



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en Nanotecnología



Título del proyecto:

DESARROLLO DE MEMBRANAS POLIMÉRICA/COMPÓSITA BASADA EN POLI-BENZIMIDAZOL PARA SU APLICACIÓN EN COMPRESIÓN DE HIDRÓGENO

Dirigido por:

Dra. Alejandra Álvarez López

Colaboradores:

Dra. Janet Ledesma García

Universidad Autónoma de Querétaro: Campus Aeropuerto
Investigación básica

Presenta:

Juan Miguel Wrzosek Cabrera



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en Nanotecnología

Desarrollo de membranas polimérica/compósita basada en polibenzimidazol para
su aplicación en compresión de hidrógeno

Opción de Titulación:

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Juan Miguel Wrzosek Cabrera

Dirigido por:

Dra. Alejandra Álvarez López

Co-Dirigido por:

Dra. Janet Ledesma García

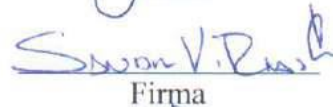
Dra. Alejandra Álvarez López
Presidente


Firma

Dra. Janet Ledesma García
Secretario


Firma

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara
Vocal


Firma

Dr. Carlos Guzmán Martínez
Suplente


Firma

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Querétaro
28 de Marzo de 2019

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de membranas de intercambio protónico a base Polibenzimidazol (PBI) modificada mediante la adición de nanotubos de halosita con dopamina, con el objetivo de mejorar sus propiedades térmicas y brindar una mejora en su aplicación en un compresor de hidrógeno basada en la membrana de intercambio protónico (PEMFC).

El polímero de PBI se sintetizó mediante la reacción de polimerización en solución, los compuestos modificadores se agregaron durante la preparación de las membranas por el método de “casting”. Se estudió el grado de retención de ácido fosfórico en las membranas mediante titulación y UV vis, al igual que el nivel de dopado, es decir, que tantos moles de ácido son retenidos por mol de la unidad repetitiva del polímero; además se estudiaron propiedades como la conductividad protónica.

Las membranas compósitas con contenido de nanotubos de haloisita con dopamina (DHNTs) presentaron un incremento en la conductividad protónica, respecto a la membrana de PBI, el PBI alcanzó conductividades de 0.32 S cm^{-1} , a los 100°C ; la membrana de PBI con nanotubos (PBI + DHNTs) presentó una conductividad protónica más grande, de 0.55 S cm^{-1} y en general un comportamiento más estable. Estos resultados sugieren que, la adición de nanotubos de halosita con dopamina a la matriz polimérica de PBI mejora las propiedades de la membrana para su aplicación en una PEMFC o Compresión de Hidrógeno.

Agradecimientos

Me permito la libertad de en este pequeño espacio, agradecer a todas las personas que fueron parte de este proyecto de investigación y que de alguna manera influyeron en mi para llegar a donde estoy hoy.

Quiero agradecer de manera especial a la Dra. Alejandra Álvarez López, la cual siempre estuvo dispuesta a ayudarme y me brindo su tiempo y paciencia a lo largo del proyecto, su apoyo incondicional fue una de las claves para que el proyecto llegara a su culminación.

Quiero agradecer de igual manera a la Dra. Janet Ledesma García la cual de igual manera me brindó su tiempo y apoyo y me permitió trabajar en su laboratorio.

A mi madre Gisela Cabrera Uribe por sus enseñanzas y amor incondicional que desde pequeño me ha inculcado, y han permitido que llegue a estas etapas de mi vida, sin las cuales probablemente no sería quien soy, gracias por siempre confiar en mí.

A mis hermanos que han sido una compañía clave en este caminar.

Y a todos mis amigos y familiares que intervinieron en algún momento.

A la UAQ y el CIDETEQ por permitirme utilizar sus instalaciones para la investigación

Muchas gracias a todos.

Tabla de contenidos

Resumen	III
Agradecimientos.....	IV
Tabla de contenidos	V
Índice de Tablas	VIII
Índice de Ecuaciones	VIII
Lista de Símbolos	VIII
Lista de Abreviaciones	IX
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	4
2.1 Celda de combustible.....	4
2.2 Compresor de hidrógeno	5
2.3 Funcionamiento y componentes de un compresor electroquímico	7
2.3.1 Electroodos.....	7
2.3.2 Capa difusora de gas	8
2.3.3 Placas difusoras/Placas bipolares.....	9
2.3.4 Membrana polimérica	10
2.4 Polibenzimidazoles PBI	12
2.5 Membranas compositas	14
3. Hipótesis	15
4. Objetivos	15
4.1 Objetivo General	15
4.2 Objetivos Específicos	15
5. Metodología.....	15
5.1 Reactivos:.....	15
5.2 Síntesis	16
5.2.1 Fabricación de Membranas.....	16
5.2.2 Síntesis de membrana compósita de PBI.....	17
5.3 Impregnación de las membranas de PBI.	17
5.4 Grado de Retención de ácido fosfórico.....	17
5.4.1 Grado de retención de ácido fosfórico por titulación	17
5.4.2 Grado de retención de ácido fosfórico por UV-vis	18
5.5 Pruebas de conductividad protónica	19
5.6 Caracterización.....	20
5.6.1 Análisis termogravimétrico	20
5.6.2 Análisis por difracción de rayos x (XRD).....	20
6. Resultados y Discusión.....	21

6.1	Grado de retención de ácido fosfórico	21
6.1.1	Retención por titulación	22
6.1.2	Retención por UV-vis	23
6.2	Difracción de rayos x (XRD)	25
6.3	Análisis termogravimétrico	26
6.4	Conductividad protónica	28
6.4.1	Membrana de PBI	28
6.4.2	Membrana de PBI + DHNTs.....	31
7.	Conclusiones	36
8.	Referencias	38

Índice de Figuras

Figura 1. Construcción básica de un compresor electroquímico, cátodo-electrolito-ánodo.....	3
Figura 2. Compresor electroquímico de hidrógeno.	6
Figura 3. Funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno tipo PEM.....	7
Figura 4. Electrodo anexado a una membrana de intercambio protónico.	8
Figura 5. Capas difusoras de gas.	9
Figura 6. Placa de distribución de gases.	10
Figura 7. Polibenzimidazol.....	13
Figura 8. Interacción PBI/H ₃ PO ₄ . Estructura química de la conductividad protónica a través de las moléculas de ácido fosfórico.	13
Figura 9. Síntesis de PBI.	16
Figura 10. Concentración de ácido fosfórico después de la lixiviación de las distintas membranas de PBI.	22
Figura 11. Nivel de dopado de las membranas de PBI, expresado como mol de H ₃ PO ₄ por mol de la unidad repetitiva del PBI.	23
Figura 12. Concentración de ácido fosfórico en las membranas por el método de azul de molibdeno.	24
Figura 13. Concentración de ácido fosfórico en las membranas por el método cristal violeta.	24
Figura 14. Concentración de ácido fosfórico en las membranas por el método rodamina B.	25
Figura 15. Difractograma de las membranas de PBI.	26
Figura 16. TGA de las membranas de PBI.....	27
Figura 17. CP de la membrana de PBI con H ₃ PO ₄ a 25°C	28
Figura 18. CP de la membrana de PBI con H ₃ PO ₄ a 50°C.....	29
Figura 19. CP de la membrana de PBI con H ₃ PO ₄ a 80°C	29
Figura 20. CP de la membrana de PBI con H ₃ PO ₄ a 100°C	30
Figura 21. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H ₃ PO ₄ a 25°C	31
Figura 22. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H ₃ PO ₄ a 50°C	32
Figura 23. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H ₃ PO ₄ a 80°C	33
Figura 24. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H ₃ PO ₄ a 100°C	33

Índice de Tablas

Tabla 1. Tipos de Celdas de Combustible	5
Tabla 2. Membranas sintetizadas.	21
Tabla 3. Impregnación de ácido fosfórico en las membranas.....	22
Tabla 4. Valores de conductividad protónica más alta obtenida en la membrana de PBI dopada con H_3PO_4	31
Tabla 5. Valores de conductividad protónica más alta obtenida en la membrana de PBI + DHNTS dopada con H_3PO_4	34

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1. Porcentaje de ácido fosfórico retenido en la matriz polimérica de la membrana.....	17
Ecuación 2. Concentración de ácido fosfórico.	18
Ecuación 3. Nivel de dopado de H_3PO_4 en la membrana	18
Ecuación 4. Ley de Beer-Lambert	19
Ecuación 5. Conductividad σ ($S\ cm^{-1}$) de las membranas.	20

Lista de Símbolos

ρ	Resistividad	$[\Omega\text{-cm}]$
R	Resistencia	$[\Omega]$
t	Tiempo	[s]
W_h	Peso de la membrana después de la impregnación	[g]
W_s	Peso de la membrana antes de la impregnación	[g]
σ	Conductividad	$[S\ cm^{-1}]$
W	Ancho de la membrana	[cm]
T	Espesor de la membrana	[cm]
L	Distancia entre los electrodos en la celda	[cm]

Lista de Abreviaciones

AFC	Celda de combustible alcalina
DMFC	Celda de combustible de metanol
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
MCFC	Celda de combustible de carbonatos fundidos
SOFC	Celda de combustible de óxidos sólidos
PFSA	Ácido perfluorosulfónico
DMAc	N, N-Dimetilacetamida
PBI	Polibenzimidazol
IPA	Ácido isoftálico
DABz	3,3'-diaminobencidina
HR	Humedad relativa
MEA	Ensamble membrana electrodo
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFC	Celda de combustible tipo PEM (electrolito polimérico)
DHNTs	Nanotubos de haloisita con dopamina
PBI+DHNTs	Membrana de PBI dopada con DHNTs
CP	Conductividad Protónica

1. Introducción

En la actualidad, la principal fuente de energía utilizada son los combustibles fósiles (carbón, petróleo y el gas natural), estos tipos de combustible se utilizan principalmente para generar electricidad y calor, pero se tiene una problemática muy grande que radica en la obtención de estos recursos considerados como no renovables debido a que su generación llega a tardar millones de años.

La demanda energética y las revoluciones industriales promovieron el uso de estos combustibles sin control o regulación por varios años, generando efectos de contaminación del aire, agua, deforestación y degradación de la capa de ozono entre otros, que apenas se han empezado a tomar en cuenta.

Para disminuir esta problemática se han enfocado esfuerzos en la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias y sustentables para evitar la contaminación masiva que se produce en la actualidad y encontrar alternativas para disminuir la dependencia de estos combustibles fósiles. Algunas de estas energías son: la eólica, solar, mecánica, geotérmica, nuclear e hidroeléctrica entre otras. Las principales fuentes de energía utilizadas globalmente en el 2015 fueron 32.94% de Petróleo, 29.20% Carbón, 23.85% Gas, 6.79% Hidroeléctrica, 4.44% Nuclear, 1.44% Eólica, 0.45% Solar y 0.89% otras. El consumo global energético depende en un 85.99% de combustibles fósiles [1].

Una de las alternativas es el hidrógeno, el cual es considerado como una fuente de energía secundaria y se le hace referencia como un excelente portador de energía, su estabilidad química en el ambiente y abundancia, lo hacen un vector energético viable y confiable [2]. Fúnez, et al, mencionan que si se compara con los combustibles fósiles la densidad energética por peso de un kilogramo de hidrógeno es igual a la contenida en 3.5 litros de petróleo o en 8 kilogramos de gasolina.

Uno de los limitantes del hidrógeno es su almacenamiento, se han probado tanques de gas, hidruros metálicos, compresión, líquido criogénico o extracción a bordo a partir de gasolina o metanol. Pero ninguna de estas son soluciones ideales desde la perspectiva ingenieril y económica debido a su alta difusividad [2].

