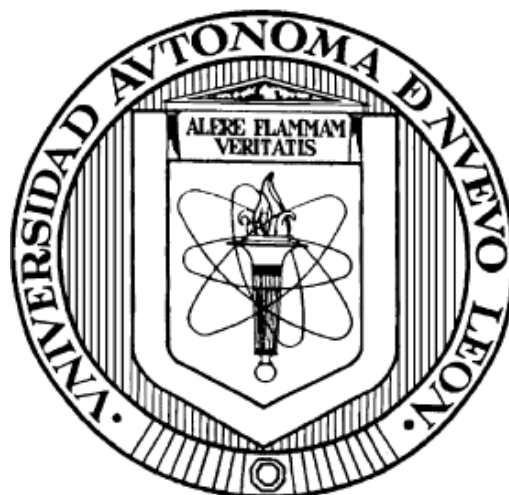


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS**



**DESARROLLO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO
DE ABPBI-LI CON APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

PRESENTADA POR

RUBÍ AGLAÉ HERNÁNDEZ CARRILLO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS
MATERIALES**

Julio, 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

Comité de revisión de la tesis:

**DESARROLLO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO DE ABPBI-
LI CON APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

Dra. Aracely Hernández Ramírez

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Dr. Luis Carlos Torres González

San Nicolás de los Garza, Abril 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE GRADUADOS EN CIENCIAS

Comité de aprobación de la tesis:

**DESARROLLO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO DE ABPBI-
LI CON APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Presidente

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Secretario

Dr. Luis Carlos Torres González

Vocal

San Nicolás de los Garza, julio 2012

AGRADECIMIENTOS

Ante la finalización de la presente tesis quisiera expresar mi agradecimiento en primer lugar a mi director de tesis, Dr. Eduardo Sánchez Cervantes, por haberme aceptado en su grupo de investigación y por haber confiado en mí para la realización de este proyecto. Mil gracias por su apoyo y ayuda incondicionales, su paciencia y su confianza depositada en mí a la hora de tomar decisiones y su siempre compañía durante más de dos años.

Quiero agradecer también a mi comité tutorial, en especial al coordinador del posgrado en Química de Materiales, el Dr. Luis Carlos Torres González por su atención e interés mostrados en la evolución del presente trabajo.

Mil gracias también a mis compañeros que juntos formamos parte del grupo de investigación del laboratorio de materiales II: Dra. Lorena Garza, M.C. Salvador Ibarra Treviño, L.Q.I. Alí Huerta, L.Q.I. Miguel Velázquez, Dr. Juan Pablo Salinas y muy especialmente a la M.C. Nora Aleyda García Gómez, gracias por apoyarme y acompañarme en cada uno de los pasos que dí, gracias por tus consejos y espero conservar tu amistad por muchos años más ya que eres una persona que impulsa a los que te rodean a ser mejores cada día.

No me puedo olvidar de agradecer las atenciones manifestadas por parte del Dr. Pedro Gómez Romero así como las facilidades brindadas durante la estancia de investigación en el Instituto de Nanociencia y Nanotecnología en Barcelona, España. Gracias por sus sabios consejos científicos y por compartir conmigo su gran experiencia y saber. También muchas gracias a mis compañeras Jullieth Suarez y Jessica Nava por los momentos inolvidables que pasé a su lado y por formar parte de esta gran experiencia, espero sigamos en contacto.

Llegados a este punto, deseo también expresar mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) que mediante la concesión la beca nacional No.237927 pude concluir mis estudios de posgrado, así mismo gracias por la beca mixta otorgada con la cual fue posible realizar una estancia de investigación.

Quiero agradecer a mi familia su más sincero y cariñoso apoyo durante todo este tiempo, sobre todo en los momentos más difíciles de la escritura y finalización de esta memoria. Sin mis padres (María Nancy y Francisco Javier) y hermanos (Edwin y Jesús) esta tesis no sería la misma. Gracias por formar parte de mi vida.

Gracias a David Oziel Méndez Guerrero por acompañarme desde el inicio de este y muchos tantos proyectos, gracias por tu apoyo y amor incondicional y por ser mi soporte en los momentos de flaqueza. Gracias por nunca dejarme rendirme.

Por último y no menos importante gracias a todos mis amigos (Claudia Félix, Olivia Olvera, Judith Herrera, Yadira Silva, Alejandro Tijerina, Daniel Luna, Eliezer Villafuerte, Hernán García, Hernán Flores, Rogelio Elizondo, Galileo García, etc.) por acompañarme y ser testigos de un logro más en mi carrera, gracias por todos los momentos divertidos (y los no tanto) que compartimos juntos.

Rubí Aglaé Hernández Carrillo

***“Primero se fija la meta,
después se construye el camino...”***

NAGG

RESUMEN

L.Q.I. Rubí Aglaé Hernández Carrillo

Fecha de graduación: julio, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DESARROLLO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO DE ABPBI-LI CON APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE.

Número de páginas: 92

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de Materiales

Área de estudio: Química de los materiales

Propósito y método del estudio: Debido al acelerado incremento del consumo energético y la necesidad de preservar el medio ambiente se ha multiplicado la investigación y desarrollo de nuevas fuentes de energía más limpias y eficientes entre las cuales se encuentran las celdas de combustible como una tecnología promisorias, sin embargo, aún se trabaja en la obtención de nuevos y mejores materiales que puedan ser utilizados en éstos dispositivos para incrementar el rendimiento de los sistemas ya existentes. En este trabajo se prepararon y caracterizaron una serie de nuevas membranas poliméricas a base de ABPBI dopadas con H_3PO_4 y el líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etil-benzimidazolio con potencial aplicación como electrolitos poliméricos en PEMFC. La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas (FTIR), térmicas (ATG) y electroquímicas (EIE).

Contribuciones y conclusiones: Las membranas de ABPBI- H_3PO_4 -BuEtBIm H_2PO_4 obtenidas presentaron conductividades superiores a 10^{-4} S/cm suficiente para ser probado como electrolito en PEMFC, además comparadas contra las existentes en el mercado, estas membranas presentaron estabilidad térmica hasta 400 °C por lo que se proponen como materiales adecuados para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM que operen a temperaturas entre 150 y 200°C.

Firma del asesor: _____

ÍNDICE GENERAL

	Página
Capítulo I. Introducción y antecedentes	1
I.1 Introducción	1
I.2 Celdas de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)	5
I.3 Membranas de intercambio Protónico	9
I.3.1 Conductividad Protónica	10
I.3.2 Materiales poliméricos utilizados en PEM's.	12
I.3.2.1 Polibenzimidazoles	13
I.4 Líquidos Iónicos	15
I.5 Antecedentes	18
I.6 Justificación	24
I.7 Aportación Científica	25
I.8 Hipótesis	25
I.9 Objetivos	25
I.9.1 Objetivo General	25
I.9.2 Objetivo Específico	25
I.10 Metas Académicas	26
Capítulo II. Materiales y métodos	27
II.1 Síntesis del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio	27
II.1.1 Metodología experimental para la síntesis del BuEtBImH ₂ PO ₄	28

II.2	Síntesis del Poli (2,5-benzimidazolio).ABPBI.	30
II.2.1	Metodología experimental para la síntesis del ABPBI	31
II.3	Preparación de membranas ABPBI-H ₃ PO ₄ -LI	31
II.3.1	Metodología experimental	32
II.3.1.1	Preparación de membranas de ABPBI	32
II.3.1.2	Dopaje de membranas con H ₃ PO ₄ y LI	33
II.4	Técnicas de caracterización	33
II.4.1	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	33
II.4.2	Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	34
II.4.3	Análisis Elemental	35
II.4.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	36
II.4.5	Mediciones de Viscosidad	37
II.4.6	Voltamperometría Cíclica	38
II.4.7	Espectroscopía de Impedancia (EIS)	39
Capítulos III. Resultados y Discusión		42
III.1	Síntesis y Caracterización del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio	42
III.1.1	Caracterización estructural del dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio	43
III.1.2	Estabilidad térmica del líquido iónico 3-butil-1-etilbenzimidazolio	48
III.1.3	Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del líquido iónico	50

III.1.4	Efecto de la temperatura sobre la conductividad del líquido iónico	53
III.1.5	Estabilidad electroquímica del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolío	57
III.2	Síntesis y Caracterización del ABPBI	61
III.2.1	Caracterización estructural del Poli (2,5-benzimidazolío).ABPBI.	61
III.2.2	Estabilidad térmica del ABPBI.	63
III.2.3	Determinación de la conductividad del ABPBI sin dopar	64
III.3	Preparación y caracterización de las membranas de ABPBI-H ₃ PO ₄ -BuEtBImH ₂ PO ₄	66
III.3.1	Caracterización espectroscópica de las membranas de ABPBI-H ₃ PO ₄ - BuEtBImH ₂ PO ₄	67
III.3.2	Estabilidad térmica de las membranas ABPBI-H ₃ PO ₄ -BuEtBImH ₂ PO ₄ .	70
III.3.3	Conductividad de las membranas ABPBI-H ₃ PO ₄ -BuEtBImH ₂ PO ₄	71
Capítulo IV. Conclusiones		75
Capítulo V. Referencias		77
Anexo. Espectroscopía de impedancia (EIS).		85

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Celda de combustible diseñada por Sir William Grove.	2
2. Funcionamiento de una celda de combustible.	3
3. Esquema de funcionamiento de una PEMFC	8
4. Mecanismos de conductividad protónica, (I) Mecanismo de Grotthus y (II) Mecanismo vehicular.	11
5. Estructura del Nafion [®] de Dupont.	12
6. Estructura del ABPBI	15
7. Ejemplo de cationes y aniones que forman líquidos iónicos.	16
8. Reacción de síntesis del 1-etilbenzimidazolio.	29
9. Reacción de cuaternización. Síntesis del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.	29
10. Reacción de metátesis. Síntesis del dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.	30
11. Reacción de síntesis del ABPBI.	31
12. Celda para medir conductividad del líquido iónico	40
13. Celda para medir conductividad de las membranas.	41
14. Estructura del líquido iónico sintetizado.	42
15. Espectro UV-vis del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (azul) y del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (rojo).	43

16. Espectro de masas del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (azul) y del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (rojo).	44
17. Espectro FTIR del líquido iónico.	46
18. Espectro ¹ H-RMNR del líquido iónico.	47
19. Análisis termogravimétrico del líquido iónico.	49
20. Comportamiento de la viscosidad del líquido iónico en función de la temperatura.	52
21. Comportamiento VTF de la viscosidad del líquido iónico sintetizado. Los puntos vacíos son los datos experimentales y los llenos fueron calculados en base al modelo.	53
22. Grafico de Nyquist.	55
23. Efecto de la temperatura sobre la conductividad iónica del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.	56
24. Comportamiento tipo VTF de la conductividad del líquido iónico tipo benzimidazolio.	57
25. Voltamperogramas obtenidos para el LI sintetizado a diferentes velocidades de barrido.	58
26. Comparación de ventanas electroquímicas de diferentes liquido iónicos con el mismo anión (BF ₄ ⁻) pero con cationes 1,3-dialquilimidazolio de diferente grado de instauración en los sustituyentes. (*) Presente trabajo.	59
27. Arriba: ventana electroquímica para el líquido iónico comercial tetrafluoroborato de 3-butil-1-etilimidazolio. Abajo: Ventana electroquímica del líquido iónico benzimidazolio sintetizado.	60
28. Reacción de condensación del DABA en PPA para formar ABPBI.	61
29. FTIR del poli(2,5-benzimidazol) sintetizado. b) Ampliación en zona de 4000-2500 cm ⁻¹ .	62
30. TGA del Poli(2,5-benzimidazolio) en atmósfera de aire a 10 °C/min.	64

31. Ensamble utilizado para la medición de conductividad del ABPBI.	65
32. FTIR de los tres componentes del sistema.	67
33. FTIR de las membranas después del dopaje.	69
34. Espectro infrarrojo del ABPBI (abajo), membrana ABPBI-LI (centro) y BuEtBImH ₂ PO ₄ (arriba).	70
35. Análisis termogravimétricos de las membranas preparadas.	71
36. Conductividad de las membranas dopadas a 50°C.	72
37. Conductividad de las membranas dopadas a 50°C. Diagrama de Arrhenius.	74
38. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.	88
39. Representación en el plano complejo de la impedancia (Diagrama de Argand).	90
40. Diagrama de Nyquist.	91
41. Celdas utilizadas en las mediciones de impedancia. a) líquido iónico b) membranas.	94
42. Circuito equivalente utilizado para el análisis de los datos de impedancia.	94
43. Ejemplo de análisis de datos de impedancia del líquido iónico.	95

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Clasificación de las Celdas de Combustible	5
II. Proporción de H_3PO_4 y $BuEtBimH_2PO_4$ en los baños de dopaje	33
III. Asignación de señales de FTIR para el líquido iónico.	46
IV. Asignaciones correspondientes a los diferentes tipos de 1H presentes en el líquido iónico.	48
V. Temperaturas a las que ocurrieron las principales reacciones del líquido iónico según el TGA.	49
VI. Viscosidad de líquidos iónicos tipo imidazolio a 25 °C.	51
VII. Valores de viscosidad encontrados para el líquido iónico sintetizado.	53
VIII. Conductividad de líquidos iónicos tipo imidazolio a 25 °C.	54
IX. Valores de conductividad medidos para el líquido iónico a diferentes temperaturas.	55
X. Bandas encontradas en FTIR para el ABPBI sintetizado.	63
XI. Análisis Elemental de ABPBI.	63
XII. Conductividad del ABPBI sin dopar.	65
XIII. Composición de los baños de dopaje utilizados para la preparación de PEM's.	66
XIV. Energía de activación de la conductividad de las membranas	74

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

I.1. Introducción.

Hoy en día el cambio climático y sus consecuencias sobre nuestro planeta han suscitado un creciente interés en el desarrollo de fuentes de energía alternas a las tradicionales (combustibles fósiles) ya que son las que actualmente dominan nuestro mapa energético. Así mismo, el agotamiento de las reservas mundiales de petróleo ha impulsado el desarrollo de las llamadas energías renovables (solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, etc.) ya que ofrecen una considerable cantidad de energía con bajo impacto ambiental. Durante las últimas décadas está teniendo lugar una verdadera revolución en cuanto a la investigación de métodos de producción, almacenamiento y conversión de energía de forma limpia y descentralizada, esto es que la energía sea generada en el mismo lugar que se consume. Una posible alternativa y muy prometedora la constituyen las celdas de combustible.

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, juez y científico galés que demostró la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno. Su original experimento consistía en unir en serie cuatro celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito líquido (Figura 1). Grove comprobó que la reacción de oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la de reducción del oxígeno en el positivo, generaba una corriente eléctrica que se podía usar a su vez para generar hidrógeno y oxígeno ^[1]. El interés práctico de las celdas de combustible como generador de energía comenzó en los años sesenta del siglo XX, cuando el programa espacial de la NASA decidió emplearlas en las misiones Géminis y Apolo ^[2]. Inicialmente el interés se dirigió hacia las pilas alcalinas sin embargo en la década de los 90s las celdas de membrana polimérica cobraron mucha fuerza debido a su alta durabilidad y mejor rendimiento.

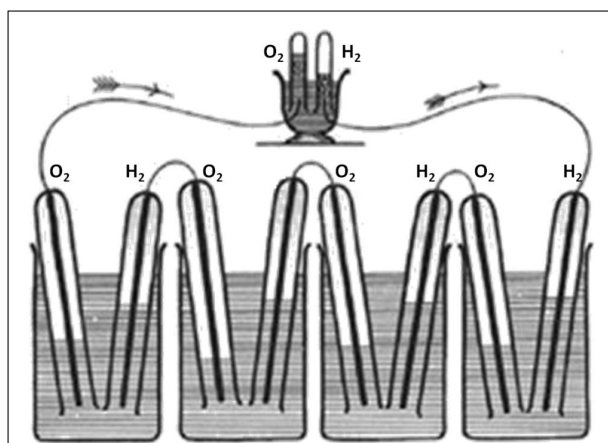


Figura 1. Celda de combustible diseñada por Sir William Grove.

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía liberada en reacciones químicas en energía eléctrica, de manera similar a 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. A grandes rasgos se conforman por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, los cuales están separados por un electrolito (Figura 2).

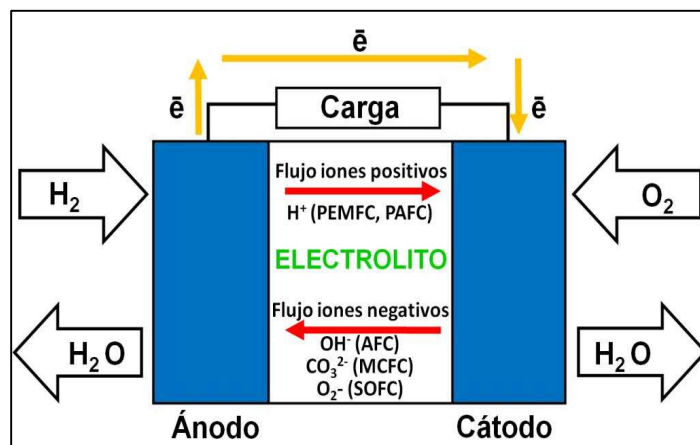


Figura 2. Funcionamiento de una celda de combustible.

Los beneficios que presentan este tipo de dispositivos frente a otras fuentes de generación de energía son innumerables, entre ellos se encuentran las altas eficiencias que pueden alcanzar (entre 50% y 85%) además, tienen la particularidad de ser modulares y compactas por lo que pueden ser diseñadas y construidas de tal manera que satisfagan cualquier tipo de demanda. Así mismo dicha construcción

puede realizarse para proveer el voltaje, la carga y la potencia deseada. También este tipo de dispositivos no requieren líneas de transmisión y la energía eléctrica es entregada donde se requiera lo que disminuye los costos de distribución y además facilita la independencia de la red. Otro de los beneficios que ofrecen las celdas de combustible es que son silenciosas, no contienen partes móviles y sus costos de mantenimiento son muy bajos por lo que se ha estimado un ahorro en el costo de servicio eléctrico entre un 20 y 40% comparado con la generación por combustión interna.^[3] Finalmente y a pesar de que admiten combustibles variados, con mayor o menor pureza, la emisión de gases contaminantes como NO_x, SO_x o Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) es muy baja además, si se utiliza H₂ como combustible se puede ubicar el dispositivo en lugares donde la calidad del aire es esencial.

Las celdas de combustible son en realidad una familia de tecnologías que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. Por ello se puede hablar de celdas de combustible de alta temperatura, las cuales operan a temperaturas mayores a 200 °C y las de baja temperatura, cuya operación puede llegar sólo hasta los 200 °C. Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente electrolitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrolitos no acuosos, es por eso que la clasificación en función del electrolito que utilizan es quizá la más adecuada (Tabla I) ^[4], debido a que dicho componente es quien determina la aplicación tecnológica que tendrá la celda, además

la efectividad del proceso electroquímico va a depender de la capacidad que tenga el electrolito para crear la reactividad química necesaria para el transporte de iones.

Tabla I. Clasificación de las Celdas de Combustible.

	Baja Temperatura			Alta Temperatura	
Tipo de celda	PEMFC 4	AFC 5	PAFC 6	MCFC 7	SOFC 8
Electrolito	Membrana conductora de protones	Solución de KOH	Ácido Fosfórico	Mezcla de carbonatos alcalinos en una matriz de $LiAlO_2$	Óxido de Zirconio
Rango de Temperatura	50 - 100	70 - 120	150 - 200	600 - 700	650 - 1000
Eficiencia eléctrica (%HHV)	53 – 58 (transporte) 25 – 35 (estacionaria)	60	32 – 38	45 - 47	35 - 43
Potencia (KW)	<1 – 250	10 – 100	50 – 1000	<1 – 1000	5 – 3000
Aplicaciones	Vehículos, electrodomésticos, etc.	Centrales eléctricas, calefactores tipo bloque	Aplicaciones militares y espaciales	Plantas de energía, cogeneración de calor y electricidad	Plantas de energía, cogeneración de calor y electricidad
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito sólido reduce la corrosión • Rápida entrega de carga 	<ul style="list-style-type: none"> • Rápida reacción catódica debido a electrolito alcalino 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia con cogeneración • Alta tolerancia a las impurezas 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia • Flexibilidad de aceptar combustibles • Utilizable en cogeneración 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia • Flexibilidad de aceptar combustibles • Electrolito fácil de manejar
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita catalizadores costosos (Pt) • Alta sensibilidad a impurezas • No se puede utilizar en cogeneración 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito altamente sensible al CO_2 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja corriente y potencia • Gran tamaño y peso • Requiere catalizadores costosos 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosión y deterioro de componentes por la temperatura • Control complejo del electrolito • Toma de carga lenta 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta corrosión y deterioro de componentes por la temperatura • Toma de carga lenta • Fragilización del electrolito

1.2. Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC).

Las Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio de Protónico (PEMFC) son los dispositivos que hoy en día ofrecen mejores perspectivas a futuro para

su aplicación dentro del campo de la automoción y energía portátil. En 1959 Grubb y Niedrach ^[9], de General Electric, presentaron una PEMFC para suministrar energía eléctrica a la aeronave Gemini en su misión orbital alrededor de la tierra. Una nueva formulación de polímero desarrollada por Grot en 1972 ^[10] mejoró las características y la durabilidad del electrolito y más tarde en 1986 Raistrick ^[11] realizó grandes mejoras en los procesos de fabricación. En 1990, Prater ^[12] anunció la posibilidad de utilizar este tipo de celdas en vehículos terrestres. Tomando como base estas primeras PEMFC, en la actualidad se estudia una gran variedad de electrolitos poliméricos así como catalizadores y otros componentes con el fin de mejorar significativamente el rendimiento de este tipo de dispositivos.

Los principales componentes de una celda PEM son:

- **Placa Bipolar (PB).** Es el elemento que delimita la celda, se coloca una PB limitando cada electrodo. Sus funciones son varias: realiza la unión entre una celda y la siguiente, por lo tanto es el cátodo de una y el ánodo de la siguiente, es la zona de entrada de los diferentes gases que reaccionan en cada uno de los electrodos, da salida a los productos de las reacciones y es el elemento sobre el que se realizan las conexiones del circuito eléctrico exterior.
- **Membrana de Intercambio Protónico (PEM).** Es la parte central de la celda de combustible y la que da nombre a este tipo de dispositivos. Se trata de una membrana polimérica diseñada para permitir el paso de los protones hacia el

cátodo, además es una barrera impermeable al paso de corriente eléctrica, gases reactantes y aniones.

- **Electrocatalizador.** Es el responsable de facilitar la transformación del combustible entrante (H_2) en protones y electrones en el ánodo, y de la reducción del oxígeno entrante en el cátodo.
- **Capa Difusora de Gases (CDG).** Es el elemento responsable de hacer llegar el combustible al catalizador de la manera más uniforme posible. Además debe permitir el paso de los electrones hacia el circuito externo, permitir la evacuación del agua formada en la reacción del cátodo y aportar soporte mecánico.
- **Placas Terminales.** Se sitúan en los extremos de la pila con la función de terminales eléctricas. También contribuyen al empaquetado adecuado de la celda.

En una PEMFC alimentada con hidrógeno, las reacciones que tienen lugar en los electrodos son dos, en el ánodo el hidrógeno se disocia en protones y electrones. Los protones son transportados a través de la membrana al 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 o ganancia de electrones del oxígeno gas para formar agua junto con el hidrógeno oxidado. 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 3).

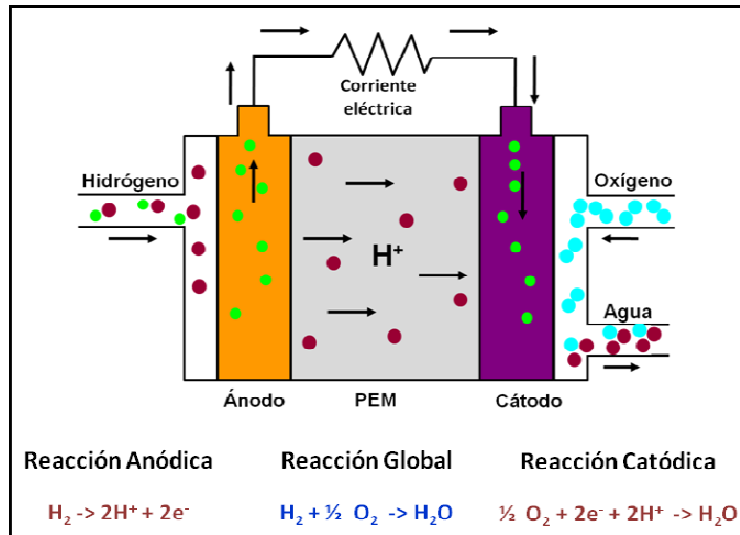


Figura 3. Esquema de funcionamiento de una PEMFC.

