



**Polímeros de alto rendimiento:
Polibencimidazoles
en celdas de combustible.
Generación de
electricidad limpia.**

Dra. Miriam García Vargas
Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular,
Facultad de Química, UNAM
Dra. Carla Aguilar Lugo
Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.
Dra. Larissa Alexandrova
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Resumen

La tecnología de celdas de combustible es un camino prometedor para la obtención de energía eléctrica. Las celdas de combustible generan electricidad y calor durante la reacción electroquímica que ocurre entre el oxígeno y el hidrógeno para formar agua. El tipo de electrolito que se utiliza en dichas celdas determina la efectividad para crear la conductividad necesaria para el transporte de iones. Las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC) son las que ofrecen mejores perspectivas a futuro. La familia de los polibenzimidazoles constituye un grupo de materiales atractivos para ser aplicados como electrolitos poliméricos en PEMFC. En el presente trabajo se presenta una revisión enfocada en la síntesis, procesamiento y aplicaciones de los polibenzimidazoles como celdas de combustible.

Palabras clave: polímeros, polibenzimidazoles, celdas, electricidad

Abstract

Fuel cell technology is a promising path to obtaining electrical energy. Fuel cells generate electricity and heat during the electrochemical reaction that occurs between oxygen and hydrogen to form water. The type of electrolyte used in these cells determines their effectiveness in creating the conductivity necessary for ion transport. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are those that offer the best future prospects. The polybenzimidazole family constitutes a group of attractive materials to be applied as polymeric electrolytes in PEMFC. In the present work, a review focused on the synthesis, processing and applications of polybenzimidazoles as fuel cells is presented.

Keywords: polymers, polybenzimidazoles, cells, electricity

1.- Introducción

Uno de los temas críticos para la comunidad científica es el cambio climático. En 2019 el consumo de energía a nivel mundial incrementó en 2.9%; esto se puede equiparar a 13864.9 millones de toneladas equivalentes de petróleo; el cual se mantiene como la principal fuente de energía a nivel mundial (32%), seguido de carbón (26%), gas (23%), biomasa (10%), energía nuclear (4%), renovable (4%) (Kalathil et al., 2019). Lamentablemente los combustibles fósiles siguen siendo los principales contribuyentes a la demanda energética mundial, lo cual causa problemas tanto con la sostenibilidad y el costo, ya que la mayoría de las reservas fósiles se están agotando rápidamente y sus precios fluctúan constante e inestablemente. En el escenario actual, la energía eléctrica se considera la principal forma de energía y la necesidad de dicha energía va en aumento.

En búsqueda de tecnologías alternativas para la generación de energía eléctrica se han desarrollado distintas líneas al respecto. En este sentido, las celdas de combustible (fuel cells, FCs, por sus siglas en inglés) se presentan como una alternativa muy prometedora en la generación de energía renovable, con una alta eficiencia; además, ofrecen ciertas ventajas sobre otros dispositivos de conversión de energía. Por ejemplo, son pequeñas en tamaño, silenciosas, tienen un impacto ambiental nulo o bajo y pueden cubrir una amplia gama de aplicaciones de unos pocos vatios o cientos de megavatios (Abdelkareem et al., 2021).

El interés en las celdas de combustible como un generador de energía se originó a los años sesenta, cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó las FCs para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo. Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la más importante puesto que las FCs han alcanzado una etapa que les permite estar en posición de competir con las tecnologías convencionales de generación eléctrica.

Las FCs pueden definirse como un dispositivo electroquímico que convierte la energía química en energía eléctrica y calor a partir de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno produciendo el agua. La primera FC fue construida en 1839 por William Grove, quien demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor.

Típicamente una FC se presenta en forma de un sándwich donde los electrodos (ánodo y cátodo) están separados por un material que funciona como electrolito (Figura 1). Estas celdas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga, ya que producirán energía en tanto se les provea de combustible (Fan et al., 2021).