Han surgido sistemas prometedores para el almacenamiento de hidrógeno gaseoso, ya que aunque tenga una baja densidad de energía volumétrica específica, comparada con los otros métodos, es la forma preferible para almacenarlo para ciertas aplicaciones, por su eficiencia y simplicidad. Los sistemas para este trabajo son los compresores electroquímicos de hidrógeno [3], su funcionamiento se basa en la oxidación del hidrógeno en el ánodo de la celda que genera electrones que fluirán a través de un circuito eléctrico externo, el hidrógeno llega al cátodo, después de pasar por la membrana protónica, los átomos de hidrógeno reaccionan con los electrones formando nuevamente una molécula de hidrógeno, donde este se comprimirá

Este principio es bastante simple y similar al de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (por su siglas en inglés Proton Exchange Membrane Fuel Cells PEMFC) ya que estas se aprovechan de una sustancia o combustible que se descompone electroquímicamente, para generar electrones, los cuales son utilizados para producir trabajo eléctrico, la diferencia es que en las PEMFC, el cátodo se ha suplido oxígeno, por lo cual los protones (H^+) que atraviesan la membrana, reaccionan con las moléculas de oxígeno y los electrones para producir agua.

El compresor electroquímico de hidrógeno, basa su eficiencia en dos cuestiones principales, la primera es el balance entre el transporte de hidrógeno que se transfiere al cátodo por reducción y la difusión del gas de cátodo a ánodo, la segunda es el área de contacto existente entre el gas, el electrodo y electrolito, siendo un contacto muy pequeño y poco eficiente. De manera que los electrodos con los que se trabajan son placas con una membrana como electrolito (Figura 1. Construcción básica de un compresor electroquímico, cátodo-electrolito-ánodo.). El proceso de compresión es solo para la concentración y purificación, desde una presión parcial baja hasta una alta del componente puro y con un mínimo de trabajo eléctrico requerido para la compresión del combustible [4]. Por lo que un compresor que lo purifique y lo comprima a volúmenes óptimos para ser aprovechados por una celda de combustible elimina el riesgo de que este gas escape de los contenedores de almacenamiento existentes [5].

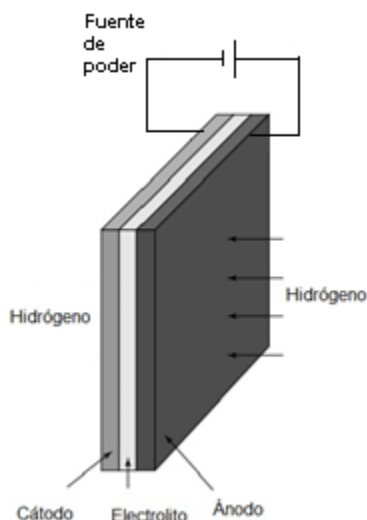


Figura 1. Construcción básica de un compresor electroquímico, cátodo-electrolito-ánodo.

Una de las partes fundamentales en este proceso es el recorrido que hacen los protones a través del electrolito, pues generalmente el medio es ácido por su afinidad a los protones libres, facilitando su transporte hasta el cátodo, algunos polímeros tienen esta propiedad y se les conoce como membranas de intercambio protónico. Con un proceso sencillo para aprovechar las propiedades del hidrógeno estas celdas de combustible se han vuelto prometedoras para aplicaciones en dispositivos eléctricos.

Se ha buscado la manera de mejorar el funcionamiento del compresor a partir de las limitantes de trabajo de este con la mejora de la membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane PEM) sin sacrificar el rendimiento del sistema, los parámetros a tomar en cuenta como importantes son: las presiones máximas (50 bar) que un compresor puede alcanzar óptimamente, la temperatura de trabajo del compresor y como esta afectará el rendimiento de la membrana en cuanto a propiedades mecánicas se refiere [4-6], por lo que es importante profundizar en el estudio de las membranas de intercambio protónico para poder asegurar el correcto funcionamiento de los compresores electroquímicos y celdas de combustible a base de hidrógeno.

De manera que en este trabajo se explicará cual es el funcionamiento de los compresores electroquímicos para tener una mayor compresión, el papel que tienen las membranas de intercambio, su síntesis y modificación por medio de distintos aditivos y cuáles podrían ser sus futuras aplicaciones.

2. Antecedentes

2.1 Celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica a través de una reacción química. Requieren de una fuente constante de combustible para mantener la reacción, este combustible puede ser hidrógeno. Sus principales aplicaciones son como fuente secundaria o de reserva para uso comercial, industrial o residencial, aunque se han realizado investigaciones para la implementación en transporte, como fuente primaria de energía, esto debido a sus dimensiones y condiciones de operación.

Actualmente existe una gran variedad de celdas de combustible en diferentes etapas de desarrollo, por ello, se pueden clasificar atendiendo numerosas características, pero en general todas consisten de un ánodo, un cátodo y un electrolito que permite el paso de una especie química entre ambos lados de la celda. El ánodo y cátodo contienen catalizadores que permiten que el combustible reaccione produciendo distintas sustancias químicas, dependiendo el combustible, y electrones [7]. Dichas sustancias, pasan a través del electrolito después de la reacción de oxidación y al mismo tiempo, los electrones son atraídos del ánodo al cátodo a través de un circuito externo, produciendo una corriente eléctrica. En el cátodo, las especies químicas y los electrones reaccionan con oxígeno y se produce agua. En la tabla 1 se describen los diferentes tipos de celdas, donde la diferencia que presentan es el electrolito y el combustible que se utiliza, por consiguiente las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito y el tiempo de inicio [8].

Además de la electricidad, las celdas de combustible producen agua como subproducto de reacción y calor, dependiendo del tipo de combustible también pueden generar pequeñas cantidades de productos secundarios. Las celdas de combustible tienen una eficiencia general entre el 40-60 % siendo una alternativa viable como fuente de energía limpia.

Tabla 1. Tipos de Celdas de Combustible

Tipo	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nombre	Alcalina	Polímero-Electrolito-Membrana	Metanol Directo	Ácido Fosfórico	Carbón Fundido	Oxido Sólido
Temperatura de operación (°C)	< 100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000
Potencia Generada	5-150 kW	5-250 kW	5 kW	50 kW – 11 MW	100 kW – 2 MW	100 – 250 kW
Aplicación	Transporte, Espacial, Militar, Sistemas de almacenamiento energético			Sistema Estacionario	Sistema Estacionario y Transporte	

Las celdas de combustible tipo PEM utilizan una membrana de intercambio protónico que han sido utilizadas gracias a su rango de temperatura de operación y su potencia generada, comparadas con las AFC y DMFC, al poseer un electrolito en forma sólida, tiene mayor ventaja, ya que su uso es más sencillo y fácil de manipular. Los compresores de hidrógeno presentan un comportamiento igual a las celdas de combustible tipo PEM, al igual que poseen los mismos componentes, la única diferencia radica en que el compresor no tiene una entrada de aire (Oxígeno) y no produce agua, solo se transporta el hidrógeno al cátodo donde se acumula generando la compresión a una presión elevada.

2.2 Compresor de hidrógeno

Existen compresores iónicos, electroquímicos y mecánicos (pistón, lineares, rotores), de hidrógeno para aplicaciones de alta o baja potencia, en las aplicaciones de potencias bajas, la eficiencia de los compresores iónicos y mecánicos es menor en relación con un compresor electroquímico en una celda de combustible polimérica. Los compresores mecánicos con una potencia de más de 100 kW son muy eficientes, pero para pequeñas cantidades, la

energía específica incrementa continuamente mientras la potencia disminuye, esto debido a las altas contribuciones de las pérdidas mecánicas por fricción.

Los compresores electroquímicos son más eficientes para aplicaciones de baja potencia que los mecánicos ya que estos presentan una pérdida irreversible de energía [5]. Los compresores electroquímicos de hidrógeno consisten en ensambles de membrana-electrodo (Membrane Electrode Assembly - MEA), donde la membrana sirve de medio de transporte de protones, del ánodo al cátodo, donde se forma la molécula de hidrógeno y se almacena, alcanzando presiones altas dependiendo de la cantidad de gas y dimensiones del compresor, pueden llegar a alcanzar presiones ~690 bar (Figura 2. Compresor electroquímico de hidrógeno.). Este tipo de compresor es compacto y su forma de operación y sistema, es muy parecido al de una celda de combustible tipo PEM.

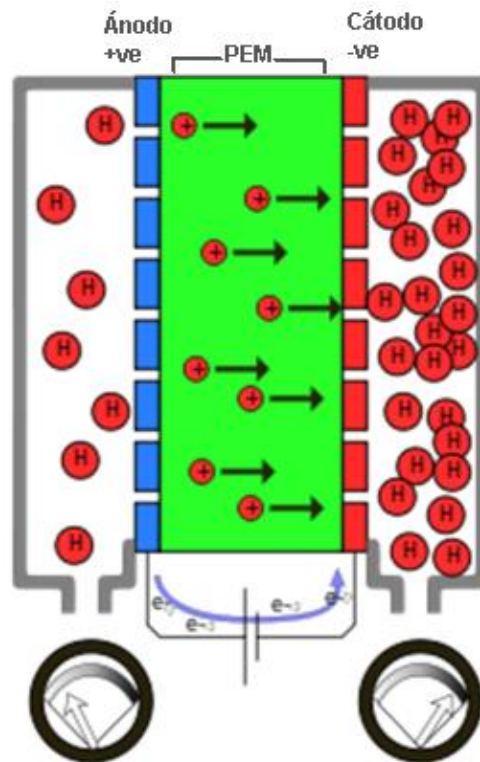


Figura 2. Compresor electroquímico de hidrógeno.

2.3 Funcionamiento y componentes de un compresor electroquímico

En la Figura 3. Funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno tipo PEM. se muestra el funcionamiento de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), la membrana polimérica es el electrolito en la celda de combustible, los protones (H^+) viajan a través de ella y reciben los electrones al otro lado del circuito externo, donde reaccionan con oxígeno, produciendo agua como subproducto. Los compresores presentan un comportamiento similar, la diferencia radica en que no hay una entrada de aire y por lo tanto, no existe una reacción y por consiguiente no hay salida de agua. Los compresores de hidrógeno están integrados por cuatro principales componentes: los electrodos, las capas difusoras de gas, las placas de flujo (bipolares y terminales) y la membrana de intercambio protónico (PEM).

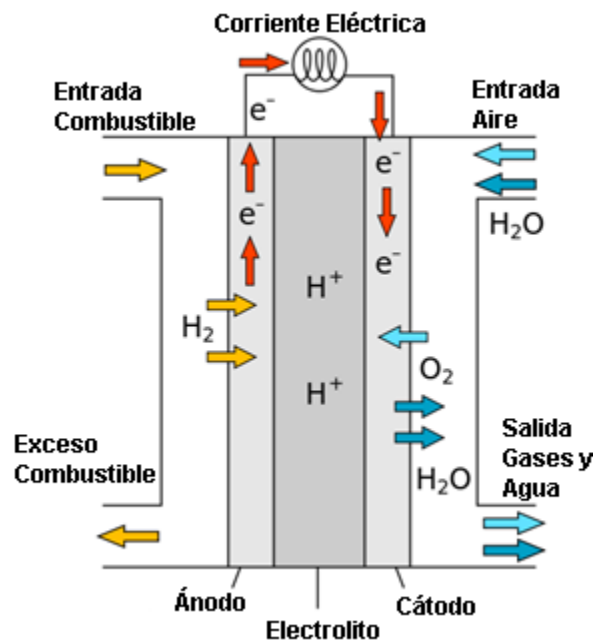


Figura 3. Funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno tipo PEM.