Un arreglo simple de celda (una membrana con un par de electrodos), puede producir una diferencia de potencial entre 0.5 y 1 voltio en consecuencia, para aplicaciones prácticas se deben realizar combinaciones en serie y en paralelo de tal forma que se aumente el voltaje y la corriente en la celda lo cual se puede lograr gracias a la facilidad con que este tipo de dispositivos se pueden empaquetar ^[13].

La principal desventaja que presenta este tipo de dispositivos esta relacionado con un adecuado sistema de gestión de agua ya que en las PEMFC, la membrana debe hidratarse, por tal motivo es necesario evaporar el agua en la misma medida en que ésta es producida. Si el agua se evapora muy rápido la membrana se seca, ocasionando

que la resistencia a través de ella aumente y se agriete, esto puede crear un "corto circuito" de gas donde el hidrógeno y el oxígeno se combinan directamente, generando calor que dañará la celda de combustible. Por el contrario, si el agua se evapora lentamente, los electrodos se inundan, esto impide que los reactivos puedan alcanzar el catalizador y por consecuencia la reacción electroquímica no ocurre ^[14].

1.3. Membrana de Intercambio Protónico (PEM).

Las membranas intercambiadoras de protones (PEM) son un componente clave en las celdas de combustible y un área de investigación activa en instituciones gubernamentales, comerciales y académicas.

En general, un electrolito es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad, debido al propio movimiento de los iones. En el caso de las PEMFC, el electrolito empleado es una membrana polimérica misma que, para su correcto funcionamiento, debe mantenerse húmeda en todo momento 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.

Para que un material pueda aplicarse como electrolito en una PEMFC debe presentar las siguientes características: alta conductividad protónica (>1 mS/cm),

conductividad electrónica nula, impermeabilidad a los gases (H_2 y O_2) presentes en el dispositivo y tener alta estabilidad térmica, mecánica, química y electroquímica a las condiciones de operación de la celda ^[15].

I.3.1. Conductividad protónica.

Uno de los parámetros clave de una PEM es su capacidad para transportar protones a través de ella, este tipo de membranas están constituidas por un sistema de dos fases: una fase principal polimérica (hidrofóbica) que hace las funciones de esqueleto de la membrana y una segunda fase (hidrofílica) que se encuentra dispersa en la primera y es donde se lleva a cabo la conductividad protónica. La movilidad de los protones a través de la membrana puede ocurrir por medio de dos mecanismos de conducción (Figura 4). El primer mecanismo de conducción se refiere a un transporte vehicular, basado en el desplazamiento de los protones solvatados por moléculas de agua presentes en el medio desde el ánodo hasta el cátodo ^[16]. En el segundo mecanismo, conocido como mecanismo de Grotthus, el transporte protónico consiste en un ágil reagrupamiento de las uniones químicas en una cadena larga de moléculas de agua, de manera que el protón se traslade de una molécula a otra, esto da lugar a la creación de estructuras iónicas como los cationes hidronio (H_3O^+), Zundel ($H_5O_3^+$) y Eigen ($H_9O_4^+$) ^[17]. La movilidad protónica por medio de este segundo mecanismo, llamado también “mecanismo de salto”, es mucho más rápida que si el protón se abriera paso entre las moléculas de agua debido a la fricción que se da con el medio.

En ambos casos la presencia de agua es crítica, ya que en condiciones de humedad elevada, las zonas hidrofílicas aumentan presentando canales favorables para la conducción protónica sin embargo, su alto contenido, limita la temperatura de operación en la celda y esto repercute en la conductividad de la PEM. Además puede ocurrir una inundación de los electrodos lo que evitará que los reactivos entren en contacto con el catalizador y la reacción electroquímica se lleve a cabo.

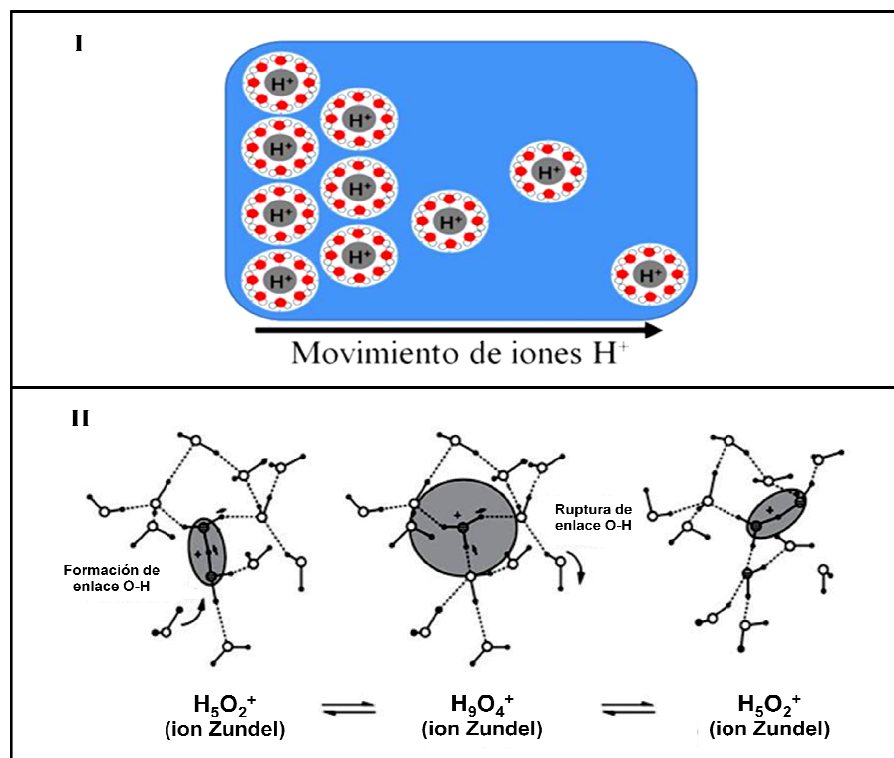


Figura 4. Mecanismos de conductividad protónica, (I) Mecanismo vehicular y (II) Mecanismo de Grotthuss.

Con el fin de obtener materiales que puedan ser utilizados como PEM, se han desarrollado diferentes estrategias para incrementar esta propiedad en la matriz

polimérica, esto se logra mediante la adición de compuestos tales como ácidos inorgánicos fuertes ^[18] y/o líquidos iónicos ^[19-21] que propicien la movilidad de los iones a través de la membrana.

I.3.2. Materiales poliméricos utilizados en PEM's.

Hoy en día, las membranas más utilizadas como electrolitos en celdas PEM están elaboradas con polímeros perfluorados de los cuales el que tiene mayor dominio es el Nafion[®] fabricado por la empresa Dupont[®]. La estructura del Nafion[®] consiste en una fase formada por cadenas de fluorocarbono (C-F) en cada una de las cuales hay un grupo sulfónico (HSO₃⁻), el cual se encuentra fijo a la cadena polimérica (Figura 5). Al no perder este grupo, éste tipo de membranas no se degrada con facilidad y tiene un largo período de funcionamiento, puede alcanzar conductividades hasta de 10⁻¹ S/cm al mezclarlas con H₃PO₄ además, presenta excelente estabilidad, y es comercialmente accesible.

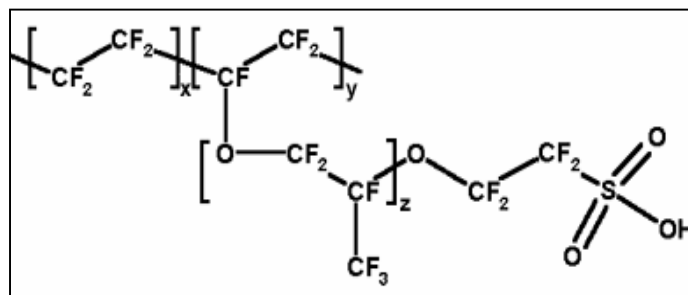


Figura 5. Estructura del Nafion[®] de Dupont.

No obstante, las membranas perfluorosulfonadas presentan diversas limitaciones. En primer lugar, son fuertemente dependientes de la humedad ya que por encima de los 100 °C la membrana se seca lo que ocasiona que la resistencia a través de ella aumente y se agriete, esto hará que el hidrógeno y el oxígeno se combinen directamente en una reacción altamente exotérmica que daña la celda de combustible. Por otra parte su precio es elevado (aproximadamente 500 USD/m²) lo cual limitaría la comercialización futura de las celdas de combustible. Es por esto que el desarrollo de nuevos materiales poliméricos capaces de conducir protones en ausencia de agua y que además presenten buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, sea uno de los grandes retos científicos en este campo ^[22].

1.3.2.1. Polibenzimidazoles.

La familia de los polibenzimidazoles constituye un grupo de materiales nuevo y prometedor que por sus características son aptos para su aplicación como electrolitos poliméricos en PEMFC. De dichos compuestos el más estudiado es el Poli[2,2'-(*m*-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) y se comercializa bajo el nombre Celazole® de Celanese Corporation. El PBI es un material desarrollado en 1983 con buenas propiedades de estabilidad mecánica, química y térmica. Tiene un punto de fusión elevado, alrededor de los 760 °C. Entre otras aplicaciones, está muy extendido su uso en misiones espaciales y en sistemas antiincendios, aunque en este caso necesita ser sulfonado. A diferencia del Nafion®, las membranas desarrolladas con PBI parecen más aptas para ser usadas en condiciones de altas temperaturas pues funcionan bien a

temperaturas entre 125 y 200 °C. Además de que presentan buenas propiedades mecánicas y garantizan una buena separación entre los electrodos. Por otra parte la conductividad de estas membranas aumenta con la temperatura, al menos hasta el rango de los 200 °C.

El PBI por sí solo no es un material conductor sin embargo, al doparlo con ácidos inorgánicos fuertes (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , etc.) la conductividad iónica en la membrana aumenta considerablemente hasta alcanzar valores del orden de 10^{-2} S/cm siendo la conductividad linealmente dependiente de la concentración de ácido y la temperatura de operación. Una desventaja que presenta el PBI y que ha impulsado nuestro trabajo es que al ser el único polímero de esta familia que se comercializa su costo es elevado. Además para su síntesis es necesario el uso de diaminobencida la cual es altamente tóxica y dañina para el medio ambiente; sin embargo, hay muchos otros polibenzimidazoles que se pueden sintetizar fácilmente un ejemplo es el poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI).

El ABPBI es el polibenzimidazol que se puede obtener con mayor masa molecular a partir de monómeros comerciales, por otro lado presenta la estructura más sencilla respecto a otros compuestos de la misma familia (Figura 6) por lo que ofrece una mayor concentración de grupos imidazolio por unidad de volumen lo que se traduce en una mayor capacidad de absorción de agentes dopantes como H_3PO_4 u otro tipo de compuestos ^[23]. Gracias a esto, numerosos grupos de investigación lo han

elegido como un buen candidato para preparar PEM's ya que se han reportado conductividades del orden de 10^{-2} S/cm ^[24].

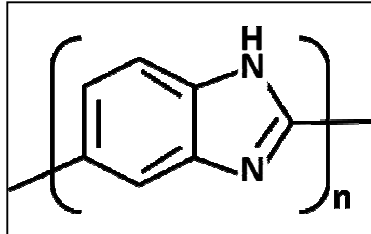


Figura 6. Estructura del ABPBI.

I.1. Líquidos Iónicos.

La búsqueda de nuevos materiales que presenten las características necesarias para ser aplicados como electrolitos poliméricos en celdas de combustible ha ido en aumento. Entre dichos materiales destacan las membranas perfluoradas dopadas con ácidos inorgánicos fuertes (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, HNO_3 , etc.) sin embargo, este tipo de compuestos pueden acarrear problemas de corrosión lo cual repercutirá en la vida útil de la celda ^[14]. Una solución al uso de compuestos ácidos para incrementar la conductividad en materiales poliméricos es el sustituirlos parcial o totalmente por líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos (LI) son sales formadas por iones asimétricos de gran tamaño, debido a lo cual presentan fuerzas atractivas catión-anión más débiles que las existentes en los compuestos iónicos convencionales, esto provoca que sean líquidas en un amplio intervalo de temperaturas incluyendo la temperatura ambiente ^[25]. Los

cationes más habituales son los imidazolio di o tri sustituidos, tetraalquilamonios y tetraalquilaminos, mientras que los aniones suelen ser halogenuros, sulfatos, sulfonatos, triflatos, amidas e imidas, boratos y fosfatos (Figura 7). Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos se puede elegir la combinación más apropiada que se adapte a las exigencias de cierta aplicación, puesto que la elección de los iones determina las propiedades fisicoquímicas del LI (punto de fusión, viscosidad, solubilidad, etc.). En general el catión es el principal responsable del comportamiento químico y el anión, es quien aporta la mayor parte de las propiedades físicas ^[26].

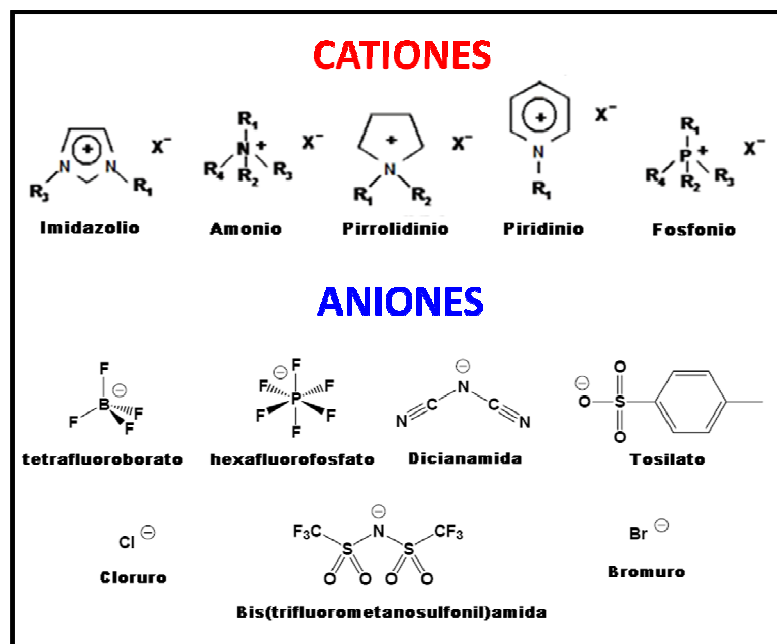


Figura 7. Ejemplo de cationes y aniones que forman líquidos iónicos.

Debido a su naturaleza iónica estos compuestos presentan singulares propiedades que los hacen interesantes para diversas aplicaciones. Así, estos líquidos

iónicos son generalmente buenos disolventes, incluso para compuestos orgánicos, debido a que son un medio altamente solvatante pero muy poco coordinante. Además, una de sus propiedades más conocidas es su 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 sustituir los disolventes orgánicos convencionales en reacciones químicas. Los LI presentan una alta estabilidad térmica hasta temperaturas superiores a los 450 °C en algunos casos, finalmente cabe mencionar su elevada conductividad iónica (10^{-2} – 10^{-1} S/cm) que, junto con el gran intervalo de estabilidad electroquímica (2-5 V) los hace potencialmente atractivos como electrolitos en diferentes dispositivos electroquímicos ^[27].

Hoy en día, los líquidos iónicos se están convirtiendo en elemento clave para los más diversos campos de la ciencia, entre los que destacan la química verde, los nanomateriales y la electroquímica. Su presencia en las diferentes ramas de la electroquímica está cada vez más consolidada, presentando aplicaciones como electrolito en síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercapacitores, celdas de combustible, celdas solares, etc. Recientemente la incorporación de líquidos iónicos a la membrana polimérica de una PEMFC se ha planteado como una estrategia muy prometedora para favorecer la conductividad protónica dentro del material e incrementar la resistencia termomecánica del mismo.

1.5. Antecedentes.

En los últimos años se han multiplicado los esfuerzos para desarrollar nuevas membranas conductoras protónicas que presenten buenas propiedades mecánicas y químicas y que además trabajen a temperaturas superiores a los 80 °C. A continuación se reseñará el estado del arte del desarrollo de PEM's basadas en la adición de compuestos iónicos a materiales poliméricos con la finalidad de incrementar la conductividad iónica del sistema y su estabilidad térmica.

En 1994 Savinell *et al.*^[28] incorporaron ácido fosfórico al Nafion logrando conductividades de 0.05 S/cm a 150 °C. Sin embargo, los resultados de los ensayos en la celda no fueron buenos porque se produce un fallo en el ánodo a tiempos de funcionamiento cortos. Años más tarde, en 2008, Schmidt *et al.*^[29] impregnaron membranas de Nafion® 117 con varios líquidos iónicos del tipo imidazolio (1-hexil-3-metil-imidazolio y 1-butil-3-metil-imidazolio) y pirrolidinio (1-butil-1-metil-pirrolidinio) tanto hidrofílicos (anion tetrafluoroborato) como hidrofóbicos (aniones pentafluoroetileno, trifluorofosfato, hexafluorofosfato, etc.) tras el tratamiento, los líquidos iónicos actuaron como plastificantes potentes, la estabilidad térmica se mantuvo sin cambios y la conductividad iónica del Nafion® impregnado a 120 °C fue 100 veces superior a la del Nafion® sin dopar (0.01 mS/cm y 1 mS/cm respectivamente). Pese a que el grupo de investigación antes mencionado obtuvo buenos resultados numerosos estudios muestran que aunque el Nafion® combina estabilidad mecánica química y térmica junto con una elevada conductividad iónica

cuando se encuentra humidificado, la principal limitación de que debe utilizarse a temperaturas inferiores a la de ebullición del agua (100 °C), puesto que su presencia es indispensable para la movilidad de los protones en el sistema. Por esta razón es necesario encontrar la manera de obtener nuevos materiales poliméricos capaces operar a temperaturas superiores a 100 °C y mantener una buena conductividad protónica, además deben ser fáciles de sintetizar en comparación con los disponibles comercialmente.

Como material alternativo se ha utilizado el poliestireno con un tratamiento adicional de sulfonación para su aplicación como membrana de intercambio protónico para PEMFC. Uno de sus mayores inconvenientes es que el grupo bencilo presente en su estructura es muy vulnerable a la oxidación, aunque se puede estabilizar a través de la creación de radicales libres terciarios y de la deslocalización electrónica sobre el anillo aromático. A pesar de esta posible estabilización, Yu *et al.*^[30] demostraron que este tipo de electrolitos se degradan en el cátodo. Para alargar la vida media de estos materiales, se han sintetizado membranas utilizando estireno con agentes entrecruzantes como el polifluoruro de vinilideno (PVDF), creando radicales libres en las cadenas fluoradas que le confieren mayor estabilidad, aunque su síntesis es complicada y dificulta la fabricación a gran escala^[31].

Sekhon *et al.*^[32-38] prepararon PEM's de polifluoruro de vinilideno-co-hexafluoro propileno (PVDF-co-HFP) con bis(trisfluorometansulfonilimida) de 2,3-dimetil-1-octilimidazolio (DMOImTFSI), dihidrogenofosfato de 2,3-dimetil-1-alkilimidazolio

(DMRImH₂PO₄, R= etil, butil, octil) y hexafluorofosfato de 2,3-dimetil-1-octil-imidazolio (DMOImPF₆). En todos los casos, la adición del líquido iónico a la matriz polimérica incrementó la conductividad desde 1×10^{-5} S/cm (polímero sin dopar) hasta 1×10^{-3} S/cm a 130°C, los materiales fueron probados como electrolitos en celdas de combustible de H₂ y O₂ con buenos resultados sin embargo, las membranas se degradan con facilidad en la celda y tienen menor rendimiento en comparación con las membranas de Nafion.

Navarra *et al.*^[39] proponen una manera de agregar ácido trifluorometanosulfónico (TFMSA) a una membrana compuesta de PVDF y el líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,2-dimetil-3-n-propilimidazolio (DMPI-Im) reportando una conductividad de 2×10^{-2} S/cm a 100° C y bajo condiciones secas. No se reportó la resistencia mecánica de estas membranas. Además del PVDF, He *et al.*^[40] utilizaron un polímero sulfonado de poli-eter-eter-cetona (SPEEK) combinado con trifluoroacetato de propilamina (TFAPA), la conductividad iónica máxima que reportan fue de 2×10^{-2} S/cm para una membrana con 70% en peso de TFAPA, sin embargo el aumento en el contenido de LI en la membrana ocasiona un disminución en la resistencia mecánica.

Kreuer *et al.*^[41,42] demostraron las propiedades conductoras de los heterociclos aromáticos que contienen nitrógeno (imidazol, pirazol y benzimidazol) los cuales poseen un alto grado de autoionización cuando se encuentran en sistemas ácidos. En presencia de ácidos fuertes, los átomos de nitrógeno actúan como aceptores protónicos fuertes en las reacciones de transferencia protónica, mientras que el anillo

aromático no interviene al ser no polar; el papel como conductor protónico de estas moléculas es comparable al presente en sistemas acuosos. Estos compuestos tienen altos puntos de ebullición y buenas estabilidades térmicas.

Trabajando con este tipo de polímeros, Xing y Savadogo ^[43] publican en 2000 que la conductividad de membranas de PBI como material matriz que han sido dopadas con diferentes tipos de ácidos sigue el orden $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3 > HClO_4 > HCl$. Años más tarde Greenbaum *et al.* ^[44] propusieron el sistema PBI / H_3PO_4 /dihidrógenofosfato de 1-metil-3-propil-metil-imidazolio (MPIm H_2PO_4), obtuvieron materiales homogéneos, flexibles y con buena estabilidad térmica que presentaron conductividad iónica de 2×10^{-3} S/cm a 150°C, estas membranas combinan las ventajas del PBI dopado con H_3PO_4 con las características especiales del líquido iónico, este grupo de investigación propone la formación de un red tridimensional de puentes de hidrógeno entre los componentes de la membrana, por lo que sugieren que la conducción protónica se lleva a cabo a través de un mecanismo de salto (mecanismo de Grotthus), sin embargo, hace falta el análisis por diferentes técnicas analíticas para confirmar dicha suposición.

A pesar de que el PBI es el único polímero de esta familia que se comercializa, hay muchos otros que se pueden sintetizar. El más accesible y fácil de sintetizar es el ABPBI. Gomez-Romero *et al.* han trabajado con este polímero para formar PEM's encontrando conductividades del orden de 10^{-2} S/cm para una membrana de ABPBI dopada con 3 moles de H_3PO_4 por unidad repetitiva de (2,5-benzimidazolio) ^[45]. Estas membranas fueron probadas como PEM's en celdas de combustible a 180 °C y aunque

pueden trabajar a temperaturas superiores, el aumento en la temperatura no mejora el rendimiento de la celda además dicho incremento de temperatura se ve limitado por la deshidratación del H_3PO_4 a los 200 °C. Es por esto que este mismo grupo de investigación se planteó la sustitución, al menos parcial, del H_3PO_4 por otro tipo de conductores protónicos estables a mayores temperaturas como los heteropoliácidos en estado sólido, por lo que prepararon membranas basadas en materiales híbridos orgánico-inorgánicos de ABPBI – ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), a partir de disoluciones de ABPBI y $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ en MSA ^[46]. Para aumentar la conductividad protónica, estas membranas se doparon con H_3PO_4 , de este modo se obtuvieron conductividades de 10^{-2} S/cm a temperatura ambiente. Sin embargo, la propiedad se pierde al aumentar la temperatura por encima de 100 °C, además reportan que el $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ favorece la absorción de H_3PO_4 por parte del ABPBI. El principal problema de estas membranas es que con el paso del tiempo el ácido es expulsado de la membrana. A pesar de estos contratiempos el ABPBI es el polibenzimidazol que más área de oportunidad tiene para aplicarse en celdas de combustible.

Otros grupos de investigación que han investigado el efecto que tiene la adición de compuestos iónicos a una matriz polimérica están conformados por Shahi *et al.* ^[47], quienes prepararon materiales compuestos de poli (éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK) y el líquido iónico etil-sulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIES). Encontraron que los protones liberados por los grupos SO_3H^- provenientes del SPEEK son los que interaccionan con el EMIES, quien es el responsable de que la alta conductividad

en la membrana en condiciones anhidras. La conductividad máxima que reportan fue de 18.94 mS/cm para una membrana de SPEEK con un 70% en peso de LI a 150 °C y atribuyen dicha conductividad a la buena conexión entre el líquido iónico y los canales presentes en la matriz polimérica, además a la alta miscibilidad del EMIES en el polímero. Deligöz *et al.* ^[48] sintetizaron y caracterizaron PEM's compuestas de poliimida sulfonada y el líquido iónico tetrafluoroborato de N-metilimidazolio, encontraron que la interacción entre el líquido iónico y el polímero no solo aporta buena conductividad protónica y excelentes propiedades termomecánicas (módulo de elasticidad de 0.91 GPa a 300°C), también bloquea la expulsión del líquido de la membrana por lo que la conductividad iónica se mantiene estable por largos periodos de tiempo. Dentro de esta misma línea, Watanabe *et al.* ^[49] determinaron que los grupos sulfónicos del material polimérico son los que interaccionan con el líquido iónico; obtuvieron membranas homogéneas, duras y transparentes que presentaron una estabilidad térmica alrededor de los 300 °C y conductividad iónica de 10^{-2} S/cm a 120°C. Al probar estas membranas en una celda de combustible H₂/O₂, alcanzaron densidades de corriente superiores a 240 mA/cm² aplicando una densidad de potencia de 100 mW/cm² a 80°C.

