



**UNSAM**

UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
SAN MARTÍN

## **UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL

***Estudio de membranas de PBI y ABPBI para celdas de combustible de  
alta temperatura y alimentadas con metanol***

Trabajo de Tesis para optar por el título de  
Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Química

Por: ***Ing. Liliana Analía Díaz***

Director de Tesis: Dr. Horacio Corti

Lugar de Trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico

Constituyentes

- 2012 -

## Resumen

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) como las alimentadas con metanol directo (DMPEM) utilizan en la actualidad una membrana de Nafión teniendo que afrontar diversas desventajas tales como la disminución de conductividad a temperaturas superiores a 100° C y la alta permeabilidad de metanol. En este trabajo se han caracterizado membranas de PBI (poli(2,2'-p-(fenileno)-5,5'-bibenzimidazol) y ABPBI (poli(2,5)-benzoimidazol) preparadas por distintos métodos de casting. El PBI es un polímero comercial, mientras que ha sido sintetizado el ABPBI por dos vías. Se ha estudiado también la membrana comercial entrecruzada de ABPBI (Fumapem A de FumaTech Inc.). Estos polímeros soportan altas temperaturas y si bien son neutros puede doparse con ácido fosfórico y ser capaces de conducir protones.

Se ha determinado el grado de dopado, la sorción de agua y metanol desde la fase vapor como también desde la fase líquida y se determinaron los coeficientes de partición de mezclas, se midió la permeación de metanol sobre todas las membranas dopadas con  $H_3PO_4$  en un amplio rango de temperaturas, pudiendo determinar la difusión de metanol en las membranas. Se determinó también la conductividad eléctrica en función de la temperatura y a distintas humedades relativas. Finalmente se realizaron pruebas de las membranas en una monocelda de combustible alimentada con hidrógeno utilizando catalizadores soportados en tela de carbón comercial.

Los resultados indican que las membranas de ABPBI muestran una conductividad eléctrica mayor al PBI en todo el intervalo de temperatura e incluso a altas humedades relativas, sin embargo la membrana de ABPBI comercial necesita un mayor grado de dopado para alcanzar la misma conductividad que las preparadas en el laboratorio. Se determinaron las constantes de disociación de las moléculas de  $H_3PO_4$  fijas al ABPBI y el efecto del número de moléculas de  $H_3PO_4$  por unidad repetitiva de polímero en el mecanismo de conductividad protónica de las membranas preparadas por distintos métodos de casting.

Las membranas dopadas de ABPBI sorben mayor cantidad de agua que las de PBI y Nafion. Los resultados muestran que las membranas de PBI y ABPBI son menos permeables a metanol que el Nafión y el coeficiente de difusión a 30 °C sigue la misma tendencia.

De las medidas realizadas en una monocelda de combustible alimentada con hidrógeno se determinó que la potencia máxima alcanzada con una membrana de ABPBI es de 119  $mW \cdot cm^{-2}$ , lo cual es un valor muy superior al obtenido con una membrana de PBI (45  $mW \cdot cm^{-2}$ ) y se asemeja al desempeño de celda con una membrana de Nafion® (125  $mW \cdot cm^{-2}$ ) a temperatura ambiente.

Los resultados permiten concluir que los polímeros de la familia de los polibenzimidazoles presentan propiedades aptas para ser utilizadas en celdas de combustible de alta temperatura como también en celdas de combustible alimentadas con metanol directo.

# Contenidos

Símbolos y abreviaturas más utilizadas .....	5
<b>1. Introducción .....</b>	<b>11</b>
1.1. Generalidades.....	12
1.2. Origen de las celdas de combustible.....	13
1.3. Principio de funcionamiento de una celda de combustible.....	14
1.4. Ventajas de las celdas de combustible.....	16
1.5. Tipos de celdas de combustible.....	17
1.6. Celda de combustible de membrana de intercambio de protones.....	17
1.6.1. Membrana polimérica .....	20
Nafion.....	20
Polibenzoimidazoles .....	21
1.6.2. Catalizadores .....	22
1.6.3. Capas difusoras y placas bipolares.....	23
1.7. Desventajas del hidrógeno como combustible.....	24
1.8. Celda de combustible de metanol directo .....	25
1.9. Desafíos al utilizar altas temperaturas.....	27
1.10. Objetivos .....	28
<b>2. Antecedentes .....</b>	<b>29</b>
2.1. Síntesis y Peso molecular de Polibenzoimidazoles .....	30
2.1.1. PBI.....	30
2.1.2. ABPBI .....	33
2.2. Preparación de membranas .....	35
Membranas de PBI.....	36
Membranas de ABPBI .....	37
2.3. Sorción de $H_3PO_4$ y agua en membranas de polibenzoimidazoles .....	39
2.3.1. Sorción de ácido y agua en PBI .....	39
2.3.2. Sorción de ácido y agua en ABPBI.....	43
2.3.3. Influencia del grado de dopado en las propiedades mecánicas .....	45
2.3.4. Sorción y disociación de $H_3PO_4$ en PBI.....	45
2.3.5 Mecanismo de sorción multi-capa molecular de ácido.....	51
2.4. Sorción de agua desde la fase vapor.....	52