2.3.1 Electrodos

Considerado el núcleo de una celda de combustible tipo PEM, en esta parte del dispositivo toman lugar las reacciones electroquímicas. Está compuesto por una capa catalizadora (Pt-C) en donde se llevará a cabo el encuentro entre el catalizador y los gases reactivos. Los electrodos (ánodo y cátodo) anexados a la membrana a través de calor, en contacto con la

membrana y un difusor poroso genera un ensamble que logra reducir la distancia entre electrodos y así evitar la resistividad generada por el medio, el cual maximiza el transporte uniforme de gas hacia la membrana (Figura 4). Se utiliza el platino como catalizador para la ruptura de la molécula de hidrógeno, siendo este el más eficiente [8, 9].

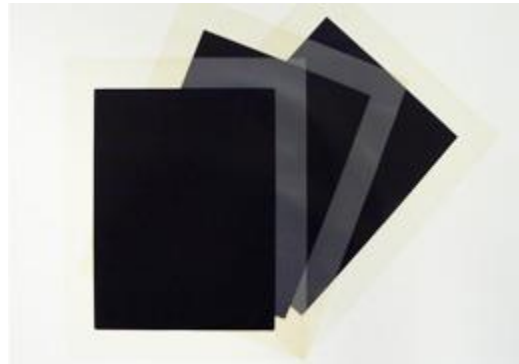


Figura 4. Electroodos anexados a una membrana de intercambio protónico.

2.3.2 Capa difusora de gas

Las capas difusoras de gas son generalmente de telas o papel de carbono, requiere de una alta porosidad, que permita el flujo de gases hacia la membrana, debe de poseer excelentes propiedades térmicas y químicas para resistir el ambiente de compresión electroquímica y las condiciones de operación (Figura 5). La porosidad de la capa debe tener un tamaño de poro mayor que el de las partículas del catalizador. Dependiendo de las condiciones de compresión sometidas al sistema en su ensamble membrana–electrodo será el tipo de capa que se utilice y sus propiedades (grosor)[10].

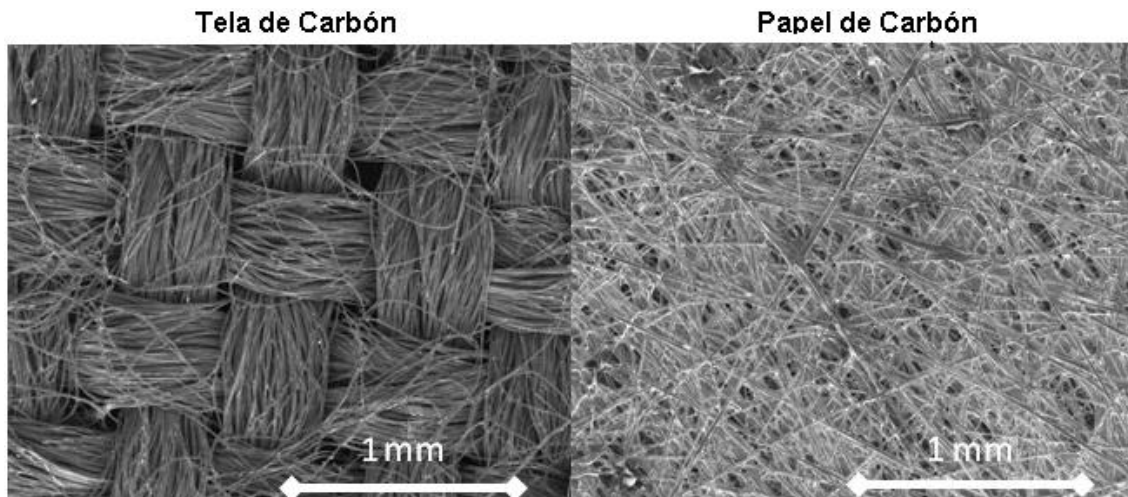


Figura 5. Capas difusoras de gas.

2.3.3 Placas difusoras/Placas bipolares

Estas placas consisten en un metal o un no metal conductor, y sirven principalmente para abastecer a la celda con los gases reactivos, pero también aporta resistencia mecánica al ensamble membrana-electrodo (MEA). El material de las placas debe ser un buen conductor eléctrico, tener buenas estabilidades químicas y mecánicas, ser impermeable a los gases, de bajo costo, material ligero y de fácil fabricación. Usualmente están hechas de grafito, por su alta estabilidad química y su excelente conductividad eléctrica. La configuración de los canales (Figura 6) de las placas difusoras puede afectar significativamente la distribución de los gases y la remoción del agua producida en una PEMFC [11].



Figura 6. Placa de distribución de gases.

2.3.4 Membrana polimérica

La membrana es una parte fundamental de una celda tipo PEM/compresor electroquímico de hidrógeno, por sus propiedades de conductividad protónica, también sirve para separar el ánodo del cátodo. El material del que está hecha esta membrana, debe soportar las temperaturas y presiones a las que logre trabajar la celda o el compresor, por lo que sus propiedades mecánicas y químicas deben ser estables. En 1960 la compañía Dupont® en conjunto con General Electric desarrollaron un polímero basado en tetrafluoretileno sulfonado para trabajar como membrana conductora en una celda de combustible [12], su alta conductividad iónica lo convirtieron en el referente para las tecnologías PEMFC. La conductividad protónica es la principal característica para el uso en celdas de combustible. Grupos de trabajo investigaron [12-14], la conductividad protónica a través de membranas de Nafion® acuoso y los resultados muestran que esta conductividad está fuertemente relacionada en las propiedades tales como absorción de agua, distancias interiónicas, capacidad de intercambio iónico y humedad. Casciola y colaboradores reportan que la temperatura óptima de trabajo de una membrana de Nafion está en rango de -40 °C a 80 °C y que a su vez la conductividad protónica incrementa con el aumento de la temperatura, por encima de las temperaturas de operación es muy difícil mantener el nivel de humedad en la membrana y su conductividad protónica caerá, debido al alto porcentaje de humedad y las altas temperaturas, la estabilidad dimensional de la membrana se verá afectada por los fenómenos de hinchazón/ablandamiento, los cuales reducirán el área de contacto entre los electrodos y la membrana [13].

Este polímero puede absorber grandes cantidades de agua, llevando a la disociación del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), este ión de comportamiento hidrofílico forma una red de canales conductores de protones, según el modelo de Grothuss[14], los protones se mueven a lo largo de una red de enlaces de hidrógeno, si la humedad es baja los protones adquieren su conductividad del mecanismo de superficie otorgado por el efecto electrostático proveniente de los grupos sulfónicos. Ocasionalmente los protones pasan de un grupo sulfónico a otro.

No obstante, una PEMFC operacional arriba de $100\text{ }^\circ\text{C}$ es deseable por varias razones. Primero, la cinética de reacción de ambos electrodos será mejorada. A altas temperaturas, arriba del punto de ebullición del agua, el funcionamiento involucra solo una fase del agua, el vapor. De mayor importancia, la tolerancia de CO se verá aumentada dramáticamente, esto hace posible para una celda de combustible, usar hidrógeno directamente, para que el reactor de cambio agua-gas, el oxidante selectivo y la membrana de separación para la limpieza de CO se pueda simplificar o eliminar del sistema de procesamiento de combustible. Esto simplifica el sistema en general y por lo tanto, reduce el costo, tamaño, volumen y tiempo de inicio, mejorando la respuesta capacitiva transitoria, grado de confianza o sistema de operación libre. [15]

Se ha enfocado la investigación para desarrollar membranas de conducción protónica operacionales a temperaturas arriba de $100\text{ }^\circ\text{C}$, las membranas incluyen (1) membranas de PFSA (Ácido perfluorosulfónico) modificadas, (2) polímeros sulfonados alternativos y sus membranas compositas y (3) membranas poliméricas ácido-base.

Los hidrocarburos aromáticos son un largo grupo de polímeros de bajo costo y de propiedades químicas y térmicas estables. Polímeros poliaromáticos y poliheterocíclicos [16-18] se han desarrollado con el fin de sustituir las membranas de PFSA. Para las membranas de PFSA, el contenido de agua dentro de la membrana esta balanceado por el extremo hidrofóbico de la cadena principal perfluorada del polímero y el extremo hidrofílico de los grupos ácidos sulfónicos terminales. En presencia de agua, solo el dominio hidrofílico de la estructura está hidratado para mantener la conductividad protónica, mientras la región hidrofóbica brinda fuerza mecánica. El agua dentro de la membrana polimérica es por lo tanto muy sensible a la humedad relativa.

En caso de los hidrocarbonados sulfonados poliméricos, las cadenas principales poliméricas son menos hidrofóbicas y los grupos funcionales de ácido sulfónico son menos ácidos y polares. Como resultado, las moléculas de agua hidratantes pueden estar completamente dispersas en la nanoestructura de los hidrocarbonados sulfonados poliméricos [18]. Las membranas poliaromáticas sulfonadas, necesitan mayor humedad durante la operación de la celda de combustible, para obtener un mayor nivel de conductividad. Por otro lado, la parte con naturaleza menos hidrofóbica de la nanoestructura del hidrocarburo puede resultar en una reducción de la dependencia de la conductividad en humedad en los rangos de actividad bajos del agua, permitiendo una buena conductividad protónica a altas temperaturas. Como las membranas propanosulfonada, polibenzimidazol (PBI) [8] y polifenilsulfoxisulfonada (SPPS) [19], que demuestran conductividad a temperaturas de 140 °C y 180°C respectivamente.

Una alternativa es la modificación de matriz polimérica con cargas de rellenos orgánicos/inorgánicos para obtener una membrana composita con alta estabilidad térmica, protónica y mecánica. Los rellenos orgánicos/inorgánicos utilizados son óxidos de sílicio, óxidos de titanio, fosfatos de zirconia por mencionar algunos [20-27] y heteropoliácidos; donde se han reportado membranas con alta estabilidad térmica y conductividad han sido reportadas [28,31].

2.4 Polibenzimidazoles PBI

El Polibenzimidazol un polímero aromático heterocíclico que consta de 2 anillos de benzimidazolicos unidos por un grupo fenil. Posee alta resistencia térmica y química, con una temperatura de transición vítrea ~450 °C, es termoplástico amorfo con un alto nivel de aromaticidad (**Figura 7**). Los grupos benzimidazol proporciona un carácter básico $pK_a=5.5$. Este polímero es un aislante protónico y electrónico con una conductividad $10^{-12} - 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ para un PBI puro y seco. El PBI es capaz de formar complejos con ácidos fuertes, esto por el carácter básico que presenta. El complejo formado con la impregnación de ácido fosfórico, le brinda al polímero la propiedad de conducir protones, gracias a esto se puede aplicar el polímero para fabricar una membrana composita que resista altas temperaturas en

las celdas de combustible y compresor. [30]. Las temperaturas elevadas aumentan la cinética de reacción del compresor, pudiendo obtener una mayor eficiencia [31].

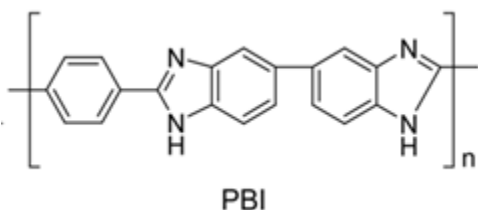


Figura 7. Polibenzimidazol

En el conjunto PBI/H₃PO₄ el ácido fosfórico le confiere una alta conductividad protónica al polímero en condiciones de baja humedad relativa y mejora las propiedades mecánicas (Figura 8). La conductividad depende del número de moléculas de ácido absorbidas por unidad de repetición de polímero presente en la membrana [30].