La incorporación de líquidos iónicos en matrices poliméricas también tiene efecto sobre la permeabilidad de la membrana a los gases generados en la celda así como al combustible utilizado, un ejemplo de esto se reporta en el trabajo de Crespo *et al.* ^[50] ellos han modificado membranas de Nafion® por medio de la incorporación

de diferentes líquidos iónicos, los resultados que obtuvieron muestran una reducción en la permeabilidad del metanol de hasta 600 veces comparándolo con Nafion® sin modificar este mismo comportamiento lo obtuvieron para el H₂, O₂, N₂ y CO₂ presentes en la celda.

I.6. Justificación.

Actualmente la búsqueda de sistemas alternos para la generación de energía eléctrica ha ido en aumento, dentro de dichos sistemas se encuentran las PEMFC como las más prometedoras para su aplicación en sistemas portátiles y automotrices. Sin embargo, aún se trabaja en la obtención de nuevos y mejores materiales que puedan ser utilizados en éstos dispositivos para incrementar el rendimiento de los sistemas ya existentes. Uno de los grandes retos a los que se enfrentan los grupos de investigación es el reemplazo del electrolito polimérico convencional (Nafion®) debido a que este material necesita operar en condiciones de elevada humedad lo que limita la temperatura de operación de la PEMFC a 80 °C. Por tal motivo nuestro grupo de investigación se planteo el desarrollo en una membrana de intercambio protónico de ABPBI dopada con ácido fosfórico y el líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio con el fin de obtener un material con propiedades químicas, térmicas y de conductividad iguales o superiores a Nafion® y que sea capaz de operar a temperaturas por encima de los 100 °C para ser aplicada como electrolito en celdas de combustible tipo PEM de alta temperatura.

1.7. Aportación Científica.

Se obtendrá un material a base de ABPBI-H₃PO₄-LI con alta estabilidad térmica y conductividad protónica para su uso como electrolito en una PEMFC de alta temperatura.

1.8. Hipótesis.

La adición de un líquido iónico tipo benzimidazolio a una membrana polimérica de ABPBI dopada con H₃PO₄ conduce a un aumento de la conductividad protónica sin deteriorar la estabilidad termomecánica de la misma.

1.9. Objetivos.

1.9.1. Objetivo General.

Sintetizar y caracterizar una serie de nuevas PEM's a partir de la co-disolución del ABPBI en ácido fosfórico y líquido iónico tipo benzimidazolio.

1.9.2. Objetivos Específicos.

- Determinar las condiciones de síntesis del líquido iónico tipo benzimidazolio dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.
- Caracterizar estructural (FTIR, EM, ¹HRMN y UV-Vis), electroquímica (EI) y fisicoquímicamente el compuesto sintetizado.
- Preparar membranas en base a la co-disolución de ABPBI-H₃PO₄-LI.
- Caracterizar por métodos espectroscópicos (FTIR), térmicos (ATG) y electroquímicos (EI) las membranas preparadas.

I.10. Metas Académicas.

- Lograr la aceptación de al menos un artículo científico en Citation Index.
- Presentar los resultados obtenidos en congresos nacionales e internacionales.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

Durante esta investigación se llevó a cabo la preparación y caracterización de nuevas membranas de intercambio protónico de ABPBI dopado con H_3PO_4 y el líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio. La metodología experimental se dividió en tres partes: en la primera etapa, se sintetizó y caracterizó el líquido iónico mediante Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Análisis Elemental, Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H -RMN), Análisis Termo-Gravimétrico (ATG), Voltametría Cíclica (VC) y Espectroscopia de Impedancia (EI), así mismo se evaluó el efecto de la temperatura sobre la viscosidad y la conductividad iónica del líquido iónico; como segunda etapa se llevo a cabo la síntesis y caracterización del ABPBI; finalmente en la tercera etapa se realizó el moldeado de las membranas así como su caracterización después del dopaje mediante FTIR, ATG y EI.

II.1. Síntesis del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio ($\text{BuEtBImH}_2\text{PO}_4$).

La síntesis de líquidos iónicos base benzimidazolio puede llevarse a cabo en dos pasos: en el primero se forma el catión de interés y después, en un segundo paso, se intercambia el anión por medio de una reacción de metátesis. La síntesis

del catión puede producirse mediante una reacción de cuaternización de una amina terciaria con un halogenuro de alquilo, generalmente el orden de reactividad del halógeno es $I > Br > Cl$. El procedimiento que se sigue para llevar a cabo este tipo de reacciones es sencillo, en él se mezcla la amina con el haloalcano, posteriormente la mezcla de reacción se agita y se somete a un tratamiento térmico el cual dependerá del haluro empleado. Una vez obtenido el catión, en la segunda etapa, se procede a la incorporación del anión de interés mediante una reacción de metátesis que, en las sales de benzimidazolio, se lleva a cabo al poner en contacto el halogenuro de benzimidazolio que aportará el catión, con un ácido inorgánico fuerte (H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc.), que será quien aporte el anión.

II.1.1. Metodología experimental para la síntesis del $BuEtBimH_2PO_4$.

Los reactivos empleados para la síntesis del dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio ($BuEtBimH_2PO_4$) fueron: Acetato de etilo (CTR), Ácido Fosfórico 85%(CTR), Benzimidazolio 98% (Aldrich), Bromobutano 99% (Sigma-Aldrich), Bromoetano 99% (Sigma-Aldrich) y Bromuro de tetrametil amonio 98% (Sigma-Aldrich). La reacción de formación del líquido iónico se llevo a cabo en tres pasos:

- **Paso 1. Reacción de Alquilación. Síntesis del 1-etilbenzimidazolio.**

Para la síntesis del 1-etilbenzimidazolio (1-ebim), se disuelven en un matraz bola 11.81g de benzimidazolio (98%) y 0.7g de bromuro de tetrametil amonio (98%) en 100ml de una disolución acuosa de KOH al 40%p/v. Posteriormente se añaden, bajo agitación vigorosa, 15ml de bromuro de etilo gota a gota, una vez finalizada la

adición, se calienta la mezcla de reacción a 45°C por 24 horas hasta la formación de dos fases (Figura 8). El producto de interés se lava con acetato de etilo, el cual es removido mediante destilación simple.

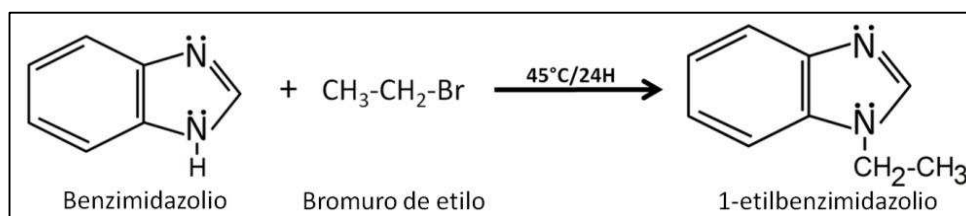


Figura 8. Reacción de síntesis del 1-etilbenzimidazolio.

- **Paso 2. Cuaternización. Síntesis del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.**

Se añade el 1-ebim a un matraz de tres bocas provisto con un refrigerante, se adicionan 50 ml de tolueno, bajo agitación energética se adiciona, gota a gota, Bromobutano (99%) recién destilado en cantidades equimolares. La mezcla de reacción se agita y calienta a 70 °C por 24 horas (Figura 9). El producto de interés se lava con tolueno el cual se remueve finalmente, en un horno de vacío a 80 °C por 3 horas.

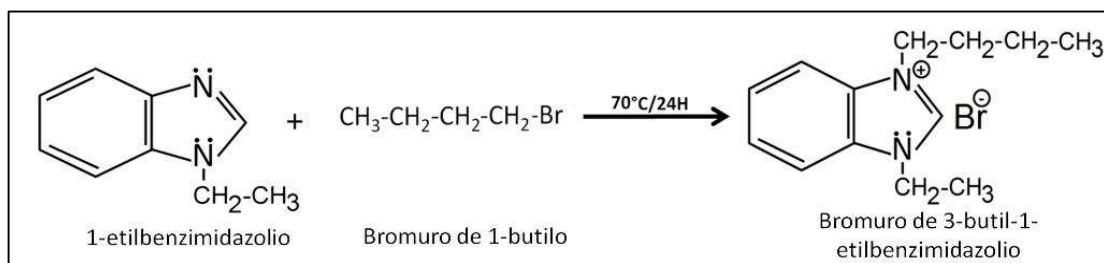


Figura 9. Reacción de cuaternización. Síntesis del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.

- **Paso 3. Metátesis. Síntesis del dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.**

Para la preparación del $\text{BuEtBimH}_2\text{PO}_4$ se adiciona, gota a gota, un equivalente de H_3PO_4 concentrado a una disolución fría del producto anterior en diclorometano (Figura 10). La mezcla de reacción se agita por 48 horas, para eliminar el CH_2Cl_2 residual se somete la muestra a un calentamiento en un horno de vacío a 70°C por 8 horas. Finalmente el líquido iónico obtenido se almacena en un desecador.

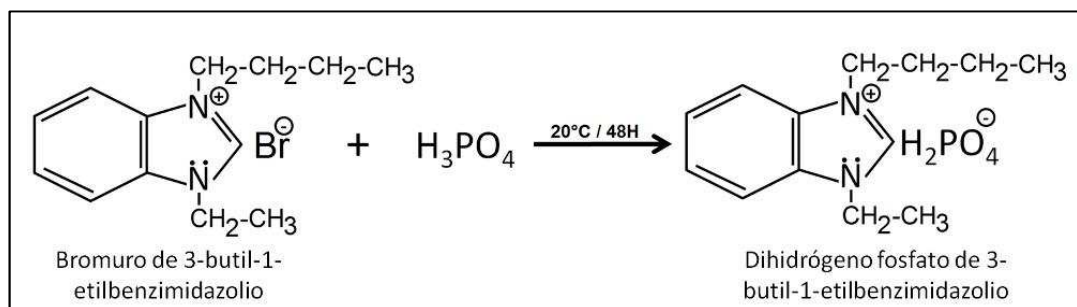


Figura 10. Reacción de metátesis. Síntesis del dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.

II.2. Síntesis del poli (2,5-benzimidazolio) (ABPBI).

Los polibenzimidazoles son polímeros lineales que contienen grupos benzimidazol en su cadena, pueden sintetizarse principalmente mediante dos procesos, por polimerización en ácido polifosfórico (PPA) a partir de diácidos y tetraaminas ^[51-56] o en estado sólido (en el caso del PBI a partir de difenilsulfato y diaminobencidina, ^[57,58] aunque también es posible polimerizarlos en ácido metansulfónico/ P_2O_5 , ^[59,60] siendo la polimerización en PPA quien presenta la ventaja de producirse a temperaturas moderadas ($180\text{-}200^\circ\text{C}$) en una disolución

homogénea en la que el PPA actúa como disolvente y agente deshidratante al mismo tiempo; ésta es la ruta más adecuada para preparar polibenzimidazoles lineales de elevado peso molecular a escala de laboratorio, pero presenta la desventaja de tener que trabajar en proporciones de monómeros bajas (3- 5%), además de las múltiples etapas de precipitación, neutralización y lavado necesarias para aislar el polímero.

II.2.1. Metodología experimental para la síntesis del ABPBI.

Para la síntesis de ABPBI, se mezclan 3.040g de ácido 3,4-diaminobenzoico 97% (Sigma-Aldrich) y 50g de ácido polifosfórico (Sigma-Aldrich) después, en atmósfera de N_2 , se calientan a 200 °C por 5 horas (Figura 11). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se vierte el polímero sobre agua para propiciar su coagulación. El sólido obtenido se lava con agua desionizada y NaOH 10% por 12 horas con el fin de eliminar el exceso de ácido sin reaccionar. Finalmente el ABPBI se seca a vacío a 100 °C durante 12 horas.

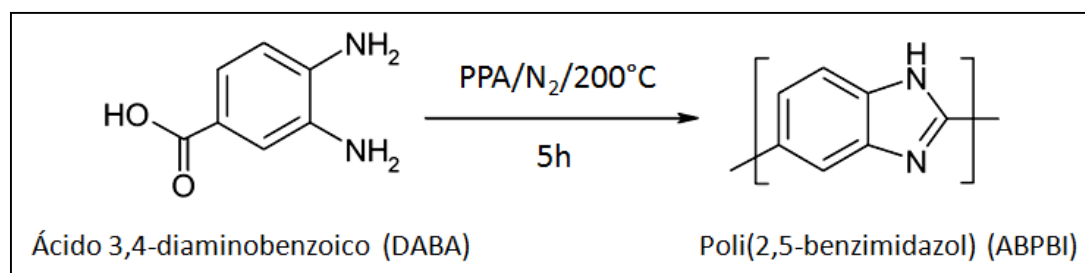


Figura 11. Reacción de síntesis del ABPBI.

II.3. Preparación de membranas ABPBI-H₃PO₄-LI.

El ABPBI, a diferencia del polibenzimidazol comercial (PBI), no es soluble en la mayoría de los solventes orgánicos, por lo que se deben buscar disolventes alternos para la preparación de membranas, entre los pocos disolventes en los que el ABPBI es soluble están el ácido metanosulfónico (MSA), el ácido sulfúrico, fosfórico, y polifosfórico (PPA). Entre estos, el más empleado y que permite preparar disoluciones de ABPBI con mayor facilidad es el MSA, por este motivo ha sido el seleccionado para la preparación de membranas de ABPBI dopadas con H₃PO₄ y BuEtBimH₂PO₄.

II.3.1. Metodología Experimental.

II.3.1.1. Preparación de membranas de ABPBI.

El procedimiento general para la preparación de membranas de ABPBI para su uso como electrolitos poliméricos en celdas de combustible es el siguiente: se disuelven 400 mg de ABPBI en 6 ml de MSA y se somete a baño de ultrasonido por 24 hasta obtener una disolución homogénea espesa de color marrón-negro. Se vacía la disolución sobre una placa de vidrio y se deja reposar 8 horas. Después la membrana se lava con agua y se retira el exceso con papel absorbente, finalmente la membrana se seca en un horno de vacío a 80°C por 12 horas para eliminar el agua residual.

II.3.1.2. Dopaje de membranas con H_3PO_4 y líquido iónico.

Para el dopaje, las membranas de ABPBI se sumergen en baños de H_3PO_4 (85%) / BuEtBimH₂PO₄ en diferentes proporciones por espacio de 24 horas (Tabla II). Transcurrido el tiempo, las membranas se sacan del baño y se secan sobre papeles absorbentes para eliminar las gotas superficiales, después se secan en un horno de vacío a 100 °C para eliminar la humedad absorbida por la membrana.

Tabla II. Proporción de H_3PO_4 y BuEtBimH₂PO₄ en los baños de dopaje.

Muestra	% BuEtBimH ₂ PO ₄	ml H_3PO_4	ml BuEtBimH ₂ PO ₄
1	0	15	0
2	25	11.25	3.75
3	50	7.5	7.5
4	75	3.75	11.25
5	100	0	15

II.4. Técnicas de Caracterización.

II.4.1. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

La región infrarroja del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10 cm^{-1} , o lo que es lo mismo, longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 200 cm^{-1} (longitudes de onda entre 2.5 y 50 μm). El principio de funcionamiento de la espectroscopia infrarroja se basa en la excitación, vibración y rotación de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias

longitudes de onda específicas, con lo cual podría ser identificada. La energía asociada con la radiación electromagnética en la región infrarroja, aproximadamente entre 4000 y 400 cm^{-1} es suficiente para provocar la excitación de los enlaces químicos de los compuestos orgánicos.^[61]

Los análisis de infrarrojo de este trabajo se han obtenido directamente del líquido iónico y las membranas preparadas y se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One, abarcando un rango de energía desde 650 hasta 4000 cm^{-1} . Todos los análisis se hicieron empleando un accesorio universal de reflectancia total atenuada (ATR-U).

II.4.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas con mayor utilidad para el estudio de las estructuras moleculares. Esta técnica espectroscópica se utiliza sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P) ya que este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín al igual que los electrones. En ausencia de campo magnético los espines nucleares se orientan al azar sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo en un estado de mínima energía (estado de espín α), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético en un estado de mayor energía (estado de espín β). La diferencia de energía entre los estados de espín α y

β depende de la fuerza del campo magnético aplicado, cuanto mayor sea el campo magnético mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. Si una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación en la región de las radiofrecuencias (3Hz - 300GHz) los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β , cuando éstos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados α y β . El espectrómetro de RMN detecta las señales producidas y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad.^[62]

Para la elucidación estructural de líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio se realizó un análisis de ^1H -RMN en un equipo Bruker Avance II 300 equipado con un sensor QNP-z utilizando DMSO-d^6 como solvente para las mediciones.

II.4.3. Análisis Elemental.

Para identificar un compuesto, además de los datos de sus constantes físicas es de bastante utilidad conocer su composición elemental, ya que existen miles de compuestos diferentes con propiedades físicas muy semejantes. El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a

una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario, además es útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto.

Para la determinación del contenido de C, H y N del líquido iónico y de las membranas, se utilizó un Analizador Elemental CNHS Eurovector 3011 equipado con una microbalanza MX5 Mettler Toledo y acoplado a un cromatógrafo de gases para la cuantificación elemental.

II.4.4. Análisis termo-gravimétrico (ATG).

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. La termogravimetría es una técnica que se basa en el estudio de las variaciones de masa de una muestra durante calentamientos programados. El control de la atmósfera a la que se somete la muestra durante el tratamiento térmico ofrece la posibilidad de descomponer especies en gas inerte o

llevar a cabo reacciones químicas utilizando una mezcla reactiva de gases. Las variaciones de masa de la muestra son resultado de la ruptura y/o formación de enlaces químicos a temperaturas elevadas que producen el desprendimiento de materiales volátiles o formación de productos en la reacción ^[44]. Las curvas termogravimétricas que se obtienen son características de cada compuesto o sistema debido a la secuencia singular de reacciones que se verifican en determinados intervalos de temperatura y velocidad. Las aplicaciones de esta técnica son innumerables, utilizándose para análisis cualitativos y cuantitativos.^[63]

El equipo usado para realizar el análisis termogravimétrico de los polímeros en este trabajo fue un analizador térmico marca TA Instruments modelo SDT 2960 que incorpora un controlador de temperatura Netzsch TASC 414/2. Las temperaturas máximas de trabajo fueron de 600 °C (BuEtBimH₂PO₄) y 400°C (para el ABPBI dopado y sin dopar), en ambos casos la velocidad de calentamiento empleada fue de 10 °C/min con un flujo de N₂ como gas acarreador.

II.4.5. Mediciones de Viscosidad.

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de los fluidos. Se define como la tendencia de un fluido a resistirse al movimiento. Esencialmente, es una medida de la fuerza de fricción entre las capas adyacentes de fluido mientras se deslizan una sobre otra. Por lo general la viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. En los líquidos iónicos esta propiedad disminuye al incrementar la temperatura debido al debilitamiento de las fuerzas de cohesión intermolecular.^[64]

En este trabajo se midió la viscosidad del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio en función de la temperatura en un viscosímetro de pistón ViscoLab 3100 marca Cambridge Applied Systems. Dicho equipo mide la viscosidad mediante la determinación de la cantidad de fuerza magnética necesaria para mover un pistón de cierto peso y espesor verticalmente hacia arriba y hacia abajo a través del líquido.

II.4.6. Voltamperometría Cíclica (VC).

Al proponer un material como electrolito es importante determinar su estabilidad electroquímica. Con el uso de métodos electroquímicos es factible determinar el intervalo de potencial en el que no se presenta reacción faradéica alguna conocido como ventana electroquímica. La estimación de la ventana electroquímica en los electrolitos convencionales se efectúa mediante voltamperometría cíclica. La VC consiste en variar el potencial de un electrodo inmerso en una disolución y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular. La dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva y se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 .

El principal problema de aplicar esta técnica para el estudio de líquidos iónicos radica en que no se pueden utilizar los electrodos de referencia convencionales, ya que su funcionamiento varía según el medio en el que se

encuentre. La Comisión de Electroquímica de la IUPAC recomienda la construcción de un electrodo de referencia para sistemas no acuosos, o en su defecto un hilo de Ag o Pt como electrodo de pseudoreferencia, y añadir a la solución de prueba un sistema de referencia con un potencial redox conocido, un ejemplo es el par ferroceno/ferricio.^[65]

La ventana electroquímica del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio se estableció en un potenciostato/galvanostato marca Biologic System modelo VMP3. La velocidad de barrido empleada para la determinación de la ventana de potencial fue de 10 mV/s. Para el análisis se utilizó una celda con tres electrodos en la que se usó un electrodo de C sinterizado como electrodo de trabajo, como contraelectrodo una lámina de Pt y como pseudoreferencia un alambre de Ag.

II.4.7. Espectroscopia de Impedancia (EI).

La espectroscopia de impedancia es una técnica que tiene la ventaja de no ser destructiva además presenta la posibilidad de distinguir entre distintos procesos físicos y químicos, que ocurran tanto en la interfase entre un electrodo y un electrolito como en el seno de la disolución.

La impedancia es la oposición que presenta un determinado material al paso de la corriente a través de él. En función de la frecuencia la impedancia se compone en su parte real (resistencia en el cual la corriente y el voltaje están en

fase) y una parte imaginaria (reactancia en el cual la corriente y el voltaje no están en fase). El tratamiento de los datos resultantes se puede hacer mediante la obtención de un circuito equivalente que represente el espectro de impedancia obtenido durante el experimento. Estos circuitos están formados por elementos eléctricos (como resistencias, capacitores, etc.), que reproducen el comportamiento de los procesos reales como la resistencia del electrolito entre los electrodos referencia y trabajo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo/disolución o la transferencia de carga que ocurre durante un proceso farádico. ^[66]

En la presente investigación se determinó el efecto de la temperatura sobre la conductividad iónica de la sal de benzimidazolio empleando un potenciostato con un módulo analizador de impedancias Gamry PC4/750. En las mediciones se utilizó una celda con dos electrodos de platino con caras planas y paralelas (Figura 12). Las mediciones se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1 a 100, 000 Hz utilizando una perturbación sinusoidal de 10 mV.

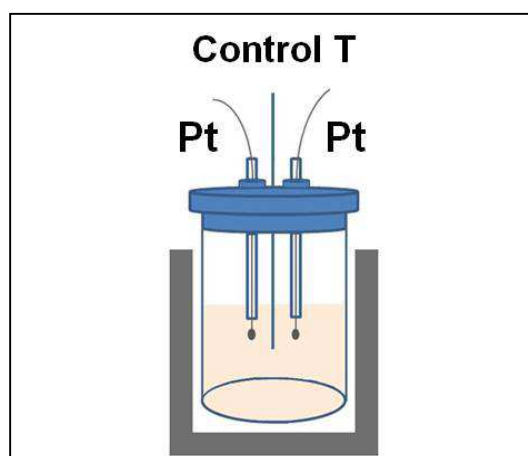


Figura 12. Celda para medir conductividad del líquido iónico.

La constante de la celda se determinó con una solución estándar 0.1 N de KCl y realizando un barrido de frecuencias antes de cada medición. Los cálculos se realizaron de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{a) } K_{celda} = \sigma_{KCl} R_{CD} \qquad \text{b) } \sigma_{muestra} = \frac{K_{celda}}{R_{CD}}$$

donde K_{celda} es la constante de celda, σ_{KCl} es la conductividad de la solución de KCl a una determinada temperatura y R_{CD} es la resistencia a corriente directa obtenida de la intersección de la impedancia real (Z') cuando la imaginaria (Z'') tiende a cero en el gráfico de Nyquist y $\sigma_{muestra}$ es la conductividad de la muestra. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, en un intervalo de 30 a 100 °C.

Para determinar la conductividad de las membranas preparadas, se montó una celda en la que la muestra de ABPI fue recubierta con oro para asegurar un buen contacto y se presionó entre los electrodos (Figura 13). Las mediciones de conductividad se realizaron desde 30 hasta 150 °C en el equipo descrito anteriormente, con el mismo intervalo de frecuencia y aplicando el mismo voltaje.