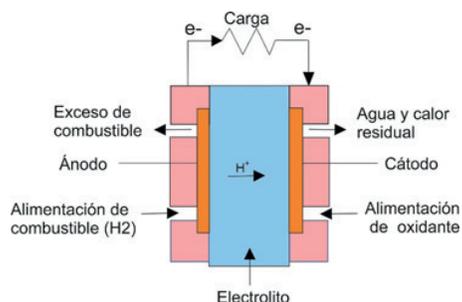


Figura 1. Esquema de una celda de combustible

Características y beneficios de las celdas de combustible

Los beneficios asociados con el uso de FCs para la generación de energía se pueden resumir a continuación (Stambouli, 2011):

- Seguridad energética: por lo general funcionan utilizando energía disponible localmente (combustibles abundantes), reduciendo el consumo de petróleo.
- Confiabilidad: las FC se caracterizan por una alta disponibilidad y operatividad, junto con una degradación mínima (<0.1 %/1000h).
- Costo operativo bajo: a pesar de la inversión inicial relativamente alta, esto se compensa con el costo operativo bajo.
- Fuente de alimentación constante: a diferencia de los motores de diesel, los generadores de respaldo o la fuente de alimentación ininterrumpida (UPS), las FCs se caracterizan por la generación constante de corriente.
- Amplia gama de combustibles: las FCs pueden ser operadas por muchos tipos de combustibles (orgánico/inorgánico, gas/líquido..., etc) dependiendo de su disponibilidad y costo local.
- Eco-amigable: son amigables con el medio ambiente, ya que reduce o elimina las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente en el caso de usar H₂ como combustible u otros combustibles líquidos como el metanol y etanol.
- Sin ruido: el funcionamiento de las FCs es silencioso, suficiente para instalarlo en interiores sin la necesidad de protección auditiva.
- Alta eficiencia: la eficiencia de conversión de energía puede alcanzar hasta el 90% (con una recuperación de calor del 30 al 40%), que es mucho mayor que la de los motores diésel y las turbinas de gas.

Las celdas de combustible se diferencian según el tipo de electrolito utilizado, las condiciones de su funcionamiento, la carga requerida, el combustible disponible, el tiempo de arranque y la aplicación para la que se utiliza. Existen muchos tipos de electrolitos tanto en estado sólido como líquido. Estos electrolitos (membrana) determinan las características operativas de la celda, principalmente su funcionamiento a temperaturas altas o bajas. Las FCs que funcionan en condiciones de baja temperatura requieren un catalizador para acelerar la reacción química, el ideal es el platino (Pt); sin embargo, esto contribuye significativamente al costo. Por otro lado, las celdas de combustible de alta temperatura no requieren Pt para acelerar la reacción. En relación al tipo de electrolito utilizado, las FC se clasifican en 5 grupos principales: (Kirubakaran et al., 2009).

- I. Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)
- II. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)
- III. Celda de combustible alcalina (AFC)
- IV. Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- V. Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Celdas de polímero sólido o membrana de intercambio protónico (PEMFC).

Las PEMFC son el tipo más familiar y ampliamente utilizado debido al hecho de que pueden mejorar drásticamente las propiedades energéticas. El componente más importante de este tipo de celdas es la membrana polimérica que se usa como electrolito conductor de protones. La membrana se encuentra entre dos electrodos:

uno cargado negativamente (cátodo), y el otro cargado positivamente (ánodo) separando físicamente los gases a ambos lados (Figura 2).

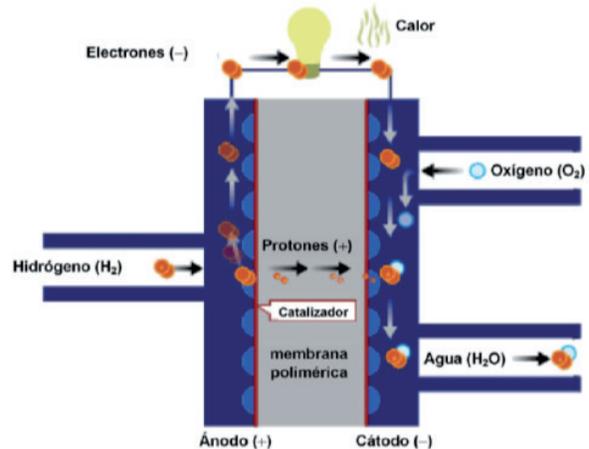


Figura 2. Esquema del funcionamiento de una celda de hidrógeno, de tipo PEM

La membrana polimérica debe tener una alta capacidad para conducir protones. Los protones generados atraviesan la membrana, pero los electrones no pueden cruzarla por lo que buscan la manera de salir a través de un circuito alternativo: el formado por las capas difusoras (que al ser de un material carbonoso conducen la electricidad), creando una corriente eléctrica disponible para la realización de un trabajo. Los principales problemas que presentan estos dispositivos son la gestión de agua y calor, ya que un exceso como un defecto de agua o calor perjudican las propiedades de la membrana, afectando directamente el correcto funcionamiento de la celda.