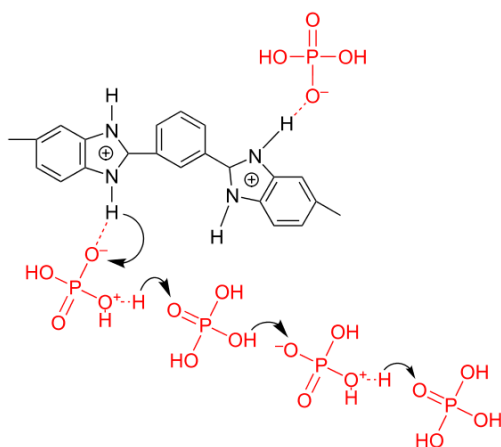


Figura 8. Interacción PBI/H₃PO₄. Estructura química de la conductividad protónica a través de las moléculas de ácido fosfórico.

Con un dopado bajo, no se ven pérdidas de propiedades mecánicas del PBI, ya que la cohesión molecular que se pierde entre las cadenas de PBI, se ve compensado por los puentes de hidrógeno formados entre los átomos de nitrógenos y el ácido fosfórico, aumentando la cohesión [32]. Pero al saturar o aumentar el dopado de ácido, este rebasa el número de sitios básicos y por lo tanto, se encontrarán grupos ácidos libres en la matriz polimérica, lo que incrementa la separación de la cadena principal de PBI. Por lo tanto entre más sea el dopado del polímero con ácido, aunque aumenta su conducción protónica, disminuye su fuerza mecánica, por lo tanto el nivel óptimo de dopado se ve afectado por estos dos efectos

[31]. Las propiedades de la membrana, como las mecánicas, se pueden modificar mediante la incorporación de diferentes compuestos a la estructura, creando una membrana compo-
sita.

2.5 Membranas compo- sitas

En membranas de intercambio protónico, los rellenos afectan a la retención de agua, la es-
tabilidad mecánica, la permeabilidad de combustible y además, la conductividad protónica.
[41].

Distintos métodos se han buscado para mejorar la conductividad protónica, sin afectar las
propiedades mecánicas de la membrana y viceversa. Algunos de estos métodos incluyen la
reticulación de los polímeros, así como la generación de membranas compo-
sitas [42]. Mez-
clas compo-
sitas de PBI se han preparado con distintos compuestos inorgánicos que condu-
cen protones incluyendo fosfatos de zirconio [43], ácido fosfotungsténico [44], ácido silico-
tungsténico [45] y fosfato de boro [46]. Además, el uso de membranas basadas en PBI con
óxidos inorgánicos, como sílica (SiO_2) ha sido estudiado para PEMFC de altas temperatu-
ras [47].

Lobato et al sintetizaron membranas de PBI con 2% de TiO_2 alcanzando una estabilidad en
la conducción protónica a temperaturas de ~ 175 °C, mientras que las membranas normales
disminuyeron su conducción a las misma temperatura. [48]. Este cambio se asoció al com-
portamiento higroscópico de las partículas de TiO_2 y el control eficiente de agua, mejorado
por las mismas.

Por lo tanto en este trabajo de investigación se propone una membrana compo-
sita de Poli-
benzimidazol modificada con rellenos orgánicos/inorgánicos (Nanotubos de Haloisita),
mejorando las propiedades de resistencia térmica y mecánica, lo que nos permitirá trabajar
a temperatura y presión alta necesarias para operar en un compresor electroquímico

3. Hipótesis

La incorporación de nanotubos de haloisita dopados con dopamina a la matriz polimérica del PBI (Polibenzimidazol), puede incrementar la retención de ácido fosfórico en la membrana lo que a su vez puede mejorar la conductividad protónica y retención de humedad; además de una posible mejora en las propiedades térmicas. Por lo tanto podrá operar con mayor eficiencia en sistemas electroquímicos de energía a altas temperaturas.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

- Sintetizar una matriz polimérica de PBI para la fabricación de membranas compuestas de intercambio protónico modificadas con rellenos inorgánicos, para la comprensión y almacenamiento de hidrógeno.

4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar polibenzimidazol (PBI) químicamente a partir de los monómeros IPA y DABz por el método de polimerización en solución
- Fabricar membranas compuestas con nanotubos de haloisita en un 5%
- Caracterizar fisicoquímicamente las membranas por medio de XRD, TGA, Impregnación y Grado de Retención de Ácido Fosfórico
- Obtener la conductividad protónica (CP) de las membranas

5. Metodología

5.1 Reactivos:

3,3'-diaminobencidina (DABz)

Ácido isoftálico (IPA)

Ácidos polifosfórico (PPA)

Polibenzimidazol(PBI)

N, N – Dimetilacetamida (DMAc)

Ácido fosfórico (H_3PO_4)

Nanotubos de Haloisita dopados con Dopamina (DNTHs)

5.2 Síntesis

Se pesan 159 g de Ácido polifosfórico y se calientan a 200 °C, una vez alcanzada la temperatura, se adicionan 3.24 g de 3,3'-diaminobencimida después de que se disuelva el reactivo se agregan 2.51 g de ácido isoftálico (Figura 9. Síntesis de PBI.). La mezcla se deja reaccionar por 9 horas a una temperatura de 275 °C y agitación constante. Después de este tiempo, se vierte la mezcla en agua desionizada fría, donde precipita el polímero separándolo del medio de reacción. Se filtran y se lava con agua alcalina (10% wt KOH) por 24 hrs. Se vuelven a filtrar y se lavan con agua neutra. Se secan por 24 hrs a 150 °C

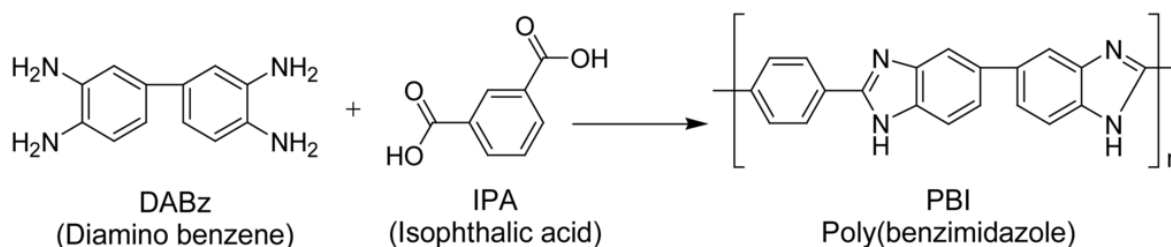


Figura 9. Síntesis de PBI.

5.2.1 Fabricación de Membranas

Para la creación de la membrana se utilizó el método del Doctor Blade utilizando un filmógrafo Elcometer 4340. El polímero se disuelve al 5% (wt %) en dimetilacetamida (DMAc), en agitación constante a 70°C durante 24 hrs. Una vez disuelto el polímero se dejó evaporar el solvente hasta que la solución presentara una viscosidad adecuada. Se vierte la solución en un vidrio templado precalentado a 50 °C, para evitar un cambio brusco de temperatura entre la superficie del vidrio y la solución polimérica. Se configuró el aplicador de capa (Film applicator) para obtener un espesor de 100 – 120 μm y se dejó en el filmó-

grafo a 50°C por 2 – 3 días para que el solvente se evaporara por completo. Al pasar este tiempo se introdujo la membrana en agua desionizada a 100 °C durante 2 hrs para eliminar el posible solvente restante.

5.2.2 Síntesis de membrana compósita de PBI

La modificación de la membrana de PBI se realizó mediante la incorporación de nanotubos de haloisita dopados con dopamina (DHNTs), a la matriz polimérica, la relación que se utilizó fue PBI 95:5 DHNTs (wt %) después de disolver el polímero en DMAc. La membrana se preparó por el mismo método de casting y a las mismas condiciones y se procedió con el lavado en agua desionizada.

5.3 Impregnación de las membranas de PBI.

Las membranas de PBI se dopan con ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%, para mejorar su propiedades conductoras, para lograr esto, se sumergió la membrana de PBI en ácido fosfórico por 5 días a temperatura ambiente. Para calcular la cantidad de ácido fosfórico impregnado en la membrana después de los 5 días, se toma el peso de la membrana antes del dopado y el peso después del dopado (Ecuación 1)

$$\frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100\%$$

Ecuación 1. Porcentaje de ácido fosfórico retenido en la matriz polimérica de la membrana.

Donde W_h es el peso de la membrana después de la impregnación y W_s el peso de la membrana antes de la impregnación.

5.4 Grado de Retención de ácido fosfórico

5.4.1 Grado de retención de ácido fosfórico por titulación

Para realizar las pruebas de retención de ácido fosfórico se ayuda de una membrana con un área de 1 cm² dopada con H₃PO₄ y se pesa, se mide 80 ml de agua desionizada y se calienta a 80 °C, se sumerge la membrana en el agua y se toma una alícuota de 6 ml a distintos tiempos: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 y 60 minutos cada alícuota tomada es titulada con hidró-

xido de sodio (NaOH) como base, en una concentración de 0.1 M (Ecuación 2), después de la titulación se pesa la membrana seca para observar la pérdida de peso por la lixiviación.

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$$

Ecuación 2. Concentración de ácido fosfórico.

donde C_1 es la concentración de ácido fosfórico lixiviado, C_2 la concentración del NaOH utilizado en la titulación, V_1 el volumen de alícuota tomada y V_2 el volumen de NaOH utilizado en la titulación.

Para determinar el nivel de dopado de ácido en la membrana se utiliza la Ecuación 3, esto para determinar la cantidad de moles de ácido fosfórico que se encuentran en la matriz polimérica, por cada mol de unidad repetitiva. [50 – 53]

$$X = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}}{\frac{W_s}{PM}}$$

Ecuación 3. Nivel de dopado de H_3PO_4 en la membrana

donde V y C son el volumen y la concentración de NaOH utilizado en la titulación, W_s es el peso de la membrana seca y PM es el peso molecular de la unidad repetitiva del PBI

5.4.2 Grado de retención de ácido fosfórico por UV-vis

Se llevaron a cabo tres reacciones para el análisis de ácidos fosfórico en agua por el método de UV-vis, para el cual se utilizó la membrana dopada con H_3PO_4 , la cual se pesa antes de la lixiviación. Se mide 80 ml de agua deionizada y se calienta a 80 °C, después, se sumerge la membrana en el agua y se toma una alícuota dependiendo de la reacción colorante que se vaya a llevar a cabo, a distintos tiempos: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 y 60 minutos y se realizan las lecturas en el equipo.

Reacción 1. Para la reacción de azul de molibdeno, se pesó 0.6 g de molibdato de amonio tetrahidratado y 0.024 g de antimonio de potasio tartrato hidratado, los cuales se disuelven en 30 ml de agua desionizada. 10 ml de 7.4 M de ácido sulfúrico concentrado, 10 ml de 0.44 M de sulfamato de amonio y 10 ml de 0.4 M de ácido L-ascórbico fueron mezclados

para producir la solución del agente colorante. Se agrega 1 ml de solución colorante a 6 ml de la solución muestra.

Reacción 2. Para la reacción de cristal violeta, 1.2×10^{-2} M de molibdato de amonio tetrahidratado, 6.5 N de 98% de ácido sulfúrico concentrado y 1×10^{-3} M de solución de cristal violeta fueron preparados. Se agrega 3 ml de solución colorante a 7 ml de la solución muestra en una mezcla de 1:1:1 v/v de de molibdato de amonio tetrahidratado, 6.5 N ácido sulfúrico y 10^{-5} M de la solución cristal violeta.