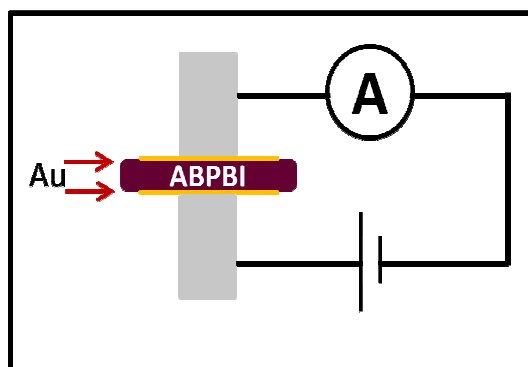


Figura 13. Celda para medir conductividad de las membranas.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. Síntesis y caracterización del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (BuEtBImH₂PO₄).

En este trabajo se sintetizó un nuevo líquido iónico base benzimidazolio, dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (BuEtBImH₂PO₄) cuya estructura no simétrica favorece que la sal sea líquida a temperatura ambiente (Figura 14). La sal de dihidrógenofosfato presentó un color ámbar y es inodora.

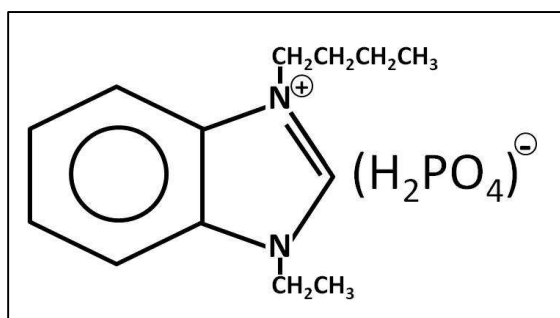


Figura 14. Estructura del líquido iónico sintetizado.

III.1.1. Caracterización estructural del dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.

La síntesis del líquido iónico se llevó a cabo al hacer reaccionar el bromuro que contenía el catión de interés con una cantidad equimolar de H_3PO_4 . Al término de la reacción, el producto obtenido se purificó por medio de extracción líquido-líquido utilizando diclorometano (CH_2Cl_2) como solvente extractor. La pureza del LI se corroboró mediante la comparación de los espectros UV-vis del precursor y del producto después de la extracción (Figura 15). En los espectros obtenidos se observa que el bromuro presenta una banda de absorción característica entre 350 y 400 nm, misma que no se presenta en el LI, lo que indica que el bromuro se eliminó por completo en las extracciones.

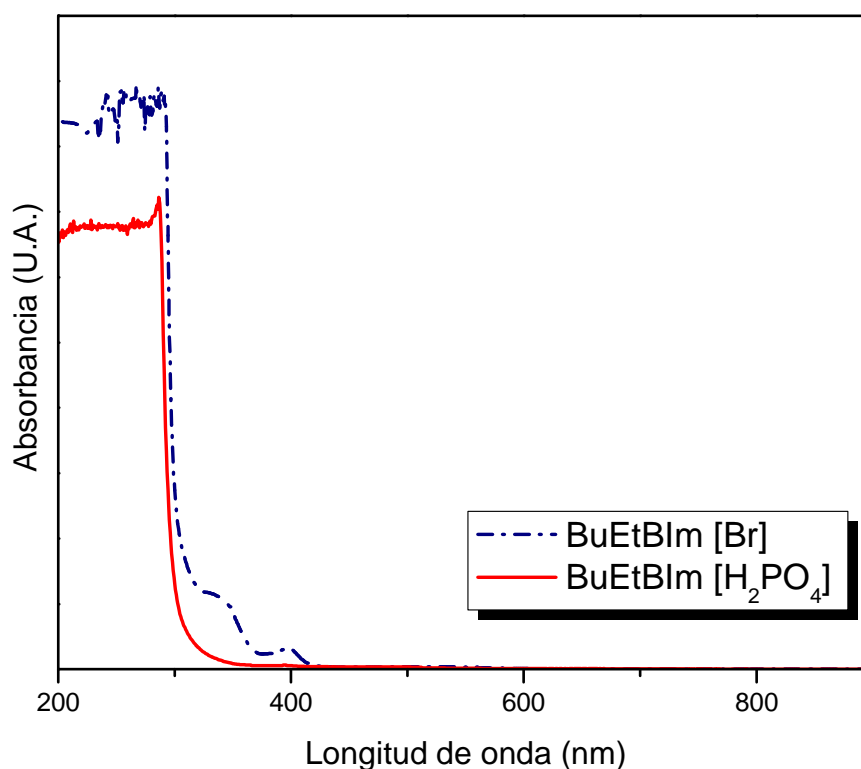


Figura 15. Espectro UV-vis del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio y del dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.

Para asegurar que la desaparición de la banda de absorción a 350 nm en el espectro UV-vis, se debe a la eliminación del anión bromuro y no a la descomposición del anillo benzimidazolio, se realizó un análisis por espectrometría de masas tanto al precursor como al líquido iónico puro (Figura 16).

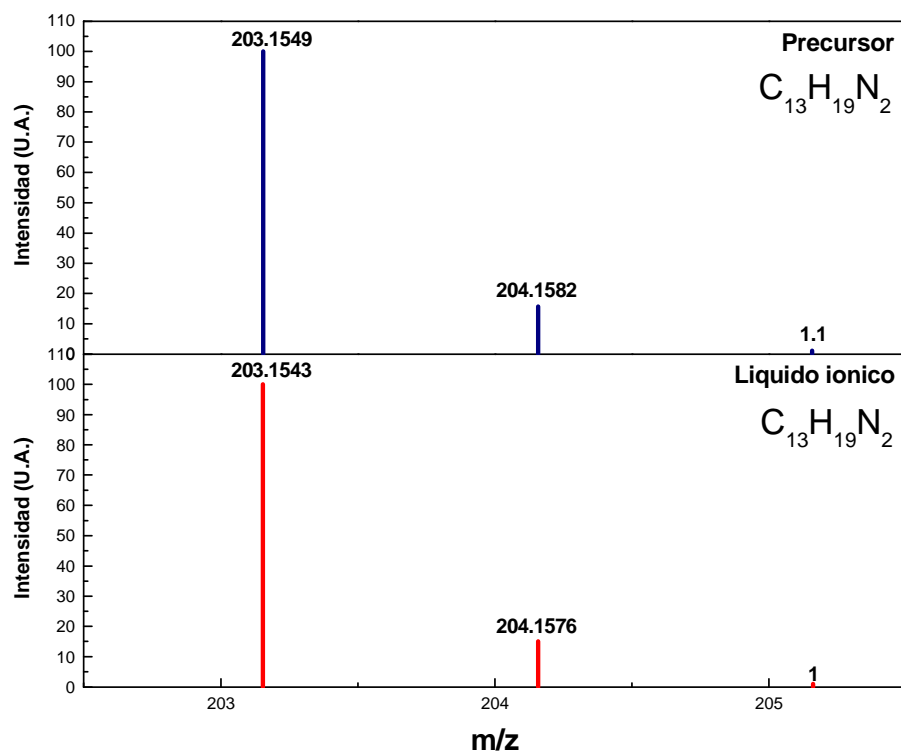


Figura 16. Espectro de masas del bromuro de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (azul) y del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio (rojo).

En los espectros de masas resultantes se observa que el pico base del precursor y LI corresponde al catión 3-butil-1-etilbenzimidazolio (BuEtBIm⁺) con una relación masa/carga de 203 m/z (C₁₃H₁₉N₂) lo que indica que en el último paso de reacción solamente ocurrió un intercambio de anión (Br⁻ por H₂PO₄⁻) y que el catión benzimidazolio no sufrió cambios.

Con el análisis por UV-vis y espectrometría de masas es posible vislumbrar la síntesis del líquido iónico de interés con alto grado de pureza, sin embargo para asegurar su obtención se analizó el líquido iónico puro mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes en él y comprobar que su estructura molecular coincida con la esperada (Figura 17).

La asignación de las señales observadas en el espectro infrarrojo del LI se resumen en las debidas al catión (3-butil-1-etilbenzimidazolio⁺) y al anión (H₂PO₄⁻) (Tabla III), dichas bandas se han identificado de acuerdo a reportes bibliográficos sobre películas de PBI^[67] y estudios anteriores de PBI·xH₃PO₄^[68 y 69].

Las bandas correspondientes al grupo BuEtBIm⁺ aparecen en 2843 cm⁻¹ para la tensión del anillo benzimidazolio, esta señal se encuentra solapada con la característica del grupo O-H a 3000 cm⁻¹, es por esto que la banda se ensancha y al final se desdobra debido a la presencia del grupo N⁺-R del ion, a 2125 cm⁻¹ se encuentra la banda de la tensión de los enlaces C-H de las cadenas alifáticas presentes como sustituyentes en las posiciones 1 y 3 del anillo benzimidazolio, hacia 1572 cm⁻¹ aparece la tensión del enlace N-R₃, finalmente en 1460 cm⁻¹ se observan los sobretonos debidos a la presencia de un anillo aromático *o*-sustituido cuya señal característica a la vibración fuera del plano se encuentra a 750 cm⁻¹. Las bandas relacionadas al anión H₂PO₄⁻ se encuentran a 3000 cm⁻¹ para los grupos hidroxilos presentes, en 2326 y 1120 cm⁻¹ se observan las tensiones del enlace P=O

del H_2PO_4^- , finalmente en 967 cm^{-1} está la banda debida a la deformación del enlace P-O.

Tabla III. Asignación de señales de FTIR para el líquido iónico.

Asignación	No. de onda (cm^{-1})
Vibración fuera del plano anillo bencénico o-sustituido	747
Tensión P-O	967
Tensión P=O	2326, 1120
Deformación en el plano enlaces CH=CH (Ar)	1460 (sobretonos)
Tensión N-R ₃	1572
Tensión N ⁺ -C	2843
Tensión O-H	3000

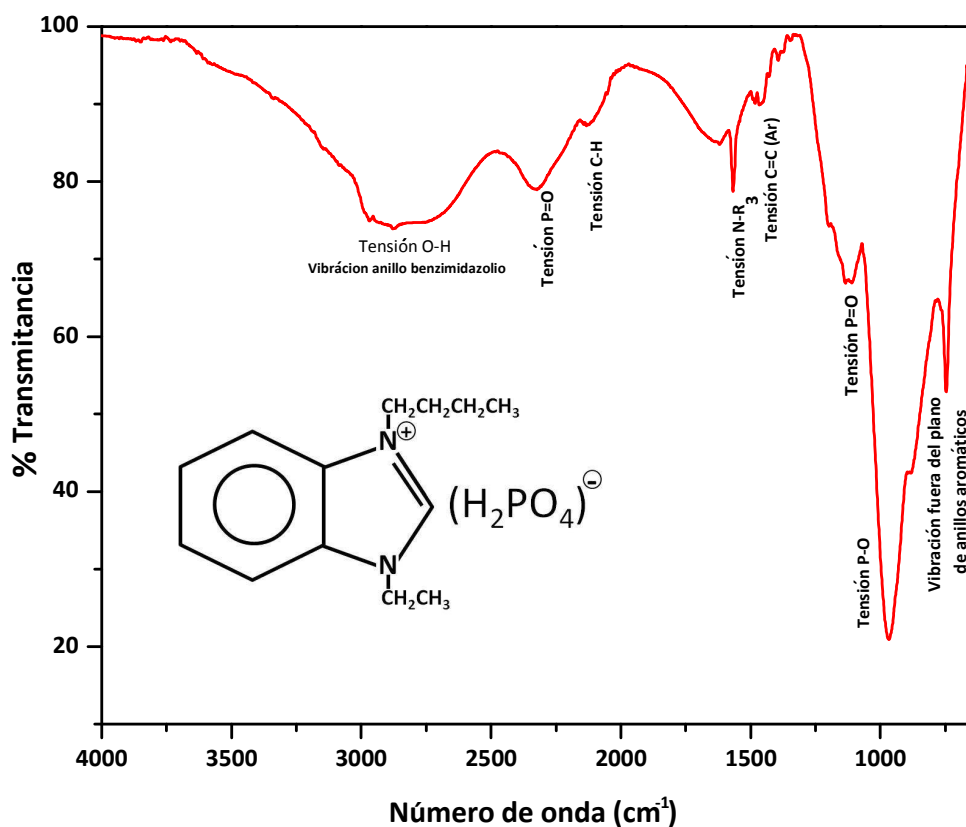


Figura 17. Espectro FTIR del líquido iónico.

Continuando con la caracterización estructural, el espectro ^1H RMN para el $\text{BuEtBImH}_2\text{PO}_4$ muestra las señales correspondientes a los diferentes tipos de

protones presentes en la molécula (Figura 18). Los desplazamientos químicos (ppm) y el número de hidrógenos que integra son los siguientes: 0.90 (t,3H), 1.13 (m,2H), 1.52 (t, 2H), 1.87 (m, 2H), 3.81 (m, 2H), 4.48 (t, 2H), 7.66 (m, 2H), 8.03 (m, 2H), 9.77 (s, 1H) y 10.04 (s, 1H); además en 2.5 y 3.4 ppm se observan las señales debidas al disolvente utilizado DMSO-d₆. La asignación de cada señal se realizó tomando en cuenta el tipo de protón y el desplazamiento químico al que aparece (Tabla IV), todas las señales encontradas en el espectro coinciden con los protones presentes en la estructura del dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio sin embargo, se observan dos pequeñas señales a 1.0 y 1.32 ppm que se atribuyen a la presencia de impurezas en la muestra.

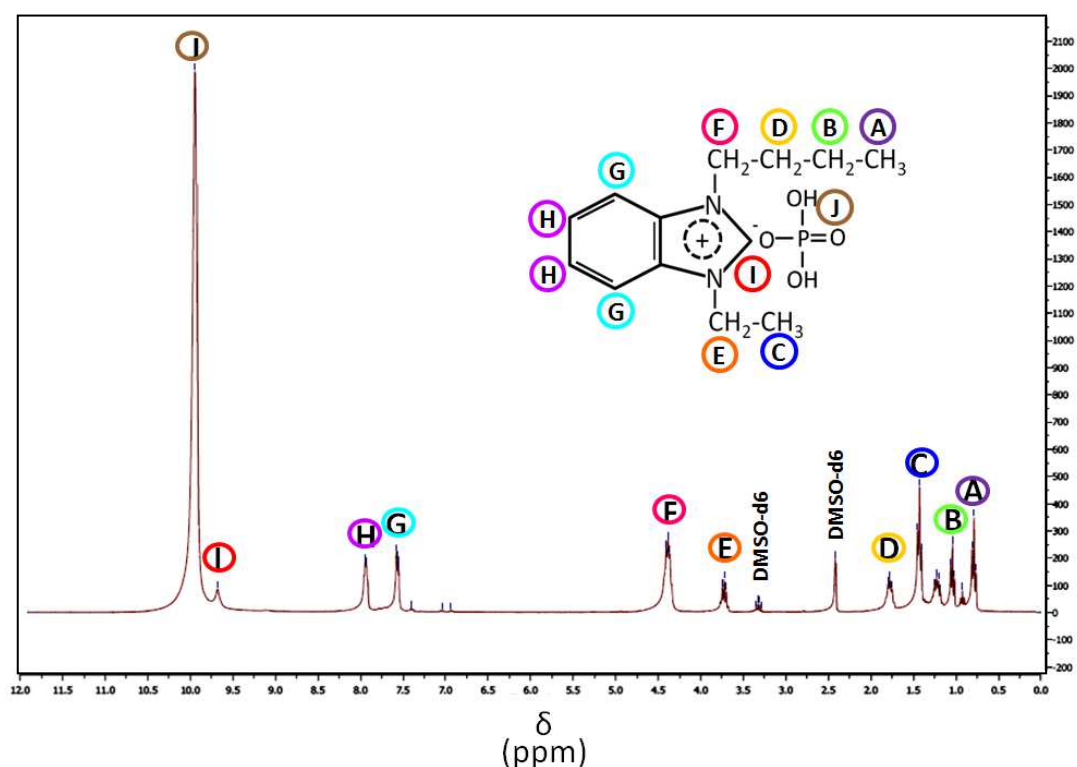


Figura 18. Espectro¹H-RMNR del líquido iónico.

Tabla IV. Asignaciones correspondientes a los diferentes tipos de 1H presentes en el líquido iónico.

Tipo de Protón	Desplazamiento químico	H ⁺ que integra
A	0.90	3
B	1.13	2
C	1.52	2
D	1.87	2
E	3.81	2
F	4.48	2
G	7.66	2
H	8.03	2
I	9.77	1
J	10.04	1

III.1.2. Estabilidad térmica del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etil-benzimidazolio.

La estabilidad térmica del líquido iónico se determinó por medio de la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). El estudio se realizó en atmósfera de aire, utilizando N₂ como gas acarreador en un rango de temperatura desde 30 hasta 600°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min (Figura 19).

En diferentes estudios se ha identificado que la descomposición térmica de los líquidos iónicos tipo imidazolio sigue la ruta de reacción de una eliminación E2^[70], la cual es inversa a la reacción de formación del compuesto (SN2), por lo que se esperaría que la descomposición térmica se dé en un solo paso, sin embargo existen reportes de que la estabilidad térmica de los líquidos iónicos depende en gran medida del anión y en nuestro caso el dihidrógenofosfato es un anión que presenta cuatro pérdidas de peso importantes: la primera arriba de 60 °C se debe a la pérdida de agua presente en el H₃PO₄ que se utilizó como reactivo,

posteriormente a 186°C se presenta la primera deshidratación en la que se forma ácido pirofosfórico ($H_4P_2O_7$), seguido a esta reacción ocurre una segunda deshidratación a 326°C para formar ácido metafosfórico (HPO_3) a continuación, a 408 °C, se forma pentóxido de fósforo (P_2O_5). Finalmente la descomposición del catión inicia hacia los 486 °C con la pérdida de las cadenas alifáticas y termina con la descomposición del anillo a los 566°C. (Tabla V) ^[23].

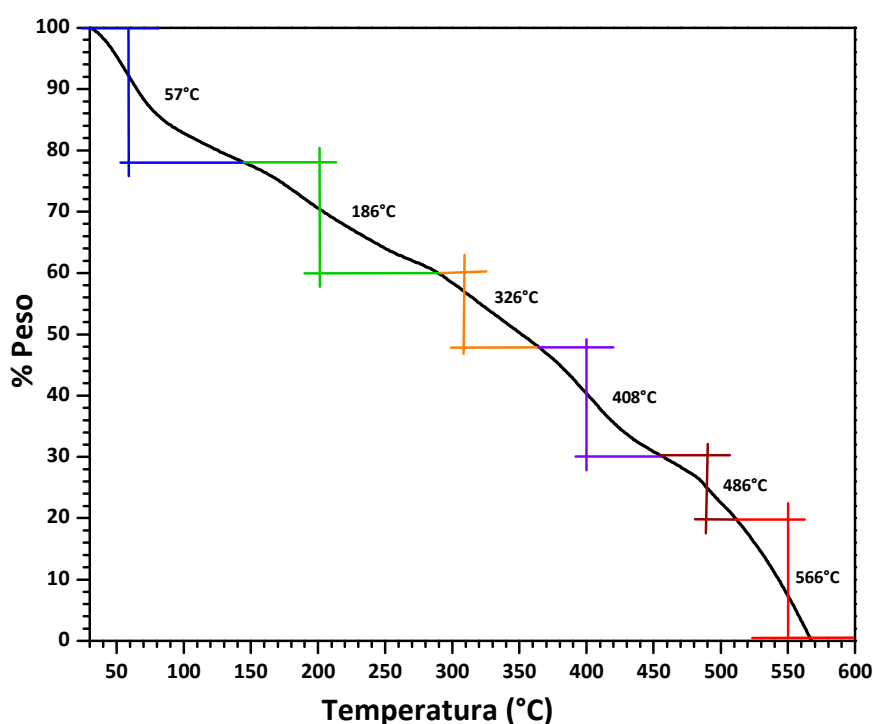


Figura 19. Análisis termogravimétrico del líquido iónico.

Tabla V. Temperaturas a las que ocurren las principales reacciones del líquido iónico según el TGA.

Reacción	Temperatura (°C)
H_3PO_4 85% $\rightarrow H_3PO_4 + H_2O$	57
$2 H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$	186
$H_4P_2O_7 \rightarrow 2 HPO_3 + H_2O$	326
$2 HPO_3 \rightarrow P_2O_5 + H_2O$	408
Descomposición cadenas alifáticas	486
Descomposición del benzimidazolio	566

Debido a la inestabilidad térmica del dihidrógenofosfato (H_2PO_4^-), el rango de temperatura al cual se puede utilizar el líquido iónico sintetizado se limita a los 200 °C ya que por encima de dicha temperatura el anión empieza a deshidratarse poco a poco hasta la formación de P_2O_5 . Contrario a este comportamiento, el catión benzimidazolio (BuEtBIm^+) es estable térmicamente hasta aproximadamente 450 °C en donde se observa la pérdida de las cadenas alifáticas unidas al anillo benzimidazolio y finalmente a 500 °C se presenta la descomposición del heterociclo.

III.1.3. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del líquido iónico.

La viscosidad describe la resistencia interna de un líquido a fluir y puede ser considerado como una medida de la fricción del fluido. En un líquido iónico, la viscosidad, interviene fuertemente en la difusión de las especies que se disuelven o dispersan en él ^[70]. Se sabe que la viscosidad del líquido iónico es generalmente influenciada por la interacción entre los cationes y aniones que lo componen, así como por las interacciones intramoleculares, la simetría y el tamaño de los iones que lo conforman ^[71]. Por ejemplo para el mismo catión, la viscosidad de los líquidos iónicos está determinada por la naturaleza del anión, esta propiedad es baja para líquidos iónicos con aniones largos y alta para aniones no planos y simétricos. En general, la viscosidad disminuye su valor en la serie $[\text{Cl}^-] > [\text{PF}_6^-] > [\text{BF}_4^-] \approx [\text{NO}_3^-] > [\text{NTf}_2^-]$ ^[72]. Esto se debe a que la disminución en el tamaño del anión disminuye las interacciones de tipo Van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno. Aunque la influencia del catión sobre la viscosidad es menor, se ha observado que un aumento en la longitud de la

cadena del sustituyente alquílico del anillo imidazolio supone un aumento en los valores de viscosidad, pudiendo ser ésta disminuida con el uso de cadenas muy ramificadas ^[73]. Las viscosidades de líquidos iónicos son relativamente altas en comparación con los solventes orgánicos comunes que suelen estar entre 0.2 y 10 cP a temperatura ambiente ^[74], para dar una idea del orden de magnitud, la viscosidad del agua a 25°C es de 0.890 cP mientras que la de los líquidos iónicos va desde 10 hasta >105 cP ^[75] a la misma temperatura (Tabla VI). Pese a que esta propiedad es importante para el desarrollo de líquidos iónicos para un propósito específico, la información disponible es todavía escasa y se limita a unas pocas clases de líquidos iónicos.

Tabla VI. Viscosidad de líquidos iónicos tipo imidazolio a 25 °C.

Líquido Iónico		Viscosidad (cP)
Catión	Anión	
3-etil-1-metilimidazolio	Bis(trifluorometansulfonil)imida	34 ^[75]
3-butil-1-metilimidazolio	Bis(trifluorometansulfonil)imida	52 ^[76]
3-hexil-1-metilimidazolio	Perfluoroalquilfosfato	74 ^[77]
3-butil-1-metilimidazolio	Trifluorometansulfonato	90 ^[75]
3-butil-1-metilimidazolio	Tetrafluoroborato	112 ^[78]
3-butil-1-metilimidazolio	Hexafluorofosfato	371 ^[79]
3-butil-1-etilbenzimidazolio	Dihidrógenofosfato	817.1*
3-butil-1-etilbenzimidazolio	Yoduro	1110 ^[80]
3-butil-1-etilbenzimidazolio	Cloruro	7453 ^[77]

*La viscosidad del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio sintetizado no se pudo medir a 25°C debido a que el detector disponible abarca un rango de 50-1000 cP (Viscosímetro Viscolab XXX), el valor reportado en la tabla corresponde a 40°C.

En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio. Las mediciones experimentales se hicieron desde 30 hasta 100 °C (Figura 20) sin embargo, se

necesita predecir el comportamiento de dicho compuesto a temperaturas entre 150 y 200°C, debido a que se pretende aplicar en una PEMFC de alta temperatura. Los valores de viscosidad obtenidos (Tabla VII) fueron ajustados siguiendo el modelo matemático Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{B}{(T-T_0)}}$$

donde η representa la viscosidad a la temperatura T , η_0 es una constante pre exponencial que corresponde a una viscosidad de referencia, B es un parámetro independiente y T_0 representa la temperatura a la cual el valor de la viscosidad tiende a infinito. En base al modelo VTF se calcularon las viscosidades del líquido iónico a 150 y 200°C las cuales resultaron ser de 15.84 y 6.30 cP respectivamente (Figura 21).

