



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona

Doctorado en Polímeros y Biopolímeros

**Síntesis y caracterización de un nuevo polímero
conductor basado en biimidazol para pilas de
combustible de electrolito polimérico**

Tesis para el grado de Doctor por la
Universitat Politècnica de Catalunya

María del Carmen Ortega Marín

Directores: Dr. Salvador Borrós Gómez
Dr. Jordi Riera Colomer

Barcelona, Noviembre 2015

“ ...yo creo que el agua será empleada algún día como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen, utilizados aislada o simultáneamente, suministrarán una fuente de luz y calor inagotables...

... El agua es el carbón del futuro.”

Julio Verne, La Isla Misteriosa, 1874

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Salvador Borros por haberme dado la oportunidad de realizar el presente trabajo en el Instituto Químico de Sarria. Gracias por su infinita paciencia y comprensión en todos estos años que me han llevado realizar este trabajo y, sobre todo, gracias por la confianza que tuvo en mí.

También me gustaría expresar mi agradecimiento al Dr. Jordi Riera por el apoyo incondicional que me ha brindado y los ánimos que me ha dado.

Al Dr. Juan Jesús Pérez, gracias por su apoyo.

A todos mis compañeros del grupo GEMAT, por su amistad y sus consejos, Nuria B., Elizabeth R.,...

Quiero expresar mi agradecimiento a mis compañeros del laboratorio de química orgánica de ya hace varios años, que me ayudaron al inicio de este proyecto, por su compañía y sus consejos y por responder a mis muchas preguntas, Ana, Ofir, Marta, Iñaki, Gemma, Maia, Juan, Laia...

Gracias también a los profesores que me ayudaron a lo largo de este trabajo en resolver mis dudas, al Dr. Xavier Batllori, al Dr. David Sánchez, a la Dra. Nuria Agulló y al Dr. Víctor Sánchez.

Gracias al Dr. Pablo Ortega y a la Ing. Gema López por ayudarme a realizar las mediciones de conductividad.

A Olga por regalarme este original diseño de la cubierta del documento de tesis.

Y finalmente me gustaría agradecer a mi familia, a mis padres por su apoyo, a mis hermanos por darme ánimos, a mi hijo Héctor por regalarme sonrisas, y a mi esposo Domingo, por todo lo que me ha brindado en todo este tiempo: apoyo, comprensión, amor y tiempo, muchas gracias;jj

María del Carmen Ortega

Resumen

En esta tesis se sintetiza y caracteriza un nuevo polímero basado en el biimidazol, el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII), con el objetivo de evaluar su viabilidad como polímero conductor en membranas de pilas de combustible de alta temperatura. En la memoria del trabajo de tesis se indican los principales puntos desarrollados, así como las conclusiones del estudio:

1. *Se detallan las fases de la síntesis y se verifican cada una de ellas mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear o espectroscopía de infrarrojos.*

2. *Se caracteriza el polímero sintetizado mediante la aplicación de las técnicas de análisis elemental, termogravimetría, espectroscopia de infrarrojos, viscosidad intrínseca, cromatografía de exclusión molecular y se mide la conductividad mediante el método de las dos puntas. Los análisis realizados validan las características del PBII para su uso como polímero en membranas conductoras de protones y ponen de manifiesto que el PBII mejora la conductividad presentada por el ABPBI y el PBI, manteniendo una estabilidad térmica similar a dichos polímeros.*

3. *Se realizan membranas poliméricas basadas en PBII que se caracterizan mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y se utiliza el método de cuatro puntas para la medición de la conductividad. El estudio morfológico de la membrana muestra una superficie homogénea y sin porosidad. Adicionalmente, los resultados obtenidos en la conductividad permiten afirmar que las membranas basadas en PBII presentan un valor de conductividad más elevado que las de ABPBI y PBI.*

A modo de conclusión final puede decirse que la presente tesis aporta un nuevo polímero conductor, el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII), para la realización de membranas poliméricas en pilas de combustible. El PBII presenta mejores características de conductividad que el ABPBI y el PBI, manteniendo propiedades similares en cuanto a estabilidad térmica se refiere. Este trabajo ha permitido validar la potencialidad de los polímeros PBII en aplicaciones que serán cada vez más importantes como son las pilas de combustible de electrolito polimérico de alta temperatura.

Abstract

This thesis synthesizes and characterizes a novel polymer based on biimidazole, the poly[4-4'(p-phenilen)-2,2'bi-1H-imidazole] (PBII), with the aim of evaluate its feasibility as conducting polymer in high temperature fuel cell membranes. The main carried out steps can be found in the PhD dissertation and the main conclusions are given in the following:

1. *The synthetic pathway is detailed in the thesis and is validated by means of nuclear magnetic resonance or infrared spectroscopy.*

2. *The synthesized polymer is subsequently characterized by applying the techniques of elemental analysis, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, intrinsic viscosity, gel permeation chromatography and the conductivity is measured by means of the two point probe method. The analysis validate the PBII characteristics for being used as polymer in proton conducting membranes and point out that the PBII improves the conductivity presented by the ABPBI and the PBI with a similar thermal stability.*

3. *Polymeric membranes based on PBII are developed and characterized by means of scanning electron microscope. The morphology study shows a homogeneous membrane surface without any porosity. The conductivity is measured by applying the four point probe method. The conductivity results of the PBII membranes are higher than the ones obtained with the ABPBI and PBI membranes.*

In conclusion this PhD dissertation presents a novel conducting polymer, the poly[4-4'(p-phenilen)-2,2'bi-1H-imidazole] (PBII), to be used in the development of proton conducting fuel cell membranes. The PBII shows better conducting characteristics than the ABPBI and the PBI keeping similar thermal stability properties. This work validates the potentiality of the PBII polymers in applications that are becoming more important such as the high temperature polymer electrolyte fuel cells.

Índice

Capítulo 1.	Introducción	1
1.1.	Motivación y estado del arte	1
1.1.1.	<i>Situación energética actual</i>	2
1.1.2.	<i>Pilas de combustible y sus aplicaciones</i>	3
1.1.3.	<i>Tipos de electrolitos poliméricos</i>	9
1.2.	Objetivos de la Tesis	15
1.3.	Estructura de la memoria de Tesis	16
Capítulo 2.	Síntesis de polímeros conductores de protones basados en biimidazol	19
2.1.	Introducción	19
2.2.	Fundamentos de la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]21	
2.2.1.	<i>Síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol</i>	21
2.2.2.	<i>Síntesis del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'bi-1H-imidazol</i>	22
2.2.3.	<i>Síntesis del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'bi-1H-imidazol</i>	23
2.2.4.	<i>Síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol]</i>	24
2.3.	Descripción de la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]...25	
2.3.1.	<i>Paso N° 1: Síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol</i>	26
2.3.2.	<i>Paso N° 2: Protección del 2,2'-bi-1H-imidazol</i>	28
2.3.3.	<i>Paso N° 3: Halogenación</i>	30
2.3.4.	<i>Paso N° 4: Polimerización mediante la reacción de Suzuki</i>	32
2.3.5.	<i>Paso N° 5: Desprotección del polímero</i>	36
2.4.	Otros aspectos de la síntesis.....	38
2.4.1.	<i>Tiempo requerido para la realización de la síntesis</i>	38
2.4.2.	<i>Evaluación del coste de la síntesis</i>	39
2.5.	Conclusiones del capítulo	41

Capítulo 3. Caracterización de polímeros conductores de protones basados en biimidazol	43
3.1. Introducción.....	43
3.2. Dopaje del poli[4-4' (p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]	44
3.3. Análisis termogravimétrico del poli[4-4' (p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].	48
3.3.1. Análisis térmico del Polímero Síntesis A sin dopar	48
3.3.2. Análisis térmico del Polímero Síntesis A dopado con ácido fosfórico.	50
3.3.3. Análisis térmico del Polímero Síntesis B sin dopar.....	53
3.3.4. Análisis térmico del Polímero Síntesis B dopado con ácido fosfórico.	55
3.3.5. Purificación de polímero.....	57
3.3.6. Conclusiones de los análisis térmicos del poli[4-4' (p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].....	59
3.4. Determinación del peso molecular del polímero	61
3.4.1. Introducción.....	61
3.4.2. Pruebas de solubilidad.....	63
3.4.3. Cálculo del peso molecular del polímero síntesis A.....	63
3.4.4. Cálculo del peso molecular del polímero síntesis B.....	66
3.4.5. Conclusiones del cálculo del peso molecular mediante la técnica de la viscosidad intrínseca.....	67
3.4.6. Determinación del peso molecular del polímero síntesis B por GPC..	68
3.5. Conductividad del polímero en pastilla	71
3.6. Conclusiones del capítulo	76
Capítulo 4. Preparación y Caracterización de la Membrana	79
4.1. Introducción.....	79
4.2. Membranas realizadas con el poli[4-4' (p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] obtenido mediante la síntesis A	83
4.2.1. Realización de las membranas poliméricas.....	83
4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	86
4.2.3. Discusión.....	86
4.3. Membranas realizadas con el poli[4-4' (p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] obtenido mediante la síntesis B	87

4.3.1.	<i>Realización de la membrana polimérica</i>	88
4.3.2.	<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	93
4.4.	Resistencia mecánica de la membrana.....	96
4.5.	Conductividad de la membrana.....	98
4.6.	Conclusiones del capítulo.....	102
Capítulo 5.	Discusión del trabajo	105
Capítulo 6.	Conclusiones	111
Anexos	113
	Anexo 1: Reactivos y disolventes	113
	Anexo 2: Instrumentación	114
Bibliografía	117

Capítulo 1. Introducción

1.1. Motivación y estado del arte

Los antecedentes de este trabajo se engloban en el ámbito de la investigación enfocada en la síntesis de nuevos materiales poliméricos para la mejora de la eficiencia energética de los sistemas de generación de energía eléctrica actuales. A partir de una descripción del reto energético actual y del uso del hidrógeno y las pilas de combustible (*Fuel Cells*) como alternativas plausibles de estructuras energéticas eficientes, ecológicas y limpias, se presenta la pila de combustible de electrolito polimérico (*PEM Fuel Cell*) como aquella con óptimas prestaciones teniendo en cuenta características como una alta eficiencia energética, el adecuado rango de temperaturas de trabajo y, sobre todo, el hecho de que partiendo de hidrógeno no genera ningún gas de tipo invernadero, siendo agua y calor sus únicos residuos.

Las pilas de combustible de electrolito polimérico de baja temperatura (60°C-80°C) requieren de una continua humidificación para garantizar la conductividad protónica de su electrolito polimérico, con el consiguiente inconveniente asociado de una adecuada gestión del agua en el interior de la pila. Este punto es de crucial importancia porque abre la posibilidad de profundizar en la investigación de nuevos materiales poliméricos que, siendo conductores, permitan trabajar a más altas temperaturas (120°C-180°C). La contribución de ésta tesis se circunscribe en este ámbito y, a partir de trabajos de investigación previos, presenta un nuevo polímero con características de resistencia a más altas temperaturas y buena conductividad sin necesidad de ser humidificado.

A continuación se exponen de manera más detallada los principales antecedentes que permiten definir la motivación de la presente tesis y, en posteriores apartados de este capítulo, explicitar los objetivos y la estructura de esta tesis doctoral.

1.1.1. Situación energética actual

La demanda actual de energía está creciendo a un ritmo alarmante. La perspectiva mundial sobre política climática y tecnología energética europea predice un crecimiento medio del 1.8% anual del consumo de energía primaria mundial durante el periodo 2000-2030¹. Debe resaltarse que la agencia internacional de energía anunció que la demanda de energía ha crecido rápidamente en 35 años y que, debido a ello, se calcula que solo quedan 30 años de petróleo a un precio razonable. Dicha demanda energética se satisface principalmente utilizando las reservas de combustibles fósiles, que emiten gases tipo invernadero y otros contaminantes. Reservas que, por otra parte, irán encareciéndose a medida que vayan disminuyendo dicha circunstancia se ve agravada por el hecho de que los combustibles fósiles, en particular el petróleo, se producen sólo en determinadas zonas del mundo, por lo que la continuidad del abastecimiento se ve gobernada por factores geopolíticos y económicos¹.

Para darnos una idea del problema energético, los Estados Unidos de Norteamérica tienen un consumo en el año aproximado de 22 millones de barriles de petróleo al día, y dicho consumo representa casi el 5% de petróleo a nivel mundial. Por otro lado los vehículos de transporte de dicho país producen el 60% de monóxido de carbono y cerca del 20% de las emisiones de gases de efecto invernadero en el mundo, esto es debido a que el sector transporte consume 2/3 partes del consumo anual del petróleo².

La política europea actual del medio ambiente exige una reducción de los gases de efecto invernadero y de las emisiones tóxicas. Dicha política presiona para buscar alternativas a los combustibles fósiles, para poder cubrir nuestras crecientes necesidades energéticas.

Una de las propuestas a corto plazo de la Comisión Europea de Energía y Transporte¹ recomienda un aumento de la eficiencia energética y un incremento del abastecimiento de energías, especialmente por renovables. En particular, el Grupo de Alto Nivel de la Unión Europea¹ subraya el potencial de los sistemas energéticos basados en el hidrógeno a nivel mundial, y en particular en Europa.

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria como el carbón y el gas, sino un vector energético. En la actualidad se produce utilizando los sistemas energéticos existentes basados en distintos vectores y fuentes primarias convencionales. A plazo

más largo, es deseable que las energías renovables se conviertan en la fuente más importante de producción de hidrógeno.

Actualmente el mayor obstáculo para el amplio uso del hidrógeno como vector de energía en nuestra vida diaria es la generación y distribución de hidrógeno. Sin embargo si la voluntad política es avanzar hacia las energías renovables, entonces soluciones como las energías de biomasa, solar, eólica y oceánica serán más o menos viables según las condiciones climáticas y geográficas regionales.

Por consiguiente, es necesario introducir medidas que fomenten un uso más eficiente de la energía y un suministro energético a partir de una proporción creciente de fuentes libres de carbón. Dentro de las nuevas estructuras energéticas podríamos mencionar a aquellas basadas en el hidrógeno y las pilas de combustible que presentan una alta eficiencia respecto a las energías convencionales.

1.1.2. Pilas de combustible y sus aplicaciones

Las pilas de combustibles son un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica³. Las pilas de combustible están formadas por varias celdas de combustible. En la actualidad las pilas de combustible son una tecnología importante con una extensa variedad de aplicaciones: desde dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles y *laptops*, que utilizan pilas de tamaño pequeño, pasando por aplicaciones móviles como coches, vehículos de transporte, autobuses y buques, hasta los generadores de calor y energía en aplicaciones estacionarias en los sectores doméstico e industrial^{4,5}.

Existen diversas maneras de clasificar las pilas de combustible; entre ellas, por la temperatura de trabajo, por el tipo de combustible y por el tipo de electrolito que utilizan. Según el rango de temperatura de trabajo se pueden mencionar las de baja temperatura (hasta 200°C) y de alta temperatura (hasta 1000°C). A su vez la temperatura de trabajo determina el tipo de combustible y la pureza del mismo. Las pilas de combustible de baja temperatura requieren de un combustible de elevada pureza, debido a que el catalizador platino (Pt) utilizado en estas celdas sufre el envenenamiento ocasionado por el monóxido de carbono (CO) presente en el combustible⁶. En contraposición las pilas de alta temperatura son menos sensibles a las impurezas, pudiendo trabajar hasta con un 3 % de CO sin pérdida de potencia^{7,8}. Con

respecto al combustible cabe mencionar que las pilas de combustible utilizan hidrógeno, metanol, gas natural, metano o reformados para su funcionamiento.

La estructura básica de una celda de combustible PEMFC (de hidrógeno) consiste en una membrana de electrolito polimérico conductora de protones, en contacto con un ánodo (electrodo negativo) y un cátodo (electrodo positivo) a cada lado y éstos, a su vez, se encuentran conectados a un circuito eléctrico externo (figura 1.1). Llevándose a cabo las reacciones electroquímicas en los electrodos que a su vez producen corriente eléctrica y desprenden calor.

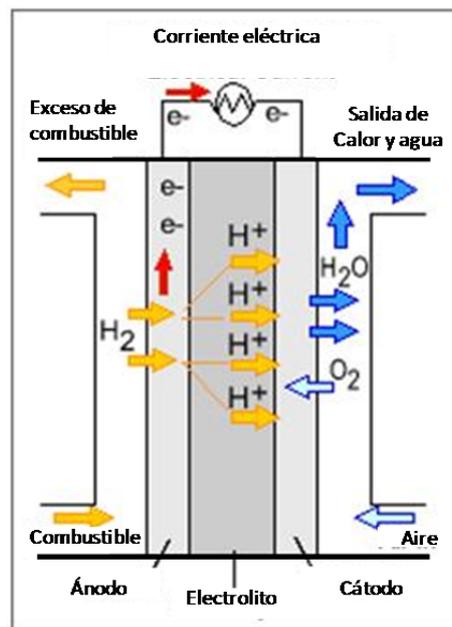


Figura 1.1. Estructura básica de una celda de combustible (www.tecnociencia.es)

Una típica celda de combustible, en este caso de hidrógeno, requiere de un combustible que es suministrado de forma continua al compartimento del ánodo y de un oxidante (oxígeno, normalmente del aire) que es proporcionado del mismo modo al compartimento del cátodo.

En el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación del H₂:



Los electrones resultantes (corriente eléctrica) fluyen a través del circuito externo produciendo energía, mientras que los protones pasan a través del electrolito y son transportados al cátodo. En el cátodo el oxígeno suministrado reacciona según la siguiente ecuación:



Y los iones de oxígeno se recombinan con los protones para formar agua:



La combustión de hidrógeno es una de las maneras más eficientes para obtener una alta cantidad de energía; Koch et al⁹ reportan una alta eficiencia en la conversión de energía eléctrica en el interior de una celda de combustible (45-60% energía eléctrica / en la entrada de hidrógeno). Esta alta eficiencia las hace más atractivas con respecto a las energías convencionales.

Como ya se ha mencionado una de las clasificaciones de las pilas de combustible se basa en el tipo de electrolito⁶. Esto es de suma importancia debido a que el tipo de electrolito determinará las características principales de una pila de combustible, desde el rango de temperatura de trabajo, la conductividad hasta la geometría de la pila de combustible. Bajo esta clasificación pueden indicarse:

- Pila de combustible de electrolito polimérico o pila de combustible de membrana intercambiadora de protones (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cell* - PEMFC)
- Pila de combustible de metanol directo (*Direct Methanol Fuel Cell* - DMFC)
- Pila de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* - PAFC)
- Pila de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cell* - AFC)
- Pila de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC)
- Pila de combustible de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell* - MCFC)

La tabla 1.1 indica algunas de las características más importantes de las pilas de combustible descritas anteriormente. En concreto, se muestran las principales ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

Entre las desventajas pueden resaltarse las siguientes:

- Una pila de combustible de metanol directo (DMFC) emite CO₂.
- Para una pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) el principal inconveniente es que el electrolito no es sólido, así como su baja relación potencia/tamaño y peso.

- Para pilas de combustible alcalinas (AFC) el impedimento de emplear aire como reactante.
- Para las pilas de combustible basadas en óxido sólido (SOFC) y carbonatos fundidos (MCFC) el trabajar a una elevada temperatura (por encima de los 600°C) y el hecho de que el electrolito deba encontrarse en solución acuosa.

Las pilas de combustible de electrolito polimérico o bien pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC) también presentan algunos inconvenientes como su sensibilidad a impurezas y al CO en el combustible, así como la necesidad de mantener el electrolito polimérico en unos niveles de humedad adecuados. Sin embargo, la celda de combustible basada en una membrana polimérica, tiene la ventaja de que el electrolito es sólido por lo que su funcionamiento se puede independizar en gran medida de la posición geométrica de la pila y le confiere más robustez frente a las vibraciones. Presenta además, mayor densidad de corriente con respecto al resto de tipos de electrolitos lo cual permite afirmar que constituye el tipo de pila de combustible con mayor proyección en los últimos años^{6,10}.

El tipo de electrólito utilizado en la PEMFC determina su temperatura de operación. De este modo las PEMFC pueden clasificarse en función del rango de temperaturas de operación, así se denominan como PEMFC de baja temperatura a aquellas con una temperatura de trabajo por debajo de 100°C, mientras que las PEMF de alta temperatura operan con un rango de temperatura más altas por ejemplo entre 120°C y 180°C.

