaje. La conductividad más elevada se obtuvo por encima de los 100 °C en la muestra de polímero dopada con 50%LI-50% H_3PO_4 , el valor resultante es mayor a 10^{-4} S/cm. Este resultado se considera aceptable para materiales poliméricos con aplicación como electrolito en CC y además tiene la

ventaja de operar a temperaturas >100 °C. Otro dato importante que arroja este análisis es que por debajo de 100 °C predomina un mecanismo de conductividad tipo “salto”; esto es debido a que el transporte protónico consiste en un ágil reagrupamiento de las uniones químicas en una cadena larga de moléculas de agua, de manera que los protones se trasladen de una molécula a otra, mediante la formación y ruptura de puentes de hidrógeno entre moléculas vecinas.¹⁴ La movilidad protónica por medio de este mecanismo es mucho más rápida y se ve favorecida por la presencia de humedad en la membrana. A temperaturas superiores a 100 °C cobra importancia

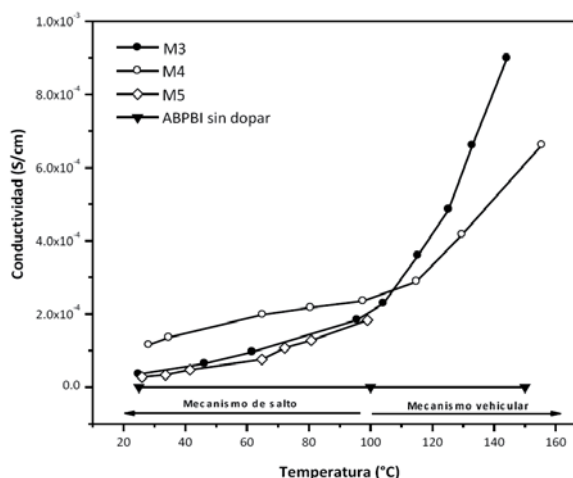


Fig. 4. Conductividad de las membranas dopadas en función de la temperatura y composición de los baños de dopaje.

un mecanismo vehicular de conductividad, ya que la difusión de las cargas se da con mayor facilidad al incrementar la temperatura; por tanto, la movilidad de los protones se ve incrementada.¹⁵ (figura 4).

CONCLUSIONES

La adición de una mezcla de líquido iónico a una membrana de ABPBI mejora significativamente su estabilidad térmica y conductividad iónica, permitiendo obtener materiales estables hasta los 200 °C con conductividad superior a 10^{-4} S/cm. Aunque los resultados son gratamente prometedores, hay que seguir en la investigación con tal de que posteriormente puedan ser aplicados como electrolitos en celdas de combustible tipo PEM de alta temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los proyectos SEP-CONACyT #151587 y SENER-CONACyT 150111. Además se reconoce el apoyo de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, bajo el programa PAICyT.

REFERENCIAS

1. Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engleman R.R. y Klett M.G. Fuel Cell Handbook. 4° ed. Ed. Parsons Corporation Reading. 1998.
2. Cano Castillo Ulises. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Boletín IIE. (sep-oct):208-215. 1999.
3. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. Fuel Cell Handbook. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. 5° ed. 2000.
4. Grubb Willard Thomas. The encyclopedia of earth. Disponible online: http://www.eoearth.org/article/Grubb,_Willard_Thomas. Consultado el 29 de mayo de 2011.
5. Springer T. E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. Journal of the Electrochemical Society. 138(8):2334-2342. 1991.
6. Pratera Keith B. Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments. Journal of Power Sources. 51 (1-2): 129-144. 1994.
7. Asensio J A, Gómez-Romero P. Recent developments on Proton Conducting poli(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. Fuel Cell. 5(3):336-343. 2005.
8. Asensio J A, Sánchez Eduardo M y Gómez-Romero P. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. Chemical Society Reviews 39:1-30. 2010.
9. Mun J, Sim H. Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards. Ed. Nova. 1a ed. ISBN: 978-1-62100-477-6.2012.
10. Romero Salvador Arturo. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. Rev.R.Acad.Cienc.Exact. Fís.Nat. 102(1): 79-90. 2008.
11. Hernández-Carrillo R A, Suarez-Guevara J, Torres-González L C, Gómez-Romero P, Sánchez EM. Incorporation of benzimidazolium ionic liquid in proton exchange membranes ABPBI-H3PO4. Journal of Molecular Liquids, 181:115-120. 2013.
12. Bouchet R, Siebert E. Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. Solid State Chemistry. 118(3-4): 287-299. 1999.
13. Guerra G, Choe S, Williams D J, Karasz F E, MacKnight W J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Some Miscible Polybenzimidazole/Polyimide Blends. Macromolecules. 21(1):231-234. 1988.
14. Kreuer K. D., Paddison S. J., Spohr E., Schuster M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. Chemical Reviews 104(10):4637-4678. 2004.
15. Simon U, Flesch U, Maunz W, Müller R, Plog C. The effect of NH3 on the ionic conductivity of dehydrated zeolites Na beta and H beta. Microporous and Mesoporous Materials. 21(1-3):111-116. 1998.