Reacción 3. Para la reacción de rodamina B, 7.4×10^{-3} M de molibdato de amonio tetrahidratado, 1×10^{-3} M de rodamina B, 0.6 N de 98% ácido sulfúrico concentrado y 0.05 M NaOCl se preparan. Se agrega 4 ml de solución colorante a 6 ml de la solución muestra en una mezcla de 1:1:1:1 v/v de molibdato 0.6 N ácido sulfúrico, NaOCl, y solución diluida de rodamina B (1×10^{-5} M).

Para determinar la concentración de H_3PO_4 por UV-vis se utiliza la ley de Beer-Lambert (Ecuación 4) al despejar para la concentración

$$c = \frac{A}{\epsilon L}$$

Ecuación 4. Ley de Beer-Lambert

donde c es la concentración de ácido fosfórico, A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción o absortividad molar y L es la distancia que recorre la luz a través de la muestra

5.5 Pruebas de conductividad protónica

La conductividad protónica de las membranas se realizó en piezas con dimensiones de 7x25 mm, se pesa la membrana antes de la prueba que se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302 AUTOLAB®. Cada membrana se trabajó en una celda de cuatro puntas. Se utilizó una atmosfera de hidrógeno para el experimento y las condiciones de flujo, temperatura y presión se controlaron con una estación PaxiTech FCT-150S de BioLogic®. Se mantuvo un flujo de hidrógeno de 100 ml/min a distintas temperaturas, ambiente, 50, 80 y 100 °C, sin humectar los gases y con humedades relativas de 50 y 100 %.

Se realizaron cronoamperometrías a un potencial constante de 0.6 V por 3 horas, en las cuales se tomaba el valor de corriente cada 30 s. Esto con la finalidad de observar el comportamiento de la membrana y la corriente con la pérdida del ácido fosfórico, finalizada la prueba se pesa la membrana de nuevo.

Los valores de conductividad σ ($S\ cm^{-1}$) se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R W T}$$

Ecuación 5. Conductividad σ ($S\ cm^{-1}$) de las membranas.

donde R (Ω) es la resistencia, obtenida de las cronoamperometrías, W (cm) es el ancho de la membrana, T es el espesor (cm) y L (cm) es la distancia entre los electrodos de la celda.

5.6 Caracterización

5.6.1 Análisis termogravimétrico

Las membranas de PBI y PBI + DHNTs fueron sometidas a un análisis termogravimétrico utilizando un TA instrument TGA Q500. Estas pruebas se realizaron bajo un flujo constante de nitrógeno a la muestra, partiendo de la temperatura ambiente hasta llegar a los 800 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C / min.

5.6.2 Análisis por difracción de rayos x (XRD)

Las membranas de PBI y PBI + DHNTS se analizaron en un difractómetro avanzado de Rayos-X Bruker D8 ($K\alpha = .5418\ \text{\AA}$) operado a 30 kV y 30 mA, con un ángulo inicial de 5 grados ($2\theta = 10^\circ$) y tomando mediciones cada 0.032 grados, en un rango de 2θ de 10 a 80°

6. Resultados y Discusión

Se sintetizaron dos membranas de PBI para analizar las propiedades del polímero y el polímero modificado con el 5% wt de nanotubos de haloisita/dopamina (Tabla 2).

Tabla 2. Membranas sintetizadas.

Nombre	Contenido de Polímero (% w)	Modificador	Contenido del modificador (% w)
PBI	100	-	0
PBI + DHNTs	95	DHNTs	5

6.1 Grado de retención de ácido fosfórico

Las membranas basadas en PBI presentan una baja conductividad intrínseca, por lo cual es necesario doparlas de ácidos fuertes, los cuales actúan como el medio principal para el transporte de protones entre otras propiedades.

Como se ha mostrado previamente, el nivel de dopado de las membranas afecta la conductividad, entre mayor número de moléculas de ácido retenga la membrana en su matriz, mejor conductividad presentará, pero estas mismas moléculas de ácido, debilitan las interacciones poliméricas, reduciendo las propiedades mecánicas de la membrana, es por eso que la membrana debe de presentar un dopado adecuado, para que su aplicación en una FC sea adecuada (tiempo de vida, manipulación, etc.)

En la tabla 2 se presentan los datos obtenidos de la Impregnación de ácido fosfórico en las membranas calculados con la ecuación 1; donde se puede observar que la membrana sin modificadores (PBI) presenta una ganancia en peso del 268.51 % mucho mayor que la membrana con nanotubos de Haloisita; esto es debido a que la membrana de PBI tiene todos los grupos disponibles para retener el H_3PO_4 lo contrario a la membrana modifica donde los grupos del polímero se encuentran ocupados con los nanotubos y tiene menor cantidad de grupos disponibles para retener el ácido fosfórico.

Tabla 3. Impregnación de ácido fosfórico en las membranas

Membrana	Ganancia en peso (%)
PBI	268.51
PBI + DHNTs	130.57

Se analizó la retención de ácido fosfórico de las membranas de PBI sintetizadas a partir de dos metodologías; titulación ácido-base y espectrometría UV-vis. En esta última se realizó el estudio por tres distintos métodos.

6.1.1 Retención por titulación

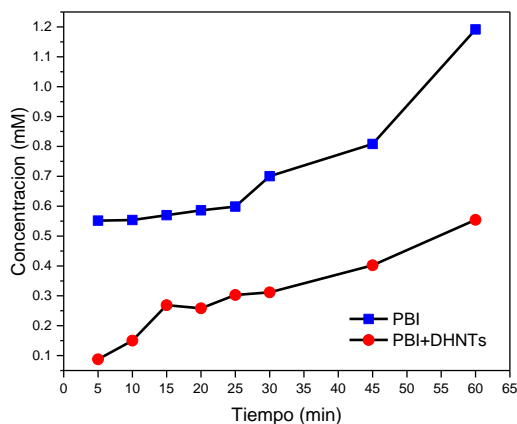


Figura 10. Concentración de ácido fosfórico después de la lixiviación de las distintas membranas de PBI.

La Figura 10. Concentración de ácido fosfórico después de la lixiviación de las distintas membranas de PBI muestra la concentración de ácido fosfórico en función del tiempo de lixiviado de las membranas, la membrana de PBI libera una cantidad mayor de ácido fosfórico a lo largo de la prueba, pero presenta un comportamiento exponencial, en el tiempo de 1 hora de lixiviado se observa la mayor concentración de ácido fosfórico (1.16 mM) en la muestra, teniendo una pérdida en peso del 64.8%, lo que indica que la membrana no tiene una gran capacidad de retención del ácido, al contrario, la membrana de PBI con nanotubos de haloisita con dopamina (PBI + DHNTs) presenta una concentración de ácido fosfórico final de 0.55 mM y una pérdida en peso del 58.2%, indicándonos mayor retención del ácido en la matriz, debido a la adición de los nanotubos, esta membrana presenta un comportamiento

lineal en el aumento de la concentración del ácido, lo que nos indica una liberación constante de ácido a lo largo de la prueba, con lo cual se podría suponer una retención mejorada en comparación con la membrana de PBI.

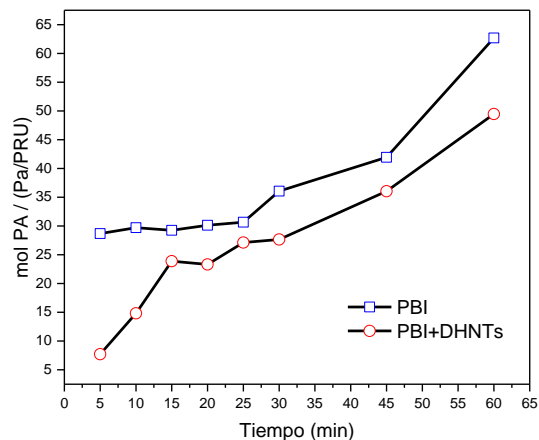


Figura 11. Nivel de dopado de las membranas de PBI, expresado como mol de H_3PO_4 por mol de la unidad repetitiva del PBI.

La Figura 11. Nivel de dopado de las membranas de PBI, expresado como mol de H_3PO_4 por mol de la unidad repetitiva del PBI. muestra el nivel de dopado que se tiene en las membranas de PBI donde nos indica cuantos moles de ácido fosfórico logra retener un mol de la unidad repetitiva del polímero (Ecuación 3), en este caso se tiene que la membrana de PBI sin nanotubos posee alrededor de 60 mol de PA contra los 45 mol de PA del PBI + DHNTs, se podría suponer que parte del ácido fosfórico está aún dentro de la matriz polimérica, siendo retenido por los nanotubos.

6.1.2 Retención por UV-vis

Se realizaron tres reacciones para determinar la concentración de ácido fosfórico que se lixivió de las membranas, con el fin de comparar estos resultados con los obtenidos en la titulación. Las membranas modificadas con los nanotubos de Haloisita presentan la misma tendencia, mayor retención de ácido fosfórico en la matriz, debido a los modificadores.

Reacción 1. Azul de molibdeno

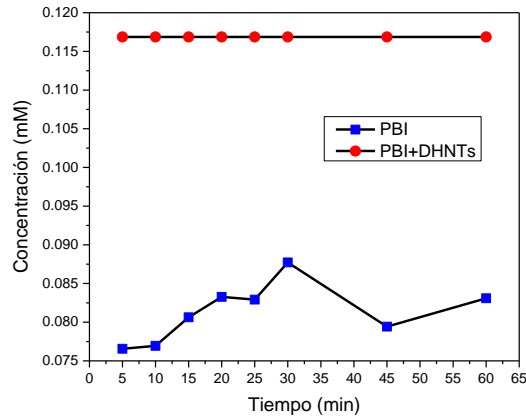


Figura 12. Concentración de ácido fosfórico en las membranas por el método de azul de molibdeno.

En la Figura 12 se puede observar las concentraciones de ácido fosfórico obtenidas por medio de la reacción de azul de molibdeno, la membrana PBI tuvo la mayor concentración de ácido a los 30 min. con 0.86 mM, y la membrana de PBI + DHNTs tuvo una concentración de 0.117 mM de ácido fosfórico que se matuvo con el tiempo, esto se le atribuye al límite de detección del equipo en esta reacción.

Reacción 2. Cristal violeta

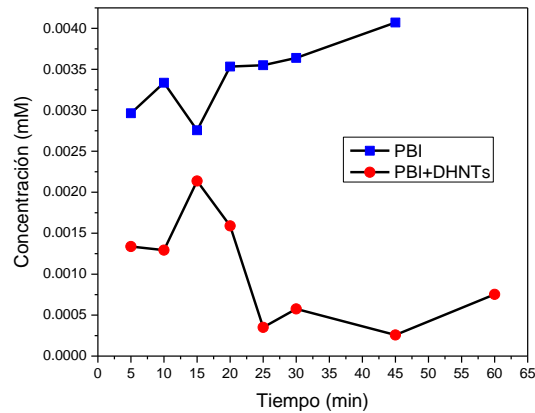


Figura 13. Concentración de ácido fosfórico en las membranas por el método cristal violeta.