Aunque las PEMFC tienen ventajas con respecto a otros tipos de pilas también presentan ciertos inconvenientes, en especial en el caso de las PEMFC de baja temperatura. Cuando la PEMFC trabaja a una temperatura menor de 100°C los catalizadores sufren el envenenamiento del monóxido de carbono que esté presente en el combustible y, para evitarlo, se hace indispensable el uso de combustible de alta pureza teniendo como inconveniente un altísimo coste¹¹. Por otra parte las propiedades mecánicas del electrolito polimérico disminuyen al superar 100°C, lo cual hacen que este tipo de electrolito sea inapropiado para más altas temperaturas. Adicionalmente el electrolito polimérico debe mantenerse humidificado para poseer una elevada conductividad protónica, ello conlleva a una complicada gestión del agua dado el riesgo de inundar las celdas⁶.

Como contraposición a las PEMFC de baja temperatura, las PEMFC de alta temperatura no requieren ser humidificadas¹², pueden utilizar combustible (H_2) de menor pureza^{7,8} y pueden operar a temperaturas por encima de los 100°C lo que conlleva a una reacción más rápida en el electrodo, con especial relevancia en el caso del cátodo (reducción de oxígeno).

Tal y como se ha mencionado el electrolito polimérico constituye el corazón de la pila de combustible^{4,13} y determina algunas de sus principales propiedades. Entre las características más importantes que debe poseer puede indicarse: una elevada conductividad protónica, una mínima (idealmente cero) conductividad electrónica, buena resistencia mecánica además de una nula permeabilidad a los gases. Adicionalmente, y teniendo en cuenta lo anterior, es deseable, también, que el electrólito mantenga estas propiedades en el rango de temperatura de operación de las PEMFC de alta temperatura.

Numerosos grupos de investigación trabajan en el desarrollo de nuevos polímeros conductores o bien mejorando los polímeros ya existentes para su aplicación como electrolitos poliméricos en pilas de combustible^{4,14}. A continuación se procederá a detallar las características más relevantes de los polímeros utilizados en la actualidad como electrolitos poliméricos y se remarcarán los aspectos que pueden mejorarse y que requieren, por tanto, una mayor investigación.

	Pila de combustible de electrolito polimérico (PEMFC)	Pila de combustible de metanol directo (DMFC)	Pila de combustible de ácido fosfónico (PAFC)	Pila de combustible de alcalinas (AFC)	Pila de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)	Pila de combustible de óxido sólido (SOFC)
Estado y tipo de electrolito	Sólido Membrana Polimérica	Sólido Membrana Polimérica	Líquido Ácido fosfónico concentrado al 100%	Disolución acuosa KOH (35-50%wt) o KOH(85% wt)	Líquido Carbonatos Li, Na, K	Sólido (Zr, Y) O ₂
Temperatura de trabajo (°C)	< 100	< 100	150- 220	< 120 ó 250	600-700	600-1000
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> 1.-Electrolito sólido. 2.- Baja permeabilidad a los gases. 3.- Excelente conductor de protones. 4.- Corrosión mínima. 5.- Rápida puesta en marcha. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- Acepta reformados CO y CO₂. 2.- Corrosión mínima. 3.- Rápida puesta en marcha. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- La estabilidad del ácido concentrado es alta. 2.- P.uede emplear Hz de baja pureza. 3.- Alta eficiencia acoplado a procesos de cogeneración. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- Alta eficiencia. 2.- Reacción catódica más rápida. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- Catalizadores más económicos Ni. 2.- Acepta reformados de CO y CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.-Electrolito sólido. 2.- Acepta reformados CO y CO₂. 3.- El electrolito sólido permite reducir la corrosión.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> 1.- La membrana debe permanecer hidratada. 2.- La gestión interna del agua es crítica. 3.- Requiere H₂ de alta pureza con la menor cantidad de CO posible o ninguna. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- Precio de los catalizadores. 2.-Sensible a las impurezas del combustible. 3.- Genera CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- A bajas temperaturas el H₃PO₄ es un conductor iónico muy pobre. 2.- Envenenamiento de los catalizadores por el CO puede ser crítico. 3.-Gran tamaño y peso. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- Electrolito acuoso. 2.- El CO₂ del aire envenena el catalizador. 3.- El CO₂ reacciona con el KOH y forma K₂CO₃ alterando el electrolito. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- Electrolito corrosivo. 2.- Elevada temperatura de trabajo. 	<ul style="list-style-type: none"> 1.- La elevada temperatura de trabajo dificulta el diseño y la selección de los materiales.

Tabla 1.1. Ventajas e inconvenientes principales de las pilas de combustible⁵.

1.1.3. Tipos de electrolitos poliméricos

El Nafión®:

Las membranas más comúnmente usadas en pilas de combustible de electrolito polimérico han sido desarrolladas basándose en el uso de polímeros perfluorados. Dichos polímeros se caracterizan por tener un esqueleto perfluorado, tipo PTFE (politetrafluoroetileno), con cadenas laterales perfluoradas unidas a la cadena principal mediante enlaces éter y un grupo sulfónico en la parte final de las cadenas laterales. La mayoría de los estudios realizados sobre este tipo de polímeros se basan en la familia del Nafion® de Dupont (ver figura 1.2), esto es debido a que presentan una alta conductividad protónica, buena resistencia mecánica y excelente estabilidad química; sin embargo, también debe mencionarse que poseen limitaciones, dos de ellas, las más importantes, son: un coste muy elevado¹⁴ y que las membranas requieren estar altamente hidratadas con agua para mantener una conductividad protónica elevada. De este modo, para evitar la deshidratación de la membrana, la temperatura de operación queda limitada por debajo del punto de ebullición del agua.

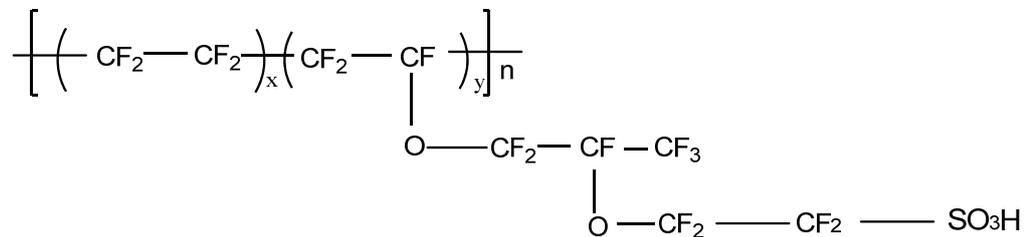


Figura 1.2. Estructura química del Nafion®.

Polibenzimidazoles:

Uno de los caminos para incrementar significativamente la temperatura de trabajo de membranas poliméricas conductoras de protones consiste en realizar un tratamiento con ácidos fuertes que implica una impregnación a nivel molecular. Esta impregnación, conocida en la bibliografía como dopaje, se ha llevado a cabo con distintos ácidos fuertes. El ácido fosfórico es el más utilizado como dopante para este tipo de polímeros, debido a que es un buen conductor protónico y es estable a altas temperaturas. Su conductividad a 200°C es alta, de 0.8 Scm⁻¹, tal y como reporta Schechter and Savinell¹⁵.

Entre los polímeros que presentan una buena estabilidad térmica y una alta conductividad protónica al ser dopados con ácido fosfórico se encuentran los polibencimidazoles. Los polibencimidazoles son polímeros lineales sintetizados por condensación. El acrónimo PBI (figura 1.3), está reservado para el único polímero disponible en el mercado tipo polibencimidazol, el poli[2,2'-(*m*-fenilen)-5,5'-bibencimidazole], manufacturado por la empresa Hoechst-Celanese. El PBI es un polímero completamente amorfo con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 420°C-450°C debido a su estructura aromática^{14,16}. En resumen, puede decirse que el polímero PBI además de ser buen conductor protónico, es resistente a altas temperaturas¹¹ y es químicamente estable⁴.

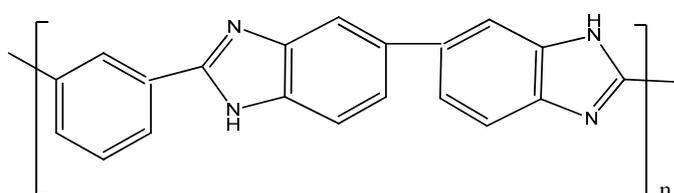


Figura 1.3. Poli [2,2'-(*m*-fenilen)5,5'-bibencimidazole] – PBI.

Existen extensos trabajos de investigación referentes a los polibencimidazoles. Entre los grupos de investigación de referencia en dicho campo pueden mencionarse los grupos de *Grup d'Enginyeria Molecular* (GEM) y *Grup d'Enginyeria de Materials* (GEMAT) pertenecientes al Instituto Químico de Sarria (IQS) de la Universidad Ramón Llull que han realizado numerosas contribuciones en el campo de nuevos materiales y en la síntesis y caracterización de polímeros conductores. Dentro de las aportaciones desarrolladas por dichos grupos existen dos tesis doctorales^{17,18} que son precedentes de este trabajo y en las cuales se ha gestado la idea de desarrollar un nuevo polímero conductor tipo biimidazol.

En el trabajo desarrollado por J.A. Asensio¹⁸ se lleva a cabo la síntesis y la caracterización, entre otros, del poli(2,5-bencimidazol) (ABPBI) que pertenece a la familia de los polibencimidazoles y posee una estructura química más simple que el PBI, tal y como muestra la figura 1.4. En esa investigación se comprueba que el ABPBI absorbe mayor cantidad de ácido que el PBI al ser dopado con ácido fosfórico en una solución a la misma concentración, tal y como también se encuentra en los artículos de otros investigadores como Wainright et al.⁴ y del propio J.A. Asensio et al.¹⁴. Este hecho puede explicarse observando que el ABPBI tiene una estructura molecular que, a diferencia del PBI, por cada anillo de benceno posee un anillo imidazol; mientras que el

PBI tiene tres anillos bencénicos por cada dos anillos imidazol. Esta mayor proporción de anillos imidazol en la cadena polimérica hace esperar que el ABPBI absorba el ácido y la humedad con una mayor facilidad que el PBI, ya que es el nitrógeno (N) del anillo de imidazol el que forma una sal con el ácido fosfórico¹⁹.

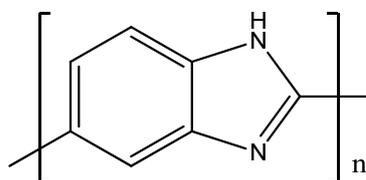


Figura 1.4. Estructura química del ABPBI.

Este efecto también se ha observado en membranas realizadas con ABPBI y PBI. Así, Wainright et al.⁴ indican que la conductividad que presentan las membranas ABPBI es aproximadamente un 20% mayor respecto a membranas de PBI con equivalente nivel de dopaje en determinadas condiciones experimentales. Esta mayor conductividad puede explicarse teniendo en cuenta que el peso molecular del ABPBI por Unidad Constitucional Repetitiva de Polímero (UCR) es menor que para el PBI. De este modo, por ejemplo, a partir de una cadena de peso molecular de 100000 g/mol, de PBI y ABPBI, pueden calcularse cuántas unidades de UCR y anillos imidazol existen para cada caso, tal y como puede observarse en la tabla 1.2. Considerando estos datos es fácil determinar que el número de anillos imidazol para el ABPBI es mayor que para el PBI y, por tanto, será capaz de absorber más ácido y, previsiblemente, su conductividad será más elevada.

Asensio et al.²⁰ confirma este hecho al realizar membranas poliméricas basadas en PBI y ABPBI que presentan prácticamente la misma conductividad para las mismas condiciones de trabajo, ver tabla 1.3. En concreto, para lograr este objetivo se han requerido 3.0 moléculas de ácido fosfórico por UCR de ABPBI, mientras que se han necesitado 7.7 moléculas de ácido fosfórico por UCR de PBI.

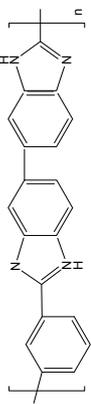
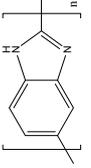
Polímero	Unidad Constitucional Repetitiva del Polímero (UCR)	Grupos Imidazol por UCR	Peso Molecular de la UCR del Polímero	Cadena de Polímero de X Peso Molecular (g/mol)	Número de UCR en cada cadena	Número de Grupos Imidazol Totales
PBI		2	308 g/mol	100 000	(100 000/308) = 324	324 · 2 = 648
ABPBI		1	116 g/mol	100 000	(100 000/116) = 862	862 · 1 = 862

Tabla 1.2. Número de grupos Imidazol del ABPB y del PBI.

Polímero	X · H ₃ PO ₄	% H ₃ PO ₄	Conductividad (S · cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	Humedad Relativa (HR)
PBI	7.7	71	3.4	180	5%
ABPBI	3.0	72	3.9	180	5%

Tabla 1.3. Conductividad del PBI y del ABPBI.

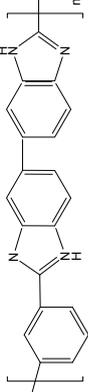
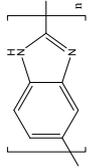
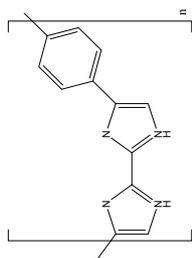
Polímero	Unidad Constitucional Repetitiva del Polímero (UCR)	Grupos Imidazol por UCR	Peso Molecular de la UCR del Polímero	Cadena de Polímero de X Peso Molecular (g/mol)	Número de UCR en cada cadena	Número de Grupos Imidazol Totales
PBI		2	308 g/mol	100 000	$(100\ 000/308) = 324$	$324 \cdot 2 = 648$
ABPBI		1	116 g/mol	100 000	$(100\ 000/116) = 862$	$862 \cdot 1 = 862$
POLIBENZIMIDAZOL		2	208 g/mol	100 000	$(100\ 000/208) = 480$	$480 \cdot 2 = 960$

Tabla 1.4. Número de grupos Imidazol del PBI, ABPBI y del poli[4,4'-(p-fenilén)-2,2'-bi-1H-imidazol].

Polímeros basados en el 2,2' bi-1H-imidazol:

El grupo de investigación GEM también ha desarrollado estudios sobre la síntesis y aplicaciones de nuevos materiales basados en la molécula del 2,2'- bi-1H-imidazol¹⁷ (ver figura 1.5) y dentro del abanico de aplicaciones de dicha molécula se encuentran los polímeros conductores iónicos. La molécula 2,2' bi-1H-imidazol posee dos anillos imidazol, tal como se puede observar en la estructura molecular mostrada en la figura 1.5.

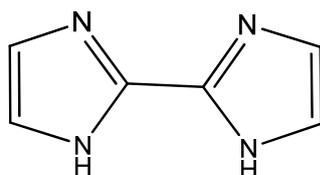


Figura 1.5. Estructura química del 2,2' bi-1H-imidazol

En el presente trabajo se realizará la síntesis del polímero conductor poli [4-4' (p-fenilen)-2,2' bi-1H-imidazol], ver figura 1.6, que posee en su estructura molecular el 2,2' bi-1H-imidazol.

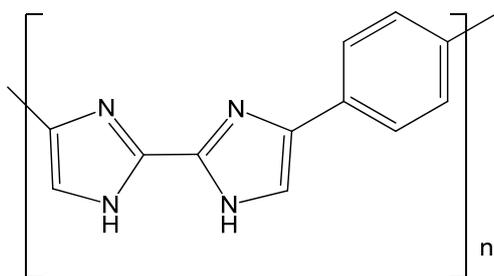


Figura 1.6. Estructura química del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2' bi-1H-imidazol]

Cabe esperar que este nuevo polímero conductor, al ser dopado con ácido fosfórico en equivalentes proporciones que el ABPBI y PBI presente una mayor conductividad protónica debido a su mayor número de anillos imidazol. Siguiendo el ejemplo comentado anteriormente, la tabla 1.2 puede completarse con la relación de número de UCR y anillos de imidazol cuando se parte de una cadena de peso molecular de 100000 g/mol. En conclusión, según los resultados mostrados en la tabla 1.4, el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2' bi-1H-imidazol] tiene un número de 960 anillos imidazol por 648 y 862 de los polímeros PBI y ABPI, respectivamente, y proporcionando una mayor absorción de ácido fosfórico y, con ello, se espera una mayor conductividad protónica.

Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos, en esta tesis doctoral se desarrollarán polímeros conductores de la familia de la molécula 2,2' bi-1H-imidazol con la finalidad de evaluar su conductividad y poder, de este modo, compararla con la de los polibencimidazoles anteriormente descritos. Una vez confirmada esta mejora de conductividad, se procederá a la realización de membranas poliméricas basadas en el 2,2' bi-1H-imidazol. Con el objetivo de evaluar el efecto del peso molecular sobre la resistencia mecánica de las membranas se sintetizarán polímeros de bajo y alto peso molecular. Por otra parte, también se estudiará la resistencia térmica de los polímeros sintetizados y la conductividad de membranas dopadas con ácido fosfórico.

El siguiente apartado presenta el objetivo principal y los objetivos específicos que se alcanzarán en el desarrollo de esta tesis doctoral.

1.2. Objetivos de la Tesis

Objetivo principal de la tesis

El objetivo principal de la presente tesis consiste en la *síntesis* y *caracterización* de nuevos polímeros conductores basados en el grupo 2,2' bi-1H-imidazol, con la finalidad de *desarrollar* una membrana conductora de protones con características adecuadas para su uso en pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) de alta temperatura.

Objetivos específicos de la tesis

En el trabajo de tesis se desarrollan polímeros de alto y bajo peso molecular con el objetivo de evaluar su efecto sobre las propiedades mecánicas y eléctricas de las membranas realizadas. Para ambos casos, el objetivo principal se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis de un nuevo polímero conductor, el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol], basado en el grupo 2,2' bi-1H-imidazol.
- Caracterización del nuevo polímero determinando:
 - su estructura molecular,
 - su peso molecular,

- su resistencia térmica,
- su conductividad protónica,
- Realización de una membrana polimérica obtenida a partir del polímero poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].
- Caracterización de la membrana polimérica realizada evaluando:
 - un estudio de su morfología,
 - su resistencia mecánica,
 - su conductividad protónica.

1.3. Estructura de la memoria de Tesis

La consecución de los objetivos anteriormente mencionados se describe en los siguientes capítulos que se han organizado como se detalla a continuación:

En el segundo capítulo se detallan los sucesivos pasos para realizar la síntesis del poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]. Con el objetivo, anteriormente mencionado, de evaluar el efecto del peso molecular sobre las propiedades de la membrana polimérica se procede a sintetizar dicho polímero con alto y bajo peso molecular. La técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) se utiliza en la determinación de la estructura química de los productos obtenidos en las diferentes etapas hasta llegar a la polimerización y la técnica de infrarrojos (IR) se aplica para determinar la correcta desprotección del polímero.

Con el objetivo de facilitar la comprensión de cada una de las diversas etapas de síntesis y caracterización desarrolladas en este trabajo, éstas se acompañan de una descripción detallada de la parte experimental correspondiente.

En el capítulo 3 se presenta la caracterización de los polímeros conductores de protones basados en biimidazol. Para ello se utilizan las siguientes técnicas: 1- el análisis termogravimétrico (TGA) con el objeto de estudiar el comportamiento térmico del polímero dopado y sin dopar, 2- la técnica de infrarrojos (IR) para conocer si el polímero se ha dopado correctamente, 3- el uso del análisis elemental (AE) para determinar el tanto por ciento de ácido absorbido (nivel de dopaje), 4- se realizan

pruebas de solubilidad, 5- se determina el peso molecular por medio de la viscosidad intrínseca (η_0) y 6- se mide la conductividad protónica por el método de dos puntas en pastillas de polímero dopado.

En el capítulo 4 se realiza una membrana polimérica y se caracteriza mediante un análisis superficial (la morfología), para dicho estudio se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) y una lupa óptica (Leica MC165). Adicionalmente, se mide la conductividad protónica de la membrana mediante el método de las cuatro puntas.

El capítulo 5 está dedicado a una discusión del trabajo realizado. Se comparan los resultados obtenidos con los correspondientes en los polímeros conductores tipo polibencimidazoles, en concreto con el ABPBI y con PBI. Esta discusión permitirá deducir las conclusiones de la tesis que se presentan en el capítulo 6: Finalmente el capítulo 6 describe, también, las posibles líneas de investigación que pueden extraerse de la presente tesis.