Dependiendo de la temperatura de funcionamiento, las PEMFCs se clasifican como PEMFCs de baja y alta temperatura, LT-PEMFC (low temperature) y HT-PEMFC (high temperature). LT-PEMFCs funcionan hasta 100°C y HT-PEMFCs trabajan a temperaturas superiores.

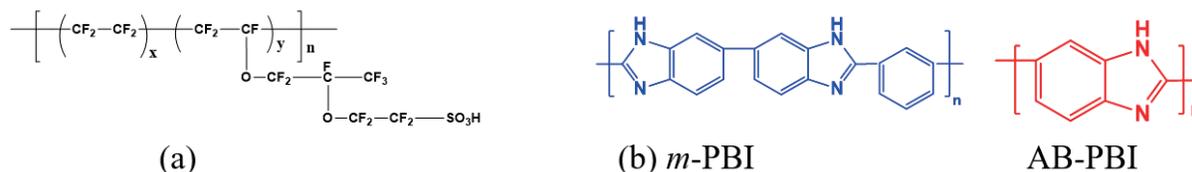


Figura 3. (a) Estructura Nafion, (b) estructura de *m*-PBI y AB-PBI

LT-PEMFC han sido de uso común y amplio, dentro de las cuales el material más usual es una membrana de polímero de nombre comercial Nafion® que es un polímero alifático fluorado modificado con ácido perfluorosulfónico. El Nafion® tienen un rango de operación hasta 80°C; y presenta fallas a temperaturas más altas (Figura 3 a).

Las membranas Nafion® funcionan en condiciones de alta humedad por lo que presentan una fuerte disminución de la conductividad a temperaturas superiores a 90°C cuando se alcanzan condiciones de baja hidratación. Además, altas temperaturas causan la destrucción irreversible de la estructura polimérica a estas temperaturas (Escorihuela et al., 2020). Estas limitaciones prácticas han promovido el desarrollo de membranas que se pueden aplicar en temperaturas de funcionamiento de 140-200°C (HT-PEMFCs) y, por lo tanto, en ausencia de humedad. Existe un número limitado de polímeros que pueden resistir estas condiciones, se llaman polímeros de alto rendimiento. Normalmente son polímeros aromáticos heterocíclicos con estructura de cadenas rígidas y son poco procesables. Entre estos polímeros se destacan los polibencimidazoles (PBIs) por su superior resistencia a condiciones extremas; se puede mantener su estructura, propiedades mecánicas y estabilidad dimensional hasta 400-450 °C durante largo tiempo y, además, son conductores

naturales de protones (Aili et al., 2020). PBIs comercialmente disponibles son el poli[2,2'-(1,3-fenileno)-5,5'-benzimidazol] (conocido como *m*-PBI) y otro como poli[(2,5-benzimidazol)] (AB-PBI) (Figura 3 b). Los PBIs contienen en su estructura sitios donadores de protones (-NH-) y aceptores de protones (-N=) que muestran gran afinidad por los ácidos de Bronsted, que se utilizan como dopantes y proporcionan la conducción de protones (Sannigrahi et al., 2007). Los PBIs solos, sin dopantes, no tienen conductividad suficientemente alta (10⁻⁹ mS/cm) y no pueden emplearse como electrolitos.

PBIs como HT-PEMFCs

Los anillos heterocíclicos y anfótericos de benzimidazol en las moléculas de PBIs pueden no solo ofrecer estabilidad térmica superior, sino también ser modificados por ácidos fuertes lo que permite aumentar drásticamente su conductividad de protones sin afectar sus superiores propiedades termo-mecánicas. Por lo que los PBIs se han empleado ampliamente como membranas en HT-PEMFCs, específicamente, después de ser dopados con ácido fosfórico. El complejo PBI-ácido exhibe una mayor conductividad de protones, menor permeabilidad a los gases y una operación duradera.

Membranas de polibencimidazol dopadas con ácido fosfórico PBI/H₃PO₄.