En la Figura 13 se tienen las concentraciones de H_3PO_4 obtenidas por el método de cristal violeta, obteniendo una concentración en aumento en la membrana de PBI, siendo 0.004 mM la más alta a los 45 min, en cambio la membrana de PBI + DHNTs presentó la mayor concentración a los 15 minutos, siendo esta de 0.0022 mM

Reacción 3. Rodamina B

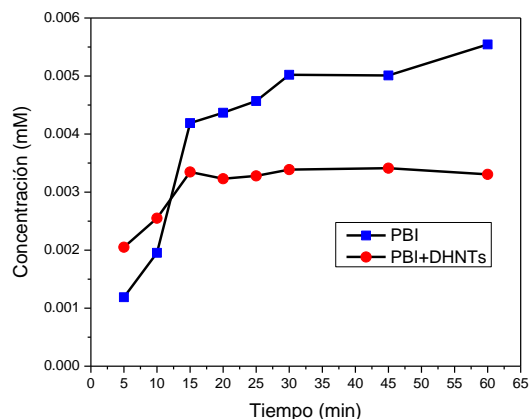


Figura 14. Concentración de ácido fosfórico en las membranas por el método rodamina B.

La Figura 14 nos muestra la concentración de H_3PO_4 por el método rodamina B en el cual se puede observar que la concentración va en aumento constante para la membrana de PBI, siendo la concentración máxima de 0.0055 mM en la alícuota de los 60 min. Para la membrana de PBI + DHNTs se tuvo una concentración constante de 0.0034 desde los 15 min.

6.2 Difracción de rayos x (XRD)

La figura 15 presenta los patrones de difracción de las membranas de PBI con y sin nanotubos, ambas dopadas con ácido fosfórico. Las membranas presentan una única difracción de Bragg de alta intensidad en el ángulo 2θ de 28° el cual es característico del PBI, demostrando de esta manera que se está utilizando el polímero deseado.

La membrana de PBI + DHNTs presenta una difracción de Bragg en el ángulo 2θ de 10° el cual se le atribuye a la presencia de los nanotubos de haloisita, el cual concuerda con el difractograma reportado [62]

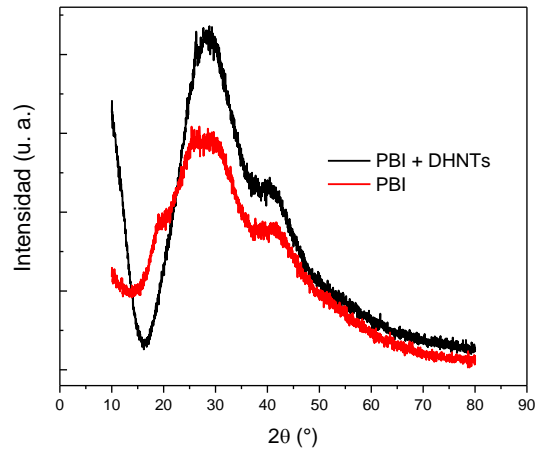


Figura 15. Diffractograma de las membranas de PBI.

El ángulo de más intensidad de 28° está muy aproximado al reportado [54, 56 – 58, 60]

6.3 Análisis termogravimétrico

Las distintas pruebas de TGA para las membranas de PBI se realizaron en un flujo de nitrógeno en un rango de temperatura de 25 a 800°C . Las membranas de PBI sin ácido fosfórico presentan una estabilidad térmica hasta los 500°C aproximadamente donde se observa una drástica pérdida de peso. Ambas membranas sin dopar presentan un comportamiento similar al reportado [50, 51, 53 – 58]

Las membranas dopadas con ácido fosfórico, presentan una degradación continua y progresiva a lo largo del análisis, la membrana sin nanotubos presenta una pérdida del 45%, mientras que la membrana con nanotubos (DHNTs) presentando una pérdida de 30% a los 600°C esto podría corroborar la retención que tiene la membrana con el ácido fosfórico como se observó en las pruebas de retención

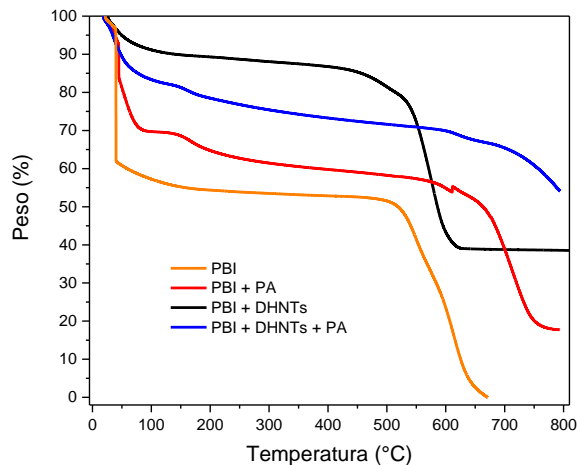


Figura 16. TGA de las membranas de PBI.

En el caso de la membrana de PBI presenta una pérdida inicial de un 38% aproximadamente a los 43°C, esto se le atribuye al agua retenida por la membrana, se tiene una pequeña pérdida de masa (10%) entre los 43 – 500°C donde el polímero comienza a degradarse.

La membrana de PBI dopada con H_3PO_4 (PBI + PA) presenta una pérdida inicial de 30% entre 25 – 102°C esto se le atribuye a la evaporación del agua, pero de igual manera que la membrana sin H_3PO_4 , los primeros 20% de pérdida en peso, se dio alrededor de los 50°C. Posteriormente se tiene una pérdida constante de materia de un 13% hasta los 576°C, donde se considera la pérdida de ácido del dopado y leve degradación de las cadenas poliméricas, comparando con la membrana sin ácido, esta membrana tiene un comportamiento de resistencia térmica más grande, siendo en esta misma temperatura donde comienza la descomposición de una manera más acelerada.

La membrana de PBI con los nanotubos (PBI + DHNTs) presenta una pérdida del 9% a los 113°C lo que se le asocia con el agua en la matriz polimérica, de ahí presenta una ligera descomposición de 4% de su peso hasta los 431°C, donde empieza a descomponerse de una manera acelerada, en comparación con la membrana de PBI sin aditivo, esta membrana tiene una descomposición a menor temperatura, pero termina con un mayor porcentaje de materia (39 contra 0%) esto se puede deber a los nanotubos de haloisita y su mejora de la estabilidad térmica al estar en la matriz polimérica.

La membrana de PBI + DHNTs dopada con H_3PO_4 (PBI + DHNTs + PA) presenta una pérdida de peso inicial de 15% a los 100°C lo que se le atribuye a la evaporación de agua, a los 200°C presenta una pérdida de peso total de 22%, después de perder parte del ácido fosfórico, de ahí a los 600°C presenta una pérdida de peso continua. En esta muestra no se observa una descomposición tan acelerada como en las otras, con lo que se puede observar una posible resistencia térmica con la combinación de los nanotubos con el ácido.

6.4 Conductividad protónica

Se obtuvieron resultados de conductividad protónica de las membranas de PBI con ácido fosfórico a distintas humedades relativas (ambiente, 50% y 100%) y a distintas temperaturas (25, 50, 80 y 100°C), las pruebas se hicieron por tres horas, con lo cual se pudo observar la pérdida u aumento de la conductividad con el tiempo.

6.4.1 Membrana de PBI

Cada prueba se analizará por la temperatura manejada, es decir, se comienza a los 25°C y se sigue hasta terminar a los 100°C, cabe mencionar que cada gráfica muestra los distintos valores obtenidos en las diferentes humedades que se manejaron.

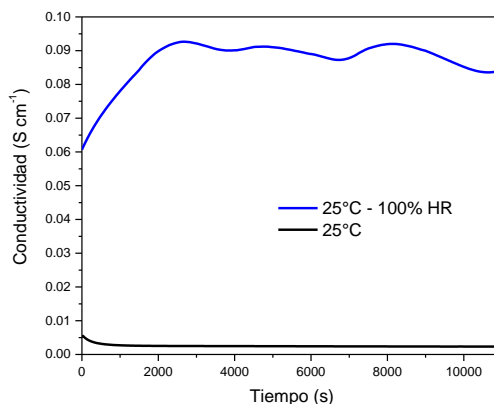


Figura 17. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 25°C

En la prueba realizada a 25°C (Figura 17. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 25°C) se puede apreciar una pérdida de la CP en las condiciones anhidras y la estabilidad que presenta la membrana sin HR manteniendo una CP de $0.0024 S cm^{-1}$; al 100% de HR, la mem-

brana empieza en 0.06 S cm^{-1} y llega a su valor más alto de 0.094 S cm^{-1} de ahí se tiene una pérdida de cp ligera, el comportamiento de la membrana fue relativamente estable.

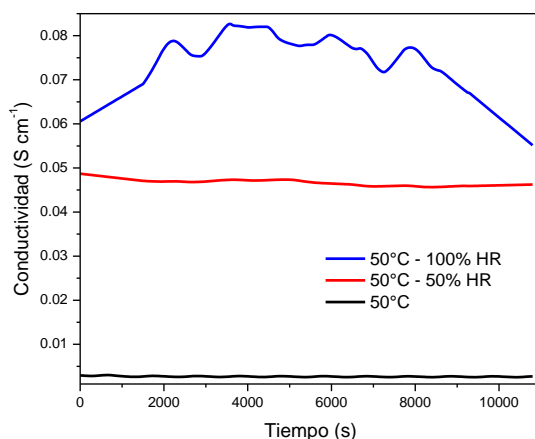


Figura 18. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 50°C

En la prueba a 50°C (Figura 18. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 50°C en condiciones anhidras se tiene una CP de 0.0029 S cm^{-1} , que se mantiene constante con una pérdida pequeña; la prueba a 50% de HR presenta un comportamiento similar a las condiciones anhidras, es decir constante, inicial de 0.0048 S cm^{-1} con una pequeña pérdida; la prueba a 100% de HR presenta una CP inicial de 0.06 S cm^{-1} , y un comportamiento variable, siendo la CP más alta obtenida de 0.084 S cm^{-1} .

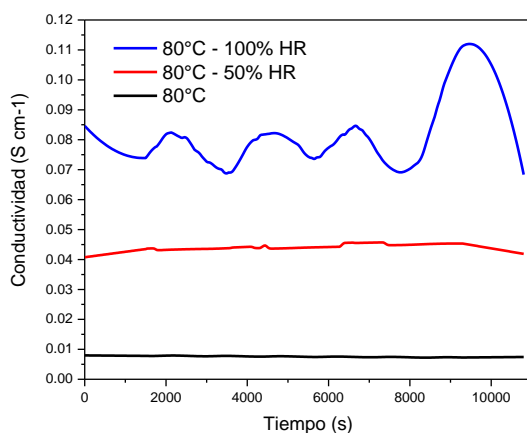


Figura 19. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 80°C

En la (Figura 19. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 80°C) a una temperatura de 80°C se pudo observar el mismo comportamiento que en las pruebas anteriores, un comportamiento constante en la CP a condiciones anhidras, un valor de 0.008 S cm^{-1} ; a condiciones de

50% de HR la CP se mantiene, de igual manera, constante en 0.046 S cm^{-1} . Al aumentar la HR del 100% la membrana presento una variación de CP grande comenzando en 0.085 S cm^{-1} , continuando con un proceso de ganancia y pérdida, para llegar a un punto máximo de 0.115 S cm^{-1} .