Capítulo 2. Síntesis de polímeros conductores de protones basados en biimidazol

2.1. Introducción

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, en la actualidad el PBI y ABPBI son los polímeros conductores de alta temperatura con mayor repercusión en el campo de investigación y desarrollo de membranas poliméricas en pilas de combustible. Entre sus propiedades resaltan una excelente resistencia térmica, ser asequibles y poseer una elevada conductividad protónica.

Como se puede observar en las figuras 2.1 y 2.2, la estructura química de ambos polímeros está formada por anillos benceno e imidazol, y es justamente este último grupo el responsable de proporcionarles el carácter conductor^{14,22} una vez el polímero ha sido dopado. Adicionalmente las condiciones de alta temperatura de trabajo a las que serán sometidos les permiten alcanzar una elevada conductividad protónica.

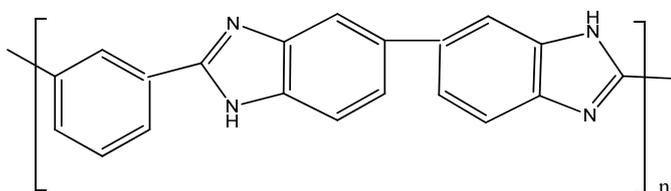


Figura 2.1. Poli [2,2'-(*m*-fenilen)5,5'-bibenciimidazole] – PBI.

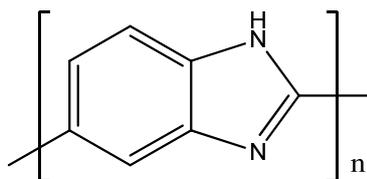


Figura 2.2. Estructura química del ABPBI.

Todo lo anterior ha sido el detonante que ha despertado el interés de científicos en el estudio del grupo 2,2'-bi-1H-imidazol y en su posible aplicación en polímeros conductores. Dicho grupo posee dos anillos imidazol en su estructura y no sólo abre un abanico de posibilidades en el desarrollo de nuevos polímeros conductores sino que además eleva las expectativas de las prestaciones que dichos polímeros puedan tener.

El grupo 2,2'-bi-1H-imidazol, cuya estructura química se muestra en la figura 2.3, presenta una estructura aromática resistente a altas temperaturas. Adicionalmente, el grupo NH que posee puede ser fácilmente protonado mediante la absorción de ácidos (dopaje), lo cual le confiere un carácter conductor.

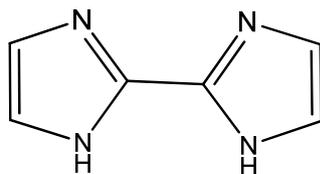


Figura 2.3. Estructura química del 2,2'-bi-1H-imidazol.

Con el objeto de estudiar el efecto en la conductividad protónica de un grupo biimidazol por unidad de repetición del polímero, en este capítulo se presenta la síntesis de un polímero conductor de protones, el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol], que contiene el grupo 2,2'-bi-1H-imidazol en su estructura molecular.

Adicionalmente una de las finalidades de este trabajo es conseguir que el polímero sintetizado pueda formar una membrana que cumpla con las características físicas esperadas en un electrolito polimérico. Una de ellas es una buena resistencia mecánica. Ahora bien hasta el momento en que se realice la membrana no se podrá determinar el peso molecular del polímero más adecuado para alcanzar la mejor resistencia mecánica. Este es el motivo por el que se realizará la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] en diferentes condiciones de trabajo, con el propósito de obtener polímeros a distintos pesos moleculares para su posterior evaluación.

2.2. Fundamentos de la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]

La síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] se desarrolla aplicando cinco pasos que a continuación se procede a explicar de manera general.

El primer paso consiste en realizar la síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol. Dicha molécula presenta gran insolubilidad en medios orgánicos y para facilitar su disolución se realiza la introducción de un grupo protector que bloquea el grupo NH del biimidazol. Posteriormente dicho grupo protector será eliminado en un medio ácido. La protección del 2,2'-bi-1H-imidazol constituye el segundo paso de la ruta sintética. En el tercer paso se realiza la halogenación de las posiciones 4,4' del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol obtenido en el segundo paso para obtener el 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'-bi-1H-imidazol. En el cuarto paso se procede a polimerizar el monómero obtenido mediante la reacción de Suzuki. Utilizando como catalizador un compuesto de paladio se obtendrá el poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol]. El último paso consiste en la eliminación del grupo protector en medio ácido.

A continuación se exponen los fundamentos teóricos en los cuales se ha basado la realización de la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].

2.2.1. Síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol

En la bibliografía se han descrito dos métodos para la obtención del 2,2'-bi-1H-imidazol: la síntesis de Matthews²³ y la síntesis de Debus¹⁷.

La síntesis de Matthews se realiza mediante la condensación del acetal dimetilico del aminoacetaldehído con el bis-metilimidato obteniendo el bis-amida. El 2,2 bi-1H-imidazol se obtiene mediante la ciclación de la bis-amida en medio ácido con un 83% de rendimiento. Sin embargo, la obtención del bis-metilimidato implica realizar la síntesis del gas cianógeno, debido a que en los años noventa se retiró su comercialización, por lo que el número de pasos sintéticos aumenta.

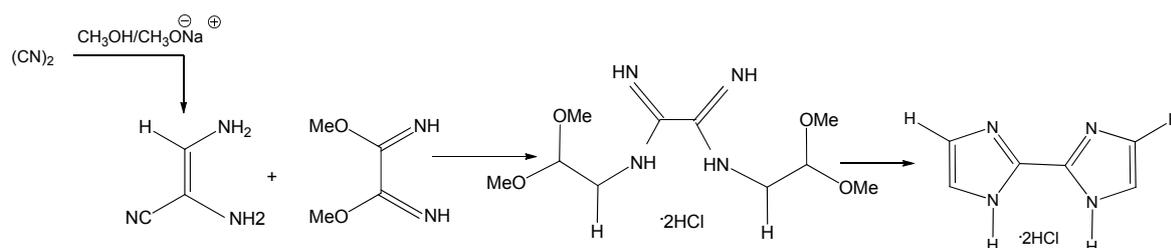


Figura 2.4. Método de Matthews para la obtención del 2,2 bi-1H-imidazol a partir del cianógeno.

La síntesis de Debus se basa en la condensación del glioxal con amoníaco. A lo largo del tiempo se han realizado modificaciones en el método sintético. En 1957, Khun y Blau realizaron la síntesis al reaccionar glioxal con carbonato amónico. El producto final se separaba del crudo por sublimación obteniéndose un rendimiento del 25%. Una de las últimas simplificaciones experimentales de la síntesis original de Debus consiste en purificar el producto obtenido de la condensación, tratando el crudo de reacción en una disolución clorhídrica con carbón activo^{17,24}.

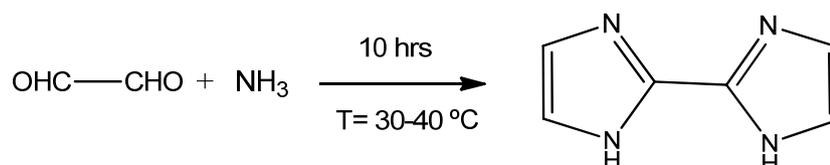


Figura 2.5. Método de Debus para la obtención del 2,2 bi-1H-imidazol a partir del glioxal.

Ambas metodologías para la obtención del 2,2'-bi-1H-imidazol fueron evaluadas experimentalmente por David Sánchez et al.¹⁷ concluyendo en sus observaciones que la primera opción tiene rendimientos más altos (80%), pero con un mayor número de pasos sintéticos. Experimentalmente se encontró que la síntesis de Debus modificada resultó ser más económica y simple de sintetizar en comparación a la Matthews, a pesar de su bajo rendimiento (15%).

2.2.2. Síntesis del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol

El 2,2'-bi-1H-imidazol como ya se ha mencionado es muy insoluble en medios orgánicos y, con objeto de favorecer su solubilidad, se debe proteger el grupo NH del imidazol¹⁷. Es por ello que en la síntesis de nuevos materiales imidazol se precisa de la protección, y subsecuente desprotección, del grupo NH (del imidazol). Con dicho objeto se han propuesto varios grupos protectores, como dietoximetilo y tritilo²⁵ (figura 2.6). Sin embargo el resultado de su uso no ha sido muy favorable. En primer lugar, el

dietoximetilo es extremadamente sensible a la humedad, mientras, que por otra parte, la protección con tritilo tiene como resultado bajos rendimientos.

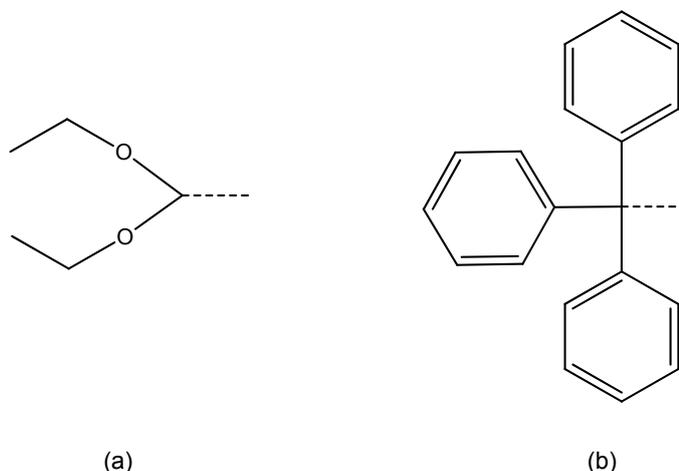


Figura 2.6. Grupos protectores usados para el imidazol, dietoximetilo (a) y tritilo (b).

Por dicha razón, Written et al.²⁵ realizaron investigaciones sobre un grupo protector de los imidazoles que permitiera su introducción de manera sencilla, que fuera estable y que pudiera ser removido fácilmente (ayudando con ello a la purificación del producto final). El grupo trimetilseililetoximetilo (SEM) (figura 2.7) cumple con los criterios antes mencionados. Además se ha utilizado como grupo protector para alcoholes y pirrol. Adicionalmente, dicho grupo protector incrementa la selectividad de ciertas reacciones, como por ejemplo las metalaciones²⁵.

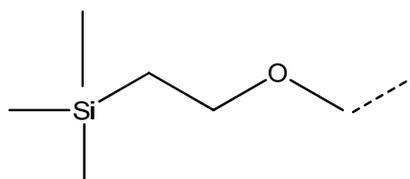


Figura 2.7. Grupo protector trimetilseililetoximetilo (SEM).

2.2.3. Síntesis del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'bi-1H-imidazol

Una vez que el heterociclo es soluble en medios orgánicos, se plantea introducir átomos de bromo en las posiciones simétricas 4,4' del 2,2'bi-1H-imidazol, las cuales deberían actuar como punto de información químico dirigiendo selectivamente su posterior sustitución. Este proceso de halogenación es clave para la posterior polimerización del biimidazol bromado. En general, la bromación de los imidazoles se

ha llevado a cabo mediante la acción del Br₂ en AcOH (ácido acético)²⁶, BrCN, 2,4,4,6-tetrabromociclohexa-2,5-dienona y la N-bromosuccinimida (NBS)^{17, 27}.

En este trabajo se realiza la bromación con NBS y disolventes clorados, como propone Sánchez et al.^{17,27} y Yamamoto et al.²⁸. Este tipo de halogenación es reportado en los años 80's por Matthews et al.²³, indican que la bromación del 2,2'-bi-1H-imidazole protegido con el grupo SEM tratado con 1 equivalente de NBS, en CCl₄ a reflujo, lleva a la obtención de una mezcla formada por los monobromobiimidazoles^{25,29} y el dibromobiimidazol asimétrico¹⁷, ver figura 2.8.

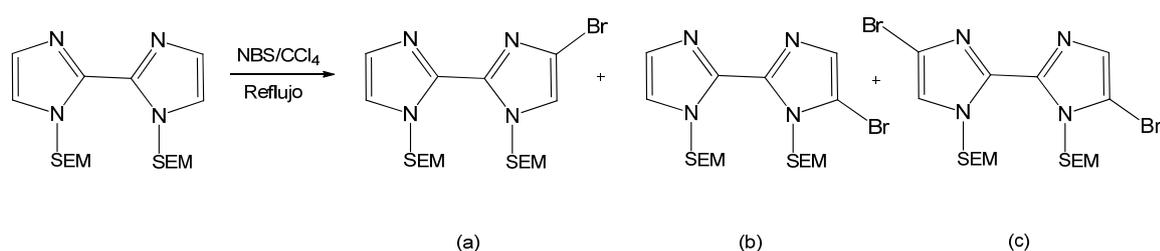


Figura 2.8. Monobromobiimidazoles (a) y (b) y el dibromobiimidazol asimétrico (c).

Debido a la falta de selectividad del proceso usado por Matthews et al.²³, Sánchez et al.¹⁷ proponen realizar la bromación del 2,2'-bi-1H-imidazol protegido con el grupo SEMCl, tratándolo con 2 equivalentes de NBS en condiciones similares. Con ello logran observar que en dichas condiciones se sintetizan un dibromo regioisómero simétrico. Sanchez et al.^{17,27} indican la obtención del producto satisfactoriamente con un rendimiento del 64%, figura 2.9.

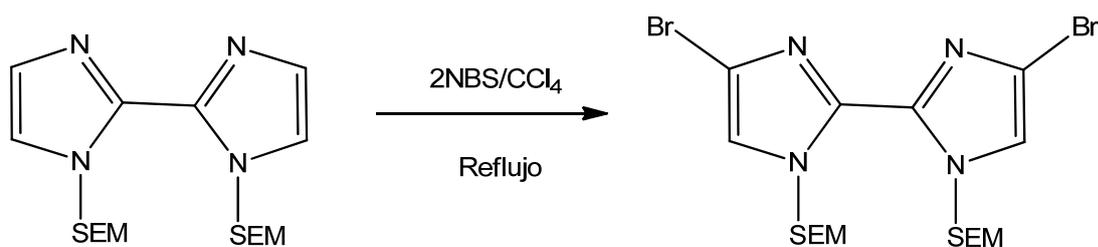


Figura 2.9. Obtención del 1,1'-bis (trimetilsililetoximetil) -4,4'-dibromo-2,2' bi-1H-imidazol.

2.2.4. Síntesis del poli[4-4'-(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol]

La polimerización fue realizada mediante la reacción de Suzuki^{17,30} consistente en la formación de un enlace carbono-carbono entre un derivado halogenado (electrófilo) y un derivado borónico (nucleófilo), en presencia de un compuesto de paladio (Pd) en

cantidades catalíticas en medio básico. Este tipo de reacción ha sido descrita en la obtención de polímeros que presentan en su estructura molecular el grupo p-fenilén. Por ello en este trabajo se lleva a cabo la obtención del poli[4-4'(p-fenilén)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] utilizando la reacción de Suzuki.

El ciclo catalítico de dicha reacción consta de 3 etapas, ver figura 2.10. En un primer momento se forma un complejo de Pd con un haloderivado por adición oxidante. Esta especie sufre un intercambio de ligando previo al proceso de transmetalación. En la transmetalación, un nucleófilo, normalmente un derivado borónico o un ester borónico, introduce el segundo resto del acoplamiento. En la reacción de Suzuki, el nucleófilo es un ácido o un ester borónico, el cual se cuaterniza añadiendo una base, típicamente Carbonato de Sodio (Na_2CO_3).

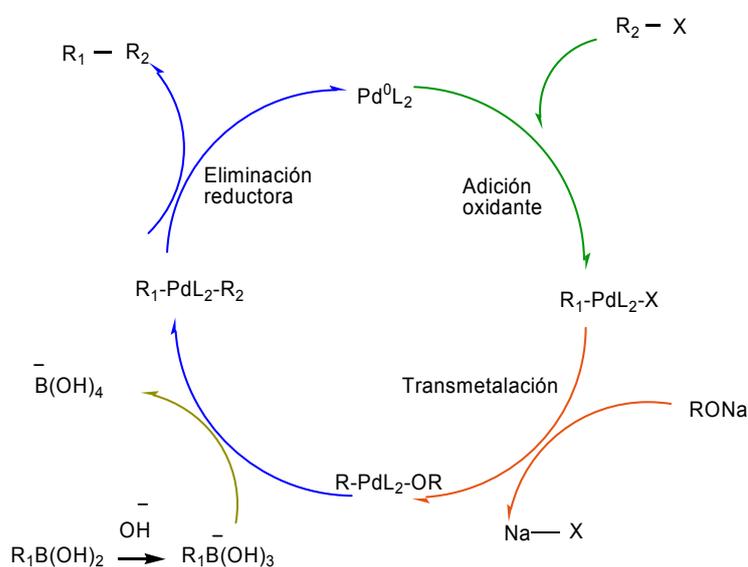


Figura 2.10. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki.

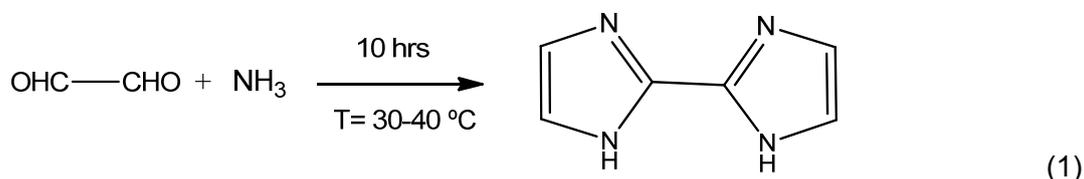
2.3. Descripción de la síntesis del poli[4-4'(p-fenilén)-2,2'bi-1H-imidazol]

A continuación se detallan los pasos que componen las síntesis del poli[4-4'(p-fenilén)-2,2'bi-1H-imidazol], así como una breve descripción de su desarrollo, acompañada del correspondiente espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

(RMN) (con excepción del último paso que se caracterizó mediante espectro de infrarrojos (IR)) y los resultados experimentales asociados a cada paso.

2.3.1. Paso N° 1: Síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol

En este trabajo, y teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente mencionadas en el apartado 2.2.1, se ha realizado la síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol utilizando el método de Debus modificado siguiendo la pauta utilizada en la tesis doctoral realizada por David Sánchez¹⁷. Por este motivo, la obtención del 2,2'-bi-1H-imidazol se basa en la condensación entre una disolución de glioxal y una corriente de amoníaco gas, tal y como indica la reacción (1).



Para verificar la estructura molecular del producto obtenido en la síntesis orgánica se procede a realizar una Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹H RMN). La figura 2.11 muestra el espectro de ¹H RMN de 2,2'-bi-1H-imidazol, en el se pueden observar diversas señales. La primera señal, mirando el gráfico de izquierda a derecha, identifica a los hidrógenos unidos al nitrógeno en la posición 1,1' del anillo aromático. Nótese que el 2,2'-bi-1H-imidazol es una molécula simétrica por lo que las señales de ambos protones aparecen en el mismo desplazamiento. A continuación se encuentran las señales correspondientes a los hidrógenos unidos a los enlaces carbono en la posición 4,4' y 5,5'. También se identifican restos de humedad y disolvente, así como la señal de la sustancia de referencia tetrametilsilano (TMS), que se puede observar como un singlete a bajas frecuencias.

