

MATERIALES POLIMERICOS COMO ELECTROLITOS PARA CELDA DE COMBUSTIBLE – SINTESIS DE POLI(2,5-BENZIMIDAZOL) - ABPBI

M. R. Becker¹, I. Ubaque Diaz².

Universidad Federal de la Integración Latino-Americana (UNILA) – Foz de Iguazu, PR - Brasil
Tel. 55 (45) 3529-2840 – E-mail: unila@unila.edu.br

Recibido 28/07/17, aceptado 24/09/17

RESUMEN: El actual escenario de disminución de combustibles fósiles y cambio climático impone la necesidad de generar energía a partir de fuentes alternativas y las celdas de combustible ofrecen esta posibilidad. En el presente artículo se presenta un corto análisis de las tecnologías existentes de celdas de combustible, destacando las celdas de membrana de intercambio de protones (PEM) y uno de sus componentes fundamentales, la membrana de intercambio de protones. En este trabajo el poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) fue sintetizado por la poli condensación de ácido 3,4-diamenzoico (DABA) en ácido poli fosfórico (PPA) para ser usado como membrana en celdas de combustible tipo PEM. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) es presentada para el polímero obtenido.

Palabras clave: poli(2,5-benzimidazol), celda de combustible, materiales poliméricos, energías renovables.

INTRODUCCION

La búsqueda constante de fuentes de energía alternativas que contribuyan a sustituir las actuales fuentes basadas en combustibles fósiles como el carbón y el petróleo es una realidad actual dada la disminución de las reservas y la necesidad de mitigar los efectos del cambio climático resultante de la quema de dichos combustibles y otras actividades humanas que degradan el medio ambiente. En este sentido las celdas de combustible se presentan como elementos muy interesantes y prometedores en la generación de energía renovable, con una alta eficiencia. Las celdas de combustible tienen aplicaciones vehiculares, entre otras, y ofrecen ciertas ventajas sobre otros dispositivos de conversión de energía, las cuales serán mencionadas en el desarrollo de este artículo, que las hacen atractivas para varios sectores del mercado.

Una de las barreras para la comercialización en grande escala de las celdas de combustible es su alto costo de producción, a su vez los electrodos y las membranas son los elementos con mayor contribución en el costo total de celdas de combustible como las de membrana de intercambio de protones (PEM) (Guerrero et al, 2015). La obtención de materiales alternativos a los encontrados actualmente, con alta eficiencia y propiedades específicas para uso en celdas de combustible es un tema de gran importancia para conseguir que estos dispositivos tengan un alto desempeño y un costo competitivo en comparación a los motores de combustión interna cuando usadas en aplicaciones auto motivas, por ejemplo.

CELDA DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible (CaC) son dispositivos electroquímicos de conversión de energía similares a una batería donde el flujo constante de combustible y oxidante generan una reacción química

¹ Doctora en Ingeniería de Minas, Metalúrgica y de Materiales, Profesora del área de química – Universidad Federal de la Integración Latino-Americana (UNILA) Foz de Iguazú -PR – Brasil. Email: marcia.becker@unila.edu.br

² Programa de Graduación en Ingeniería de Energía – Universidad Federal de la Integración Latino-Americana (UNILA) Foz de Iguazú -PR – Brasil. Email: Isnel.diaz@aluno.unila.edu.br

controlada para dar origen a una corriente eléctrica a través de un circuito externo. Constructivamente una celda de combustible se presenta en la forma de un sándwich donde dos electrodos (ánodo y cátodo) son separados por un material que funciona como electrolito permitiendo el transporte de protones del ánodo al cátodo (Souza, 2009).

Actualmente existen varios tipos de celdas de combustible clasificadas por el tipo de electrolito y la temperatura de operación; entre ellas se destacan las CaC alcalinas (AFC) (electrolito KOH), metanol directo (DMFC) (electrolito polimérico), óxido sólido (SOFC) (electrolito óxido de Zr/Y), ácido fosfórico (PAFC) (electrolito ácido fosfórico), y las CaC de membrana de intercambio de protones (PEMFC o PEM) (electrolito polimérico). En la Figura 1 se presenta un esquema de una CaC tipo PEM.