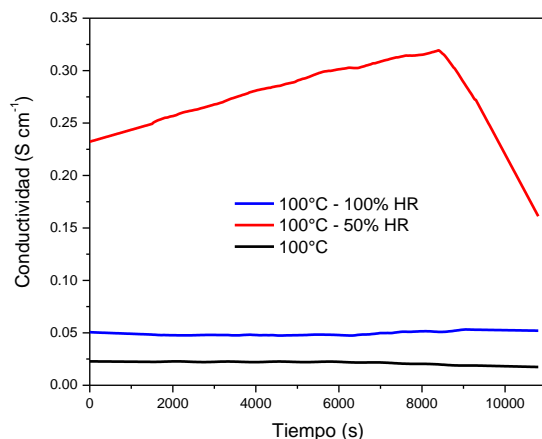


Figura 20. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 100°C

A la temperatura de 100°C en la celda (Figura 20. CP de la membrana de PBI con H_3PO_4 a 100°C) y condiciones anhidras, se observa el mismo comportamiento que en las demás temperaturas, una CP constante con una ligera pérdida, en este caso inicial de 0.023 S cm^{-1} , continuando con la variación a 50% de HR la membrana presentó una CP en aumento constante, llegando a los 0.32 S cm^{-1} ; al cambiar las condiciones a 100% de HR, un comportamiento constante con una CP inicial de 0.05. Se puede apreciar el aumento en el CP por la simple adición de la temperatura al comparar las CPs anhidros de las pruebas, siendo a 100°C donde se obtuvo la mayor medición de CP a estas condiciones. Al humectar los gases y tener una humedad relativa del 50%, todas las muestras mostraron un aumento en la CP, siendo la que estaba a 100°C la más alta como se ha mencionado anteriormente. Con una humedad relativa de 100% la membrana que estaba a temperatura ambiente presentó la CP más estable de 0.09 S cm^{-1} .

En la Tabla 4 se pueden observar los valores de CP (S cm^{-1}) de cada una de las pruebas realizadas para la membrana de PBI dopada con ácido fosfórico.

Se ve un aumento de la conductividad protónica con la temperatura, cuando se manejan los gases sin humectación, teniendo el valor más alto a los 100°C con 0.023 S cm^{-1} , cuando se le aplicó una condición de humedad relativa del 50%, las membranas presentaron una CP

parecida, pero de igual manera la membrana a los 100°C nos brindó el CP más alto siendo este de 0.32 S cm^{-1} , cuando se aplicó una humedad relativa del 100%, la membrana de PBI muestra un aumento en las conductividades protónicas que se le atribuye a la humectación de la matriz polimérica, sin embargo a los 100°C la membrana presenta una conductividad protónica menor que a las otras temperaturas, siendo esta de 0.05 S cm^{-1} lo cual se le atribuye a que el agua no puede humectar de igual manera a la membrana, debido a que esta alcanza rápidamente el punto de ebullición.

Tabla 4. Valores de conductividad protónica más alta obtenida en la membrana de PBI dopada con H_3PO_4 .

T (°C) \ HR (%)	Ambiente	50	100
25	0.0025	-	0.094
50	0.0027	0.048	0.084
80	0.0078	0.045	0.115
100	0.023	0.32	0.05

6.4.2 Membrana de PBI + DHNTs

La membrana de PBI + DHNTs dopadas con H_3PO_4 fueron probadas de igual manera que las membranas de PBI, los resultados se analizan en base a las distintas temperaturas.

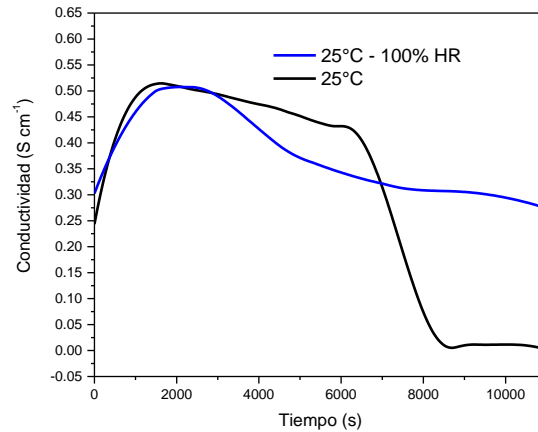


Figura 21. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H₃PO₄ a 25°C

En la prueba realizada a 25°C (Figura 21. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H₃PO₄ a 25°C) a condiciones anhidras se puede observar que la CP inicial es de 0.25 S cm⁻¹ y presenta un aumento hasta llegar al máximo de 0.54 S cm⁻¹. Al aumentar la HR a 100% la membrana presenta una CP inicial de 0.29 S cm⁻¹, de igual manera que la condición anhidra presenta un aumento a 0.54 S cm⁻¹, tiempo después se observa una pérdida de CP donde se mantiene estable por lo largo de la prueba en un valor de 0.30 S cm⁻¹. Esto se le atribuye a los nanotubos que ocasionan un efecto de retención de agua y debido a la presencia de agua se mejora la conducción de los protones en la matriz polimérica.

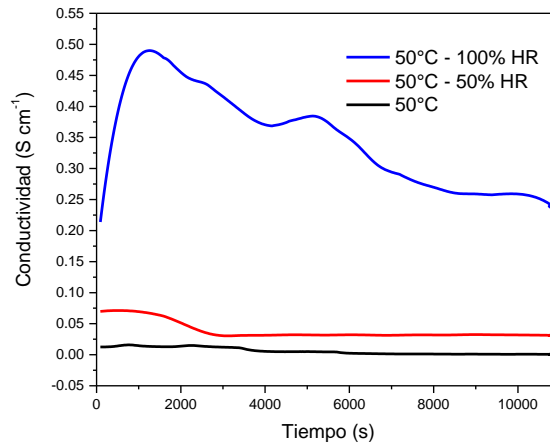


Figura 22. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H₃PO₄ a 50°C

En la prueba realizada a 50°C (Figura 22. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H₃PO₄ a 50°C) en condiciones anhidras se tiene una CP inicial de 0.012 S cm⁻¹, que permanece constante con una ligera pérdida. Al aplicarle una HR del 50% la CP inicial se vio aumentada a 0.07 S cm⁻¹, y después de una pérdida se mantiene de manera constante hasta que finalizó la

prueba. Con el 100% de HR la membrana da una CP de 0.24 S cm^{-1} , que presenta un aumento hasta alcanzar a un máximo de 0.49 S cm^{-1} , observándose un comportamiento más variable, pero se termina la prueba con una CP mayor que la inicial.

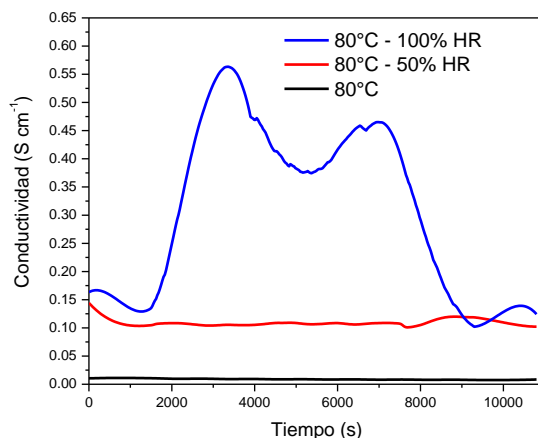


Figura 23. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H_3PO_4 a 80°C

En la Figura 23 se presentan las CPs a una temperatura de 80°C , donde la membrana presenta, en condiciones anhidras, una CP inicial de 0.013 S cm^{-1} , que se comporta de manera estable, como se ha observado en el caso de estas condiciones. Con la aplicación de 50% HR a la medición, se puede decir que la membrana tiene una CP de 0.1 S cm^{-1} constante, al aplicar una HR del 100% se puede observar un comportamiento altamente variable que presenta su valor máximo de 0.55 S cm^{-1} .

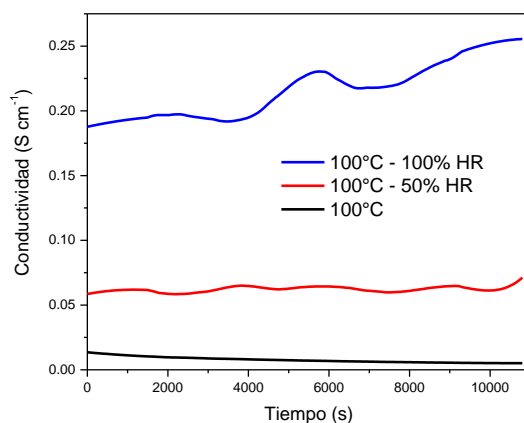


Figura 24. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H_3PO_4 a 100°C

La membrana de PBI a una temperatura de 100°C (Figura 24. CP de la membrana de PBI + DHNTs con H_3PO_4 a 100°C) en condiciones anhidras tiene una CP inicial de 0.014 S cm^{-1} , presentando un disminución de CP con el tiempo, repitiendo el mismo comportamiento de

las membranas anteriormente probadas a bajas temperaturas. Al aumentar la HR del 50% se observa un incremento considerable de la CP comenzando en 0.052 S cm^{-1} , presentando una ganancia continua y terminando con una CP mayor de 0.067 S cm^{-1} . Al cambiar las condiciones de HR al 100%, se observó de igual manera un aumento en la CP, presentando 0.19 S cm^{-1} al inicio de la prueba, alcanzando una conductividad de 0.26 S cm^{-1} al finalizar el estudio.

En la Tabla 5 se presentan los valores de CP (S cm^{-1}) encontrados en cada una de las pruebas realizadas para la membrana de PBI + DHNTs dopada con ácido fosfórico. Se ve un aumento de la conductividad protónica con la temperatura, cuando se manejan los gases sin humectación, teniendo el valor más alto a los 25°C con 0.54 S cm^{-1} , cuando se cambió la humedad relativa a un 50%, el valor más alto en este caso fue de 0.12 S cm^{-1} , a los 80°C ; en cambio al 100% de HR se tienen valores cercanos en todas las pruebas, rondando por los 0.5 S cm^{-1} , solo la membrana a los 100°C presentó una CP menor de 0.26 S cm^{-1} .

Tabla 5. Valores de conductividad protónica más alta obtenida en la membrana de PBI + DHNTs dopada con H_3PO_4 .

T ($^\circ\text{C}$) \backslash HR (%)	Ambiente	50	100
25	0.54	-	0.54
50	0.012	0.07	0.49
80	0.013	0.12	0.55
100	0.014	0.07	0.26

En general se observa un aumento de la CP con la temperatura en ambas membranas, sin embargo la membrana con nanotubos en condiciones anhidras y a temperatura ambiente, tuvo una CP muy alta, 30 veces más comparada con las membranas con temperatura de 50, 80 y 100°C , inclusive cuando la membrana a 25°C presentó su pérdida, la CP final fue mayor que la CP final de las demás membranas. La membrana de PBI + DHNTs en ambiente anhidro, presentó una CP con un factor exponencial mayor (PBI = 1×10^{-3} , PBI + DHNTS = 1×10^{-2}) con lo cual se podría suponer que los nanotubos generan un efecto positivo, ayudando a una mejor conducción protónica en la matriz polimérica

En relación a la HR del 50%, la membrana de PBI sin nanotubos demostró una CP superior en los 50°C y 100°C, mientras que la membrana de PBI + DHNTs tuvo un comportamiento relativamente más estable y a los 80°C una CP más alta.

Comparando ambas membranas a una HR del 100% se puede observar que todas las membranas con nanotubos presentaron valores de CP un factor exponencial mayor y en ambas membranas se puede apreciar que a temperatura ambiente se tiene una mayor CP y estabilidad en la prueba. La membrana de PBI + DHNTs presenta un comportamiento similar a los 25 y 50°C con el 100% de HR

Se le puede atribuir la CP mayor en las membranas a temperatura ambiente a la retención de humedad, se debe de reconocer que la membrana con los nanotubos tiene un mayor espesor que su contraparte sin el material de dopado Los valores de CP obtenidos se encuentran entre el rango de lo reportado[50 – 54, 56, 59, 60, 61]

7. Conclusiones

Se logró la síntesis de PBI y la fabricación de membranas a partir del polímero, una con dopado del 5% con nanotubos de haloisita dopados con dopamina.

