



Propiedades de membranas de polibenzoimidazol empleadas en celdas de combustible basadas en membranas de intercambio de protones, de hidrógeno y de metanol directo.

Abuin, G.C.⁽ⁱ⁾; Diaz, L.⁽ⁱ⁾; Corti, H.R.⁽ⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI-Procesos Superficiales

⁽ⁱⁱ⁾Unidad de Actividad Física, Centro Atómico Constituyentes (CNEA)

Introducción

Una pila de combustible produce energía por oxidación electroquímica de hidrógeno en un ánodo de Pt en el caso de celdas PEM o por electrooxidación de metanol en el ánodo, usualmente formado por un catalizador de Pt-Ru, en celdas PEM de metanol directo (DMPEM). Esta hemi-reacción genera iones H⁺ que migran a través de una membrana polimérica hasta el cátodo, donde se combinan con los productos de la reducción del O₂ para formar agua.

El material más utilizado hasta el momento en las celdas PEM y DMPEM es el Nafion®, una resina perfluorada con grupos sulfónicos que constituyen sitios de carga fija que intervienen en el mecanismo de transporte de protones. Sus principales desventajas son la deshidratación a temperaturas superiores a los 100°C y la baja resistencia a la permeación de metanol, lo cual reduce la eficiencia electroquímica.

Actualmente se están evaluando diversos polímeros como candidatos para la fabricación de membranas PEM, que pueden emplearse solos o combinados con materiales inorgánicos en membranas "composite". Los polímeros de la familia de los poli-benzoimidazoles son promisorios. Si bien se trata de resinas neutras, se vuelven conductoras al doparse con ácidos que se distribuyen en la matriz polimérica, siendo el ácido fosfórico el más utilizado para este fin. El interés que despiertan estos materiales reside en su alta estabilidad térmica y oxidativa y en su alta resistencia a la permeación de metanol. Si bien existen numerosos trabajos publicados en los últimos años, es necesario estudiar más profundamente las propiedades de interés para su aplicación en PEM y DMPEM.

En la Figura 1 se muestra la estructura de los polímeros Nafion®, poli [2-2'-(m-fenileno)-5-5' bibenci-imidazol] (PBI) y poli [2,5-benci-imidazol] (ABPBI), evaluados en el presente trabajo.

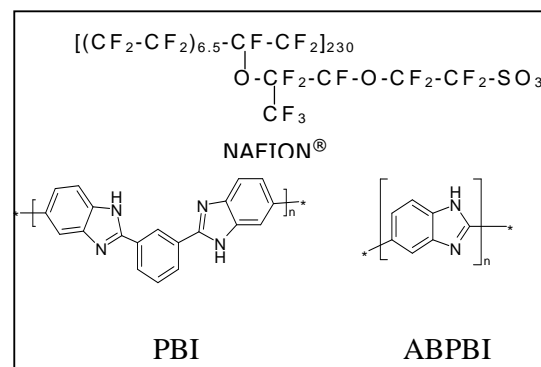


Fig. 1: Estructura de los polímeros Nafion®, PBI y ABPBI.

Metodología / Descripción Experimental

Síntesis de polímeros

Se estudiaron membranas de Nafion 117 (DuPont), de PBI (Celanese), preparadas por "casting" con solvente dimetilacetamida y secado en horno de vacío a 80°C; y de ABPBI sintetizado a partir del monómero ácido 3,4-diaminobenzoico por condensación en ácido polifosfórico de acuerdo al procedimiento esquematizado en la Figura 2.

La preparación de las membranas de ABPBI se realizó por disolución ácida del polímero sintetizado con posterior "casting" (a dos temperaturas diferentes) y secado bajo campana de ventilación.

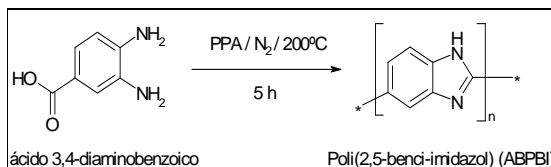


Fig. 2: Síntesis de ABPBI.

Permeabilidad

La permeabilidad de metanol se determinó en membranas de Nafion® 117 (espesor 190 μm), PBI y ABPBI, ambas de 50 μm de espesor dopadas con H_3PO_4 10.64M, utilizando una celda de dos compartimentos, separados por una membrana, adosada a un sistema de flujo con conexiones HPLC (Figura 3). El sistema cuenta con un precalentador de fluidos antes del ingreso a la celda y se controla de temperatura en la misma.

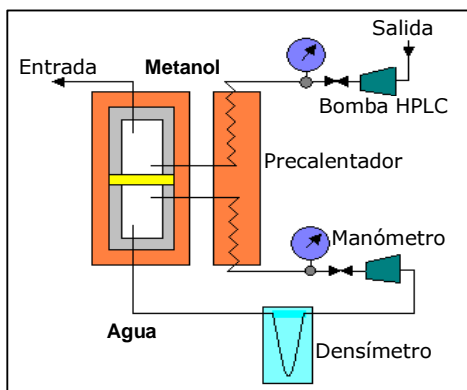


Fig. 3: Equipo para determinación de permeabilidad.

A través del un compartimento se circuló 20% CH_3OH en H_2O y 20% CH_3OH en H_3PO_4 10.64M para las mediciones en Nafion® 117 y en PBI respectivamente. El otro compartimento contenía inicialmente H_2O (mediciones en Nafion® 117) y H_3PO_4 10.64M (mediciones en PBI y ABPBI). La concentración de metanol en este último se determinó mediante un densímetro de tubo vibrante, termostatzado a 25°C. Se midió en un rango de T entre 25°C y 90°C.