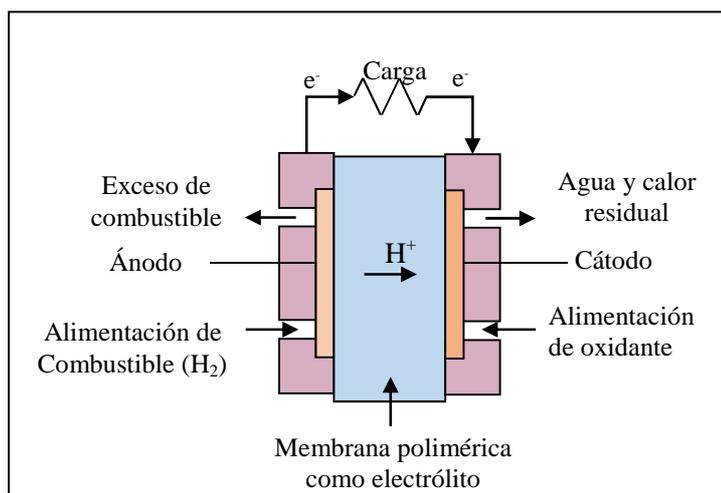


Figura 1 – Esquema simplificado de una celda de combustible tipo PEM (Bennaceur, et al., 2005).

Las celdas de combustible tipo PEM usan platina en los electrodos y membranas perfluorosulfonadas del tipo Nafion® como electrolito, el combustible normalmente es hidrogeno de alta pureza y el oxidante puede ser oxígeno o aire. A diferencia de las baterías comunes las CaC pueden funcionar continuamente mientras estén siendo alimentadas por un combustible y un oxidante respectivamente. Como mostrado en la Figura 1 para las CaC tipo PEM las reacciones electroquímicas ocurren en los electrodos produciendo una corriente eléctrica que circula por un circuito externo, y cuando alimentadas con hidrogeno en el proceso global los únicos productos son electricidad, agua y calor, convirtiendo esta tecnología en una de las menos contaminantes y eficientes al mismo tiempo (Guerrero, Cisneros, & Gervasio, 2015)

Las principales características de las celdas PEM son su rápida respuesta, bajo volumen y baja temperatura de operación, entre 60°C y 90°C, lo que las hace ideales para aplicaciones en vehículos ligeros, pequeñas aplicaciones estacionarias y uso en dispositivos portátiles.

MEMBRANAS POLIMÉRICAS CONDUCTORAS DE PROTONES

De modo general el electrolito es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua haciendo la solución acuosa conductora de electricidad; las membranas intercambiadoras de protones son el electrolito empleado en las celdas PEM, estas membranas deben mantenerse húmedas constantemente de modo que los aniones sean retenidos dentro de la matriz polimérica y los protones se desplacen desde el ánodo hasta el cátodo por medio de cadenas formadas por moléculas de agua (Hernández, 2012). Las principales características de las membranas a ser empleadas como electrolitos en celdas PEM son: alta conductividad protónica, conductividad electrónica nula, impermeabilidad a los gases, alta estabilidad térmica, mecánica, química y electroquímica (Haile, 2003).

Las membranas fluoradas o sulfonadas del tipo Nafion[®] son ampliamente utilizadas en la actualidad como electrolito en CaC tipo PEM dada su buena conductividad protónica y propiedades mecánicas, sin embargo, este es un material costoso y ha demostrado limitaciones para operar a altas temperaturas (Ashino, *et al.*, 2009). Cuando sometidas a altas temperaturas, superiores a 100°C, las membranas tipo Nafion[®] sufren deshidratación causando fallos en la conductividad por lo que es necesario una constante humidificación, esta humidificación realizada a presión atmosférica puede traer inconvenientes relacionados a la formación de agua, provocando la inundación de los electrodos por exceso de agua o el aumento de la resistencia y posterior agrietamiento por resequead de la membrana cuando la humidificación no es suficiente (Ganzer, 2008). La operación a bajas temperaturas, además, implica una baja tolerancia al envenenamiento por CO de modo que es necesario el uso de combustibles con alta pureza; el CO está presente en el hidrogeno obtenido por la reforma de hidrocarburos, lo que hace necesaria la implementación de procesos de limpieza como oxidación parcial y *wáter shift* para poder usar este hidrogeno en celdas PEM (Linares, *et al.*, 2012).