2.5.	Conductividad eléctrica.....	54
2.5.1.	Conductividad eléctrica de PBI .....	56
	Disociación de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> unido a los sitios del PBI .....	63
	Mecanismos de conductividad de PBI .....	64
2.5.2.	Conductividad eléctrica de ABPBI.....	66
2.6.	Permeación de metanol membranas de PBI y ABPBI .....	69
2.7.	Pruebas en celdas de combustible .....	71
2.7.1.	PBI.....	72
2.7.2.	ABPBI .....	77
3.	Experimental.....	83
3.1.	Síntesis del ABPBI .....	84
3.1.1.	Método 1 .....	84
3.1.2.	Método 2 .....	84
3.2.	Preparación de membranas .....	85
3.2.1.	Membrana de Nafion.....	85
3.2.2.	Membranas de PBI y ABPBI.....	85
3.2.3.	Membrana de PBI.....	85
3.2.4.	Membranas de ABPBI.....	86
	Membrana obtenida por evaporación a alta temperatura .....	86
	Membrana obtenida por segregación de fases.....	86
	Membrana obtenida por evaporación temperatura ambiente.....	87
	Membrana obtenida por evaporación a baja temperatura .....	87
3.3.	Determinación del peso molecular .....	88
3.4.	Dopado de membranas.....	90
3.5.	Determinación de la absorción de ácido .....	91
3.6.	Absorción de agua en membranas masivas.....	92
3.7.	Sorción de agua de membranas de espesor nanométrico.....	93
3.8.	Sorción de Metanol .....	95
3.9.	Conductividad eléctrica.....	97
3.9.1.	Celda de dos electrodos .....	97
3.9.2.	Celda de cuatro electrodos .....	98
3.10.	Permeación de metanol .....	99
3.11.	Prueba en monoceldas de combustible .....	102
3.11.1.	Fabricación de conjuntos electrodo-membrana (CEM).....	102

3.11.2.	Monocelda de prueba de H <sub>2</sub> .....	104
4.	Resultados y discusión.....	107
4.1.	Determinación del peso molecular .....	108
4.1.1.	Peso molecular del polímero obtenido por el Método 1 .....	108
4.1.2.	Peso molecular del polímero obtenido por el Método 2 .....	109
4.2.	Grado de dopado.....	110
ABPBI – Et.....		110
ABPBI – BT.....		110
4.3.	Sorción de agua en membranas masivas .....	111
4.4.	Morfología de las membranas .....	118
4.5.	Sorción en membranas de espesores nanométricos .....	120
4.5.1.	Sorción de agua .....	120
Membrana de PBI .....		121
Membrana de ABPBI.....		123
4.5.2.	Sorción de agua-metanol en membranas ultradelgadas desde la fase vapor.....	125
4.7.	Conductividad eléctrica.....	128
4.7.1.	Conductividad eléctrica de PBI en función de la actividad de agua y la temperatura. ....	128
4.7.2.	Conductividad de ABPBI a distintas actividades de agua y distintas temperaturas .....	130
Membrana de ABPBI –C (Fumatech) .....		130
Membranas de ABPBI – AT .....		131
Membrana de ABPBI – Et.....		133
Comparación de la conductividad eléctrica de membranas de ABPBI.....		134
4.7.3.	Constantes de disociación de ABPBI.....	136
4.7.4.	Mecanismos de sorción multi-capa molecular de ácido en ABPBI .....	139
4.7.5.	Conductividad en membranas de ABPBI y actividad de agua.....	141
4.8.	Permeación de metanol .....	146
4.8.2.	Permeabilidad de metanol en membranas de ABPBI dopadas.....	149
4.8.3.	Comparación de permeabilidad de los polibenzoimidazoles con Nafion... ..	150
4.9.	Prueba de desempeño de las membranas en una celda de combustible tipo PEM.....	152

4.9.1.	CEM utilizando una membrana de PBI .....	152
4.9.2.	CEM utilizando una membrana de ABPBI.....	154
5.	Conclusiones.....	159
6.	Perspectivas.....	165
	Referencias .....	168