Absorción de ácido

Las membranas de PBI y ABPBI fueron sumergidas

para su dopado en soluciones de H_3PO_4 10.64M por un período de 72 horas.

Se determinó la absorción de H_3PO_4 en las membranas de PBI y ABPBI dopadas y equilibradas en fase vapor con una solución de H_3PO_4 10.64M. Para ello las membranas fueron volcadas en 50 ml de KCl 0.1M termostatzado a 25°C, titulando la solución resultante con NaOH 0.1M. El peso seco de la membrana se determinó previo enjuague hasta neutralidad y secado en estufa a 130°C. El grado de dopaje se expresa como:

$$\lambda_a = \frac{\text{moléculas de ácido}}{\text{unidad repetitiva de polímero}}$$

Absorción de agua

La absorción de agua se determinó en membranas de PBI y ABPBI dopadas y previamente equilibradas en fase vapor con una solución de H_3PO_4 10.64M, cuya actividad de agua (a_w) es de 0.32. Las medidas se realizaron en un rango de a_w entre 0.32 y 1 a 30°C. Los resultados se expresan como número de moles de agua por unidad repetitiva de polímero (λ).

$$\lambda = \frac{\text{moles de agua}}{\text{unidad repetitiva de polímero}}$$

Resultados

Los resultados de las medidas de absorción de H_3PO_4 muestran que las membranas de ABPBI retienen más ácido que las de PBI, y a su vez las membranas de ABPBI formadas por casting a baja T absorben más ácido que las de ABPBI formadas a alta T. Comparando estos valores con de J. Asencio [1] se observa que son similares para ABPBI y algo inferiores en el caso de las membranas de PBI.

La Figura 4 muestra la permeabilidad de metanol para membranas de Nafion®, PBI y ABPBI. La figura incluye resultados para PBI en agua y su comparación con valores publicados[2].

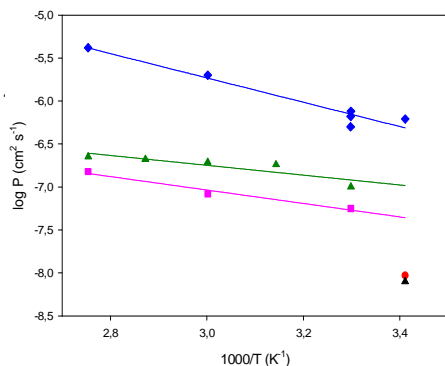


Fig. 4: Permeabilidad de metanol a Temperatura ambiente en Nafion® (azul), PBI (rojo), PBI x 3.9 H₃PO₄ (magenta), ABPBI x 2.8 H₃PO₄ (verde) y PBI publicado por Pivovar^[2] (negro).

La permeabilidad de metanol en PBI es sensiblemente inferior a la de Nafion®. El desempeño del ABPBI es algo inferior al PBI, aunque su resistencia al transporte de metanol es muy superior al Nafion®. En todos los casos se observa un aumento de la permeabilidad con el aumento de la temperatura (T).

En la Figura 5 se observan los resultados de absorción de agua. Se comprueba que a actividades de agua inferiores a 0.5, la membrana de ABPBI formada a alta temperatura absorbe menor número de moles de agua por unidad repetitiva de polímero que la de PBI. A altas actividades de agua, las membranas de ABPBI absorben más agua que las de PBI. Este comportamiento es análogo al observado en la absorción de ácido por parte de estas membranas.

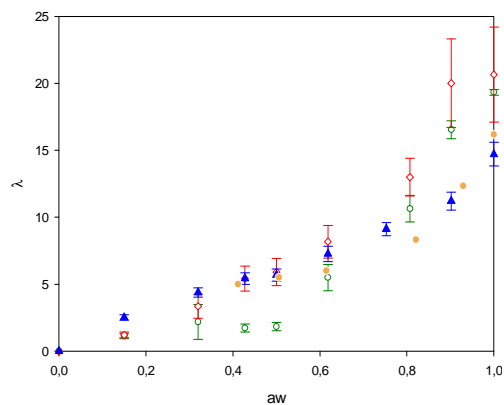


Fig. 5: Absorción de agua (verde) ABPBI x 2.8 H₃PO₄ casting alta T; (rojo) ABPBI x 3.5 H₃PO₄ casting baja T; (azul) PBI x 3.9 H₃PO₄; (amarillo) Nafion® [3] (2004).

Conclusiones

Se comprobó que la permeabilidad de metanol en membranas de polibenzo-imidazol, tanto PBI como ABPBI, es considerablemente inferior a la de las membranas de Nafion®.

Las membranas de ABPBI presentan menor absorción de agua y menor conductividad específica que las membranas de PBI a baja humedad relativa.

Por el contrario, a altos valores de humedad relativa, típicos de operación de una PEM, las membranas de ABPBI presentan mayor absorción de agua que las membranas de PBI e incluso que las de Nafion®. Probablemente ésto implique mayor conductividad (en estudio).

Los polibenzo-imidazoles constituyen alternativas aceptables para su empleo como material de membranas en DMPEM, actualmente se están estudiando en condiciones reales.

Referencias

- [1] J. Asencio, S. Borrós, P. Gómez-Romero, Journal of the Electrochemical Society, 151 (2), 2004, pp A302 – A310.
- [2] B.S.Pivovar, Y.Wang, E.L.Cussler; J.Membrane Sci. 154, 1999, pp 155 - 162.
- [3] Q. Li, R He, R. Berg, H. Hjuler, N. Bjerrum; Solid State Ionics, 168, 2004, pp 177 - 185.

Para mayor información contactarse con:
Graciela Abuin – gabuin@inti.gov.ar