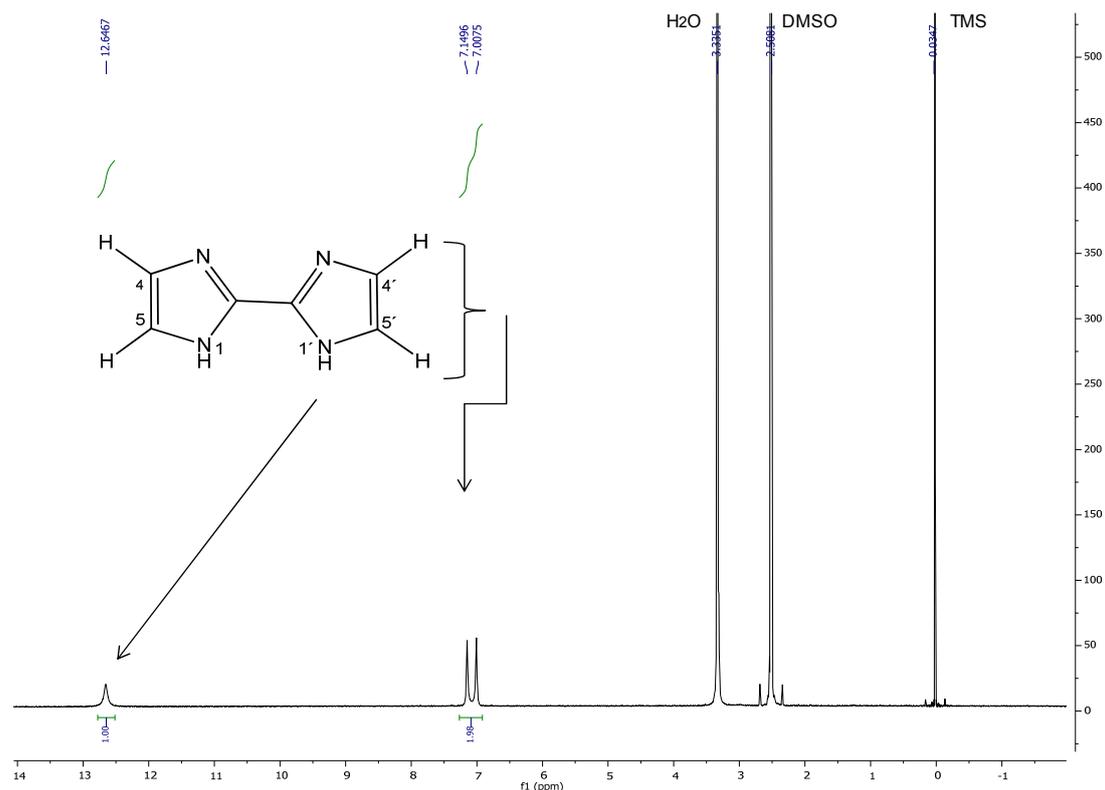
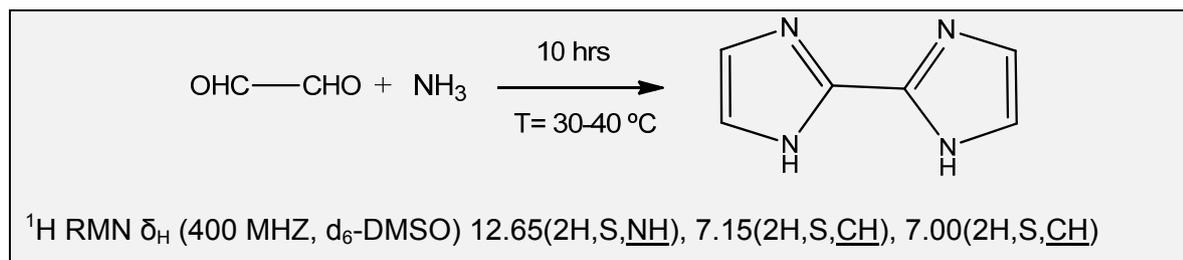


Figura 2.11. Espectro de ¹H RMN de 2,2'-biimidazol.

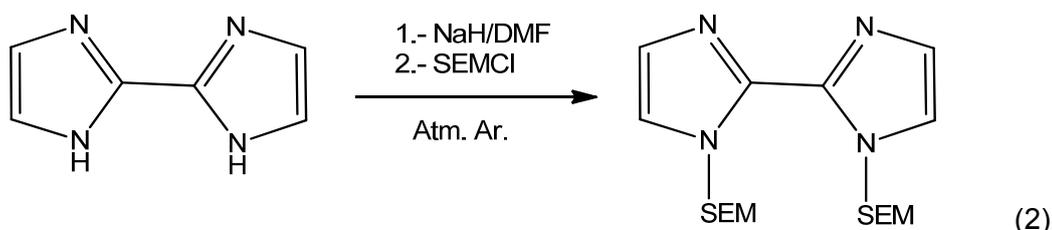
Experimental: Síntesis del 2,2-bi-1H-imidazol

Se burbujea amoníaco gas en una disolución acuosa de glioxal al 20% (300 ml) manteniendo la temperatura entre 30°C-40°C. La corriente de amoníaco se obtiene calentando 500 ml de solución acuosa de amoníaco al 30%, a la que se le va goteando una solución de NaOH al 20%. Al cabo de 10 horas de circulación de la corriente de amoníaco, se obtiene una solución oscura que se filtra. El sólido obtenido se disuelve en una solución de ácido clorhídrico al 10%. La solución se lleva a refluxo durante 15 minutos con carbón activo Darco® y se deja enfriar. Después de 15 minutos de enfriamiento, se puede observar un aceite amarillo en la superficie. La solución amarilla resultante es filtrada y cuidadosamente neutralizada con una disolución saturada de carbonato de sodio (Na₂CO₃). Una vez que no se observa reacción alguna, se filtra nuevamente, se lava con abundante agua y finalmente con un poco de dietil éter. El producto obtenido se secó durante 24 hrs a 100°C. El rendimiento es de 7.6 g (56.6mmol, 13%), y su apariencia es la de un sólido blanco.



2.3.2. Paso N° 2: Protección del 2,2'-bi-1H-imidazol

El 2,2'-bi-1H-imidazol es insoluble en medios orgánicos. Con la finalidad de hacerlo soluble se bloquea el grupo NH del 2,2'-bi-1H-imidazol con el grupo protector cloruro de trimetilsililetoximetilo (SEMCl), el cual puede ser eliminado por hidrólisis en un medio ligeramente ácido.



La figura 2.12 muestra el espectro de $^1\text{H RMN}$ de 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol, en el que se puede observar, mirando el gráfico de izquierda a derecha, las señales que identifican a los hidrógenos unidos a los carbonos del anillo aromático en las posiciones 4,4' y 5,5'. También puede deducirse que la señal de 12.65 partes por millón (ppm), que identifica a los hidrógenos unidos al nitrógeno en la posición 1,1' del 2,2'-bi-1H-imidazol, desaparece y aparecen las señales que identifican al grupo SEM, lo cual confirma la correcta protección de la molécula.

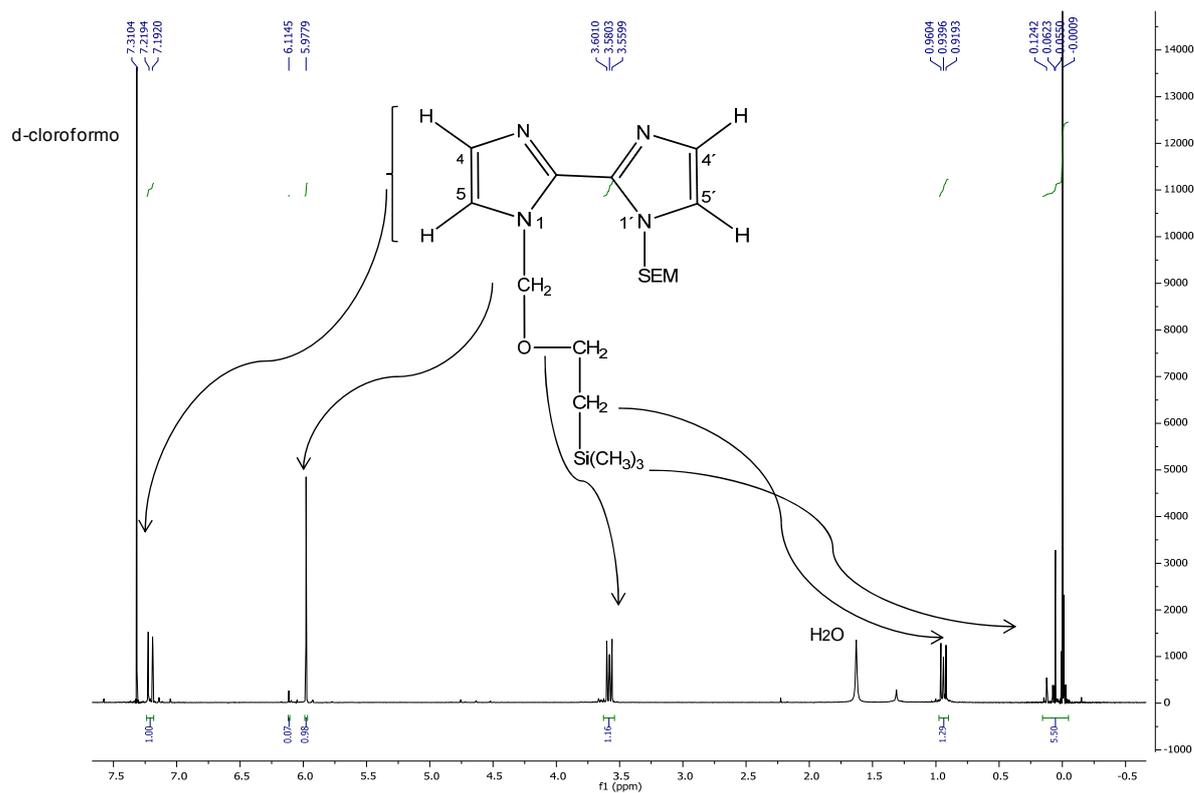
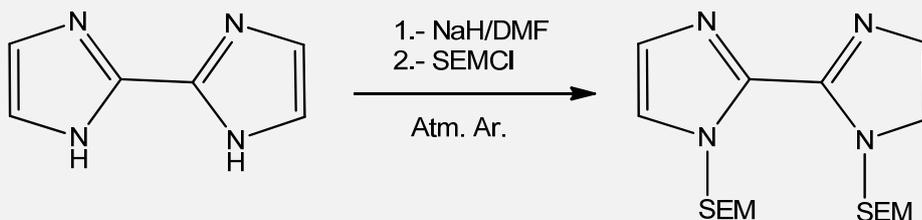


Figura 2.12. Espectro de ¹H RMN de 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol

Experimental: Síntesis del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol

Se lavan con hexano 2.8 g de NaH 60%. Inmediatamente se agregan 80 ml de dimetilformamida (DMF) anhidro y 4.0 g 2,2'-biimidazol en porciones en atmósfera de argón. La mezcla se agita durante 90 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se añaden 10 g de cloruro de trimetilsililetoximetilo (SEMCI) gota a gota y la mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente. Finalmente, se agregan cuidadosamente 50 ml de agua y se extrae con AcOEt (3-50 ml). La fase orgánica se lava con agua destilada (2-50 ml), se seca con MgSO₄ y se concentra a vacío, teniendo un rendimiento de 9.5 g (24.6 mmol, 80.7%).



2.3.3. Paso N° 3: Halogenación

El siguiente paso fue la halogenación de la molécula con N-Bromosucinimida (NBS), según indica la ecuación (3). Es de suma importancia que el producto sintetizado posea la máxima pureza posible para su correcta polimerización. Debido al coste elevado y a su toxicidad, en el presente trabajo se ha sustituido el disolvente propuesto originalmente, tetracloruro de carbono (CCl_4), por diclorometano (CH_2Cl_2).

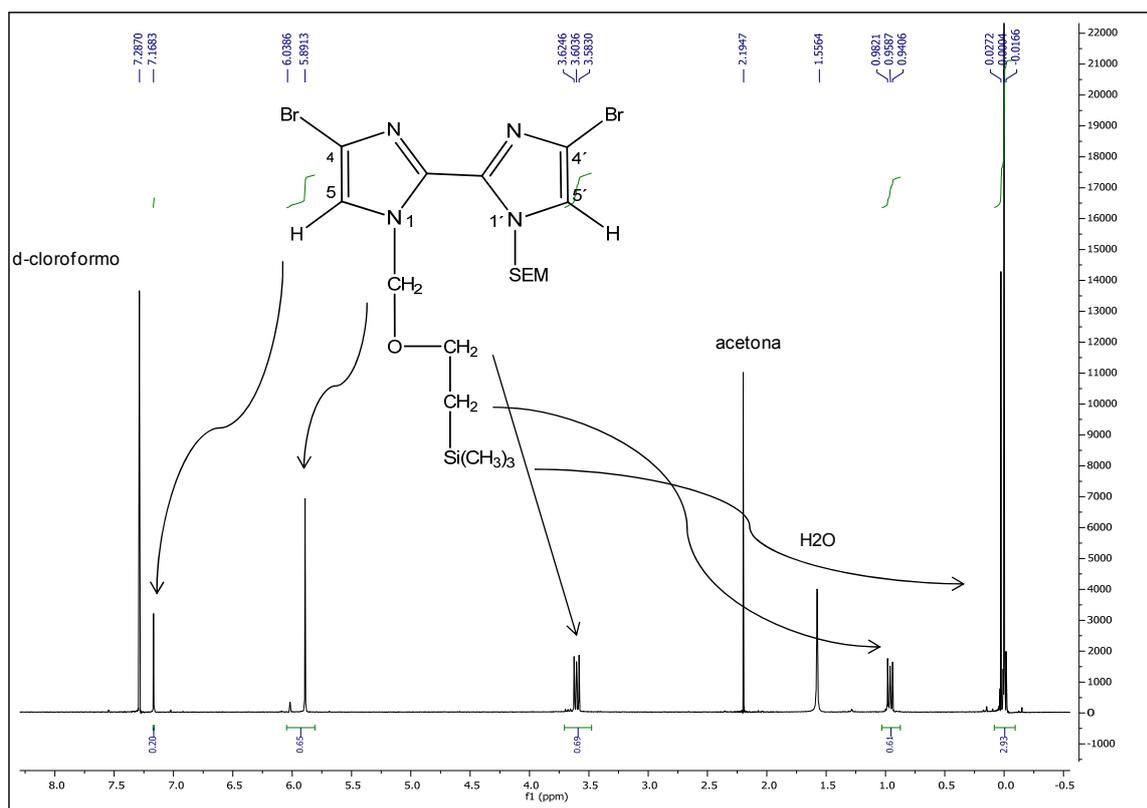
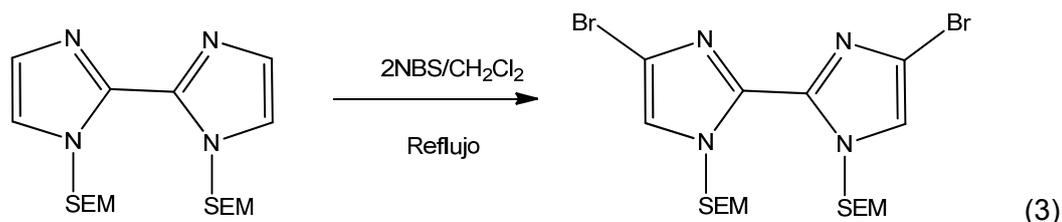
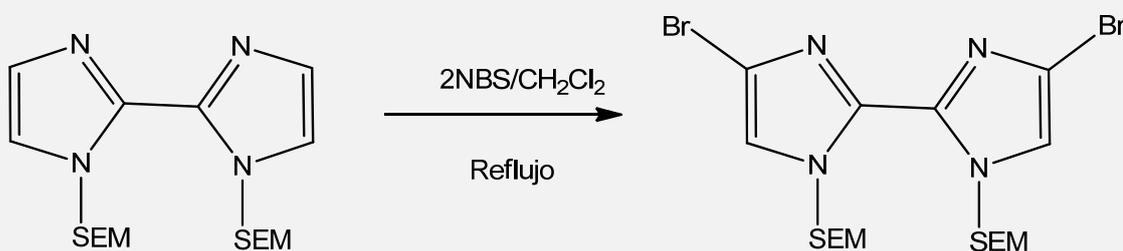


Figura 2.13. Espectro de ^1H RMN de 1,1'-bis (trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'-bi-1H-imidazol.

En la figura 2.13 se muestra el espectro de ^1H RMN del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'-bi-1H-imidazol en el que se puede observar la desaparición de la señal correspondiente al hidrógeno de la posición 4,4', lo que demuestra que la bromación en esa posición es correcta. Debe indicarse que se ha obtenido el producto deseado con un rendimiento del 54%.

Experimental: Síntesis del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'-bi-1H-imidazol

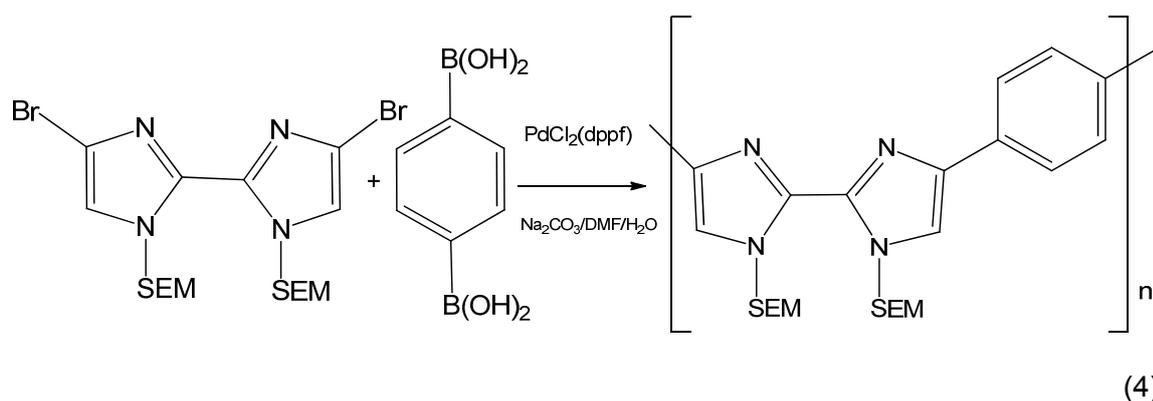
Se disuelven 1.58 g (4mmol) de 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-biimidazol en 80 ml de CH_2Cl_2 . La mezcla se lleva a refluxo inmediatamente y se añaden 1.424 g (8 mmol) de NBS. El crudo de reacción se mantiene a refluxo durante dos horas. La mezcla se purifica con una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) (3-50 ml) y agua (3-50 ml), se seca sobre MgSO_4 y se concentra a vacío. Se purifica el producto mediante cromatografía de columna de gel de sílice utilizando hexano/ AcOEt (20:1) como eluyente. Como resultado se obtiene 1.2 g (2.17 mmol) de producto con un rendimiento del 54%. Su apariencia es de un líquido viscoso incoloro que llega a cristalizar.



^1H RMN δH (400 MHz, d-chloroform) 7.16 (2H,s, CH), 5.89(4H,s, NCH_2), 3.60 (4H, m, OCH_2CH_2), 0.95 (4H,m, SiCH_2), -0.01(18H,s, CH_3).

2.3.4. Paso N° 4: Polimerización mediante la reacción de Suzuki

La polimerización fue realizada mediante la reacción de Suzuki usando ácido p-fenilendiborónico y, como catalizador, un complejo de paladio.



Se procede a realizar la síntesis del poli[4-4'-(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] en las condiciones descritas por Sánchez et al.¹⁷, en adelante *Polímero Síntesis A*. En este caso la temperatura de reacción es de 100°C, el tiempo de reacción de 12 horas y la relación molar de los monómeros es 1:2, tal y como se muestra en la figura 2.14.

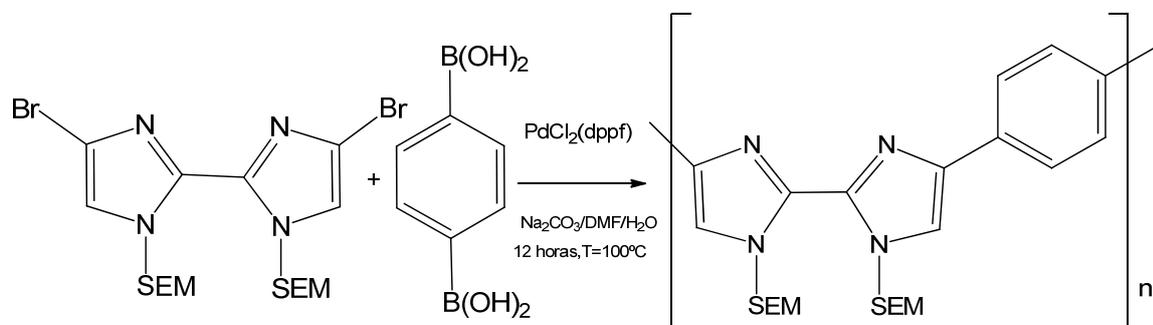


Figura 2.14. Esquema de polimerización síntesis A. Síntesis del poli[4-4'-(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol].