La operación de las CaC tipo PEM a altas temperaturas requiere el uso de membranas basadas en materiales con alta estabilidad térmica, química y mecánica, además de una alta conductividad protónica. Dentro de las opciones existentes destacan 5 tipos de membranas según Spiegel (2007), estas son: prefluoradas, parcialmente fluoradas, no fluoradas, no fluoradas compuestas, y otras, dentro de las membranas no fluoradas se encuentra la familia de los polibenzimidazoles cuyas principales propiedades son la facilidad de absorción de agua y su estabilidad térmica para operar entre 100°C y 200°C; de esta familia el compuesto más estudiado es poli [2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) que actualmente es comercializado por Celanese Corporation³ bajo el nombre de Celazole[®], el cual tiene buena estabilidad mecánica, química y térmica, su punto de fusión es elevado (alrededor de 760°C). El PBI debe ser dopado con ácidos inorgánicos fuertes como el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el ácido fosfórico (H₃PO₄) para mejorar su conductividad, la cual aumenta linealmente con la concentración del ácido y la temperatura de operación. El PBI sin embargo tiene la desventaja de tener un costo elevado y además su síntesis requiere el uso de diaminobencidina, la cual es altamente toxica (Hernández, 2012).

Existe otro polibenzimidazol que puede ser sintetizado fácilmente, es el poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI), el cual presenta la estructura más sencilla respecto a otros compuestos de la misma familia y puede ser obtenido a partir de monómeros comerciales. El ABPBI tiene mayor concentración de grupos imidazolio por unidad de volumen lo que le confiere mayor capacidad de absorción de agentes dopantes (Hernández, 2012), la ausencia del anillo de fenileno en la cadena polimérica le da mayor afinidad con el ácido fosfórico. En la Figura 2 se muestran las estructuras químicas del PBI y ABPBI.

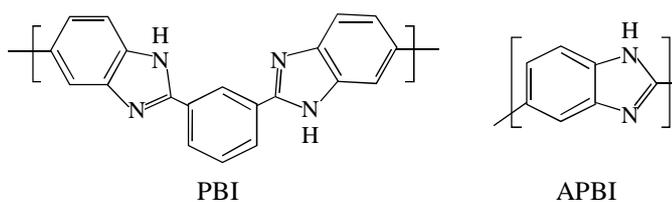


Figura 2 – Estructura química de los polímeros PBI y ABPBI.

El ABPBI fue propuesto por primera vez para aplicaciones en celdas de combustible por Litt et al (1999), este compuesto puede ser obtenido a partir de la polimerización de un monómero simple comercial como el ácido 3,4-diaminobenzoico (DABA) resultando en un compuesto de alto peso molecular incluso sin la purificación del monómero precursor (Asensio y Gómez-Romero, 2005), el esquema de esta reacción es mostrado en la Figura 3.

³ Mas información em <https://www.celanese.com/>

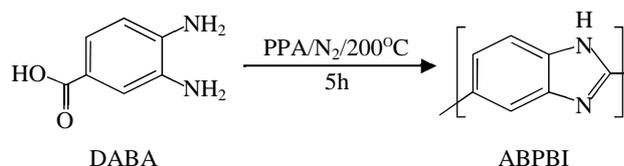


Figura 3 – Representación de la síntesis del ABPBI

El desarrollo de materiales poliméricos a ser empleados como membranas de intercambio de protones en las celdas de combustible tipo PEM representa un amplio campo de investigación y es la motivación de este artículo; el objetivo es sintetizar el compuesto poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) a partir de un monómero disponible comercialmente y analizar brevemente sus propiedades para establecer la viabilidad de su producción; el ABPBI podrá ser posteriormente empleado en la fabricación de membranas para uso en celdas PEM contribuyendo así al fomento del uso de energías alternativas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis del ABPI

El ABPI fue preparado por el proceso de poli condensación como descrito por Linares, et al (2012) (Figura 3), esta polimerización fue realizada por el calentamiento de la solución de 2,99g de ácido 3,4-diaminobenzoico (97%, Sigma Aldrich) en 49,25g de ácido polifosforico (PPA) (115%, Sigma Aldrich) bajo atmosfera de nitrógeno; usando para ello una manta calentadora modelo LUCA – 500 y un balón volumetrico acoplados como se muestra en la Figura 4a.