PBI dopado con ácido fosfórico funciona

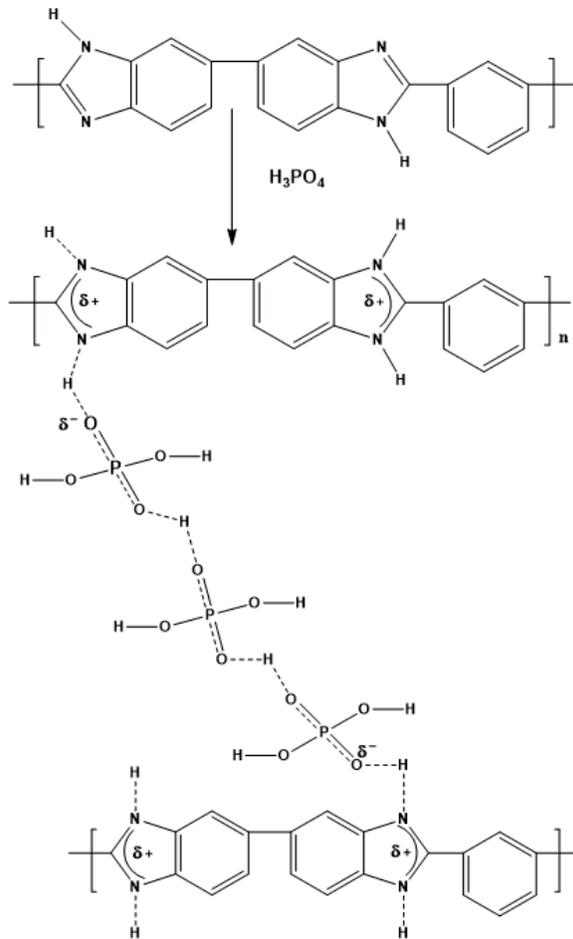


Figura 4. Estructura química de PBI dopado con H_3PO_4

como una membrana conductora de protones capaz de operar en el intervalo de 120-170°C; por su lado, el ácido fosfórico se usa como dopante ya que es térmicamente estable y muestra una conductividad de hasta 800 mS/cm a 200°C. La figura 4 muestra la estructura química de PBI dopado con ácido fosfórico.

Las características fisicoquímicas de las membranas basadas en PBIs deben ser cuidadosamente optimizados, ya que muchos de los parámetros importantes están relacionados de manera directa o indirecta con la cantidad y tipo de dopante.

Por ejemplo, un alto contenido de ácido fosfórico dará una alta conductividad, sin embargo, el ácido puede liberarse o separarse de la membrana, ya que no habrá suficientes sitios aceptores de protones ($-N=$), lo que conduce a la degradación de las propiedades mecánicas. En contraste, una membrana con un contenido más bajo de ácido fosfórico puede tener una conductividad baja que no es suficiente para aplicar en celdas de combustible (Seng et al., 2021).

Teniendo en cuenta las propiedades anteriores, las PEMFCs basadas en PBIs encuentran aplicaciones en sectores de ingeniería como automóviles, espacio, sistemas de respaldo de energía, etc. Otras aplicaciones a destacar son en dispositivos pequeños como scooters y bicicletas, coches para campos de golf, sistemas miniaturizados y para reemplazar a las baterías en diferentes dispositivos electrónicos y militares.

Tecnología de las FCs en el mercado automotriz.

Hoy en día, los sistemas y FCs están disponibles comercialmente. Las tecnologías basadas en FCs y las tecnologías eléctricas se están convirtiendo en una prometedora alternativa a los motores de combustión interna. Técnicamente un vehículo híbrido se denomina a aquellos que combinan un sistema de generación eléctrica por FCs y baterías asociadas a un único motor eléctrico, entonces se puede hablar de sistemas de generación eléctrica basados en el concepto de emisión cero, ya que los únicos productos de la reacción son el agua y el calor en prácticamente todos los tipos de celdas.