El tipo de polimerización es de condensación con cinética de crecimiento escalonado. En este tipo de polimerización el peso molecular aumenta de manera lenta y escalonada a medida que el tiempo de reacción se incrementa. Con el objetivo de obtener un polímero con mayor peso molecular, se realiza una nueva síntesis del polímero (ver figura 2.15), en adelante *Polímero Síntesis B*, variando el tiempo de reacción de 12 a 24 horas, además se modifica la relación estequiométrica de los

monómeros utilizando una relación 1:1, incrementando la temperatura a 130°C, con el propósito de incrementar el peso molecular promedio del polímero, así como estudiar la influencia de las variables antes mencionadas sobre el peso molecular, la estabilidad térmica y la resistencia mecánica de la membrana. En ambos casos, el tipo de catalizador que se emplea es el bis(difenilfosfino) ferrocenodichloruro de paladio (II) ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$).

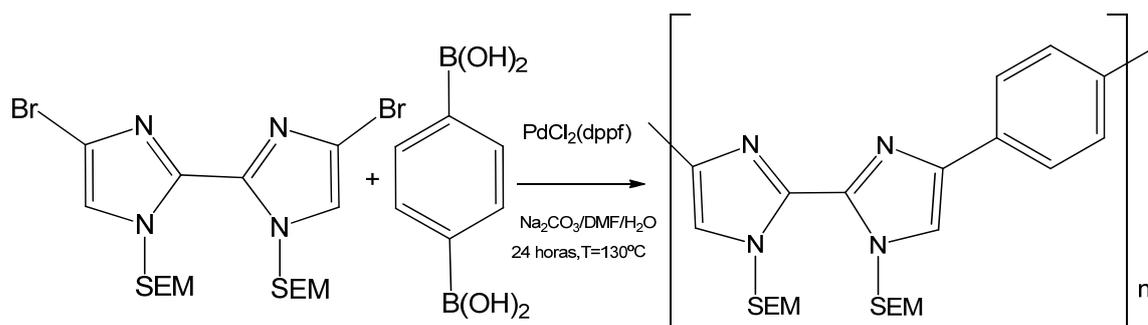


Figura 2.15. Síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol].

Esquema de polimerización síntesis B.

En resumen, en el presente trabajo se desarrollan la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] en distintas condiciones, tal y como se esquematiza en la figura 2.16.

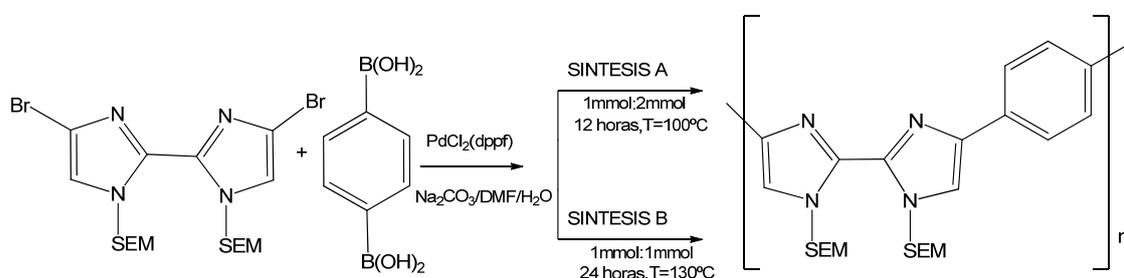


Figura 2.16. Esquema de polimerización.

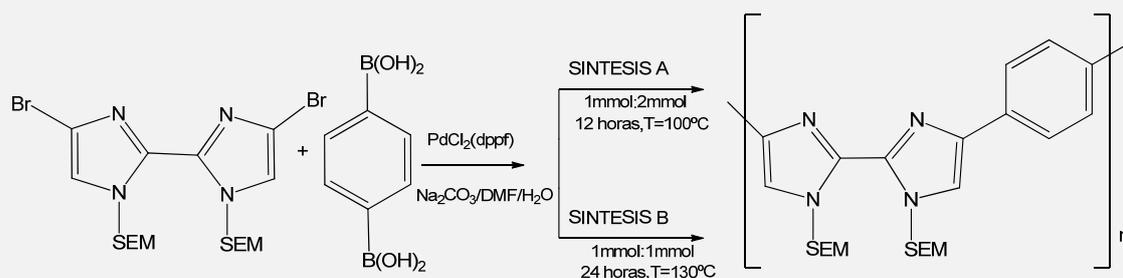
Para verificar que el polímero obtenido es correcto se procede a realizar el espectro de ^1H RMN del poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] sintetizado. Comparando el espectro presentado en la figura 2.17 con el espectro de la molécula del 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'-bi-1H-imidazol, mostrado en la figura 2.13, se puede observar una nueva señal correspondiente a los hidrógenos del grupo fenilo, y de este modo validar la polimerización.

4'-(p-fenilen)-1,1 bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol]. Se obtienen 0.815 g (1.7387 mmol) de producto con un rendimiento del 88%.

Experimental: Síntesis poli[4-4'-(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] en nuevas condiciones.

Se disuelve 1.1 g (2 mmol) de 1,1'-bis(trimetilsililetoximetil)-4,4'-dibromo-2,2'-bi-1H-imidazole en 20 ml de DMF y se agregan 0.32 g (2 mmol) de ácido 1,4-fenilendiborónico y 4 ml de solución 2 M de Na₂CO₃. La mezcla se desgasifica durante 10 minutos con una corriente de nitrógeno, y posteriormente se adicionan 200 mg de 1,1'-bis(difenilfosfino) ferrocenodichloruro de paladio (II) (PdCl₂(dppf)) y se calienta a 130 °C bajo atmósfera de argón durante 24 h. Posteriormente la solución se enfría, se adiciona agua y se obtiene un sólido oscuro que es filtrado, lavado con agua y secado con calor y vacío. Para la identificación del producto se procede a separar las cadenas más cortas del polímero, poniendo el sólido en digestión utilizando 30 ml de CH₂Cl₂. La solución resultante se trata con acetona y aparece un sólido el cual es identificado como el [4-4'-(p-fenilen)-1,1 bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol]. Se obtienen 0.8431g (1.798 mmol) de producto con un rendimiento del 90%.

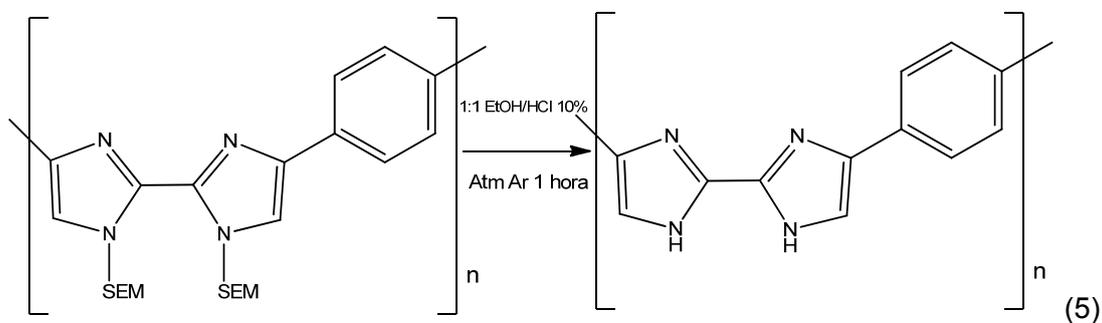
Condiciones	Tiempo de Reacción	Temperatura	Monómero 1	Monómero 2
	horas	° C	g (mmol)	g (mmol)
Sánchez et al.	12	100	1g (1,8 mmol)	0,64g (4 mmol)
Nueva síntesis	24	130	1,1g (2 mmol)	0,32g (2 mmol)



¹H RMN δ_H (400 MHz, d-chloroform) 7.8 -8.0 (4H, m, aromatic CH), 7.5 -7.6 (2H, m, imidazole CH), 6.1 -6.2 (4H, m, N CH₂), 3.6 - 3.8 (4H, m, OCH₂ CH), 0.0 - 1.1 (4 H, m, Si CH₂), (-0.04) - (-0.07)(18H,m, CH₃)

2.3.5. Paso N° 5: Desprotección del polímero

Finalmente el grupo SEM usado para proteger la molécula es eliminado por hidrólisis en un medio ligeramente ácido.



Se procede a la desprotección del polímero mediante una solución de 1:1 de EtOH/HCl al 10% en condiciones de reflujo y atmósfera de argón. El polímero, una vez desprotegido, es insoluble en solventes orgánicos.

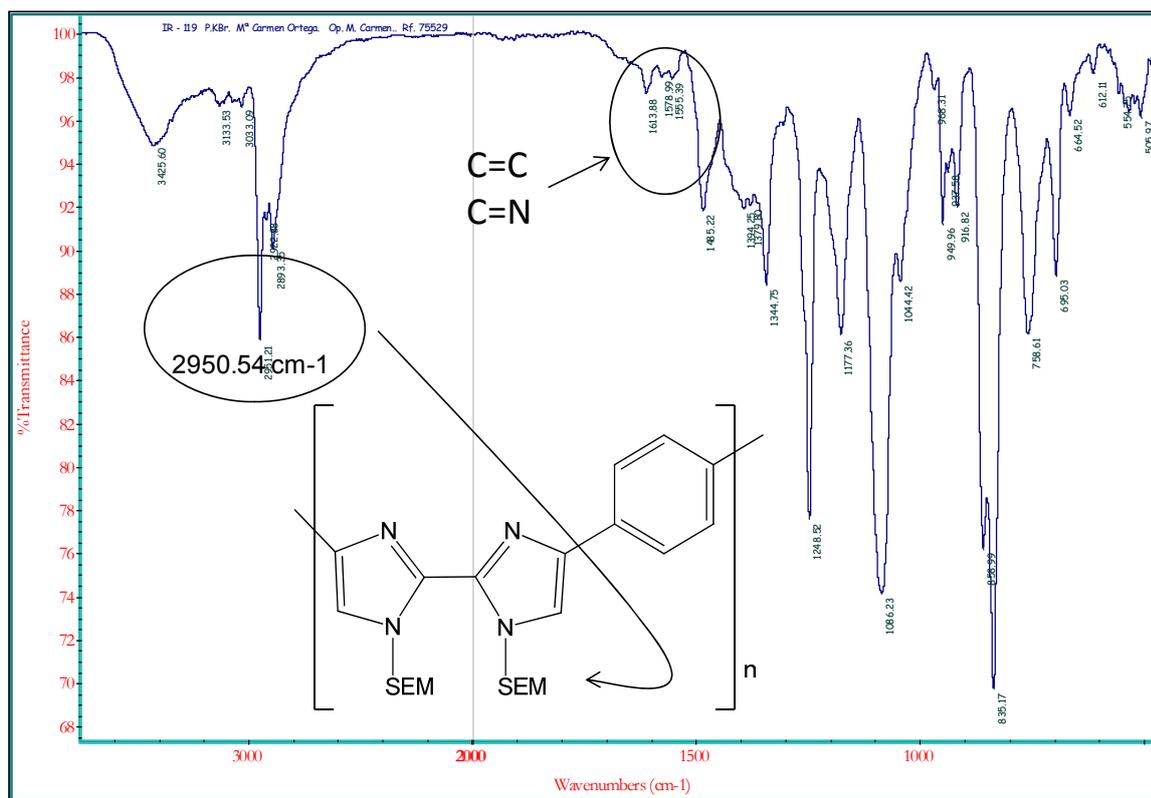


Figura 2.18. IR del poli[4-4'-(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazo].

La figura 2.18 presenta el espectro de IR antes de la desprotección, donde se puede observar una señal a una longitud de onda de 2950.54 cm^{-1} , que es propio del grupo SEM.

En el IR del polímero desprotegido, mostrado en la figura 2.19, se comprueba que el grupo NH está presente en lugar del grupo protector SEM. El grupo NH libre se presenta a una longitud de onda de 3376 cm^{-1} , mientras que el NH asociado por puente de hidrógeno aparece a una longitud de onda de 3136 cm^{-1} . De este modo, puede concluirse que la desprotección del polímero es correcta.

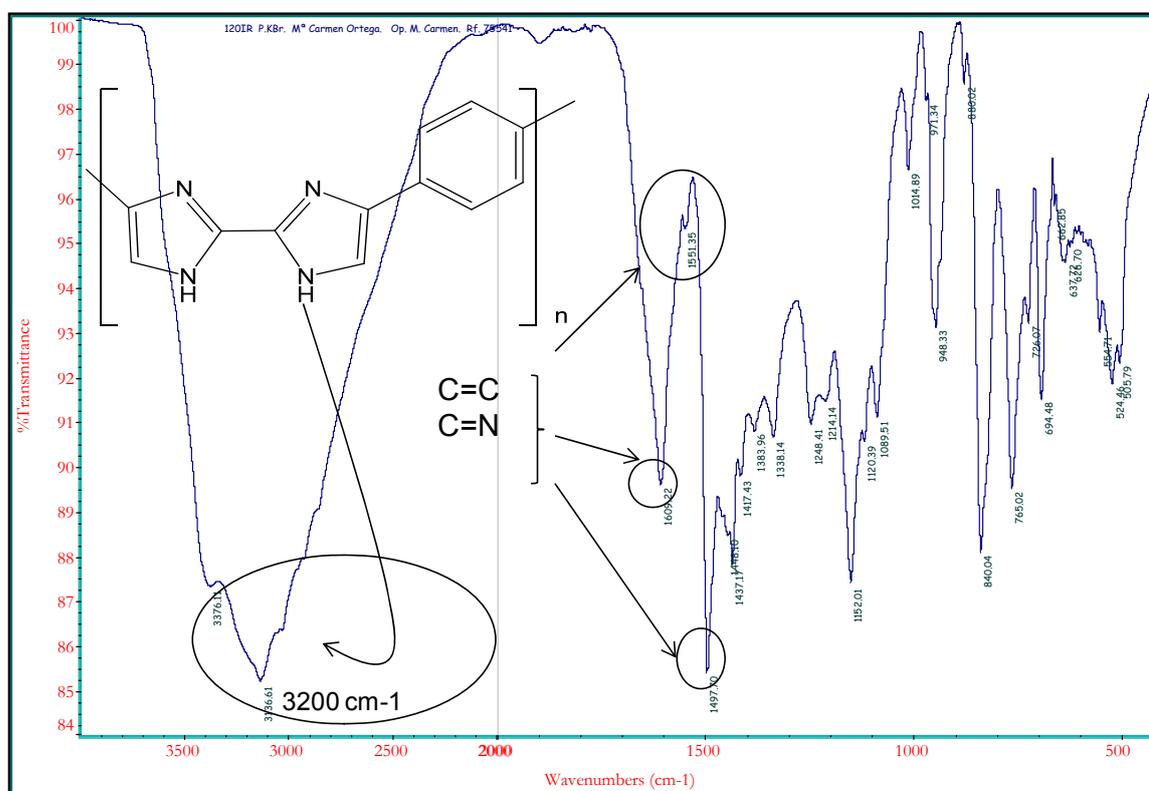
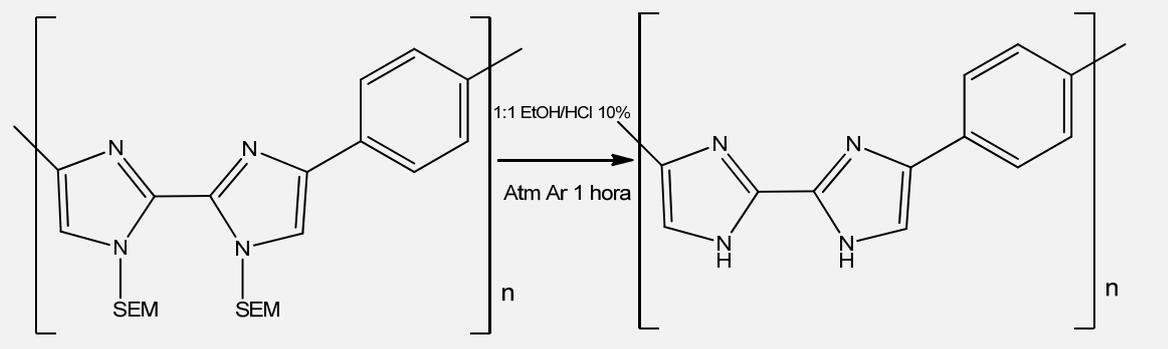


Figura 2.19. IR del poli[4-4'(p-phenil)-2,2' bi-1H-imidazol].

Experimental: Síntesis del poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]

Se disuelven 1.0 g de poli[4-4'(p-fenilen)-1,1'-bis(trimetilsililetoximetil-2,2'bi-1H-imidazol en 30 ml de una solución 1:1 de EtOH/HCl al 10% en condiciones de reflujo y atmósfera de argón durante una hora. La solución se enfría y se neutraliza cuidadosamente con una solución de Na₂CO₃ al 10%. El sólido obtenido se filtra y se lava con hexano, finalmente se seca a vacío y calor. Se obtuvieron 0.70 g de producto final se obtuvo un rendimiento del 80%.



2.4. Otros aspectos de la síntesis

2.4.1. Tiempo requerido para la realización de la síntesis

La tabla 2.1 muestra una estimación del tiempo requerido (en horas) para cada uno de los pasos de la síntesis del poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII). En dicha tabla se observa que la síntesis necesita un número total de horas considerable (87.5 hrs) en la obtención de 1 gramo de polímero aproximadamente.

Etapas de la reacción				
Pasos de la Síntesis para el PBII	Tiempo de reacción (hrs)	Tiempo de purificado (hrs)	Tiempo de secado (hrs)	Tiempo Total (hrs)
Paso N°1: Síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol	10	2	26	38
Paso N°2: Protección del 2,2'-bi-1H-imidazol	2.5	1	2	5.5
Paso N°3: Halogenación	2	4	5	11
Paso N°4: Polimerización	24	1	2	27
Paso N°5: Desprotección del polímero	1	1	4	6
Total de horas por etapa	39.5	9	39	87.5

Tabla 2.1 Desglose del tiempo requerido para la obtención de un gramo de poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].

Con el propósito de poder comparar el tiempo de reacción de la síntesis del poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII) con respecto a la síntesis del PBI y del ABPBI, se procedió a calcular el número de horas de las reacciones descritas para PBI por Lobato et al.³⁸ y para el ABPBI por Asensio et al.¹⁸. Los tiempos resultantes han sido de 23 horas para el PBI y de 67 horas para el ABPBI. Debe remarcarse que en la obtención de dichos polímeros sólo existe un paso en la reacción seguido de su purificación y secado.

A partir de estos datos, se concluye que la síntesis del poli [4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] requiere mayor número de horas que el PBI y el ABPBI debido a que se necesitan 3 pasos en la obtención del monómero, uno en la síntesis del polímero y uno en su desprotección.

2.4.2. Evaluación del coste de la síntesis

Adicionalmente se procedió a evaluar el coste de cada paso de la síntesis y determinar el coste total de la obtención de un gramo de polímero. Se han utilizado los precios vigentes, en Octubre de 2015, encontrados en la página de internet del distribuidor Sigma-Aldrich (www.sigmaaldrich.com).

Como puede observarse en la tabla 2.2, la segunda y la tercera etapa de la síntesis son las más caras. La explicación de este hecho se encuentra en que los

reactivos SEMCI y hexano, que se han utilizado en la protección y la halogenación del 2,2'-bi-1H-imidazol, tienen actualmente un coste de 86 euros y 37 euros, respectivamente.

Pasos de la Síntesis para el PBII	Coste (euros)
Paso N°1: Síntesis del 2,2'-bi-1H-imidazol	22.3
Paso N°2: Protección del 2,2'-bi-1H-imidazol	91.1
Paso N°3: Halogenación	49
Paso N°4: Polimerización	21.6
Paso N°5: Desprotección del polímero	7.3
Coste total en euros	191.3

Tabla 2.2 Coste parcial y total para la síntesis de un gramo de poli[4-4'(p-fenileno)-2,2'-bi-1H-imidazol].

Por otra parte también se calculó el coste aproximado del PBI y del ABPBI de acuerdo a los reactivos utilizados por Lobato et al.³⁸ para el PBI y por Asensio et al.¹⁸ para el ABPBI. El coste del PBI es de 160 euros y el del ABPBI es de 45 euros. En conclusión sintetizar el [4-4'(p-fenileno)-2,2'-bi-1H-imidazol] (PBII) es 4.25 veces más caro que obtener ABPBI y un 19% más costoso que sintetizar PBI.