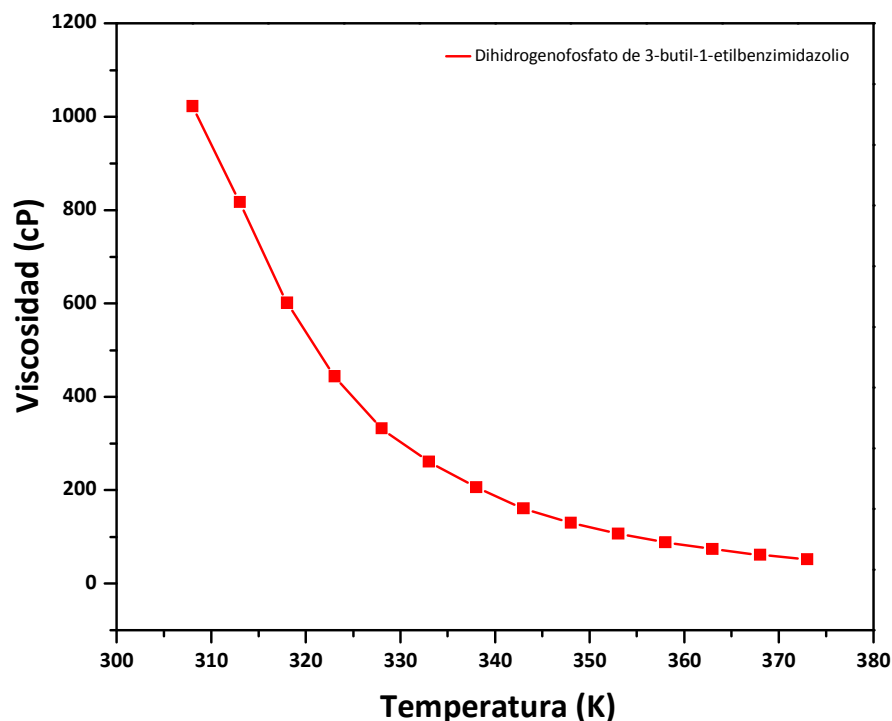


Figura 20. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del líquido iónico.

Tabla VII. Valores de viscosidad encontrados para el líquido iónico sintetizado.

Temperatura (K)	Viscosidad (cP)	Temperatura (K)	Viscosidad (cP)
313	817.1	343	161.0
318	601.7	348	129.9
323	444.3	353	107.1
328	332.2	358	88.38
333	261.2	363	74.35
338	206.0	368	61.83

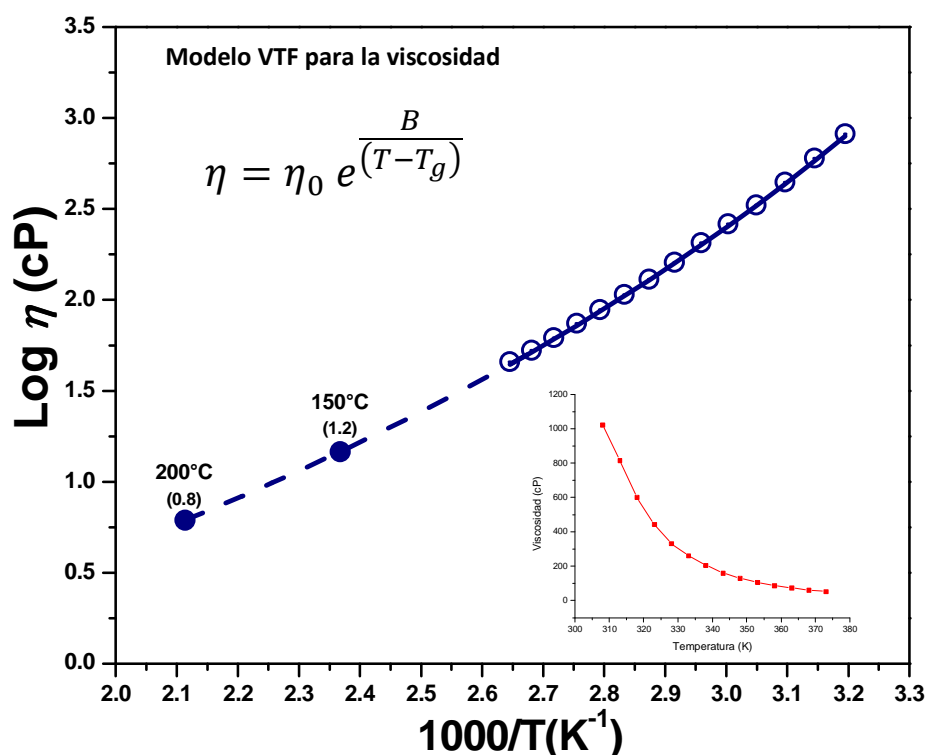


Figura 21. Comportamiento VTF de la viscosidad del líquido iónico sintetizado. Los puntos vacíos son los datos experimentales y los llenos fueron calculados en base al modelo.

III.1.4. Efecto de la temperatura sobre la conductividad del líquido iónico.

El comportamiento de las magnitudes físicas de dicha sustancia respecto al cambio de temperatura es un factor determinante en elección de la aplicación que tendrá un líquido iónico en sistemas de almacenamiento de energía (capacitores

electroquímicos, baterías, celdas de combustible, etc.). El análisis de los datos físicos (viscosidad y conductividad), permite desarrollar modelos teóricos que expliquen y predigan el comportamiento del compuesto de interés.

En los líquidos iónicos, la conductividad es una propiedad directamente proporcional a la temperatura y regularmente es una función inversa de la viscosidad. Depende principalmente de la movilidad de los iones, el tamaño, la deslocalización de cargas en el anión, la densidad, etc.^[76]. Generalmente los líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y piridinio presentan altos valores de conductividad iónica alrededor de 1 y 10^{-1} S/cm, respectivamente (Tabla VIII).

Tabla VIII. Conductividad de líquidos iónicos tipo imidazolio a 25 °C.

Líquido Iónico		Conductividad (mS/cm)
Catión	Anión	
3-etil-1-metilimidazolio	Bis(trifluorometansulfonil)imida	8.8 ^[75]
3-butil-1-metilimidazolio	Bis(trifluorometansulfonil)imida	3.9 ^[76]
3-butil-1-metilimidazolio	Trifluorometansulfonato	3.7 ^[75]
3-butil-1-metilimidazolio	Tetrafluoroborato	1.7 ^[78]
3-butil-1-metilimidazolio	Hexafluorofosfato	1.5 ^[79]
3-butil-1-etilbenzimidazolio	Dihidrógenofosfato	0.0173

Para determinar el efecto de la temperatura sobre la conductividad del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia, el análisis de los datos se realizó a partir de los gráficos Nyquist de obtenidos (Figura 22) y utilizando un circuito equivalente para modelar los datos.

La conductividad del líquido iónico se calculó con el inverso de la resistencia a corriente directa ($-Z''=0$ gráfico Nyquist) multiplicado por la constante de celda (Tabla IX). Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, en un intervalo de 303 a 373 K (Figura 23).

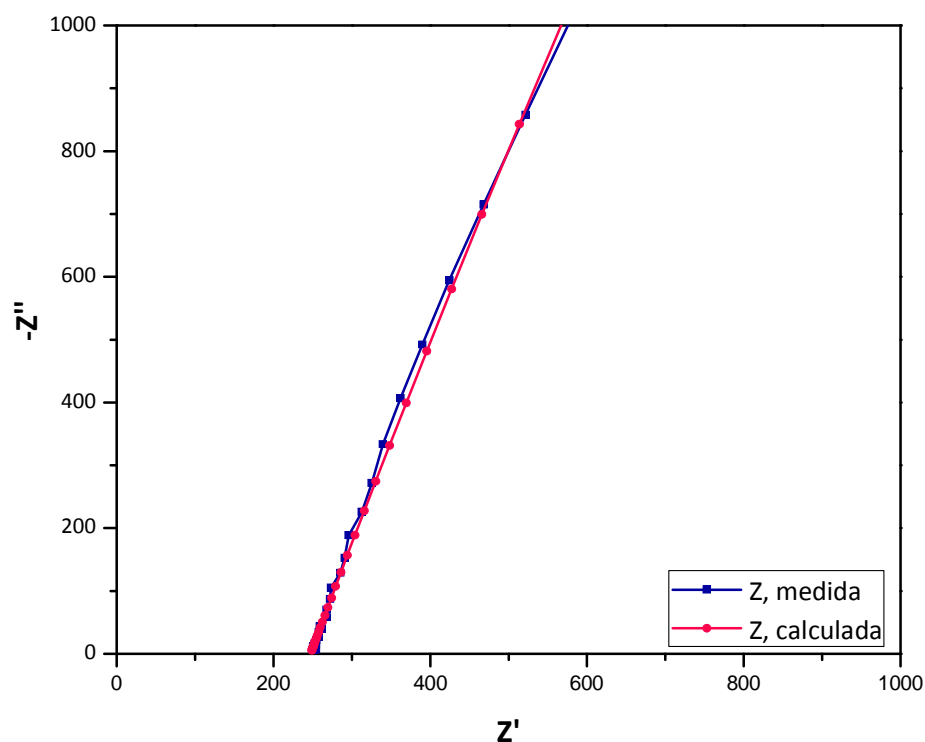


Figura 22. Grafico de Nyquist.

Tabla IX. Valores de conductividad medidos para el líquido iónico a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Conductividad (σ) (mS/cm)	Temperatura (K)	Conductividad (σ) (mS/cm)
303	1.73×10^{-2}	343	9.11×10^{-2}
313	2.79×10^{-2}	353	1.23×10^{-1}
323	4.39×10^{-2}	363	1.64×10^{-1}
333	6.56×10^{-2}	373	1.99×10^{-1}

El comportamiento de la conductividad iónica al variar la temperatura se analizó con la ecuación VTF (Figura 24). Donde σ representa la conductividad iónica

de la sal de benzimidazolio, σ_0 es una constante pre exponencial, B es un factor relacionado con la energía de activación y T_0 es la temperatura ideal de transición vítrea. A partir de este ajuste matemático fue posible calcular la conductividad iónica del BuEtBImH₂PO₄ a 423 y 473 K, los valores de conductividad obtenidos fueron $\geq 1 \times 10^{-1}$ S/cm para ambas temperaturas. Comparado con otros LI imidazolio, la conductividad del líquido iónico sintetizado es lo suficientemente elevada para su aplicación como agente dopante combinado con H₃PO₄ en electrolitos poliméricos para PEMFC de alta temperatura los cuales, de acuerdo al departamento de Energía de Estados Unidos, deben presentar una conductividad iónica de 0.1 S/cm a 393 K (120°C) para aplicaciones de automoción^[77].

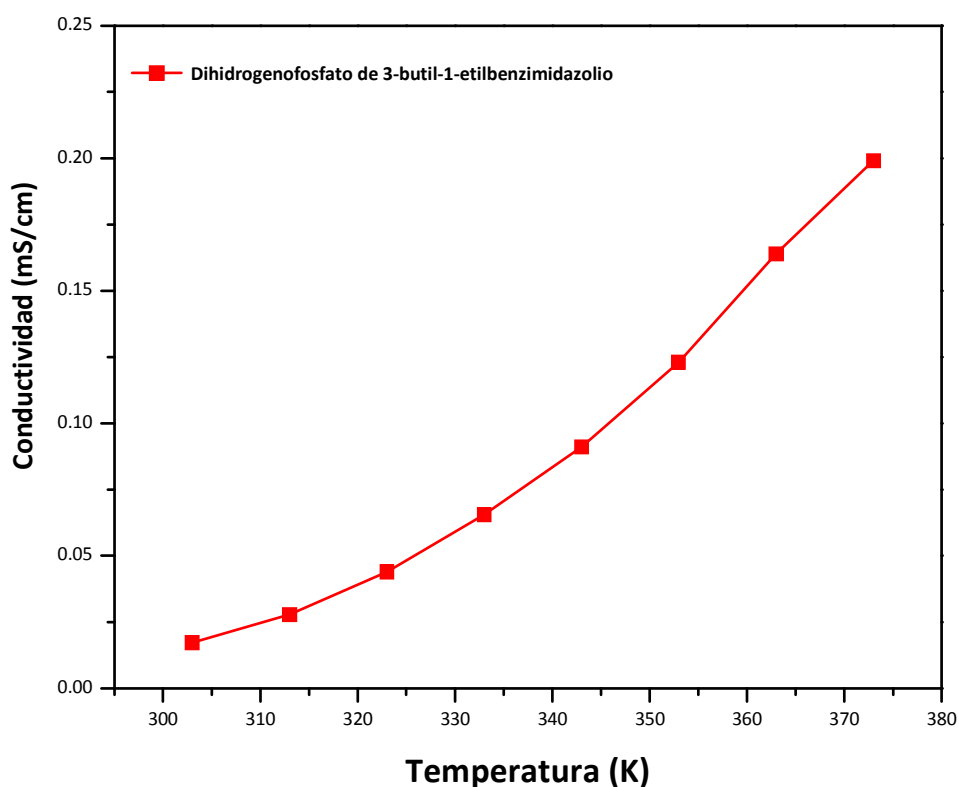


Figura 23. Efecto de la temperatura sobre la conductividad iónica del líquido iónico dihidrogenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.

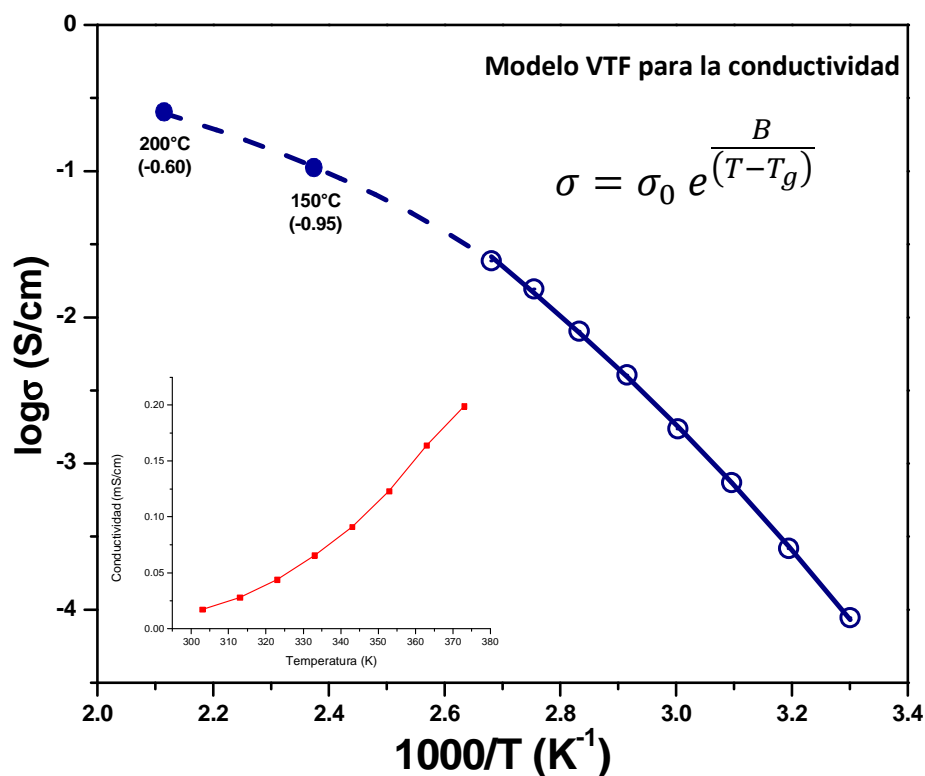


Figura 24. Comportamiento tipo VTF de la conductividad del líquido iónico tipo benzimidazolio.

III.1.5. Estabilidad electroquímica del líquido iónico dihidrógeno fosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio.

Una de las propiedades más importantes de los líquidos iónicos es que presentan una amplia ventana de potencial, ya que es directamente proporcional a la estabilidad del compuesto frente a procesos de oxidación y/o reducción. Dicha propiedad puede ser determinada mediante voltamperometría cíclica (VC) y consiste en hacer un barrido de voltajes empezando en valores positivos (voltaje anódico) llegando hasta valores negativos (voltaje catódico) y finalmente regresar al voltaje inicial. Al final del análisis se tendrá la ventana de potencial del líquido iónico, la cual es la región en la que no ocurre ninguna reacción farádica.

La estabilidad electroquímica del líquido iónico sintetizado se determinó por VC, para ello se utilizó una celda convencional de tres electrodos: electrodo de trabajo de carbón vítreo, contraelectrodo de Pt y electrodo de pseudoreferencia de Ag. Los experimentos se realizaron a diferentes velocidades de barrido desde 50 hasta 500 mV/s (Figura 25). La ventana resultante para el líquido iónico sintetizado fue de 1.4 V y contrasta con lo reportado en la literatura en donde se indica que la mayoría de los líquidos iónicos presentan una ventana electroquímica entre 3-6 V [78, 79]; la diferencia entre el valor obtenido y el reportado en bibliografía se atribuye a una inestabilidad del catión (BuEtBIm)⁺ frente a la reducción.

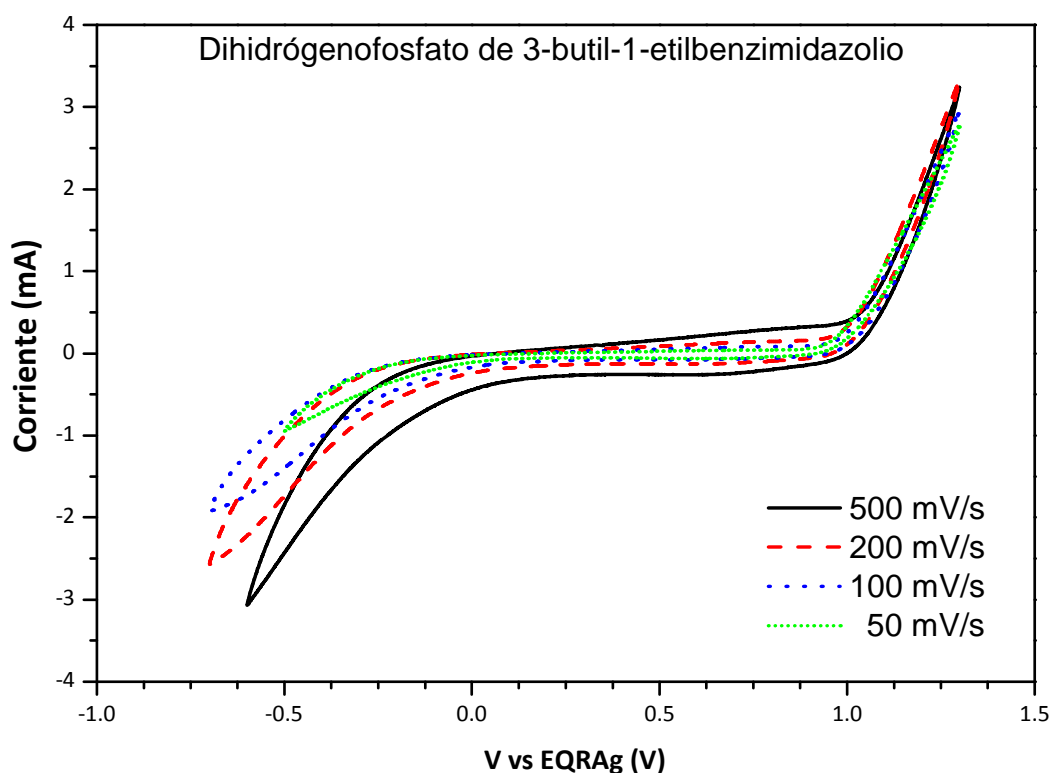


Figura 25. Voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el LI sintetizado.

En diversos estudios se ha determinado que la estabilidad de los líquidos iónicos con cationes tetraalquilamonio, dialquilpirrolidinio y dialquilpiperidino es mayor que los basados en imidazolio y/o benzimidazolio, debido a que los heterociclos aromáticos tienen una menor resistencia a la reducción. Sin embargo se puede incrementar la estabilidad electroquímica de los LI's tipo 1,3-dialquilimidazolio aumentando el número de insaturaciones de los sustituyentes alquilo unidos al anillo (Figura 26).

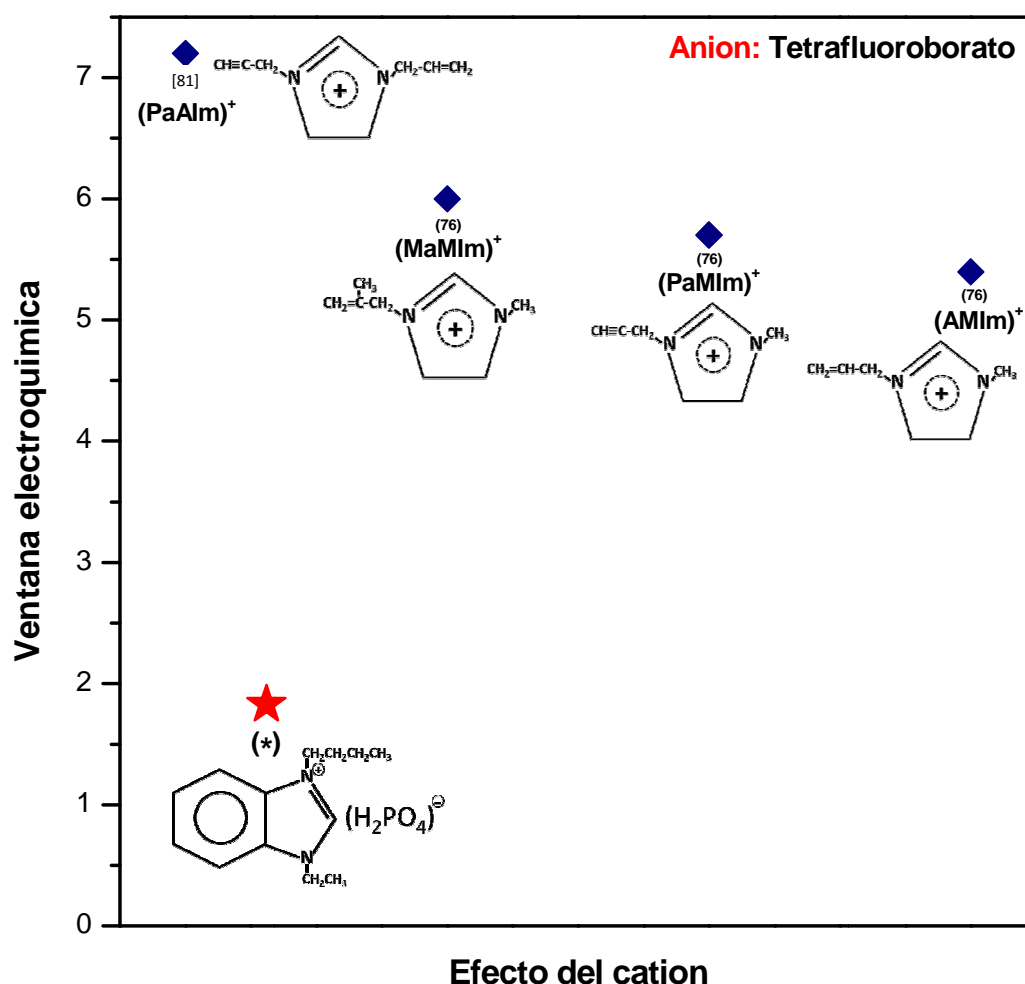


Figura 26. Comparación de ventanas electroquímicas de diferentes liquido iónicos con el mismo anión (BF_4^-) pero con cationes 1,3-dialquilimidazolio de diferente grado de insaturación en los sustituyentes. (*) Presente trabajo.

Con el fin de corroborar la ventana electroquímica obtenida se añadió al sistema de estudio 1 mg de ferroceno como estándar interno, tal y como lo recomienda la IUPAC para sistemas no acuosos, por lo tanto los potenciales obtenidos están referidos al sistema ferroceno/ferricio (Fc/Fc^+). Del mismo modo se realizó la prueba antes mencionada en un líquido iónico comercial (Tetrafluoroborato de 3-butil-1-metilimidazolio) para verificar que el montaje de la celda sea el adecuado (Figura 27).