La reacción se proceso a 200°C por 6 horas, agitando manualmente debido a la alta viscosidad y la consecuente dificultad de emplear un agitador magnetico. Posteriormente el polimero fue retirado del balón por precipitación en agua destilada, fue lavado y filtrado repetidamente. Para eliminar el ácido polifosforico restante el polimero fue lavado en una solución acuosa de KOH repetidamente hasta obtener una solución neutralizada. El resultado fueron las fibras polimericas de color marron oscuro mostrdas en la Figura 4b, este polimero fue secado al vacío a 70°C durante 12 horas.



Figura 4 – Síntesis del ABPBI, a) Esquema laboratorial, b) Compuesto obtenido

Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Fue realizado el análisis de infrarrojo medio con números de onda entre 4000 y 500 cm^{-1} empleando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier modelo IRPrestige-21 (Shimadzu). El principio de funcionamiento de la espectroscopia se basa en la excitación, vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja, cada especie absorbe radiación en una longitud de onda específica dependiendo de las características de sus enlaces (Hernández, 2012). La preparación de las muestras a ser analizadas se realizó mediante la formación de pastillas prensadas

formadas de la mezcla de ABPBI sólido, o DABA, y KBr. En la Figura 5 aparecen los resultados de la espectroscopia para el DABA y el ABPBI

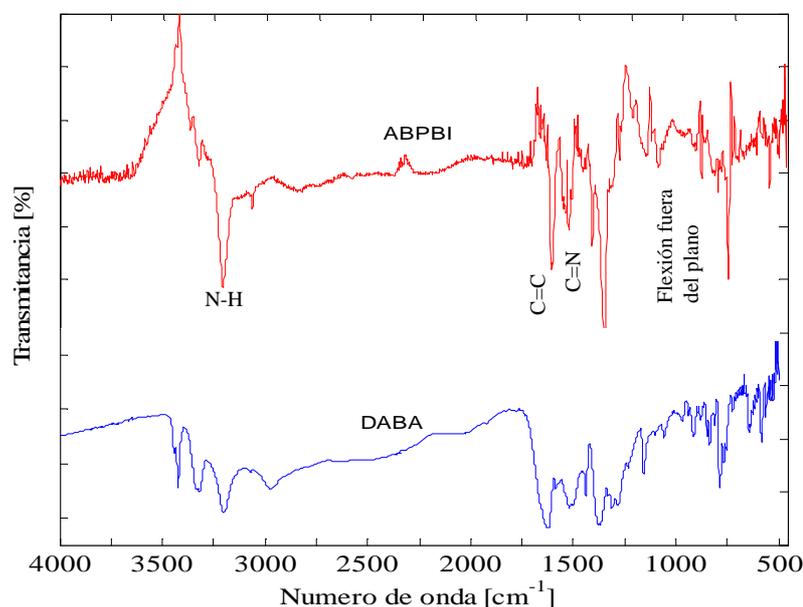


Figura 5 – Espectro obtenido por FTIR, para el DABA y ABPBI

El análisis del espectro del ABPBI se realizó tomando en cuenta los estudios realizados por investigadores anteriormente como Asensio et al, 2002; Hernández, 2012. En La Figura 5 el monómero DABA presenta absorciones características de aminas primarias aromáticas en 3224 y 3320 cm^{-1} referentes a la deformación axial del enlace N - H, también se observa la presencia de bandas intensas en 1626 cm^{-1} atribuidas a la deformación angular N - H, y en 1370 cm^{-1} atribuida a la deformación axial de C - N. Entre 2500 e 3300 cm^{-1} se tiene aún la sobre posición de una banda larga atribuida a la deformación axial de O - H y en 1626 cm^{-1} de una banda atribuida a la deformación axial del grupo carbonilo C = O. Entre tanto, en el espectro del ABPBI se identifica un pico en 3250 cm^{-1} atribuido a la deformación N - H y, en la franja de 1700 a 1453 cm^{-1} , atribuidos a las deformaciones C = N y C = C, por ultimo las flexiones fuera del plano de anillos aromáticos aparecen en las bandas entre 862 cm^{-1} y 721 cm^{-1} . Por tanto, en el espectro del ABPI se observa la desaparición de los picos atribuidos a la amina secundaria presente en el DABA, indicando la formación del polímero.