Los primeros autos de hidrogeno producidos en masa fueron presentados por pri-

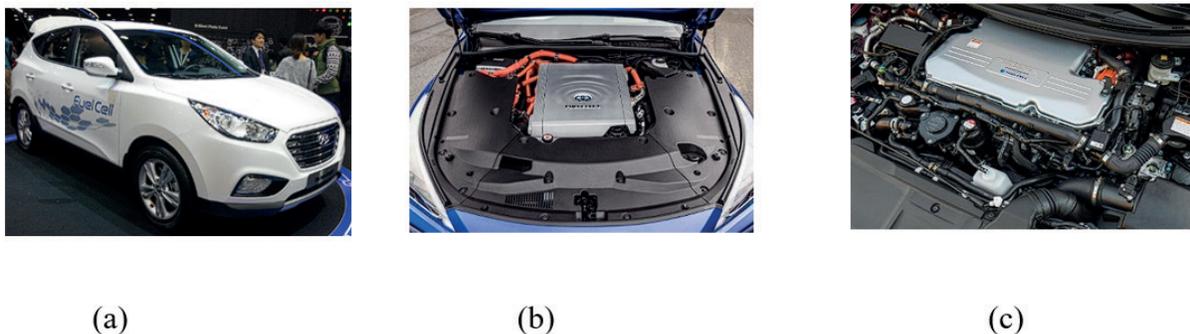


Figura 5. (a) Hyundai Tuscon FCEV, (b) Toyota Mirai FCEV, (c) Honda Clarity FCEV

mera vez por Toyota Mirai FCEV, Honda Clarity FCEV y Hyundai Tuscon/ix35 FCEV (figura 5) estos vehículos están actualmente a la venta en América del Norte, Europa y Asia. Las ventas de estos vehículos comenzaron en 2014. Además, ahora se están produciendo camiones y vehículos pesados para ayudar a descarbonizar el sector del transporte. Los vehículos eléctricos de batería están experimentando un crecimiento más rápido en el mercado y, por lo tanto, están ganando una mayor participación en el mercado de automóviles de pasajeros, especialmente para aplicaciones urbanas de corto alcance (Hardman & Tal, 2018).

Los principales factores que frenan el uso de PEMFC en vehículos eléctricos e híbridos son (1): el precio total de las pilas y auxiliares, (2) la vida útil de las PEMFC en condiciones de funcionamiento intermitente (afectado por paradas y arranques frecuentes) y (3) gestión térmica, ya que disipan el 50% de su energía en forma de calor y este calor debe eliminarse.

Conclusiones

Actualmente la sociedad disfruta de energía relativamente barata para los medios de transporte; sin embargo, por la situación mundial actual, todo puede cambiar muy rápido y nadie puede predecir el pre-

cio del petróleo. Además, esto causa contaminación ambiental y tenemos que pensar a futuro ya que el petróleo es un recurso no renovable. Alrededor del 50% de los autos que circulan en países de Europa, Estados Unidos y Canadá son eléctricos, se cree que para 2030 cerca del 70% de los autos funcionarían sin el uso de gasolina. De ahí la necesidad de desarrollar nuevas fuentes de energía para el transporte y los dispositivos móviles. Las celdas de combustible del tipo PEMFC se perfilan como una de las opciones más viables, aunque aún se requiere más investigación para disminuir sus costos de producción.

Referencias

- Abdelkareem, M. A., Elsaid, K., Wilberforce, T., Kamil, M., Sayed, E. T., & Olabi, A. (2021). Environmental aspects of fuel cells: A review. *Science of the Total Environment*, 752, 141803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
- Aili, D., Henkensmeier, D., Martin, S., Singh, B., Hu, Y., Jensen, J. O., Cleemann, L. N., & Li, Q. (2020). Polybenzimidazole-Based High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: New Insights and Recent Progress. In *Electrochemical Energy Reviews* (Vol. 3, Issue 4). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00080-5>.

- Escorihuela, J., Olvera-Mancilla, J., Alexandrova, L., del Castillo, L. F., & Compañ, V. (2020). Recent progress in the development of composite membranes based on polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications. *Polymers*, *12*(9). <https://doi.org/10.3390/POLYM12091861>.
- Fan, L., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, *7*, 8421–8446. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>.
- Hardman, S., & Tal, G. (2018). Who are the early adopters of fuel cell vehicles? *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(37), 17857–17866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.006>.
- Kalathil, A., Raghavan, A., & Kandasubramanian, B. (2019). Polymer Fuel Cell Based on Polybenzimidazole Membrane: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *58*(5), 465–497. <https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1482919>.
- Kirubakaran, A., Jain, S., & Nema, R. K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *13*(9), 2430–2440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.004>.
- Sannigrahi, A., Arunbabu, D., Murali Sankar, R., & Jana, T. (2007). Aggregation behavior of polybenzimidazole in aprotic polar. *Macromolecules*, *40*(8), 2844–2851. <https://doi.org/10.1021/ma070049q>.
- Seng, L. K., Masdar, M. S., & Shyuan, L. K. (2021). Ionic liquid in phosphoric acid-doped polybenzimidazole (Pa-pbi) as electrolyte membranes for pem fuel cells: A review. *Membranes*, *11*(10). <https://doi.org/10.3390/membranes11100728>.
- Stambouli, A. B. (2011). Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *15*(9), 4507–4520. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.100>.