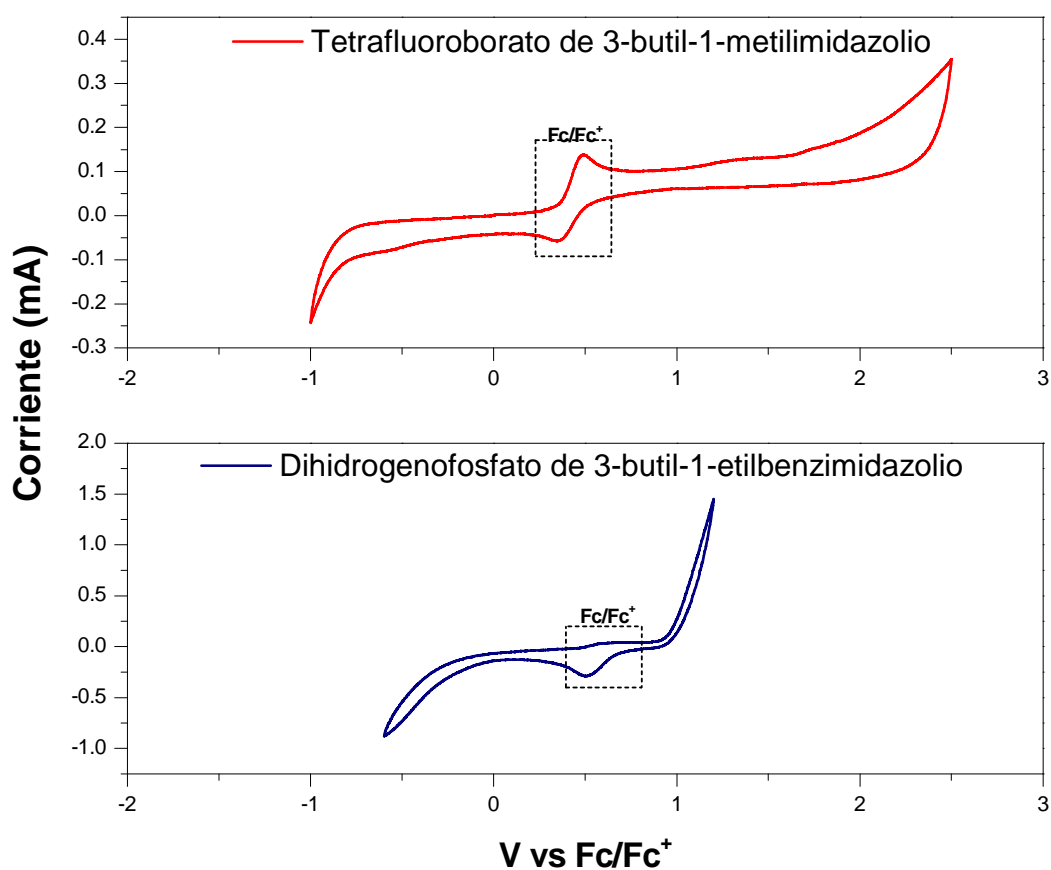


Figura 27. Arriba: ventana electroquímica para el líquido iónico comercial tetrafluoroborato de 3-butil-1-etilimidazolio. Abajo: Ventana electroquímica del líquido iónico benzimidazolio sintetizado.

De acuerdo con la bibliografía el voltamperograma del ferroceno debe mostrar una única onda de oxidación en el barrido directo y debe acompañarse por

la correspondiente onda de reducción en el barrido inverso, la existencia del proceso redox reversible se confirma si los valores de la relación i_{pa}/i_{pc} son cercanos a la unidad, otro punto a tomar en cuenta es la separación entre los picos que debe ser aproximadamente igual al valor ideal de 80 mV característico para este par redox. Todos los puntos antes mencionados se cumplen en nuestros experimentos lo que indica que el sistema de electrodos utilizado es el adecuado del mismo modo se confirma que la ventana de potencial obtenida para el LI sintetizado es de 1.4 V.

Cabe destacar que el voltaje generado entre los electrodos de una PEMFC oscila entre 0.5 y 1.23 V ^[80], lo que indica que nuestro líquido iónico se puede probar como agente dopante en electrolitos poliméricos para dichos dispositivos, ya que su estabilidad electroquímica está por encima de la diferencia de potencial producida en la celda.

III.2. Síntesis y caracterización del ABPBI.

III.2.1. Caracterización estructural del Poli(2,5-benzimidazolio). (ABPBI).

El ABPBI utilizado en este trabajo se obtuvo mediante la reacción de policondensación del ácido 3,4-diaminobenzoico (DABA) en ácido polifosfórico $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ (Figura 28).

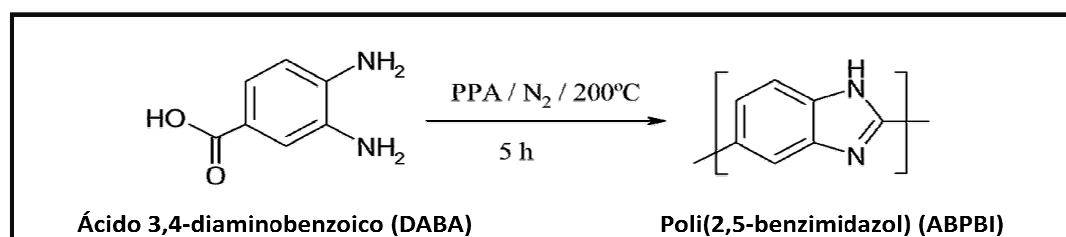


Figura 28. Reacción de condensación del DABA en PPA para formar ABPBI.

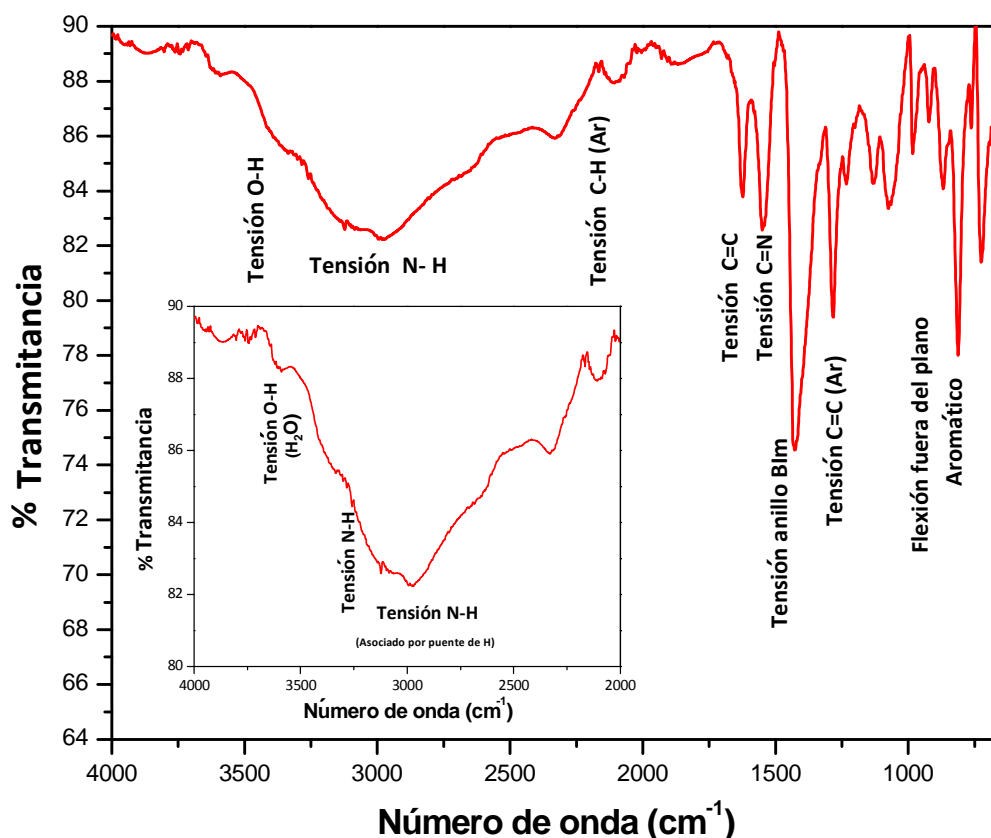


Figura 29. FTIR del poli(2,5-benzimidazol) sintetizado. **b)** Ampliación en zona de 4000-2500 cm^{-1} .

El espectro FTIR del ABPBI sintetizado (Figura 29) muestra que se produjo la condensación de la *o*-diamina con el ácido polifosfórico dando lugar a la formación del anillo benzimidazol, esto se comprueba debido a que no se observa ninguna banda asignable al grupo carbonilo del DABA ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), mientras que sí se observan las bandas características de este tipo de polímeros como las situadas entre 3360 cm^{-1} y 3125 cm^{-1} atribuidas a la tensión N-H del anillo de imidazol no asociado y asociado por puente de hidrógeno respectivamente, cabe mencionar que estas bandas se presentan anchas debido a la presencia de H_2O ocluida en la estructura polimérica (Figura 26 b). Las tensiones C=C y C=N son otras de las bandas que caracterizan a los benzimidazoles y aparecen entre 1627 y 1546 cm^{-1} . Las

bandas intensas en 1424 y 1395 cm^{-1} son debidas a las flexiones en el plano de los anillos BIm. Las flexiones C-H en el plano aparecen como un hombro débil a 1308 cm^{-1} . Finalmente las flexiones fuera del plano de anillos aromáticos aparecen entre 862 y 721 cm^{-1} .^[82] (Tabla X).

Tabla X. Bandas encontradas en FTIR para el ABPBI sintetizado.

Asignación de banda	No. de onda (cm^{-1})
Tensión N-H no asociado	3125, 3360
Tensión N-H asociado por puente de H	2983
Tensión C=C/ C=N	1627/1546
Flexiones en el plano del BIm	1424, 1395 (hombro pequeño)
Flexiones C-H en el plano	1289, 1236 (hombro pequeño)
Flexiones fuera del plano Ar	862, 818, 721

La composición química del polibenzimidazolio sintetizado es ABPBI•2H₂O y fue obtenida mediante el análisis elemental de C, H y N. (Tabla XI).

Tabla XI. Análisis Elemental de ABPBI.

Elemento	Calculado C ₇ H ₄ N ₂ •2H ₂ O	Experimental
%C	55.26	54
%H	18.42	18
%N	5.26	4.3

III.2.2. Estabilidad térmica del ABPBI.

La estabilidad térmica del ABPBI se determinó mediante análisis termo gravimétrico (TGA) en atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 30 hasta 850 $^{\circ}\text{C}$.

El termograma resultante revela que el polibenzimidazol presenta una primer pérdida de 20% en peso alrededor de 80 °C que se debe a la evaporación del agua ocluida en la estructura polimérica. Después de 100°C el peso de la muestra se mantiene prácticamente constante hasta la degradación del polímero cerca de 500 °C. Las temperaturas exactas a las que ocurrieron los eventos se determinaron a partir de la primera derivada del TGA (Figura 30).

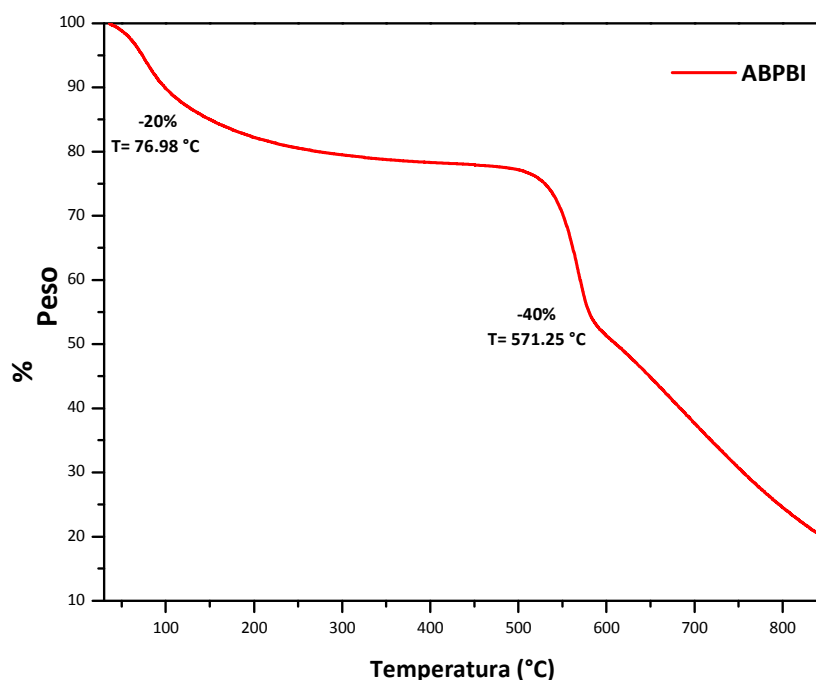


Figura 30. TGA del Poli(2,5-benzimidazolio) en atmósfera de aire a 10 °C/min.

III.2.3. Determinación de la conductividad del ABPBI sin dopar.

Los polibenzimidazoles no dopados son materiales aislantes o presentan una conductividad muy baja. A fin de establecer un punto de partida para comparar la conductividad de las membranas antes y después del dopaje, se midió la conductividad del ABPBI sin dopar (llámese “dopaje” a la cantidad de mezcla $\text{Li-H}_3\text{PO}_4$ absorbida por la membrana). Las mediciones se realizaron a partir de

membranas de ABPBI de ~200 micrómetros de espesor las cuales fueron recubiertas con oro para asegurar un buen contacto los electrodos (Figura 31). Posteriormente la conductividad se determinó en un potenciostato galvanostato aplicando una voltaje de 10mV en un rango de 0.5 Hz a 100kHz a 25 a 100 y 150 °C.

De acuerdo a los resultados de este análisis, el poli (2,5-benzimidazol) no dopado presenta una conductividad muy baja que varía desde 3.9457×10^{-13} hasta 1.3846×10^{-11} S/cm a 25 y 150 °C respectivamente (Tabla XII).

Tabla XII. Conductividad del ABPBI sin dopar.

Temperatura (K)	Conductividad (S/cm)
298	3.9457×10^{-13}
373	1.6573×10^{-12}
423	1.3846×10^{-11}

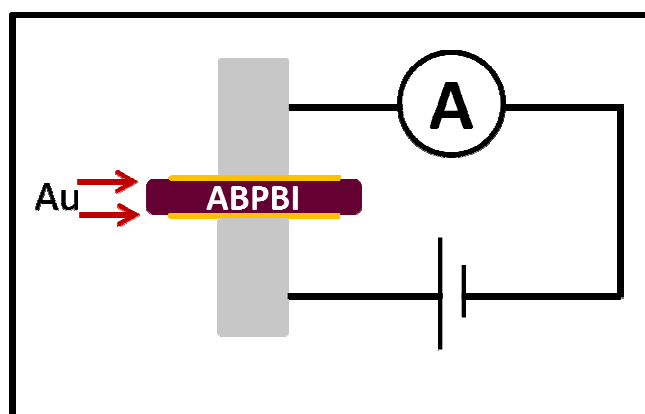


Figura 31. Ensamble utilizado para la medición de conductividad del ABPBI.

III.3. Preparación y caracterización de las membranas de ABPBI-H₃PO₄-BuEtBImH₂PO₄.

La preparación de las PEM's se llevo a cabo al sumergir películas de ABPBI en un baño de dopaje con diferentes proporciones de H₃PO₄ y líquido iónico BuEtBImH₂PO₄ (Tabla XIII). La inmersión fue por 24 h, transcurrido el tiempo las membranas se secaron con papel absorbente y finalmente en un horno de vacío a 80 °C por 24 horas para determinar la cantidad de mezcla absorbida por diferencia de peso antes y después del tratamiento (Tabla XIV).

Tabla XIII. Cantidad de mezcla absorbida por las membranas de ABPBI después del dopaje.

Muestra	Composición baño de dopaje LI: H ₃ PO ₄ (%)	Peso antes del dopaje (g)	Peso después del dopaje (g)	Mezcla absorbida (g)	% Peso mezcla absorbida
1	0:100	0.2430	0.2824	0.0394	16.21
2	25:75	0.2750	0.6172	0.3422	124.43
3	50:50	0.3493	0.6540	0.3047	87.23
4	75:25	0.2174	0.3066	0.0892	41.03
5	100:0	0.1195	0.1218	0.0023	1.92

Si se compara la cantidad de mezcla absorbida, se observa que la captación de mezcla dopante por parte de las membranas disminuye a medida que la concentración de líquido iónico la mezcla aumenta, esto se atribuye al incremento en la viscosidad del baño de dopaje por lo que hay una mayor dificultad para que la mezcla penetre en la estructura polimérica. Cabe mencionar que la diferencia en

peso en la muestra 1 se atribuye principalmente a la disolución de la membrana en el H_3PO_4 no así a la captación de ácido por el ABPBI.

III.3.1. Caracterización espectroscópica de las membranas ABPBI- H_3PO_4 - BuEtBIm H_2PO_4 .

Las membranas dopadas se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo. Las bandas correspondientes al polibenzimidazol, líquido iónico y H_3PO_4 fueron asignadas en base a los espectros individuales de los compuestos (Figura 32).

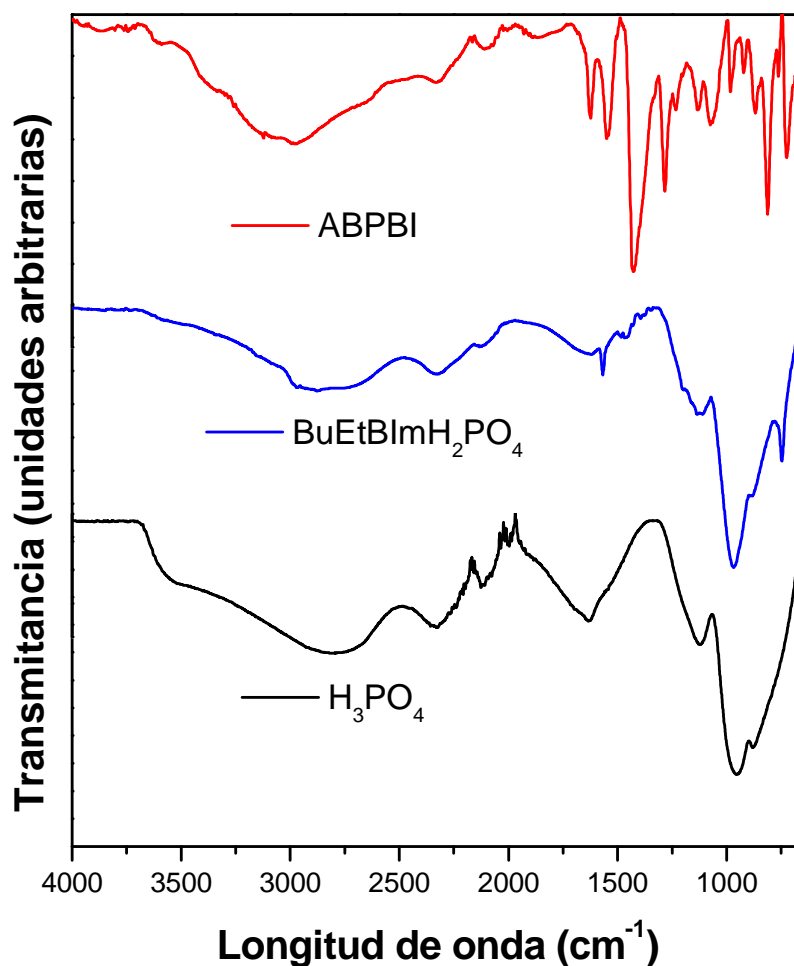


Figura 32. FTIR de los tres componentes del sistema.

En los espectros de las membranas dopadas con LI y ácido fosfórico se observa la interacción entre el H_3PO_4 y el anillo de imidazol en la zona comprendida de 4000 a 2000 cm^{-1} . Las bandas de N-H libre y asociado por puente de hidrógeno disminuyen, aunque no desaparecen, y al mismo tiempo se observa la aparición de una banda muy ancha entre 3000 y 2500 cm^{-1} debido a la formación del enlace $\text{N}^+\text{-H}$, originada por la protonación de la imina en el ABPBI, la presencia de grupos imino protonados y no protonados da un indicio de que el ion H^+ se mueve “saltando” entre las moléculas de ácido, líquido iónico y los anillos de imidazol, desde un imidazol protonado a uno no protonado, a través de una molécula de ácido y/o líquido iónico (Mecanismo de Grotthus). Este comportamiento resulta coherente con el mecanismo propuesto para la conducción protónica en membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico.^[83,84]

Por otro lado, es posible asignar dos bandas principales debidas a la tensión O-H del ácido fosfórico y al del grupo dihidrógeno fosfato del LI^[85]. La primera de ellas aparece alrededor de 2700 a 3000 cm^{-1} y se encuentra solapada con la tensión $\text{N}^+\text{-H}$. La segunda banda esta centrada en 2350 cm^{-1} y se aprecia con mayor intensidad en las muestras con mayor grado de dopaje. Las bandas que se observan por debajo de los 1000 cm^{-1} proporcionan información cualitativa del grado de dopaje de la membrana. Las bandas atribuibles al ácido fosfórico libre, aparecen en alrededor de los 1250 y 850 cm^{-1} .

Otro aspecto importante de señalar es la desaparición de las tensiones debidas al ácido metano sulfónico ($1200 - 1050 \text{ cm}^{-1}$) utilizado en el moldeo de las membranas, esto indica que no es necesario lavar las membranas ya que el MSA se elimina en su totalidad en durante el dopaje (Figura 33).

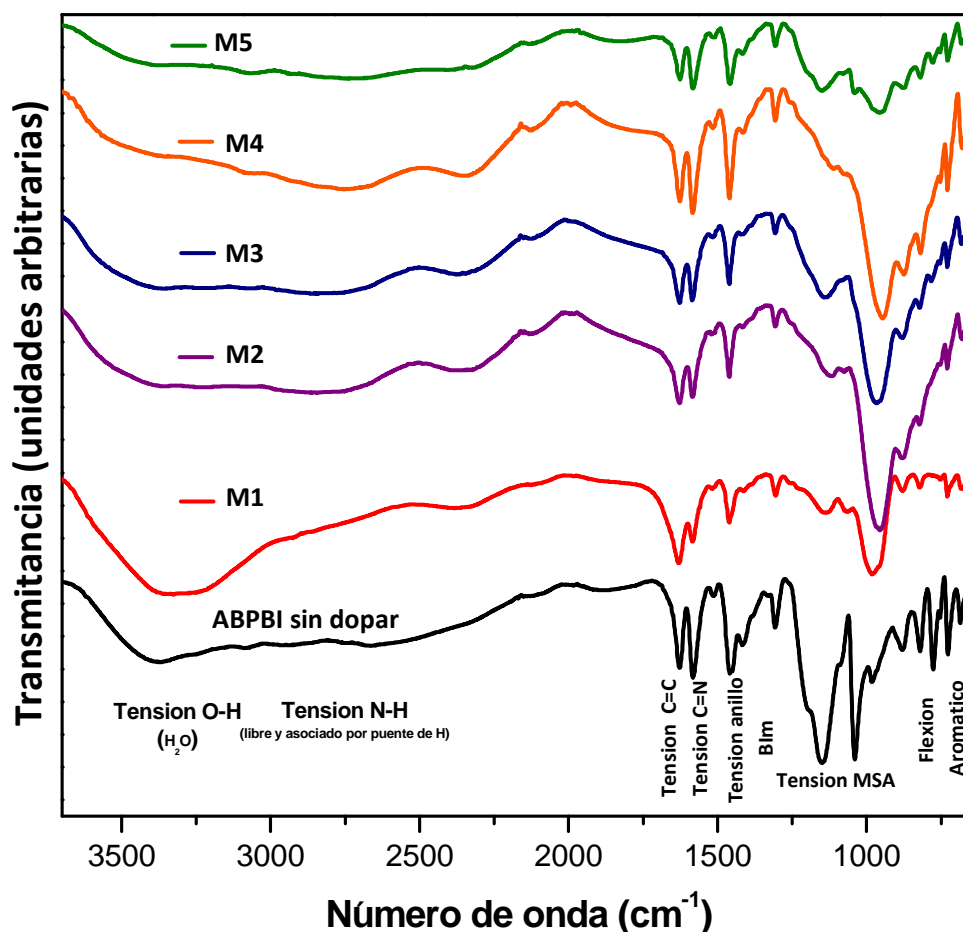


Figura 33. FTIR de las membranas después del dopaje.

Es importante señalar que a medida que se incrementó el contenido de H_3PO_4 en el baño de dopaje las membranas resultaron más frágiles, es por eso que se analizó con mayor detalle el espectro de la membrana dopada con 100% líquido iónico, para verificar que éste último penetre a través del polímero y poder sustituir el ácido fosfórico por completo de los baños de dopaje (Figura 34).