Las membranas de PBI presentaron una mayor concentración de ácido fosfórico en su matriz polimérica, teniendo una ganancia del 260% en peso, en comparación a una ganancia del 130% de las membranas con nanotubos (PBI + DHNTs); las membranas se sometieron a un lixiviado para obtener la impregnación de ácido, para la membrana de PBI se observa una mayor concentración de ácido fosfórico teniendo 1.2 mM contra 0.55 mM en la membrana de PBI + DHNTs.

En el análisis de espectrometría de ultravioleta visible por los tres métodos de coloración, se puede observar que de igual manera, la membrana de PBI +DHNTs retiene una mayor cantidad de ácido.

El análisis termogravimétrico nos demuestra la similitud que se tiene entre la membrana de PBI sintetizada y las que manejan otros grupos de investigación, si bien existen algunas diferencias, estas se le atribuyen a la síntesis. Pero en general las membranas soportan una temperatura de 600°C y esta se ve mejorar con la presencia del ácido fosfórico, de igual manera la presencia de los nanotubos de haloisita, ayudan a las propiedades térmicas y que la membrana no tenga una descomposición avanzada a estas temperaturas.

La membrana de PBI + DHNTs presentó las mayores conductividades protónicas tanto en condiciones de gas sin humectación, como con 50 y 100% de humedad relativa.

Bajo condiciones anhidras, la membrana de PBI + DHNTs presentó la mayor conductividad protónica a temperatura ambiente, en cambio la membrana de PBI presentó su mayor conductividad protónica a los 100°C.

Todas las membranas presentaron un comportamiento estable cuando se utilizaron los gases sin humectación y con el 50% de HR, hubo una variación importante en las mediciones cuando se trabajó con el 100% de humedad relativa.

La diferencia de la membrana de PBI y PBI + DHNTs que se observa en las pruebas de conductividad protónica en 100°C y 100% de humedad relativa, se atribuye el aumento de

la conductividad protónica al comportamiento higroscópico de los nanotubos, por lo cual el agua del ambiente era retenida en la matriz del polímero de una mejor manera cuando estaban presentes los nanotubos, por consiguiente teniendo el aumento de la CP de 0.05 a 0.26 S cm⁻¹.

Por esto se puede decir que la adición de nanotubos de haloisita con dopamina a la matriz de PBI tiene un efecto positivo en las pruebas, ya que mejora sus propiedades térmicas, su retención de humedad y por consiguiente brinda una conductividad protónica, bajo las condiciones probadas, como gases sin humectar, 50 y 100% de humedad relativa.

8. Referencias

- [1] World Energy Council 2016. *World Energy Resources 2016*, 2016
- [2] Johnston, B., Mayo, M. C., &Khare, A. (2005). Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 25(6), 569-585.
- [3] J. M. Sedlak, J. F. Austin and A. B. LaConti, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1981, 6.
- [4] Casati, C., Longhi, P., Zanderighi, L., Bianchi, F. Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/compression.*Journal of Power Sources*.2008; 180:103-113.
- [5] Rohland, B., Eberle, K., Ströbel, R., Scholta, J., &Garche, J. (1998). Electrochemical hydrogen compressor.*ElectrochimicaActa*, 43(24), 3841-3846.
- [6] Grigoriev, S.A., Shtatniy I. G., Millet, P., Poremsky, V. I., Fateev, V. N. Description and characterization of an electrochemical hydrogen compressor/concentrator base solid polymer electrolyte technology. *International Journal of Hydrogen Energy*.2011; 36:4148-4155.
- [7] M. Winter and R. J. Brodd, “What Are Batteries , Fuel Cells , and Supercapacitors ?,” 2004.
- [8] B. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, “Fuel Cells ± Fundamentals and Applications,” no. 1, pp. 5–39, 2001.
- [8] E. Antolini, “Catalysts for direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 170, no.1, pp. 1–12, Jun. 2007.
- [9] T. R. Ralph and M. P. Hogarth, “Catalysis for Low Temperature Fuel Cells.”
- [10] S. Escribano, J.-F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, and R. Mosdale, “Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 1, pp.8–13, May 2006.
- [11] R. Borup and N. Vanderborgh, “Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications.,” in *Proceedings of the Materials Research Society Symposium on the materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion I-Batteries*, 1995, pp. 151–155.
- [12] Seen, Andrew J. Nafion: An excellent support for metal-complex catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: chemical*. 2001; 177:105-112.

- [13] Casciola, M., Alberti, G., Sganappa, M., Narducci, R. On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. *Journal of Power Sources*. 2006; 162:141-145.
- [14] Dokmaisrijan, S., Spohr, E. MD simulations of proton transport along a model Nafion-surface decorated with sulfonate groups. *Journal of Molecular Liquids*. 2006; 129:92-100.
- [15] Mineo Hiramatsu, Hiroki Kondo and Masaru Hori (2013). Graphene Nanowalls, *New Progress on Graphene Research*, Prof. Jian Ru Gong (Ed.), InTech
- [16] Costamagna, P., & Srinivasan, S. (2001). Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. *Journal of Power Sources*, 102(1-2), 242-252.
- [17] Li, Q., He, R., Jensen, J. O., & Bjerrum, N. (2003). Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes For Fuel Cells Operational Above 100°C: A Review. *Chemistry of Materials*, 15(26), 4896-4915
- [18] Frank, G. Proceedings of the 2nd European PEFC Forum, June 30-July 4 2003, Lucerne, Switzerland; p 749.
- [19] Kerres, J. A. (2001). Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1), 3-27.
- [20] Kreuer, K. (2001). On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1), 29-39
- [21] Rikukawa, M., & Sanui, K. (2000). Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, 25(10)
- [22] K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, E. Tsuchida, *Macromolecules*, 28, 6969
- [23] P. Staiti, M. Minutoli, S. Hocevar, *J. Power Sources* 2000, 90, 231.
- [24] P. Staiti, M. Minutoli, S.. *Power sources* 2001, 94, 9
- [25] P. Staiti *Mater. Lett.* 2001, 47, 241
- [26] C. Poinsignon, I. Amodio, D. Foscallo, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999m 548, 307.
- [27] G. Alberti, M. Casciola *Proton Conductor, Solids, Membranes and Gels – Materials and Devices*, (Ed. Ph. Colomban), Cambridge Univ. Press., 1992
- [28] A. Clearfield, J. Smith, *Inorg. Chem.* 1969, 8, 431
- [29] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.* 1996, 8, 291
- [30] Samms, S. R. (1996). "Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments". *Journal of the Electrochemical Society*. 143 (4): 1225.

- [31] Wainwright JS, Wang JT, Weng D, Savinell RF, Litt, M (July 1995). "Acid-doped polybenzimidazoles: A new polymer electrolyte". *Journal of the Electrochemical Society*. 142 (7): L121–L123.
- [32] RoswithaZeis. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1):68–83,2015.
- [33] Li, Qingfeng; Jensen, Jens Oluf; Savinell, Robert F.; Bjerrum, Niels J. (May 2009). "High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells". *Progress in Polymer Science*. 34 (5): 449–477.
- [34] Litt M, Ameri R, Wang Y, Savinell R, Wainwright J. Polybenzimidazoles/phosphoric acid solid polymer electrolytes: mechanical and electrical properties. *Mater Res Soc Symp Proc* 1999;548:313–23.
- [35] A. Saccà, A. Carbone, R. Pedicini, G. Portable, L. D'Ilario, A. Longo, A. Martorana, E. Passalacqua, *J. Membrane Sci.*, 278 (2006) 105-113.
- [36] A. Saccà, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D'Epifanio, S. Licocchia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, R. Ornelas, *J. Power Sources*, 152 (2005) 16-21.
- [37] A. Carbone, R. Pedicini, A. Saccà, I. Gatto, E. Passalacqua, *J. Power Sources*, 178 (2008) 661-666.
- [38] A. Saccà, I. Gatto, A. Carbone, R. Pedicini, E. Passalacqua, ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature, *J. Power Sources*, 163 (2006) 47-51.
- [39] A. Alvarez, C. Guzmán, A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, R. Pedicini, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Composite membranes based on micro and mesostructured silica: A comparison of physicochemical and transport properties, *J. Power Sources*, 196 (2011) 5394-5401.
- [40] Ergun, D., Devrim, Y., Bac, N., & Eroglu, I. (2012). Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(S1)
- [41] B. Kumar, J. P. Fellner, *J. Power Sources* 2003, 123, 132
- [42] Q. Li, J.O. Jensen, R.F. Savinell, N.J. Bjerrum, High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Prog. Polym. Sci.* 34(2009) 449–477.
- [43] R.H. He, Q.F. Li, G. Xiao, N.J. Bjerrum, Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors, *J. Membr. Sci.* 226 (2003) 169–184.
- [44] P. Staiti, M. Minutoli, S. Hocevar, Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application, *J. Power Sources* 90 (2000) 231–235.

- [45] P. Staiti, M. Minutoli, Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes, *J. Power Sources* 94 (2001) 9–13.
- [46] S.M.J. Zaidi, Preparation and characterization of composite membranes using blends of SPEEK/PBI with boron phosphate, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4771–4777.
- [47] P. Mustarelli, E. Quarterone, S. Grandi, A. Carollo, A. Magistris, Polybenzimidazole-based membranes as a real alternative to Nafion for fuel cells operating at low temperature, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1339–1343.
- [48] Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Úbeda, D., & Pinar, F. J. (2011). A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 105-111.
- [50] Xin, L., Xiaming, C., Benicewicz, C. Synthesis and properties of phenylindane-containing polybenzimidazole (PBI) for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). *Journal of power sources* 243 (2013) 796-804.
- [51] Mader, J. A. y Benicewicz, C. Synthesis and Properties of Segmented Block Copolymers of Functionalised Polybenzimidazoles for High- Temperature PEM Fuel Cells. *Fuel Cells*. (2010)
- [52] Lixiang, X., et al. High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process. *Chem. Mater.* (2005), 17, 5328-5333
- [53] Guoqing, Q., Dennis, W. S., Brian, C. B. Synthesis and characterization of high molecular weight perfluorocyclobutyl- containing polybenzimidazoles (PFCB–PBI) for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Polymer* 50 (2009) 3911–3916
- [54] Asensio, J. A., Sánchez, E. M., Gómez, P. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. *A chemical quest*. (2010) *Chemical Society Reviews*
- [55] Asensio, J. A., Borrós, S., Gómez, P. Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles (2002)
- [56] Asensio, J. A., Borrós, S., Gómez, P. Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 151 2 A304-A310 (2004)
- [57] Ergun, D. Et al. Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membrane for High Temperature PEM Fuel Cell. (2011)
- [58] Carollo, A.; Quartarone, E.; Tomasi, C. *J Power Sources* 2006, 160, 175.
- [59] Yu, S. y Benicewicz, C. *Macromolecules* 2009, 42, 8640–8648
- [60] Kim, T., Lim, T., Lee, J. *Journal of Power Sources* 172 (2007) 172–179

- [61] Yu, S. et al. Synthesis of Poly (2,2'-(1,4-phenylene) 5,5'-bibenzimidazole) (para-PBI) and Phosphoric Acid Doped Membrane for Fuel Cells. (2009). Fuel Cells
- [62] Zavala, R. Et al. Synthesis and characterization of composite membranes modified with Halloysite nanotubes and phosphotungstic acid for electrochemical hydrogen pumps. Renewable Energy 122 (2008). 163 – 172