2.5. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se han descrito los sucesivos pasos requeridos para realizar la síntesis del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII). Los resultados obtenidos en la síntesis detallada en esta sección permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha logrado la correcta polimerización del PBII siguiendo la ruta sintética propuesta por Sánchez et al.¹⁷. En la presente síntesis se consiguieron rendimientos aproximados a los descritos en dicho trabajo. Con el objeto de evaluar el efecto del peso molecular del polímero sobre las características de la membrana, que se realizará en el próximo capítulo, se han realizado dos síntesis en condiciones diferentes de tiempo de reacción, temperatura y relación estequiométrica de los reactivos.
- Cada paso de la síntesis se ha verificado mediante la realización de un espectro de resonancia magnética nuclear (RMN), con excepción de la etapa de desprotección del polímero debido a la insolubilidad del polímero en disolventes orgánicos convencionales. En ese caso se validó la desprotección mediante espectroscopia de infrarrojos (IR), cuyo espectro muestra una banda ancha a una longitud de onda 3376 cm^{-1} y 3136 cm^{-1} que corresponde al grupo NH libre y NH asociado a puentes de hidrógeno, confirmando, de este modo, la correcta desprotección del polímero.
- Se ha estimado el tiempo requerido en la síntesis del polímero y se ha deducido que éste ha sido de 87.5 horas. La comparativa respecto a los tiempos necesarios para realizar la síntesis del ABPBI y del PBI indica que la síntesis del PBII tiene un número de pasos significativos que conllevan un mayor número de horas.
- Se ha evaluado el coste de la síntesis del PBII y se ha obtenido que es de 191 euros, aproximadamente. Este valor es substancialmente mayor que el coste del ABPBI (4.25 veces superior) y del PBI (un 19% mayor).

Como conclusión final puede decirse que en este capítulo se ha sintetizado el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de forma exitosa, por lo que se procede a su dopaje y caracterización en el próximo capítulo.

Capítulo 3. Caracterización de polímeros conductores de protones basados en biimidazol

3.1. Introducción

En este capítulo se determinan las propiedades que presenta el polímero sintetizado en el capítulo anterior. La resistencia térmica, la conductividad y el peso molecular son características que proporcionarán la información indispensable para evaluar si el polímero es un candidato válido como electrolito polimérico en pilas de combustible de alta temperatura.

A continuación se presentan los estudios realizados y las técnicas utilizadas en la caracterización del polímero. En primer lugar se describe el dopaje del polímero y mediante análisis elemental (AE) se determina el grado de dopaje obtenido en el polímero. Posteriormente se presentan los análisis termogravimétricos (TGA) del polímero dopado y sin dopar. Ello permitirá evaluar la influencia del dopaje en la resistencia térmica del polímero. Se determinará el peso molecular del polímero mediante el método de la viscosidad intrínseca y también se utilizará la técnica de cromatografía de exclusión molecular (GPC) para comprobar si el peso molecular del polímero tiene un comportamiento polidisperso.

Los siguientes apartados de este capítulo presentarán los fundamentos de las técnicas experimentales anteriormente mencionadas y los principales resultados obtenidos al aplicarlas sobre el polímero objeto de esta tesis. Los sucesivos análisis se acompañarán de una descripción detallada del experimento.

3.2. Dopaje del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]

Como ya se ha mencionado en la introducción de este trabajo, el tratamiento de impregnación de polímeros con ácidos fuerte se conoce como dopaje. En la bibliografía pueden encontrarse referencias a estudios del uso de diferentes ácidos en el proceso de dopaje. Por ejemplo, R. Bouchet³¹ y M. Kawahara¹⁹ han realizado ensayos en los que se han utilizado diversos ácidos para realizar el dopaje de membranas de polibencimidazoles. Entre los ácidos utilizados se encuentran el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido clorhídrico HCl, el ácido metano sulfónico (CH_3SO_3H) y el ácido etano sulfónico (CH_3CHSO_3H), entre otros. De todos ellos el que despierta mayor interés es el ácido fosfórico debido a que el complejo PBI/ H_3PO_4 formado en el proceso de dopaje presenta una buena estabilidad térmica y elevada conductividad. El dopaje con ácido fosfórico no sólo incrementa significativamente la temperatura de trabajo de los polímeros polibencimidazoles, sino que, además, protona el átomo de nitrógeno del anillo imidazol del polímero y, con ello, le confiere conductividad iónica. Este es el motivo por el cual el ácido fosfórico es el agente dopante más utilizado en los polímeros tipo benciimidazol⁴ y ha sido elegido como agente dopante en esta tesis.

En consecuencia se procede a realizar el dopaje del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] mediante ácido fosfórico. En este trabajo se va a seguir las pautas de dopaje que se encuentran en la tesis doctoral de J.A. Asensio¹⁸. Una vez el polímero se encuentra dopado, se determina el número de moléculas de ácido fosfórico absorbido por unidad de repetición del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] mediante el análisis elemental (AE). Adicionalmente, se realiza el estudio de espectroscopía de infrarrojos (IR) del polímero dopado para confirmar la correcta protonación del polímero, tal y como sucede con el PBI³¹.

El dopaje del polímero en polvo, que se describe en la parte experimental, obtuvo los siguientes resultados: 1- para el polímero de la síntesis A: 2.35 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición, y 2- para el polímero de la síntesis B: 12 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición del polímero. Este hecho se explica debido a la mayor cantidad de ácido agregado al polímero de síntesis B en el dopaje.

Como segundo paso se procede a realizar una espectroscopia IR a una muestra del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis B dopado con H_3PO_4 (resultados similares se han obtenido en el caso de síntesis A). El espectro IR de la muestra se presenta en la figura 3.1. En dicha figura se puede observar una banda muy ancha en una longitud de onda de $3000 - 2500\text{ cm}^{-1}$ que se atribuye a la tensión N^+-H , originada por la protonación de la imina¹⁸, que sustituye a las bandas del N-H libre o asociado a puentes de hidrógeno que se pueden ver en el IR del polímero sin dopar de la figura 2.16.

Los autores Chapman y Thirlwell³² asignan dos bandas a los modos de tensión O-H del espectro IR del ácido fosfórico. La primera banda se localiza en el rango de 2700 a 3000 cm^{-1} . La segunda banda se presenta en una longitud de onda de 2350 cm^{-1} . Estas mismas bandas se detectan en espectros IR de polibenciimidazoles dopados con ácido fosfórico³³. Ambas bandas están presentes en el espectro IR del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] dopado, aunque en la primera banda se produce un solapamiento con la tensión N^+-H del polímero dopado. Según Chapman y Thirlwell³², la presencia de la segunda banda indica un grado de dopaje medio alto, confirmando que el polímero ha alcanzado un buen grado de dopaje.

Adicionalmente, tal y como también ocurre en polímeros tipo benciimidazol³⁴, aparece una banda en la frecuencia de 1620 cm^{-1} que puede atribuirse a los enlaces $C=C$ y $C=N$. Prosiguiendo con el análisis se puede observar que el espectro IR presenta una región alrededor de $1250-750\text{ cm}^{-1}$ y otra a 500 cm^{-1} que concentra las principales bandas de absorción de ácido fosfórico y fosfatos. En estudios de espectroscopia IR de PBI dopados con ácido fosfórico reportados por Bouchet et al.³¹, así como por Gripa et al.³⁵, las bandas anteriormente mencionadas también se encuentran presentes.

En resumen, de acuerdo con el análisis IR realizado, se puede concluir que el polímero absorbe adecuadamente el ácido fosfórico, se logra un dopaje correcto y se alcanza una protonación media alta. La presente conclusión coincide con trabajos de investigación como, por ejemplo, el estudio desarrollado por Bouchet y Sielbert³¹, en los que se concluye que el ácido fosfórico protona el enlace $-C=N-$ de los imidazoles.

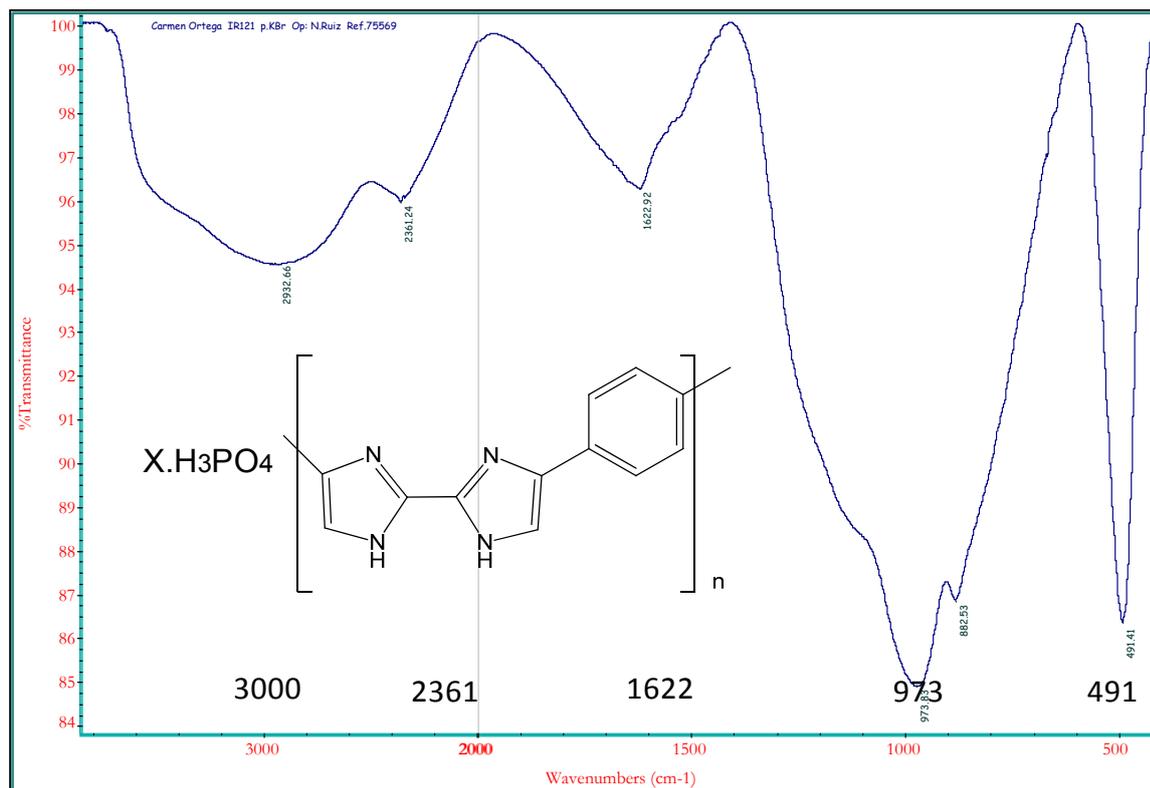


Figura 3.1. IR del polímero poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] dopado con H_3PO_4 .

Experimental: Dopaje del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII)

El dopaje se realizó agregando ácido fosfórico al 85% al polímero en polvo y se dejó en agitación durante 24 horas aproximadamente. Se precipitó sobre agua y se procedió a filtrar a vacío. La muestra se secó a una temperatura de $100^{\circ}C$ en un desecador durante una noche utilizando P_2O_5 como desecante para extraer humedad.

En el dopaje del polímero síntesis A se disolvieron 0.125 g de polímero en 5 ml de ácido fosfórico, mientras que en el dopaje del polímero B se disolvieron 0.125 g de polímero en 12 ml de ácido fosfórico.

El contenido de H_3PO_4 fue calculado por análisis elemental (AE) de C, H y N asumiendo que el PO_4^{-3} es el único residuo diferente de C, H y N. De este modo, el porcentaje de ácido en el polímero puede calcularse según la ecuación N°1. A partir del porcentaje de ácido y el del polibiimidazol se obtiene la relación molar de H_3PO_4 /PBII que se calcula por medio de la ecuación N° 2. Las tablas resumen los valores obtenidos en el dopaje.

Fórmulas:

$$\% H_3PO_4 = \frac{98}{95} \cdot (100 - \% C - \% N - \% H) \quad (1)$$

$$x H_3PO_4 = \frac{\% H_3PO_4 / 98}{\% PBII / 208.22} \quad (2)$$

Polímero Síntesis A:

muestra	% H ₃ PO ₄ por AE	% PBII	% C exp.	% C calc.	% H exp.	% H calc.	% N exp.	% N calc.	moléculas H ₃ PO ₄ / unidad de repetición
MCOM 92	53.75	46.25	34.76	34.64	3.95	3.49	9.19	13.46	2.5

Polímero Síntesis B:

muestra	% H ₃ PO ₄ por AE	% PBII	% C exp.	% C calc.	% H exp.	% H calc.	% N exp.	% N calc.	moléculas H ₃ PO ₄ / unidad de repetición
MCOM 121	83.30	16.70	12.33	11.56	3.32	3.22	3.61	4.49	10.6

Utilizando la ecuación anterior en el análisis elemental (AE) experimental se obtienen 2.5 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición para el polímero síntesis A y 10.6 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición para el polímero síntesis B.

Como se observa en las tablas (Polímero Síntesis A y Polímero Síntesis B) los valores obtenidos en el AE teórico y experimental discrepan en los porcentajes de %C, %H y %N; ello indica la presencia de algo más que polímero y ácido fosfórico en la muestra analizada. Este hecho se confirmará más adelante (sección 3.3), mediante el análisis termogravimétrico (TgA) de las muestras, donde se determina que el polímero presenta restos de catalizador. Otro aspecto a tener en cuenta es que el polímero dopado es altamente higroscópico y pudo haber absorbido agua durante la manipulación en la preparación de la muestra para realizar el análisis elemental.

Teniendo en cuenta los dos aspectos mencionados se procedió a realizar la corrección del cálculo de moléculas de ácido por unidad de repetición de polímero; obteniendo una mayor cantidad de residuo de catalizador y humedad para el polímero de síntesis A. Los valores obtenidos son: para el polímero síntesis A, 2.35 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición con 0.16 moléculas de catalizador y para el polímero síntesis B, 12 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición con 0.08 moléculas de catalizador.

Polímero Síntesis A							
muestra	% C exp.	% C calc.	% H exp.	% H calc.	% N exp.	% N calc.	moléculas H ₃ PO ₄ / unidad de repetición
MCOM 92	34.76	34.79	3.95	4.04	9.19	9.30	2.35

Polímero Síntesis B							
muestra	% C exp.	% C calc.	% H exp.	% H calc.	% N exp.	% N calc.	moléculas H ₃ PO ₄ / repetición
MCOM 121	12.33	12.31	3.32	3.28	3.61	3.84	12

3.3. Análisis termogravimétrico del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]

Con el objetivo de conocer cuál es el comportamiento térmico del polímero sin dopar y dopado con ácido fosfórico se procede a describir los análisis termogravimétricos realizados al polímero poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis A y B antes y después de aplicar el proceso de dopaje. El conjunto de análisis termogravimétricos permitirá extraer conclusiones respecto al comportamiento térmico de los polímeros y el efecto del dopaje sobre el mismo.

3.3.1. Análisis térmico del Polímero Síntesis A sin dopar

El análisis termogravimétrico (TGA) que se muestra en la figura 3.2 corresponde al poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis A sin dopar.

En el gráfico se pueden observar dos curvas: la primera es la curva termogravimétrica que indica las diferentes etapas de descomposición del polímero y la segunda (en color rojo) es la curva derivada, que indica los puntos de inflexión de la primera. En la curva termogravimétrica se aprecian las distintas etapas de descomposición del polímero, que se resumen en la tabla 3.1, y que a continuación se procede a detallar.

En la primera etapa de descomposición, que se encuentra en un rango de temperatura entre 30°C y 180°C, se observa una pérdida del 8.8% en peso, que se asigna a restos de disolventes y agua que quedaron en el polímero a pesar del secado

previo a la prueba. El resultado obtenido está en concordancia con estudios previos. Así, Asensio et al.¹⁸ han reportado que en estudios de análisis termogravimétricos de polibenciimidazoles no dopados existe una pérdida de humedad, de entre un 8% y un 15% en peso, desde el inicio de la prueba hasta cerca de los 150°C, dependiendo del tipo de polibenciimidazol analizado.

En la segunda etapa entre 180°C y 430°C existe una pérdida de un 17% peso, que se atribuye a la parte de menor peso molecular del producto, como son los oligómeros y las cadenas más cortas del polímero que al ser más ligeras se volatilizan y, también, a la pérdida de grupos terminales de la cadena polimérica. La tercera etapa, entre el rango de temperatura de 430°C y 745°C, se asigna a la descomposición del polímero restante, debido a la rotura de los enlaces de las cadenas del polímero. En este rango se presenta un punto de inflexión a 622°C que es debido a la carbonización del polímero. En la cuarta etapa se presenta la descomposición de los restos del polímero carbonizado. Finalmente en la última etapa se observa un ligero aumento de peso que se atribuye a la entrada de oxígeno.

Síntesis A sin dopar					
Etapas		Rango de Temperatura °C	Punto de Inflexión	Pérdida de peso	Residuo
Etapa 1	Perdida de humedad y restos de disolventes	30°C-180°C	40°C	8.8%	91.2%
Etapa 2	Cadenas cortas de polímero y grupos terminales de la cadena polimérica	180°C-430°C	365°C	17.1%	74.1%
Etapa 3	Descomposición polimérica	430°C-745°C	622°C	36.3%	37.8%
Etapa 4	Polímero carbonizado	745°C-820°C	804°C	14.5%	23.3%
Etapa 5	Entrada de oxígeno	685°C-887°C	765°C	1.8%	24.1%

Tabla 3.1. Datos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] síntesis A sin dopar.

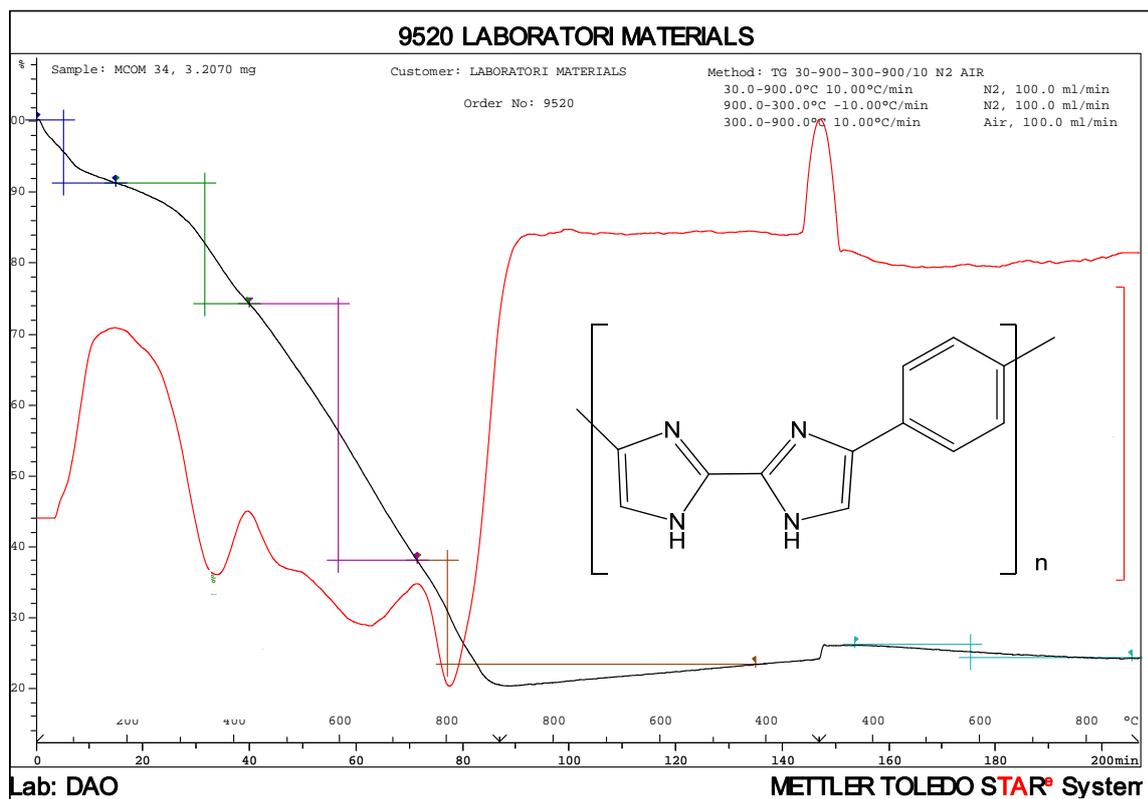


Figura 3.2. Curva del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenileno)-2,2'-bi-1H-imidazol] síntesis A sin dopar.