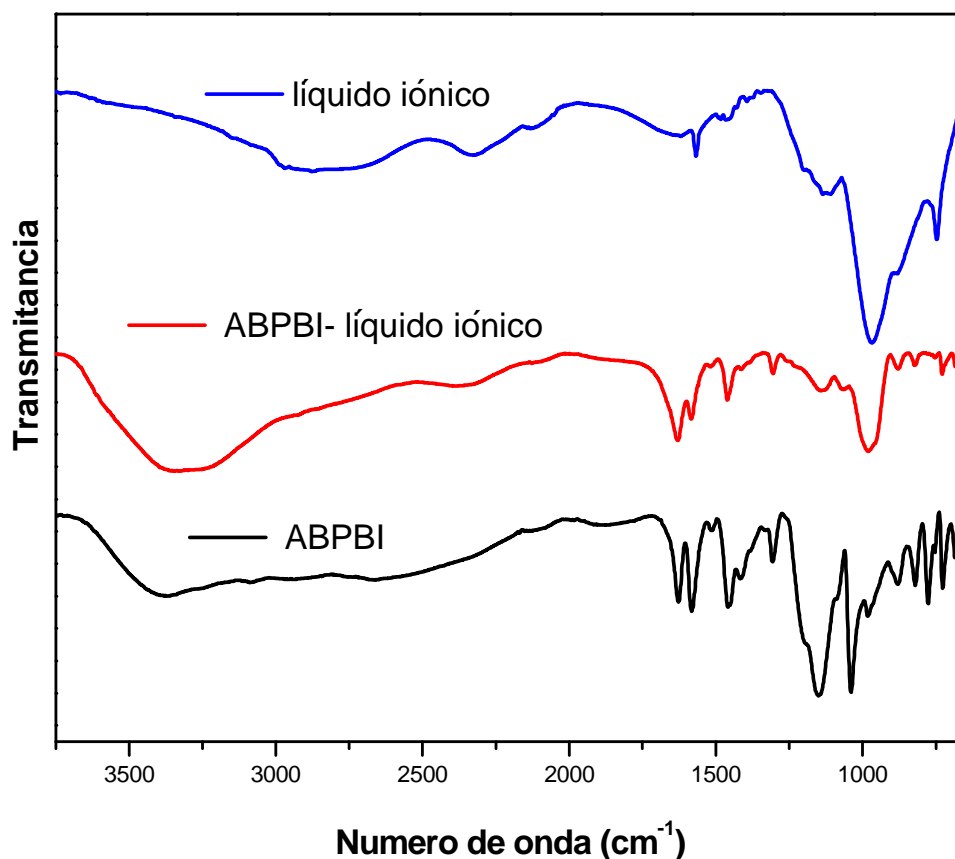


Figura 34. Espectro infrarrojo del ABPBI (abajo), membrana ABPBI-LI (centro) y BuEtBImH₂PO₄ (arriba).

Como se aprecia en la figura anterior, la membrana de ABPBI impregnada con líquido iónico presenta los picos característicos tanto del BuEtBImH₂PO₄ puro como del polímero sin modificar este hecho indica la afinidad que existe entre los dos compuestos así como capacidad del ABPBI para retener el líquido iónico en la matriz polimérica.

III.3.2. Estabilidad térmica de las membranas ABPBI-H₃PO₄-BuEtBImH₂PO₄.

Se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera de N₂ a las membranas dopadas desde 25 hasta 400 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los termogramas resultantes fueron muy similares para las muestras (excepto la M1) y

revelan que las membranas pierden humedad desde el principio del análisis hasta cerca de 150 °C. Después de esta temperatura el peso permanece prácticamente constante (Figura 35). Como nuestro principal objetivo es que las membranas preparadas puedan ser utilizadas a temperaturas entre 80 y 150 °C, era importante que en el TGA no se presentaran pérdidas de peso importantes ya que esto indicaría la degradación de la membrana es por eso que el análisis solo se realizó hasta los 400°C por lo que no se alcanzó a apreciar la descomposición total del polímero que ocurre a los 550°C. Cabe la aclaración que la diferencia en el comportamiento de la muestra 1, se atribuye a que fue dopada en un baño de H_3PO_4 al 85% por lo que la cantidad de agua absorbida por la membrana fue mucho mayor comparada con las otras muestras.

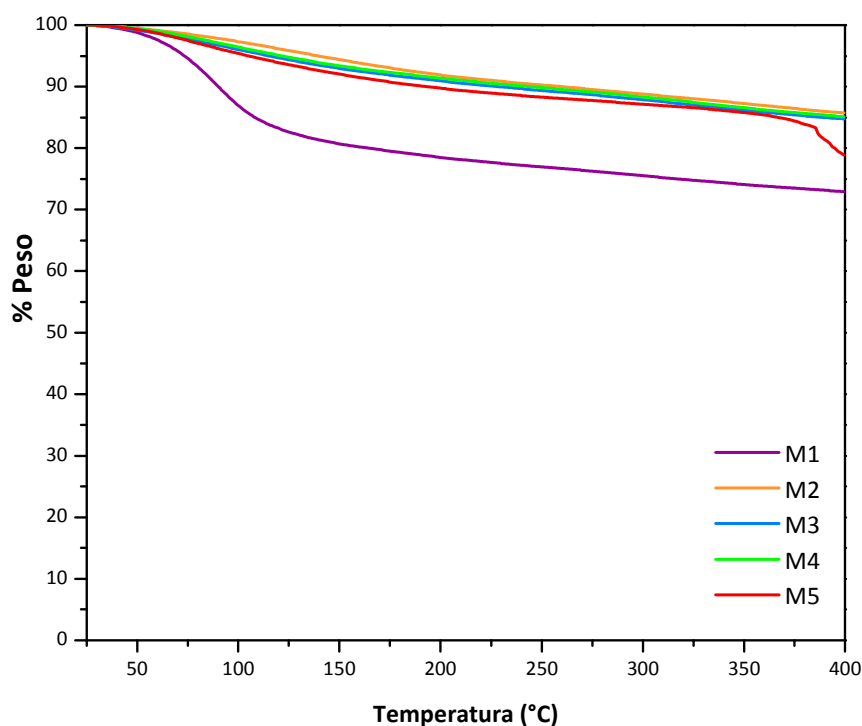


Figura 35. Análisis termogravimétricos de las membranas preparadas.

III.3.3. Conductividad de las membranas ABPBI-H₃PO₄-BuEtBImH₂PO₄.

Para comprobar el efecto de la adición de H₃PO₄ y líquido iónico en las membranas de ABPBI, se determinó la conductividad en ellas en función de la temperatura. Para ello se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia, se utilizó una muestra de 0.5 x 0.6 cm y aproximadamente 200 µm de espesor. El registro de conductividad se realizó a medida que se calentaba el horno desde la temperatura ambiente hasta 150 °C. Las muestras seleccionadas para las mediciones fueron M3, M4 y M5 ya que M1 y M2 resultaron ser muy frágiles en el manejo. Así mismo la temperatura de los baños de dopaje se mantuvo a 50 °C por 8 horas con el fin de disminuir su viscosidad y favorecer su absorción en el polímero.

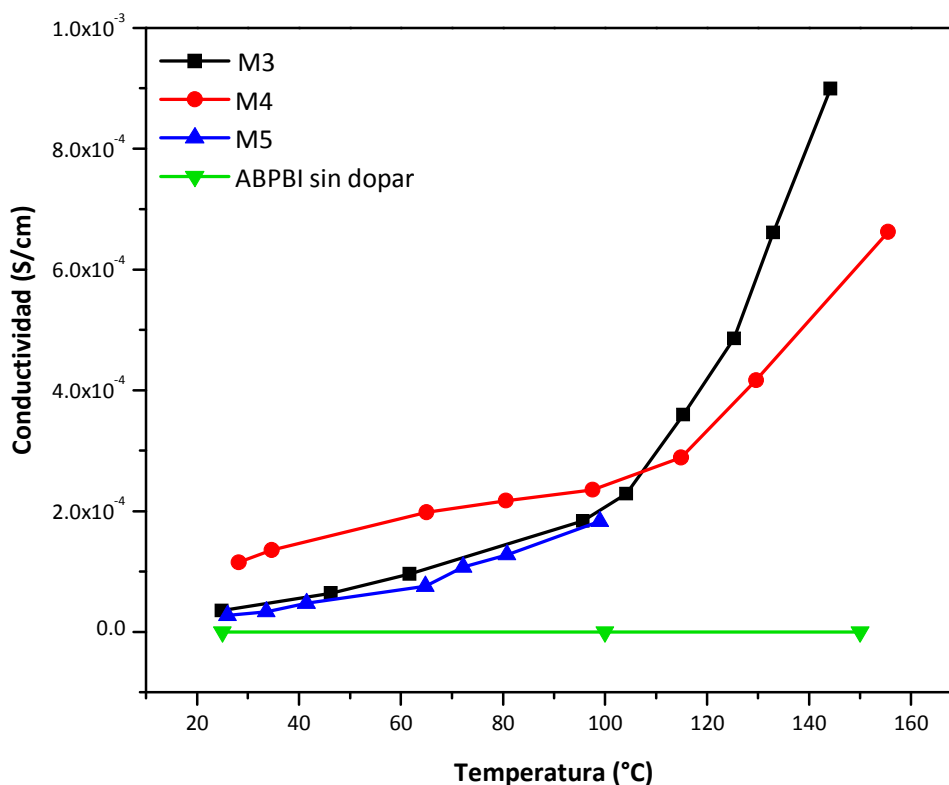


Figura 36. Conductividad de las membranas dopadas en función de la temperatura y composición de los baños de dopaje.

En el análisis de la conductividad medida para las membranas dopadas a 50 °C (Figura 36), se observa claramente el aumento de la conductividad del ABPBI después del baño de dopaje, dado que tanto el líquido iónico como el ácido fosfórico son los que le confieren la conductividad a la membrana. La muestra que mostró la conductividad más elevada, por encima de los 100°C, fue la de 50%LI-50%H₃PO₄ (M3) esto se atribuye a que a medida que se incrementaba el contenido de líquido iónico en el baño de dopaje la viscosidad de la mezcla era más elevada por lo tanto se dificultaba su absorción en la membrana. Sin embargo, para las tres membranas se obtuvieron valores de conductividad por encima de 10⁻⁴ S/cm, estos valores de conductividad son aceptados para materiales poliméricos con aplicación como electrolito en PEMFC y que además tienen la ventaja de poder aplicarse a temperaturas superiores a 100°C.

En el gráfico también se observa que después de 100 °C la pendiente de las membranas dopadas aumenta, lo cual puede ser un indicio de que a temperaturas inferiores a los 100 °C predomina el mecanismo de conductividad tipo Grotthus, mientras que al aumentar la temperatura, cobra importancia un mecanismo vehicular de conductividad, ya que la difusión de las cargas se da con mayor facilidad por tanto la conductividad se incrementa más rápidamente con la temperatura.^[86]

A partir de los datos obtenidos de las medidas de conductividad, se calculó la energía de activación para las membranas preparadas según la ecuación de Arrhenius, representada como Ln σ vs 1000/T (Figura 37).

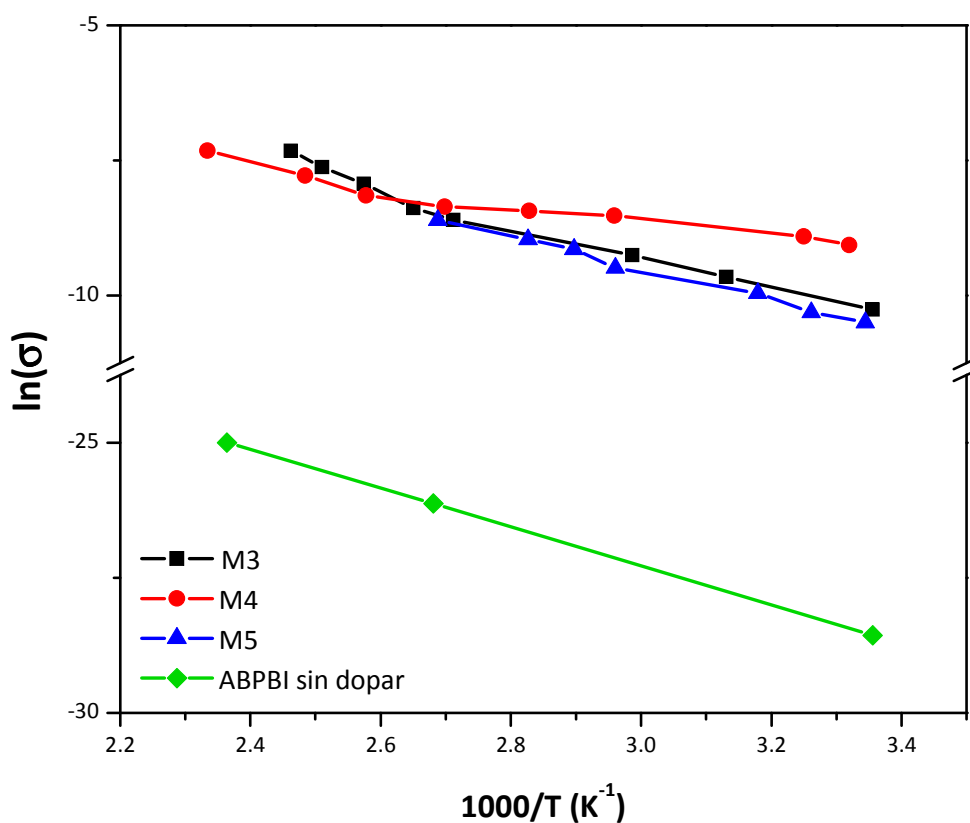


Figura 37. Conductividad de las membranas dopadas a 50°C. Diagrama de Arrhenius.

Las energías de activación obtenidas a partir de dichas medidas (Tabla XV) nos indica que la conductividad en las membranas se lleva con mayor facilidad al incrementar el contenido de mezcla dopante absorbida por la membrana sin embargo el aumento en la energía de activación en la M5 nos indica una menor conductividad comparada con las muestras 3 y 4 y esta disminución se atribuye a una menor captación de mezcla dopante por parte del ABPBI. [87, 88]

Tabla XIV. Energía de activación de la conductividad de las membranas.

Muestra	Energía de Activación (kJ/mol)
ABPBI sin dopar	29.85
M3	26.01
M4	12.90
M5	24.24

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos durante este trabajo de investigación se derivan las siguientes conclusiones:

- Se establecieron las condiciones de síntesis del LI dihidrógeno fosfato de 1-butil-3-etilbenzimidazolio. La caracterización estructural del compuesto indica que se obtuvo la estructura molecular deseada.
- La estabilidad térmica del LI está determinada por la estabilidad del anión H_2PO_4^- por lo cual se limita a 200°C.
- Al incrementar la temperatura, la viscosidad del líquido iónico disminuye con lo cual se favorece la movilidad de los iones en él y la conductividad iónica del mismo aumenta desde 1.733×10^{-2} a 1.99×10^{-1} mS/cm en el rango de temperaturas estudiado (30 – 100°C).
- El líquido iónico sintetizado presenta una ventana de potencial de 1.4 V vs Fc/Fc⁺ la cual es suficiente para aplicarse como dopante en electrolitos poliméricos para

PEMFC's ya que en este tipo de celdas se generan diferencias de potencial entre 0.5 y 1.5 V.

- Se estableció la ruta sintética apropiada para la preparación del polímero ABPBI. Así mismo se logró preparar membranas de ABPBI de aproximadamente 200 μm a partir de la evaporación de disoluciones del polímero en MSA.
- Mediante FTIR se comprobó la obtención de las membranas de ABPBI dopadas con ácido fosfórico y el líquido iónico dihidrógenofosfato de 3-butil-1-etilbenzimidazolio. Dichos materiales presentaron buena estabilidad térmica hasta 400°C.
- La conductividad de las membranas de ABPBI-H₃PO₄-BuEtBImH₂PO₄ aumenta con la temperatura y el contenido de mezcla dopante en la membrana, alcanzándose conductividades superiores a 10⁻⁴ S/cm.
- El análisis de conductividad de las membranas preparadas sugiere que la conducción protónica se lleva a cabo mediante dos mecanismos de conductividad, por debajo de 100 °C se aprecia un mecanismo de salto (Mecanismo de Grotthuss) y por encima de dicha temperatura cobra importancia un mecanismo vehicular.
- A la vista de los resultados se puede concluir que las membranas de ABPBI-H₃PO₄ – BuEtBImH₂PO₄ son adecuadas para su uso en celdas de combustible tipo PEM en un rango de operación entre 150 y 200°C, por su conductividad y estabilidad térmica.

CAPÍTULO V

REFERENCIAS

1. Grove, W. R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. Philosophical Magazine Series 3. 14(86-87): 127 – 130.
2. Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engleman R.R. y Klett M.G. Fuel Cell Handbook. 4° ed. Ed. Parsons Corporation Reading. 1998.
3. 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.
4. Comisión Nacional para el Uso Efectivo de la Energía. México. Fuentes Renovables de Energía: Hidrógeno. Disponible online: http://www.conuee.gob.mx/wb/CONAE/CONA_2080_hidrogeno?page=4. Consultado el 17 de mayo de 2011.
5. Mohammed Alhassan, Mohammed Umar Garba. Design of an Alkaline Fuel Cell. Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. 5(9):99-106. 2006.
6. 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. Pág 1.1, 1.3, 1.4, 1.9, 1.10, 1.11, 1.12, 1.13. Pantuflas
7. Departamento de Energía de los Estados Unidos. Clean Coal and Natural Gas Power Systems. Fuel Cell. Molten Carbonate Fuel Cells Technology. Disponible online: http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/fuelcells/fuelcells_moltencarb.html. Consultado el 18 de mayo de 2011.
8. Hans-Heinrich Möbiu. On the history of solid electrolyte fuel cells. Journal of Solid State Electrochemistry. 1(1):2-16. DOI: 10.1007/s100080050018.

9. Grubb Willard Thomas. The encyclopedia of earth. Disponible online: http://www.eoearth.org/article/Grubb,_Willard_Thomas. Consultado el 29 de mayo de 2011.
10. Fluorinated ionomers, Volumen 978, Números 0-8155 Escrito por Walther Grot. Pagina 137-142
11. Springer T. E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. Journal of the Electrochemical Society. 138(8):2334-2342. 1991.
12. Pratera Keith B. Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments. Journal of Power Sources. 51 (1-2): 129-144.
13. Rozo Q Sandra M., Tibaquirá G Juan E. Celdas De Combustible Tipo Membrana De Intercambio Protónico Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Scientia et Technica. Año XIII. No 37. Universidad Tecnológica de Pereira. 2007.
14. Ganzer J R. Pilas de combustible PEM de alta temperatura. Informe de Vigilancia Tecnológica. Ministerio de defensa. Gobierno de España. 2008.
15. Haile S M. Fuel cell materials and components. Acta Materialia. 51(19): 5981-6000. 2003.
16. 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.
17. Lemus Javier, Soler Jaime, Pina María Pilar. Influencia del catión de intercambio y de la relación si/al en zeolitas como conductores protónicos para su uso en pilas PEMFC de alta temperatura. Presented in: I Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries (HYCELTEC). Bilbao, Spain. 2008.
18. Glipa Xavier, Bonnet Bernard, Mula Bernard, Jones Deborah J., Rozière Jacques. Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. Journal Material Chemistry. 1999(9):3045-3049.
19. Sekhon S S, Boor Singh Lalia, Jin-Soo Park, Chang-Soo Kima and Yamadac K. Physicochemical properties of proton conducting membranes based on ionic liquid impregnated polymer for fuel cells. Journal of Materials Chemistry. 2006(16):2256-2265.

20. Sekhon S S, Krishnan P, Boor Singh, Yamadac K, Kimb C S. Proton conducting membrane containing room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*. 52(4):1639-1644. 2006.
21. Schmidt C, Glück T, Schmidt-Naake G. Modification of Nafion Membranes by Impregnation with Ionic Liquids. *Chemical and Engineering Technology*. 31(1): 13-22. 2008.
22. Rodriguez D, Jegat C, Trinquet E, Grodin J, Lassegues J C. Proton Conduction in Poly(acrylamide)-Acid Blends. *Solid State Ionics*. 61(1-3):195-202. 1993.
23. 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.
24. Litt M, Ameri R, Wang Y, Savinell and J. Wainwright. Polybenzimidazoles/Phosphoric acid Solid Polymer Electrolytes: Mechanical and Electrical Properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*. 548: 313- 323. 1999.
25. Francisco de Borja, Santamarta Barral. Química verde y líquidos iónicos. Disponible online: http://www.techtraining.es/revista/numeros/PDF/2010/revista_3/167.pdf. Consultado el 29 de mayo de 2011.
26. 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.
27. Mun J, Sim H. Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards. Ed. Nova. 1a ed. ISBN: 978-1-62100-477-6.2012.
28. Costamagna P, Yang C, Bocarsly A B, Srinivasan S. Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C. *Electrochimica Acta*. 47(7): 1023-1033. 2002.
29. Schmidt Christian, Glück Tobias, Schmidt-Naake Gudrun. Modification of Nafion Membranes by Impregnation with Ionic Liquids. *Chem. Eng. Technol*. 31(1): 13-22. 2008.
30. Colomer M T, Jurado J R. Proton conductivity in nanoporo silica xerogels. *Ionics*. 9: 207-213. 2003.
31. Nogami M, Suwa M, Kasuga T. Proton conductivity in sol-gel derived P₂O₅-TiO₂-SiO₂ glasses. *Solid State Ionics*. 166(1-2): 39-43. 2004.

32. Sekhon S S, Lalia B S, Park J S, Kim C S, Yamada K. Physicochemical properties of proton conducting membranes based on ionic liquid impregnated polymer for fuel cells. Journal of Material Chemistry. 16(23): 2256-2265. 2006.
33. Sekhon S S, Krishnan P, Lalia B S, Yamada K, Kim C S. Proton conducting membrane containing room temperature ionic liquid. Electrochimica Acta, 52(4): 1639-1644. 2006.
34. Lalia B S, Sekhon S S. Polymer electrolytes containing ionic liquids with acidic counteranion (DMRImH₂PO₄, R = ethyl, butyl and octyl). Chemical Physics Letters, 425(4-6): 294-300. 2006.
35. Sekhon S S, Lalia B S, Kim C S, Lee W Y. Polymer Electrolyte Membranes Based on Room Temperature Ionic Liquid: 2,3-Dimethyl-1-octyl imidazolium hexafluorophosphate (DMOImPF₆). Macromol. Symp., 249-250(1): 216- 220. 2008.
36. Cho E, Park J S, Sekhon S S, Park G G, Yang T H, Lee W Y, Kim C S, Park S B. A Study on Proton Conductivity of Composite Membranes with Various Ionic Liquids for High-Temperature Anhydrous Fuel Cells. J. Electrochem. Soc. 156(2): B197-B202. 2008.
37. Sekhon S S, Park J-S, Cho E, Yoon Y-G, Kim C-S, Lee W-Y. Morphology Studies of High Temperature Proton Conducting Membranes Containing Hydrophilic/Hydrophobic Ionic Liquids. Macromolecules. 42(6): 2054-2062. 2009.
38. Lalia B S, Yamada K, Hundal M S, Park J-S, Park G-G, Lee W-Y, Kim C-S, Sekhon S S. Physicochemical studies of PVdF-HFP-based polymer-ionic liquid composite electrolytes. Applied Physics A: Materials Science & Processing. 96(3): 661-670. 2009.
39. Navarra M A, Panero S, B Scrosati. Novel, Ionic-Liquid-Based, Gel-Type Proton Membranes. Electrochem. Solid-State Lett. 8(6): A324-A327. 2005.
40. Che, Q., Sun, B., y He, R. (2008) Preparation and characterization of new anhydrous, conducting membranes based on composites of ionic liquid trifluoroacetic propylamine and polymers of sulfonated poly (ether ether) ketone or polyvinylidene fluoride. Electrochimica Acta, 53:13, 4428-4434
41. O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, Y. Miyake. High-conductivity solid proton conductors: Dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals. Chem. Letters 17.1979.

42. Corbridge D E C. Phosphorus 2000, chemistry, biochemistry&Technology. Ed.Elsevier. Página 166. 2000.
43. Xing B, Savadogo O. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI). *Electrochemistry Communications*. 2(10): 697-702. 2000.
44. Ye H, Huang J, Xu J J, Kodiweera N K A C, Jayakody J R P, Greenbaum S G. New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*. 178(2): 651-660. 2008.
45. Asensio Juan Antonio, Borrós Salvador, Gómez-Romero Pedro. Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting. *Journal Membrane Science* 241: 89–93. 2004.
46. Gómez-Romero Pedro, Asensio Juan Antonio, Borrós Salvador. Hybrid proton-conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells Phosphomolybdic acid doped poly(2,5-benzimidazole)—(ABPBI-H₃PMo₁₂O₄₀). *Electrochimica Acta*. 50: 4715–4720. 2005.
47. Mondal A N, Tripathi B P, Shahi V K. Highly stable aprotic ionic-liquid doped anhydrous proton conducting polymer electrolyte membrane for high temperature applications. *Journal of Materials Chemistry*. 21():4117-.2011.
48. Deligöz H, Yimazoğ. Development of a new highly conductive and thermomechanically stable complex membrane based on sulfonated polyimide/ionic liquid for high temperature anhydrous fuel cells. *Journal of Power Sources*. 196(7):3496-3502.
49. Seung-Yul L, Tomohiro Y, Masayoshi W. Fabrication of protic ionic loiquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humedified fuel cells. *Journal of power of Sources*. 195(18):5909-5914
50. Neves L A, Coelho I M, Crespo J G. Methanol an gas crossover through modified Nafion membranes by incorporation of ionic liquid cations. *Journal of Membrane Science*. 360(1-2):363-370.2010
51. Vogel Herward, Marvel C S. Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers. *J. Polym Sci. Part A: Polym Chem*. 50(154):511-539. 1961.
52. Wolfe J F, Sybert P D, Sybert J R. Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products. US Patent 4533693. 1985.