CONCLUSIONES

La síntesis del ABPBI mostró ser un proceso relativamente simple resultando en un compuesto con potenciales aplicaciones para elaborar membranas conductoras de protones que pueden ser usadas en celdas de combustibles del tipo PEM; algunas etapas adicionales deben ser completadas para conseguir la producción de membranas poliméricas con características similares a las encontradas actualmente y con costos competitivos para ser comercializadas en larga escala, dichas etapas consisten en la preparación de las membranas propiamente dichas y la adición de dopantes que mejoren su conductividad.

El trabajo de laboratorio arrojó resultados satisfactorios al ser obtenido un polímero con características similares a las encontradas en la literatura, lo cual fue constatado mediante la caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier; nuevos métodos de caracterización y síntesis pueden ser empleados para complementar los resultados y continuar el desarrollo de estos materiales

que pueden resultar de gran utilidad al ser empleados en celdas de combustible generando energía de manera limpia y eficiente.

REFERENCIAS

- Asensio J. A. y Gómez-Romero. (2005). Recent Developments on Proton Conducting Poly(2,5-Benzimidazole) (ABPBI) Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Fuel Cells*, 5, 3, 336-343.
- Asensio J. A., Borrós S., y Gómez-Romero. (2002). Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles. *Journal of Polymer Science*, 40, 3703-3710.
- Ashino N. M., Camargo A. P., Morgado D. L., Frollini E. y Gonzalez E. R. (2009). Development of Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating at Intermediate Temperatures (130-200°C). *ECS Transactions*, 19, 30, 51-62.
- Bennaceur K., Clark B., Orr Jr. F. M., Ramakrishnan T. S., Roulet C. y Stout E. (2005). El Hidrogeno: ¿Un futuro portador energético? *Oilfield Review*, 34-47.
- Diaz L. A., Abuin G. C. y Corti H. R. (2016). Acid-Doped Membranes Prepared by Low-Temperature Casting: Proton Conductivity and Water Uptake Properties Compared With Another Polibenzimidazole-Based Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163, 6, F485-F491.
- Ganzer J. (2008). Pilas de Combustible PEM de Alta Temperatura. Informe de Vigilancia Tecnológica, Ministerio de Defensa, Gobierno de España.
- Guerrero N., Cisneros M. y Gervasio D. (2015). Approaches to Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) and their Cost. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 897-906.
- Haile S. (2003). Fuel Cell Materials and Components. *Acta Materialia*, 51, 19, 5981-6000.
- Hernández Carrillo, R. A. (2012). *Desarrollo de Membranas de Intercambio Protónico de ABPBI-LI Con Aplicación en Celdas de Combustible*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, San Nicolás de los Garza.
- Linares J. J., Sanches C., Paganin V. y Gonzales E. (2012). Performance of a Poly(2,5-benzimidazole)-Based Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 7212-7220.
- Litt M., Ameri R., Wang Y., Savinell R. y Wainright J. (1999). Polibenzimidazoles/Phosphoric Acid Solid Polymer Electrolytes: Mechanical and Electrical Properties. *Mat Res Soc Symp Proc*, (págs. 313-323).
- Souza M. d. (2009). *Tecnologia do Hidrogênio*. Synergia. Rio de Janeiro.
- Spiegel C. (2007). *Designing and Building Fuel Cells*. McGraw-Hill Companies.

ABSTRACT: The current scenario of reduction of fossil fuels and climate change imposes the need to generate energy from alternative sources and fuel cells offer this possibility. In this paper we present a short analysis of the existing technologies of fuel cells, highlighting proton exchange membrane fuel cells (PEM) and one of its fundamental components, the proton exchange membrane. In this work the poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) was synthesized by polycondensation of 3,4-diaminobenzoic acid in polyphosphoric acid (PPA) to be used as a membrane in the PEM fuel cells. FTIR is presented to show the polymer synthesized.

Keywords: poly(2,5-benzimidazole), fuel cell, polymeric materials, renewable energies.