3.3.2. Análisis térmico del Polímero Síntesis A dopado con ácido fosfórico

El análisis termogravimétrico (TGA) que se muestra en la figura 3.3 corresponde al poli[4-4'(p-fenileno)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis A dopado con 2.35 moléculas de ácido fosfórico. En el gráfico se pueden observar dos curvas: la primera es la curva termogravimétrica que indica las diferentes etapas de descomposición del polímero y la segunda (en color rojo) es la curva derivada que indica los puntos de inflexión de la primera. En la curva termogravimétrica se pueden observar diferentes etapas de descomposición que se resumen en la tabla 3.3. Las cuales básicamente corresponden con las distintas etapas de deshidratación que sufre el agente dopante (ácido fosfórico) comenzando con la pérdida de humedad hasta la deshidratación del ácido metafosfórico, tal y como se indica en la tabla 3.4

La primera etapa de descomposición, que presenta una pérdida de un 4.7% en peso, es debida a la pérdida de humedad que ocurre en un rango de temperatura comprendido entre 36°C y 146°C. La segunda etapa corresponde a la deshidratación del ácido fosfórico, conlleva una pérdida del 6% en peso y se ubica en un rango de temperatura comprendido entre 160°C y 285°C. El ácido fosfórico al deshidratarse forma el ácido pirofosfórico. La tercera etapa presenta una pérdida en peso del 8% en un rango de temperatura entre 297°C y 483°C; en esta etapa se deshidrata el ácido pirofosfórico a una temperatura de 300°C y se forma el ácido metafosfórico.

Cabe mencionar que Samms et al.³⁶ realizaron estudios de espectroscopia de masas del PBI dopado con ácido fosfórico, y detectaron que todas las pérdidas de peso por debajo de 400°C se atribuyen a pérdidas de agua, lo que nos hace suponer que el PBI y el PBII tienen comportamientos similares.

En la cuarta etapa, a más de 500°C, ocurre la deshidratación del ácido metafosfórico dando lugar a la formación de óxido de fósforo, que a partir de 600°C se degrada¹⁸. En la quinta etapa tiene lugar la degradación de los restos de óxido de fósforo y del polímero carbonizado. En la penúltima etapa se observa un ligero aumento de peso debido a la entrada de oxígeno en el sistema; sin embargo, no se llega a perder todo el peso inicial de la muestra. Asensio et al.¹⁸ describen una situación similar para distintos tipos de polibenciimidazoles como el ABPBI.5.0 H₃PO₄, el MPPBBI 5.0.H₃ PO₄, y el SMPPBBI.3.6 H₃ PO₄.

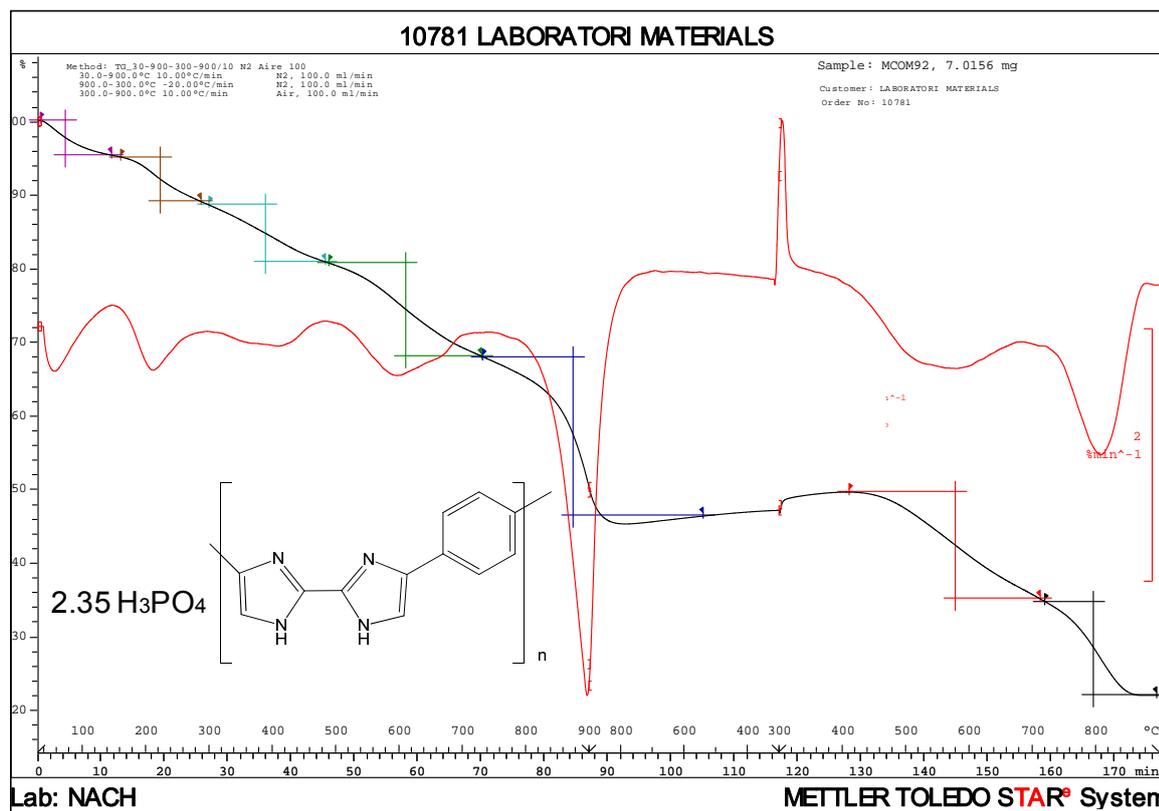


Figura 3.3. Curva del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] síntesis A dopado con ácido fosfórico.

Síntesis A dopado					
	Etapas	Rango de Temperatura °C	Punto de Inflexión	Pérdida de peso	Residuo
Etapa 1	Perdida de humedad	36°C – 146°C	59°C	4,7%	95.4%
Etapa 2	Deshidratación del ac. fosfórico	160°C – 285°C	211°C	6,1%	89.0%
Etapa 3	Deshidratación del ac. pirofosforico y formación del ac. metafosfórico	297°C – 483°C	409°C	7,8%	80.8%
Etapa 4	Deshidratación del ac. metafosfórico, formación de óxido fosfórico y degradación del polímero	488°C – 725°C	598°C	12,7%	68.0%
Etapa 5	Degradación de los restos del óxido fosfórico y del polímero carbonizado	727°C – 528°C	886°C	21,6%	46.3%
Etapa 6	Entrada de oxígeno	408°C – 706°C	574°C	14,5%	35.1%
Etapa 7	Degradación de los restos	706°C – 900°C	800°C	13,1%	22.0%

Tabla 3.3. Datos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] síntesis A dopado con ácido fosfórico.

Etapas de deshidratación	Temperatura en °C	Reacción	Producto formado
1ª Deshidratación	entre 50°C-150°C	H_3PO_4 al 85% \rightarrow $H_2O + H_3PO_4$	Ac. Fosfórico
2ª Deshidratación	200°C	$2H_3PO_4 \rightarrow H_2O + H_4P_2O_7$	Ac. Pirofosfórico
3ª Deshidratación	300°C	$H_4P_2O_7 \rightarrow H_2O + 2HPO_3$	Ac. Metafosfórico
4ª Deshidratación	a más de 500°C	$2HPO_3 \rightarrow H_2O + P_2O_5$	Óxido fosfórico

Tabla 3.4. Pasos de la deshidratación del ácido fosfórico al 85%.

3.3.3. Análisis térmico del Polímero Síntesis B sin dopar

El análisis termogravimétrico (TGA) que se muestra en la figura 3.4 corresponde al poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis B sin dopar. En este gráfico es posible observar una curva en la que se aprecian principalmente tres etapas de descomposición del polímero que se resume en la tabla 3.5. En la primera etapa se denota una pérdida en peso del 9.2%, en un rango de temperatura comprendido entre 44°C y 224°C no sólo atribuible a los disolventes y humedad que pudieron haber quedado en el polímero, tal y como se indica en Asensio et al.¹⁸, sino también a la parte de menor peso molecular del producto, tales como los oligómeros. La pérdida de humedad del polímero y de oligómeros ocurre a partir de los 30°C hasta cerca de los 150°C, tal y como se detalla en Asensio et al.¹⁸. En la segunda etapa, en un rango de temperatura de entre 224°C y 569°C, se aprecia una pérdida de un 46% que se atribuye a las cadenas más cortas y/o más ligeras del polímero que se volatilizan fácilmente a dicha temperatura, así como también a la pérdida de grupos terminales de la cadena polimérica.

Finalmente, en la tercera etapa, entre el rango de temperatura de 569°C y 761°C, existe una pérdida de un 28% en peso que se atribuye a la descomposición del polímero restante debido a la rotura de los enlaces de las cadenas del polímero y posterior degradación del polímero carbonizado.

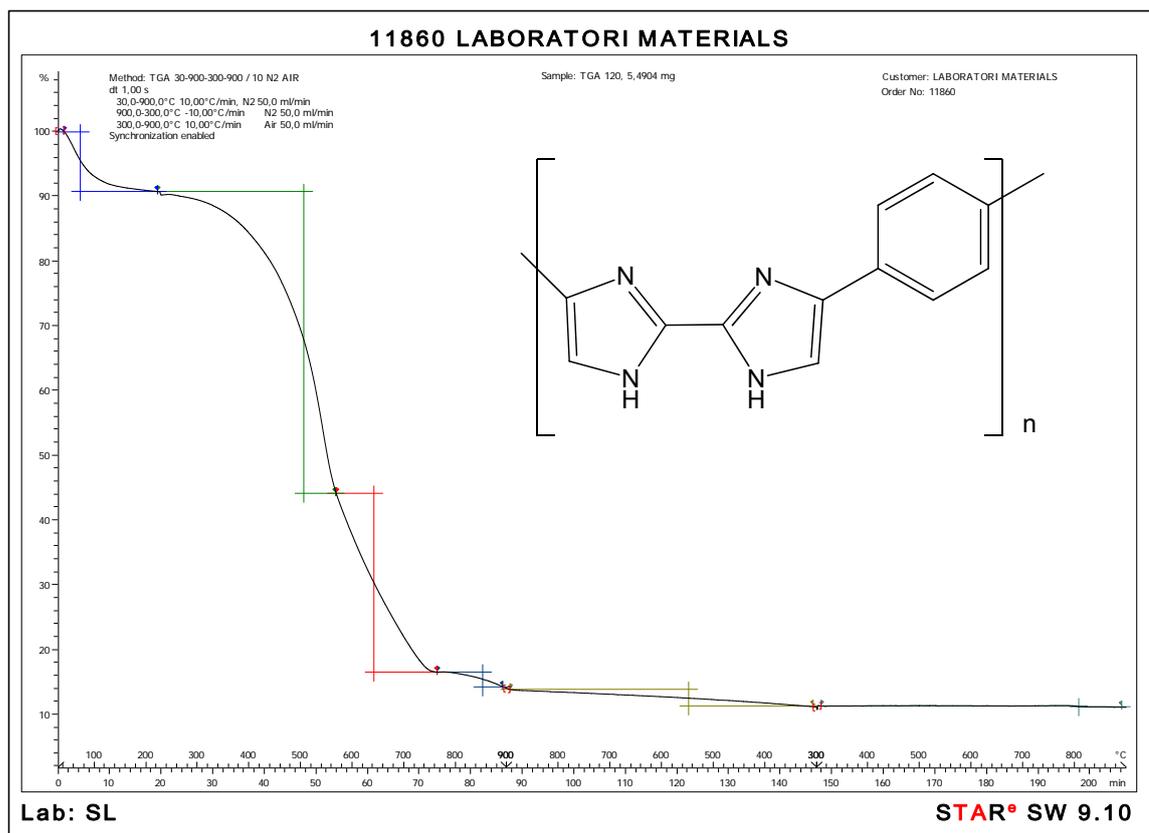


Figura 3.4. Curva del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis B sin dopar.

Síntesis B sin dopar					
Etapas		Rango de temperatura	Pto. de inflexión	Pérdida en peso	Residuo
Etapa 1	Humedad, disolventes y oligómeros	44°C – 224°C	61.0°C	9.2%	90.1%
Etapa 2	Cadenas cortas de polímero y grupos terminales de la cadena polimérica	223°C – 569°C	542.8°C	46.6%	43.9%
Etapa 3	Descomposición del polímero	569°C – 761°C	570.5°C	27.6%	16.3%
Etapa 4	Polímero carbonizado	761°C – 886°C	847.1°C	2.3%	14.0%
Etapa 5	Polímero carbonizado	886°C – 300°C	485.8°C	2.6%	11.0%
Etapa 6	Entrada de oxígeno	306°C – 886°C	313.4°C	0.18%	10.9%

Tabla 3.5. Datos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis B sin dopar.

3.3.4. Análisis térmico del Polímero Síntesis B dopado con ácido fosfórico

La figura 3.5 presenta el análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] síntesis B dopado con 12 moléculas de ácido fosfórico. En esta figura se pueden observar diferentes etapas de descomposición que, en su mayoría, coinciden con las distintas etapas de deshidratación que sufre el agente dopante (ácido fosfórico); que inicia con la pérdida de agua y finaliza con la deshidratación del ácido metafosfórico como se indica en la tabla 3.6, comportamiento similar al del análisis térmico correspondiente al polímero dopado de la síntesis A.

En la curva termogravimétrica se observa una primera etapa de descomposición, debido a la pérdida de humedad, que presenta una pérdida de un 6.5% en peso, que ocurre en un rango de temperatura comprendido entre 50°C y 150°C.

En la segunda etapa, en un rango de temperatura de 160°C a 439°C, se tiene una pérdida del 14% en peso correspondiente a dos deshidrataciones. La primera de ellas ocurre a 200°C y corresponde a la deshidratación del ácido fosfórico. La segunda deshidratación tiene lugar a 300°C y se debe a la pérdida de agua del ácido pirofosfórico que forma el ácido metafosfórico.

En la tercera etapa, en un rango de temperatura entre 439°C y 600°C, ocurre la deshidratación del ácido metafosfórico con una pérdida en peso del 12%, a una temperatura mayor de 500°C aproximadamente, y se forma el óxido de fósforo.

Finalmente en la cuarta y quinta etapas se produce la degradación del óxido de fósforo y del polímero. En la penúltima etapa se observa un ligero aumento de peso debido a la entrada de oxígeno. Debe indicarse que en ningún momento se pierde todo el peso inicial, tal como se describe en Asensio et al.¹⁸ para varios tipos de polibenciimidazoles.

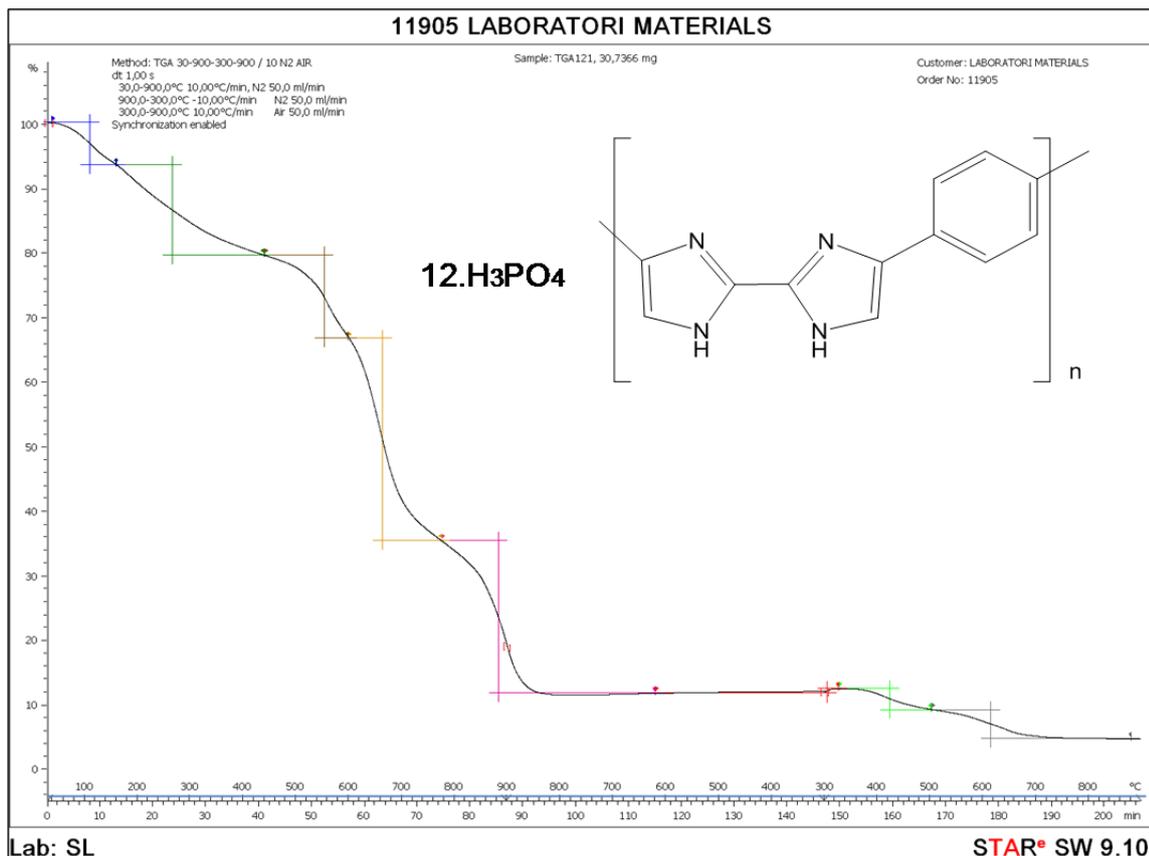


Figura 3.5. Curva del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis B dopado.

Síntesis B dopada					
Etapas		Rango de temperatura	Pto. de inflexión	Pérdida en peso	Residuo
Etapa 1	Perdida de humedad	41°C – 158°C	110°C	6.5%	93.5%
Etapa 2	Deshidratación ac. fosfórico y ac. pirofosfórico	158°C – 439°C	179°C	14.0%	79.4%
Etapa 3	Deshidratación del ac. metafosfórico, formación de óxido fosfórico y degradación del polímero	439°C – 598°C	558°C	12.9%	66.6%
Etapa 4	Degradación del óxido fosfórico y del resto del polímero	599°C – 773°C	653°C	31.4%	35.2%
Etapa 5	Degradación del óxido fosfórico y del resto del polímero	773°C – 610°C	890°C	23.6%	11.6%
Etapa 6		610°C – 327°C	293°C	0.7%	12.3%
Etapa 7	Entrada de oxígeno	327°C – 503°C	417°C	3.2%	9.1%
Etapa 8	Degradación de restos	503°C – 874°C	646°C	4.6%	4.5%

Tabla 3.6. Datos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis B dopado.

3.3.5. Purificación de polímero

Se puede observar que los residuos finales del polímero de la síntesis A y B sin dopar son del 24.1% y del 10.9%, respectivamente. Estos residuos se atribuyen a los restos de catalizador paladio (Pd) que han quedado durante la síntesis del polímero. Sin embargo es deseable que el polímero obtenido sea lo más puro posible para usos posteriores; así pues se procede a realizar su purificación. Dicha purificación se realiza con la resina secuestradora de paladio QuadraPure. Este paso se realiza previo a la desprotección del polímero debido a la mayor solubilidad que éste presenta en tetrahidrofurano (THF).

Se puede observar en las curvas termogravimétricas del polímero dopado una pérdida de catalizador, con respecto a la curva del mismo polímero sin dopar; esto nos hace pensar que mediante el proceso de dopaje se elimina entre un 2 y 3% de catalizador.

Una vez se realiza el proceso de purificación del polímero, el análisis termogravimétrico de la figura 3.6 indica que el residuo final de paladio pasa de ser un 11% a un 6.58%, lo que equivale a una reducción de un 40%, aproximadamente, tal y como puede observarse en la tabla 3.7. Nótese que no se ha logrado eliminar totalmente el catalizador (hecho que se constata a través del análisis elemental (AE)) lo cual está en concordancia con la documentación que puede encontrarse en la bibliografía³⁷.