53. Imai Y, Uno K, Iwakura Y. Polybenzazoles. Die Makromolekulare Chemie. 83(1): 179-187. 1965.
54. Iwakura Y, Uno K, Imai Y. Process for Preparation of Polybenzimidazoles. US Patent 3313783. 1967.
55. Yoda N, Kurihara M. New Polymers of Aromatic Heterocycles by Polyphosphoric Acid Solution Methods. J. Polym Sci.: Macromol. Rev. 5(1): 109-190. 1971.
56. Uno K, Niime K, Iwata Y, Toda F, Iwakura Y. Synthesis of Polybenzimidazoles with Sulfonic Acid Groups. J. Polym Sci.: Polym. Chem. Ed. 15(6): 1309-1318. 1977.
57. Vogel H, Marvel C S. Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers. J. Polym. Sci. 50(154): 511-539. 1961.
58. Vogel H, Marvel C S. Polybenzimidazoles II. J. Polym. Sci.: Part A. 1(5): 1531-1541. 1963.
59. Ueda M, Sato M, Mochizuki A. Poly(benzimidazole) Synthesis by Direct Reaction of Diacids and Diamine. Macromolecules. 18(12): 2723-2726. 1985.
60. Choe E W, Randolph N J. Single-Stage Melt Polymerization Process for the Production of High Molecular Weight Polybenzimidazole. US Patent 4312976. 1982.
61. Bolaños V. Manual de Espectroscopia Infrarroja: Elucidación de Compuestos Orgánicos por la Técnica de Espectroscopia Infrarroja. UAEM. México. 1997.
62. Wade L G. Química Orgánica. Pearson Prentice Hall. 5ª Ed. España. 2004.
63. Skoog D A, Holler F J, Nieman T A. Análisis Instrumental. Mc Graw Hill. España. 1994.
64. Cuara-Diaz E, Ortega-Borges R, Trejo Cordova G, Meas Y, Brissard G M, Delpech S. Influencia de la composición química en la conductividad, viscosidad y comportamiento electroquímico del formiato de etanolamonio. XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. 2010.
65. Kosuke Izutsu. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Wiley-VCH. 2002. Alemania.
66. Ross MacDonald J. Impedance Spectroscopy. Ed. John Wiley & Sons. New York. 1987.

67. Musto P, Karasz F E, MacKintosh W J. Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy on the Thermo-Oxidative Degradation of Polybenzimidazole and of a Polybenzimidazole/Polyetherimide Blend. Polymer. 34(14): 2934-2945.1993.
68. Bouchet R, Siebert E. Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. Solid State Chemistry. 118(3-4): 287-299. 1999.
69. Glipta X, Bonnet B, Mula B, Jones D J, Roziere J. Investigation of the Conduction Properties of Phosphoric and Sulfuric Acid Doped Polybenzimidazole. J. Materials Chemistry. 9(12): 3045-3049. 1999.
70. Handy S. Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties. Current Organic Chemistry. 9(10): 959-988. 2005.
71. Jarosik A, Krajewski S R, Lewandowski A, Radzimski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures. Journal of Molecular Liquids. 123(1):43-50. 2006.
72. Bejan D, Ignat'ev N, Willner H. New ionic liquids with the bis[bis(pentafluoroethyl)phosphinyl]imide anion, $[(C_2F_5)_2P(O)]_2N^-$. Synthesis and characterization. Journal of Fluorine Chemistry. 131(3): 325-332. 2010.
73. Henderson W A , Fox D M, De Long H C, Trulove P C. Alkyl vs. alkoxy chains on ionic liquid cations. Chemical communication. 2006(35):3653-3744. 2006.
74. Swartling D, Ray L, Compton S, Ensor D. Preliminary investigation into modification of ionic liquids to improve extraction parameters. Bull. Biochem. Biotechnol. 13():1-7. 2000.
75. Riddick J A, Bunger W B, Sakano T K. Organic Solvents, Physical Properties and Method of Purification. 4th ed. Ed. John Wiley & Sons. 1986
76. Bonhote P, Sias A P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Gratzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. Inorganic Chemistry. 35(5): 1168–1178. 1996.
77. Fitchett B D, Knepp T N, Conboy J C. 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide Water-Immiscible ionic liquids. Journal of the Electrochemical Society. 151(7):E219-E225. 2004.
78. Hickner MA, Ghassemi H, Kim Y S, Einsla B R, McGrath J E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). Chemical Reviews. 104(10):4587-4612. 2004.

79. Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*. 51(26): 5567–5580. 2006.
80. Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical Reviews*. 108(7): 2238–2264. 2008.
81. Dhathathreyan K S, Sridhar P, Sasikumar G, Ghosh K K, Velayutham G, Rajalakshmi N, Subramaniam C K, Raja M and Ramya. Development of polymer electrolyte membrane fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*. 24(11): 1107-1115. 1999.
82. Musto P, Karasz F E, MacKnight W J. Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy on the Thermo-Oxidative Degradation of Polybenzimidazole and of a Polybenzimidazole/Polyetherimide Blend. *Polymer*. 34(14): 2934-2945. 1993
83. Rodriguez D, Jegat C, Trinquet E, Grodin J, Lassègues J C. Proton Conduction in Poly(acrylamide) - Acid Blends. *Solid State Ionics*. 61: 195-202. 1993.
84. Bouchet R, Siebert E. Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. *Solid State Chemistry*. 118(3-4): 287-299. 1999.
85. 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():231-234. 1988.
86. Schechter A, Savinell R F. Imidazole and 1-Methyl Imidazole in Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole, Electrolyte for Fuel Cells. *Solid State Ionics*. 147(1-2): 181-187. 2002.
87. Greenwood N N, Thompson A. The Mechanism of Electrical Conduction in Fused Phosphoric and Trideuterophosphoric Acid. *J. Chem. Soc.* 3485-3492. 1959.
88. Acosta J L, Jurado J R, Hernández M T, González M. La Espectroscopía de Impedancia Compleja en el Campo de los Polímeros. I. Fundamentos Teóricos. *Revista de Plásticos Modernos*. 458: 133-139. 1994.

ANEXO

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

A.1. Generalidades.

La técnica empleada para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia de la señal de excitación se denomina Espectroscopía de Impedancia. La impedancia es la resistencia de un material al paso de la corriente eléctrica, donde puede haber un desfase entre ésta y el voltaje aplicado. Con la espectroscopía de impedancia es posible hacer barridos de frecuencia muy amplios, que pongan de manifiesto, tanto los fenómenos que tienen lugar a alta frecuencia como aquéllos que ocurren a bajas frecuencias, dentro del sistema objeto de estudio.

Esta técnica constituye una poderosa herramienta para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfases. Uno de sus mayores atractivos es la posibilidad de distinguir entre distintos procesos que tienen lugar, de forma simultánea y/o consecutiva, en un sistema. En particular, la

espectroscopia de impedancia electroquímica es un método que puede utilizarse para estudiar los distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase entre un electrodo y un electrolito. Tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva, que además se puede implementar in-situ, permitiéndonos obtener respuestas directas del sistema en estudio. Las aplicaciones de esta técnica van desde el estudio del transporte de masa, velocidades medias de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales. Además se puede utilizar para el estudio de sistemas tan variados como sensores químicos, componentes de celdas de combustible, o para investigar el comportamiento de las membranas en células vivas.

Algunas de las características importantes de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) son:

- Empleo de muy bajas amplitudes de excitación (de 1 a 5 mV), que nos permiten obtener curvas de excitación con mínimas perturbaciones en el sistema electroquímico, reduciendo así los posibles errores causados por el proceso de medida.
- Obtención tanto de datos de capacitancia del electrodo como de la cinética de transferencia de carga, los cuales nos permite determinar los mecanismos de reacción de un sistema electroquímico concreto.

- Debido a que el método no implica un barrido de potencial, se pueden realizar medidas en disoluciones que poseen baja conductividad eléctrica, donde las técnicas de corriente continua están sujetas a serios errores de control del potencial.

A.1.1. Principios básicos de la técnica.

Cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario y es perturbado con una señal de corriente alterna, tenderá a relajarse a un nuevo estado estacionario. El tiempo necesario para que tenga lugar esa relajación se denomina constante de tiempo (τ). El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema. Los procesos rápidos, es decir, con τ bajos, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con τ altos, tendrán lugar a frecuencias bajas. Por lo tanto, cada proceso se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau}$$

Las medidas de impedancia implican la aplicación de pequeñas perturbaciones (ya sea de potencial o de corriente) y el análisis de la respuesta del sistema frente a dicha perturbación. Si las medidas se llevan a cabo en modo potencioestático, la señal de perturbación en corriente alterna será un potencial y la respuesta registrada una corriente.

Consideremos una señal de perturbación sinusoidal:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega \cdot t)$$

si el sistema es lineal, la respuesta será una corriente sinusoidal pura:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega \cdot t - \theta)$$

Donde E_0 e I_0 son, respectivamente, el potencial (V) y la corriente (A) correspondientes al estado estacionario (corriente continua); ω es la frecuencia angular de la señal en radianes ($\omega = 2\pi f$) y θ es el ángulo de desfase entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta (Figura 37).

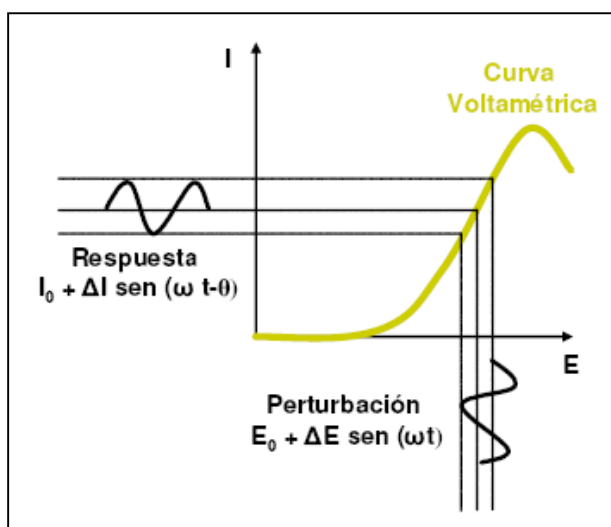


Figura 37. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.

Como se aprecia, la respuesta debe ser puramente sinusoidal, pero en la mayoría de los casos no se da esta circunstancia. Es posible mantener un

comportamiento lineal si se utiliza una señal de perturbación con una amplitud E suficientemente pequeña.

Considerando únicamente la parte alterna, las dos ecuaciones anteriores se transforman en el plano complejo a:

$$E(t) = \Delta E e^{j\omega t}$$

$$I(t) = \Delta I e^{j(\omega t - \theta)}$$

A partir de estas ecuaciones, la impedancia Z (Ω) se define como la relación existente entre el potencial aplicado y la intensidad de respuesta:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{j\theta} = |Z|(\cos \theta + j \sin \theta) = Z_r + jZ_i$$

En el plano complejo, la impedancia se representa con un vector de módulo $|Z|$ y de ángulo θ formado por el vector y el eje real (Figura 38). Esta representación de un número complejo en un plano recibe el nombre de diagrama de Argand. Z_r es la parte real de la impedancia y hace referencia a su componente resistiva, mientras que Z_i es la parte imaginaria y representa su componente capacitiva o inductiva.

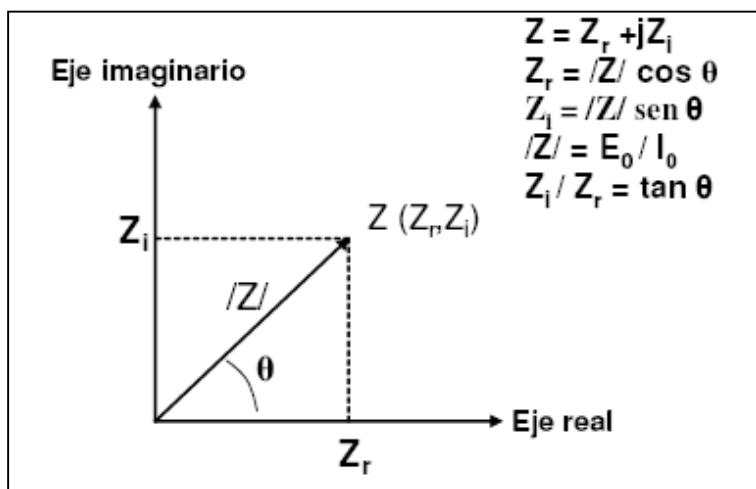


Figura 38. Representación en el plano complejo de la impedancia (Diagrama de Argand).

A.1.2. Representaciones gráficas.

La impedancia de un sistema se puede representar en un plano complejo a través de los diagramas de Nyquist y de los diagramas de Bode, siendo los primeros la forma más usual de representar gráficamente un diagrama de impedancia. Históricamente se viene utilizando desde 1950. Las gráficas de Nyquist consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo ($-Z_i$) frente a la parte real de la impedancia (Z_r). De esta forma, podemos obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales ya que basta con colocar algunas líneas rectas sobre el diagrama y podemos obtener la resistencia del electrolito, la resistencia de transferencia de carga o resistencia de Faraday, y otros parámetros electroquímicos (Figura 39).

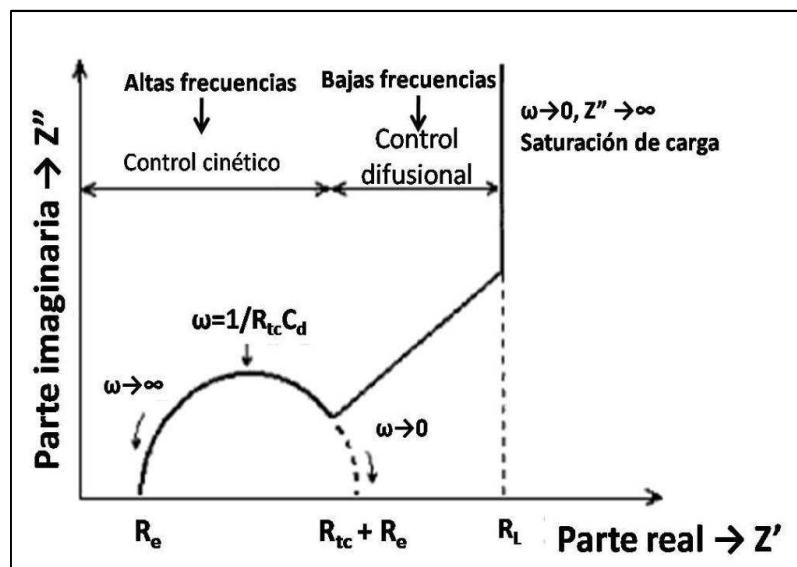


Figura 39. Diagrama de Nyquist.

A.1.3. Interpretación por circuitos equivalentes.

El método más usual para la interpretación de la respuesta de impedancia de un sistema consiste en construir, mediante el uso de elementos pasivos como capacitores, resistencias e inductancias, un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental. Este método posee la gran ventaja de modelar siempre la información de impedancia con un circuito equivalente que se ajuste al espectro original. Sin embargo, la interpretación de los datos a través de circuitos equivalentes no está exenta de ambigüedad, ya que puede haber varios circuitos que presenten el mismo espectro de impedancia. Por tanto no basta con que el circuito equivalente se ajuste a la curva, sino que además debe cumplir con la característica fundamental de tener un significado físico-químico aceptable.

A.1.4. Elementos de Circuitos.

Para interpretar correctamente un diagrama de impedancia a través de circuitos equivalentes se deben las restricciones de que los circuitos equivalentes sean simples y que además tengan un sentido físico y químico apropiado que represente el sistema de estudio. Como recomendación, es conveniente iniciar el estudio a partir de un circuito simple y de ahí ir ajustando los elementos hasta obtener el circuito que describa el proceso y que además concuerde con el diagrama de impedancia obtenido.

A continuación se describe la interpretación electroquímica de los elementos antes mencionados.

- **Capacitor:** este elemento está relacionado con la acumulación de cargas en la interfase electrodo-electrolito, en forma similar a lo que sucede en las paredes de un capacitor de placas paralelas. Actualmente este elemento es sustituido por otro más adecuado llamado elemento de fase constante que tiene en cuenta, entre otras cosas, la rugosidad de la superficie.
- **Resistencia:** este elemento corresponde a la resistividad que presenta un compuesto o disolución al paso de la corriente a través de ellos. En un circuito equivalente siempre se encontrará como la resistencia de la disolución electrolítica, o formando parte de un sub-circuito. En este caso

esta resistencia corresponderá a una resistencia de transferencia de carga o resistencia faradaica.

- **Inductancia:** este elemento no tiene ninguna interpretación física real, ya que es imposible imaginar una pequeña bobina en la interfase electrodo-electrolito. Pero para bajas frecuencias el semicírculo inductivo que se genera es atribuible a la relajación de la concentración superficial de especies intermediarias.
- **Elementos de difusión relativa:** uno de los elementos de difusión más conocidos que es la impedancia de Warburg, la cual se relaciona con la difusión de las especies electroactivas dentro del sistema de estudio.
- **Elemento de fase constante (CPE):** se trata de uno de los elementos más generales, representa una forma de corrección del apartamiento de la idealidad de los capacitores

A.1.5. Análisis de los resultados generados en este trabajo.

Los resultados de impedancia obtenidos en este trabajo, tanto para la caracterización del líquido iónico como para las membranas preparadas, se ajustaron a un circuito equivalente que describiera los fenómenos electroquímicos que se ocurrían en las celdas durante las mediciones (Figura 40). El circuito resultante

consistió en una resistencia conectada en serie con una capacitancia y con otra resistencia en paralelo (Figura 41).

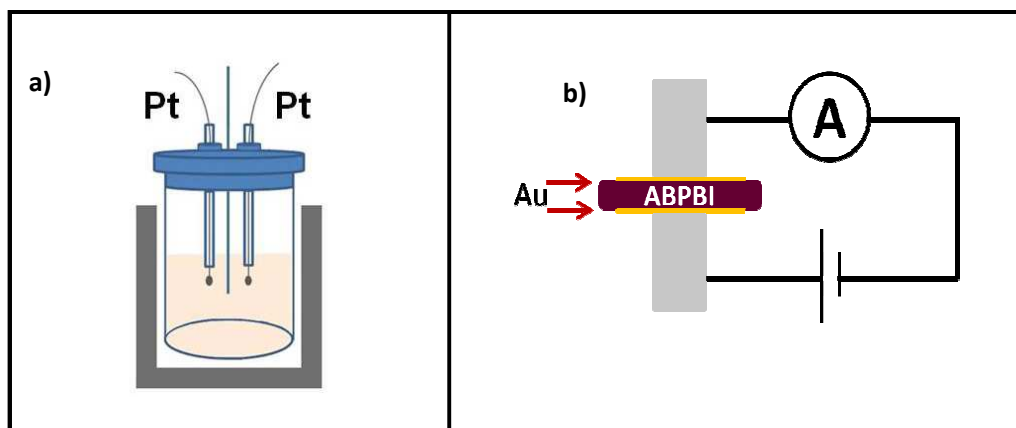


Figura 40. Celdas utilizadas en las mediciones de impedancia. a) líquido iónico b) membranas.

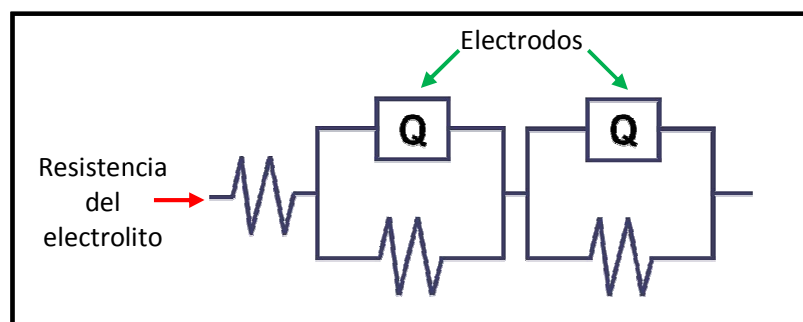


Figura 41. Circuito equivalente utilizado para el análisis de los datos de impedancia.

Para el ajuste de los datos se utilizó el software ZSimpWin 3.30, en él se ajustaron los resultados de impedancia obtenidos con los circuitos descritos anteriormente (Figura 42).

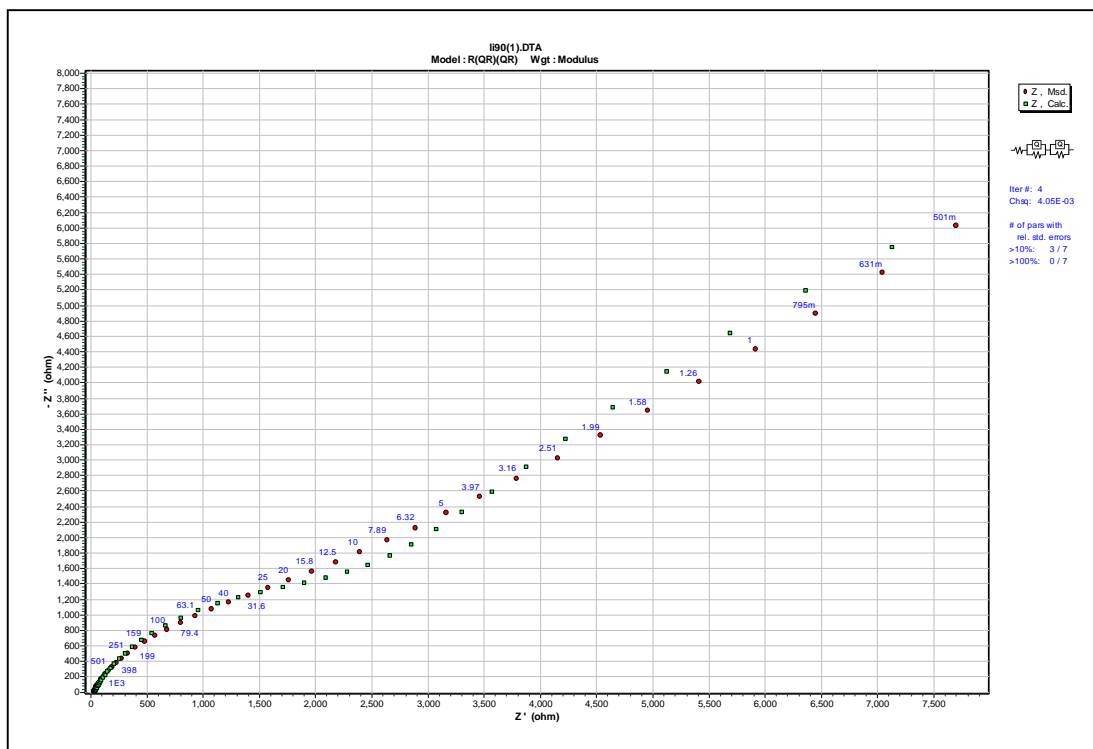


Figura 42. Ejemplo de análisis de datos de impedancia del líquido iónico.

Una vez ajustados los datos al modelo adecuado, con ayuda del software se calculó la resistencia del electrolito (R) que en el diagrama de Nyquist se encuentra extrapolando la gráfica hasta que cruce el eje X. Para el cálculo de la conductividad del líquido iónico ese valor se sustituye en la siguiente ecuación:

$$\sigma_{LI} = \frac{K_{celda}}{R}$$

Donde K_{celda} es la constante de celda utilizada, R representa la resistencia del electrolito y σ_{LI} es la conductividad del líquido iónico a esas condiciones de estudio. Las

mediciones de impedancia del líquido iónico se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, en un intervalo de 30 a 100 °C.

Para el caso de la determinación de la conductividad en las membranas, se siguió el mismo procedimiento solo que para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

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

Donde l es el espesor de la membrana, R representa la resistencia a al paso de la corriente directa por parte de la membrana y se obtiene en la intersección de la impedancia real (Z') cuando la imaginaria (Z'') tiende a cero en el gráfico de Nyquist , por último $\sigma_{membrana}$ es la conductividad de la membrana a esas condiciones de estudio. Las mediciones de impedancia en las membranas preparadas se realizaron en función de la temperatura y de la composición del baño de dopaje.