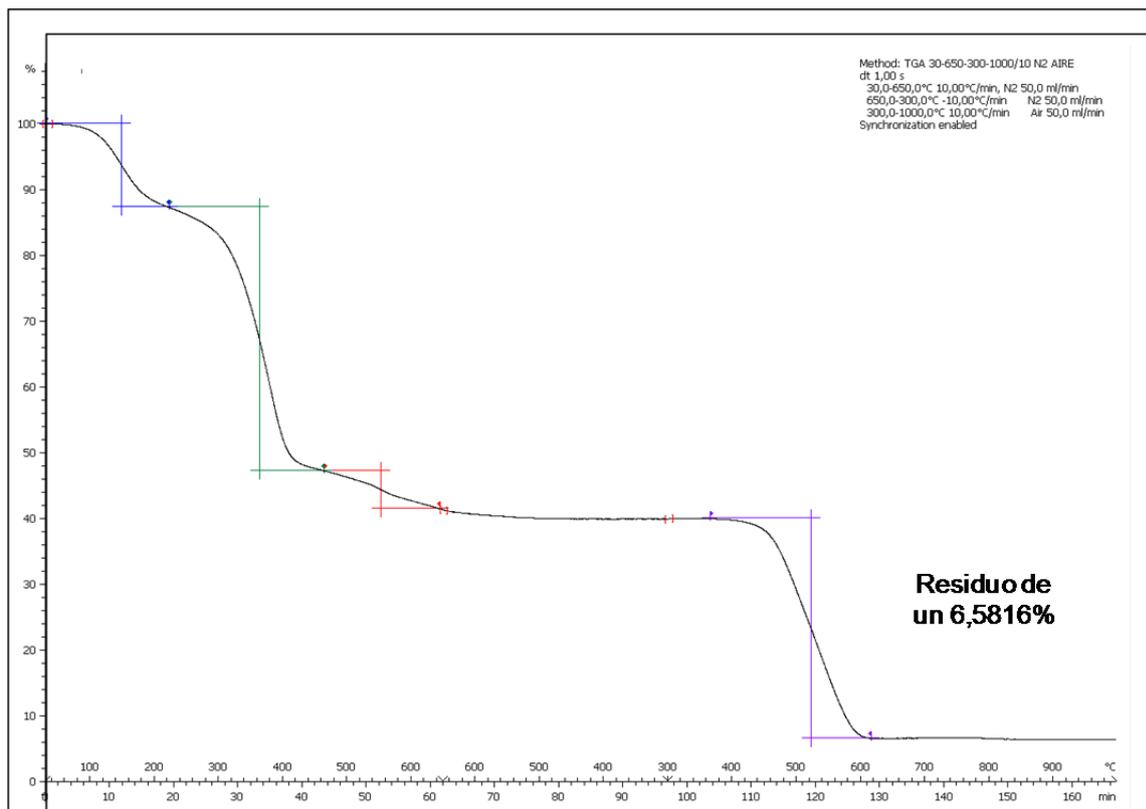


Figura 3.6. Curva del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis B.

Experimental: Purificación del polímero

Se disuelven 1000 mg de polímero protegido en 100 ml de THF. Se agregan 5 g de resina (QuadraPure™ Metal Scavengers) que previamente se hidratan con THF media hora antes de ser utilizado y se dejan 24 horas en un agitador orbital. Al cabo de ese tiempo se procede a filtrar (filtro poroso 682 C/1, 29/32) y se seca el producto durante 24 horas a vacío. Se realiza análisis termogravimétrico y se obtiene un residuo del 6.6%. El análisis elemental (AE) obtenido es el siguiente:

Muestra Polímero Protegido	mg	% C exp.	% C calc.	% N exp.	% N calc.	% H exp.	% H calc.
COM36a	1.266	61.97	61.5	8.85	11.95	7.54	7.74

Polímero Purificado con Quadra Pure				
Nº de Etapa	Rango de temperatura	Punto de Inflexión	Pérdida en peso	Residuo
Etapa 1	34°C- 227°C	151°C	12.8%	87.3%
Etapa 2	227°C- 472°C	383.7°C	40.0%	47.2%
Etapa 3	472°C- 654°C	571.6°C	5.8%	41.5%
Etapa 4	363°C- 616°C	542.8°C	33.4%	6.6%

Tabla 3.7. Datos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(*p*-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis B.

3.3.6. Conclusiones de los análisis térmicos del poli[4-4'(*p*-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol]

A partir de la observación de los análisis termogravimétricos puede decirse que los polímeros de la síntesis A y B sin dopar tienen comportamientos muy parecidos, debido a que presentan degradaciones térmicas similares en las distintas etapas; tal como se puede observar en la tabla 3.8. En dicha tabla se puede verificar que el polímero de la síntesis B soporta ligeramente mejor las altas temperaturas con excepción de los 600°C, debido a que la muestra de la síntesis A presenta mayor proporción de restos de catalizador Pd, como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo se debe hacer notar que a 200°C hay un residuo de polímero de más del 90% en ambos casos, lo que sugiere una buena resistencia térmica para ambos polímeros.

Temperatura °C	Residuo % en peso polímero síntesis A sin dopar	Residuo % en peso polímero síntesis B sin dopar
100	95	94
200	91	91
300	88	89
400	78	86
500	68	72
600	57	37

Tabla 3.8. Datos comparativos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(*p*-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis A y B sin dopar.

A partir de los estudios de análisis termogravimétricos se puede deducir que el polímero de la síntesis A mejora su resistencia térmica al ser dopado con 2.35 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición; tal y como se observa en la tabla 3.8. Sin embargo no ocurre lo mismo con el polímero de la síntesis B. Este hecho puede explicarse considerando que tiene mayor contenido de ácido fosfórico por unidad

de repetición y, por tanto, la deshidratación que sufre proporcionalmente es mayor que el polímero de la síntesis A y se ve reflejada en una mayor pérdida en peso de la muestra. La figura 3.7 pone de manifiesto que la muestra de polímero de la síntesis A dopado con 2.35 moléculas de ácido fosfórico soporta mejor la temperatura que la síntesis B con 12 moléculas de ácido fosfórico. Por lo que, de este modo, recordando que un mayor dopaje conlleva una mejor conductividad, se concluye que debe existir un equilibrio entre la relación polímero-ácido fosfórico en el proceso de dopaje.

Por otra parte se puede observar que el polímero de la síntesis B dopado 12 moléculas de ácido a 200°C tiene un 92% de residuo en peso mientras que el polímero de la síntesis A dopado presenta un residuo del 94% en peso a la misma temperatura. En cualquier caso, debe remarcarse que este hecho no es significativo dado que la temperatura de trabajo de los polímeros conductores de altas temperaturas es como máximo de 200°C (debido a que la primera deshidratación del ácido fosfórico se inicia a partir de dicha temperatura).

Temperatura °C	Residuo (% en peso) polímero síntesis A		Residuo (% en peso) polímero síntesis B	
	sin dopar	dopado	sin dopar	dopado
100	95	97	94	98
200	91	94	91	91
300	88	89	89	86
400	78	85	86	83
500	68	82	72	79
600	57	77	37	70

Tabla 3.9. Datos comparativos del análisis termogravimétrico (TGA) del poli[4-4'(p-fenil)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] de la síntesis A y B sin dopar.

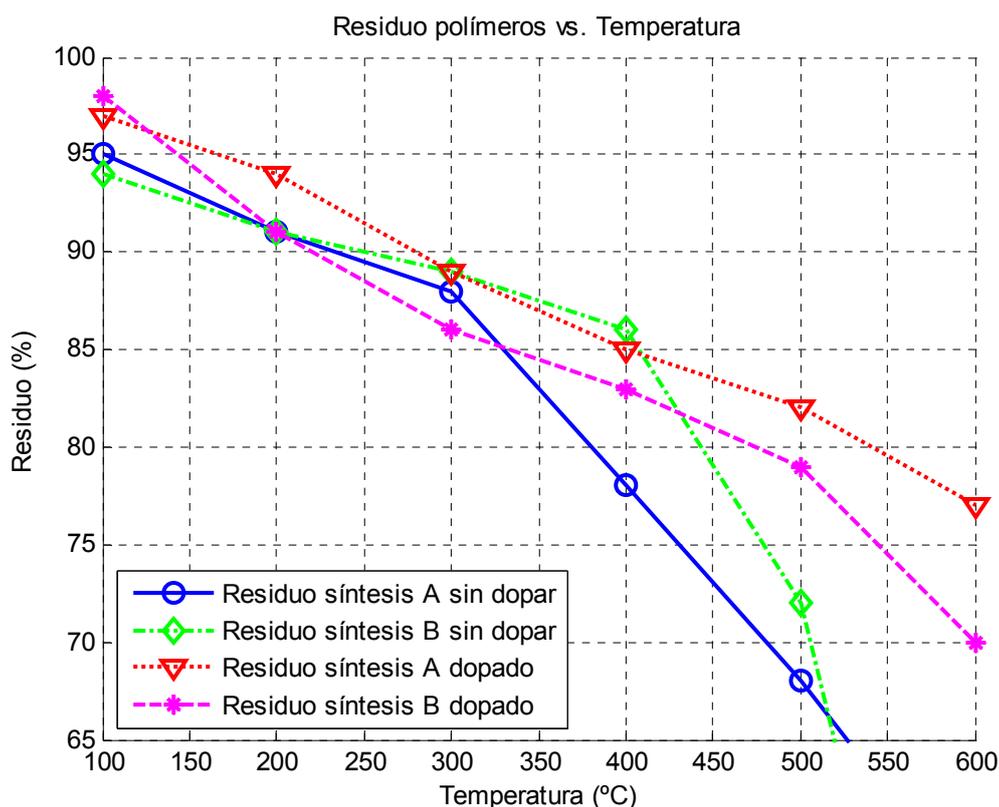


Figura 3.7. Residuos vs. Temperatura del polímero síntesis A y B dopados y sin dopar.

De acuerdo a los resultados de los análisis termogravimétricos del poli [4-4'(p-fenilen)-2,2' bi-1H-imidazol] síntesis A y B dopados con ácido fosfórico se concluye que ambos son capaces de soportar temperaturas de trabajo hasta 200°C, lo cual lo valida como candidato a ser utilizado como electrolito polimérico en pilas de combustible de alta temperatura.

3.4. Determinación del peso molecular del polímero

3.4.1. Introducción

El peso molecular de un polímero nos proporciona una información valiosa, ya que un elevado peso molecular es un indicativo de que el polímero posee buenas propiedades mecánicas. Existen diferentes técnicas para el cálculo del peso molecular de un polímero. En el presente trabajo se ha elegido la técnica de la viscosidad

intrínseca. La elección de esta técnica se ha basado en los siguientes criterios: el primero es la solubilidad que presenta el polímero en algunos ácidos fuertes como el ácido metano sulfónico (MSA) y el segundo es que dicha técnica ya ha sido empleada de forma satisfactoria en estudios anteriores para determinar el peso molecular en polímeros tipo polibenciimidazol^{38,39}.

La técnica de la viscosidad intrínseca tiene la ventaja de ser relativamente sencilla y económica. La determinación de la viscosidad intrínseca η_{int} se calcula extrapolando la viscosidad inherente a concentración cero y, una vez se conoce ésta, se realiza el cálculo del peso molecular utilizando la ecuación de Mark–Houwink.

$$\eta_{int} = K \cdot M_w^a$$

Los valores de las constantes a y K dependen del disolvente y del polímero. Dichas constantes no se encuentran descritas en la bibliografía para el poli[4-4'(p-fenileno) 1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] ya que es un nuevo material; así debido a las similitudes de los polibiimidazoles respecto a los polibenciimidazoles (ambos poseen el grupo imidazol y benceno en su estructura química), se decide utilizar las constantes utilizadas en el cálculo del peso molecular del PBI descritas por J. Lobato³⁸ y E.W Choe³⁹. De esta manera los valores de a y K se sustituyen en la ecuación de Mark–Houwink y toma la siguiente forma:

$$\eta_{int} = 1.35326 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.7328}$$

El cálculo del peso molecular de la síntesis A, además de haber sido calculado mediante la ecuación de Mark-Houwink descrita anteriormente, se ha determinado utilizando la ecuación de Mark-Houwink con las constantes de a y K correspondientes al poli(benzobistiazol,2,6-diil-1,4-fenileno) y ácido metano sulfónico (la razón de ello se procede a explicar más adelante); por lo que la ecuación de Mark-Houwink, toma la siguiente forma:

$$\eta_{int} = 1.4 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.75}$$

Finalmente, y con el fin de comprobar que el peso molecular del polímero presenta un comportamiento polidisperso, se realiza el cálculo del peso molecular a una muestra de polímero protegido de bajo peso molecular (ya que presenta mejor solubilidad en disolventes convencionales), mediante la técnica de cromatografía de exclusión molecular (GPC).

3.4.2. Pruebas de solubilidad

Con el fin de estimar el peso molecular del polímero mediante la técnica de viscosidad intrínseca se han realizado pruebas de solubilidad del polímero en diversos disolventes orgánicos e inorgánicos. En la tabla 3.10 se muestra la solubilidad que presentó el polímero en distintos disolventes.

Solvente	Solubilidad	Punto de Ebullición del disolvente en (°C)
Tetrahidrofurano (THF)	Poco soluble	65-67
N,N-Dimetilformamida (DMF)	Poco soluble	153
Dimetil Sulfóxido (DMSO)	Poco soluble	189
Dimetil Acetamida (DMAc)	Poco soluble	164.5-166
Ácido metano sulfónico (MSA)	Parcialmente soluble	167 (a 10 mm Hg)
Ácido Sulfúrico (H ₃ SO ₄)	Parcialmente soluble	337

Tabla 3.10. Solubilidad del poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol].

El poli[4-4'(p-fenilen)-1,1bis(trimetilsililetoximetil)-2,2'-bi-1H-imidazol] presenta buena solubilidad en ácido metano sulfónico (MSA) y en ácido sulfúrico (H₃SO₄); cabe observar que la mayor solubilidad se observa en ácido metano sulfónico, ya que es prácticamente total, no siendo así para el ácido sulfúrico para la que sólo se logra una solubilidad parcial. Ambos disolventes se consideran buenos candidatos a ser utilizados para realizar las pruebas de viscosidad intrínseca. Cabe mencionar que en el cálculo de viscosidad intrínseca de polímeros tipo benciimidazoles los disolventes comúnmente utilizados son: la dimetil acetamida (DMAc), el ácido metano sulfónico (MSA) y el ácido sulfúrico (H₃SO₄).

3.4.3. Cálculo del peso molecular del polímero síntesis A

Se determina realizar la prueba de viscosidad intrínseca del polímero síntesis A disolviendo el polímero en ácido metano sulfónico. Sin embargo, el cálculo del peso molecular se realiza mediante ambas ecuaciones de Mark-Houwink; utilizando las constantes de *a* y *K* correspondientes al poli(benzobistiazol,2,6-diil-1,4-fenileno) en

ácido metano sulfónico y al PBI en ácido sulfúrico con el objeto de comparar los resultados obtenidos.

Se procede a preparar distintas soluciones con ácido metano sulfónico a diferentes concentraciones de polímeros. Con los tiempos obtenidos experimentalmente se determina el valor de la viscosidad inherente como se muestra en la tabla 3.11. Los datos de concentración y viscosidad se grafican para la determinación de la viscosidad intrínseca η_{int} , que se calcula extrapolando la viscosidad inherente a concentración cero; obteniéndose un valor de 0.2834 dl/g, tal y como se muestra en la figura 3.8.

Concentración (g/dl)	Tiempo (seg)	Tiempo (min)	Viscosidad inherente (dl/g)	Viscosidad reducida (dl/g)
0.05	278.9	4.648	0.2816	0.2836
0.15	286.8	4.780	0.2802	0.2862
0.30	298.8	4.980	0.2766	0.2885
0.35	302.8	5.046	0.2751	0.2888
0.50	315.0	5.250	0.2716	0.2909

Tabla 3.11. Resultados experimentales del polímero síntesis A.

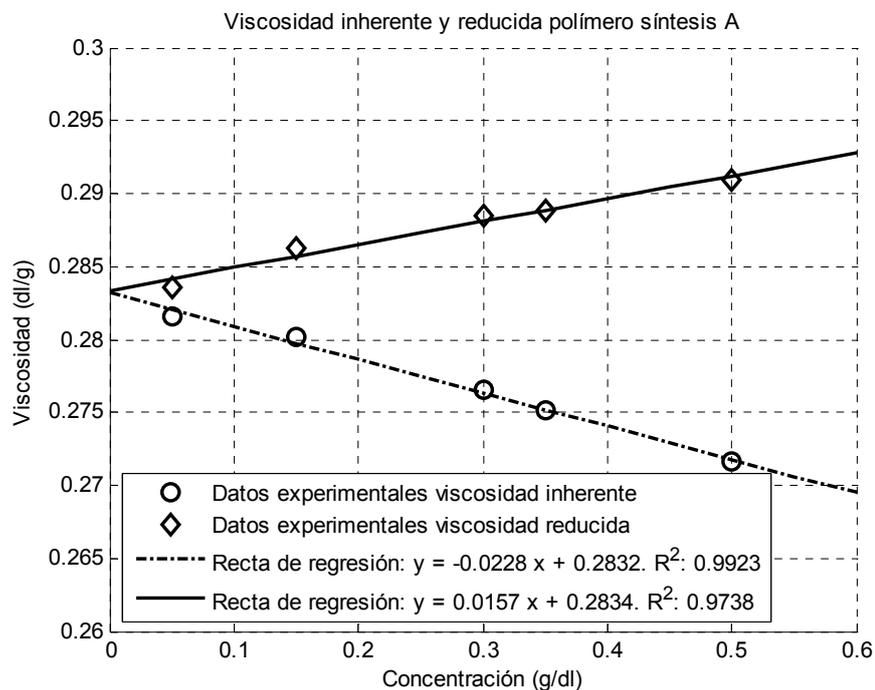


Figura 3.8. Concentración (g/dl) vs. Viscosidad (dl/g) polímero síntesis A.

Una vez se conoce la viscosidad intrínseca se procede a realizar el cálculo del peso molecular mediante la ecuación de Mark–Houwink, utilizando las constantes correspondientes para poli(benzobistiazol,2,6-diil-1,4-fenileno) y el ácido metano sulfónico, obteniéndose un peso molecular de 34037.5 g/mol.

$$M_w = \left(\frac{\eta_{\text{int}}}{1.4 \cdot 10^{-4}} \right)^{1/0.75}$$

Utilizando la ecuación de Mark–Houwink con las constantes correspondientes al PBI y ácido sulfúrico, el resultado del peso molecular es de 25607.2 g/mol.

$$M_w = \left(\frac{\eta_{\text{int}}}{1.35326 \cdot 10^{-4}} \right)^{1/0.7328}$$

Como puede comprobarse el resultado del cálculo del peso molecular utilizando las dos ecuaciones es bastante aproximado presentando una divergencia del 25% al 30%.

Experimental: Cálculo del peso molecular del polímero síntesis A

El polímero se disolvió en ácido metano sulfónico y se agitó durante 2 días a temperatura ambiente. Finalmente se puso en ultrasonido al menos 30 minutos antes de ser utilizada. Se procedió a preparar las distintas disoluciones y se obtuvo el tiempo para cada disolución, así como el tiempo del disolvente puro. Para la realización del ensayo se utilizó un viscosímetro Canon Frenske y la prueba se llevó a cabo a una temperatura de 25°C. Se obtuvieron los resultados que se presentan en la siguiente tabla:

Concentración (g/dl)	Tiempo (seg)	Tiempo (min)
0.00	275.0	4.583
0.05	278.9	4.648
0.15	286.8	4.780
0.30	298.8	4.980
0.35	302.8	5.046
0.50	315.0	5.250

3.4.4. Cálculo del peso molecular del polímero síntesis B

Se prepararon distintas soluciones con ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 96% a diferentes concentraciones de polímero. Las disoluciones se prepararon a 20°C y a dicha temperatura el polímero presentaba problemas de solubilidad. Por lo que se realizaron filtraciones para poder conocer la concentración real del polímero. Con la parte soluble se procedió a obtener los tiempos experimentalmente y se calcularon la viscosidad inherente y reducida, tal y como se muestra en la tabla 3.12. Los datos de concentración y viscosidad se grafican para determinar la viscosidad intrínseca η_{int} , que se calcula extrapolando la viscosidad inherente o reducida a concentración cero; obteniéndose un valor de 0.4150 dl/g según muestra la figura 3.9.

Concentración (g/dl)	Tiempo (seg)	Tiempo (min)	Viscosidad inherente (dl/g)	Viscosidad reducida (dl/g)
0.008	1179	19.65	0.4148	0.4155
0.075	1212	20.20	0.4129	0.4194
0.131	1240	20.66	0.4114	0.4227
0.180	1265	21.08	0.4100	0.4255

Tabla 3.12. Resultados experimentales del polímero síntesis B.

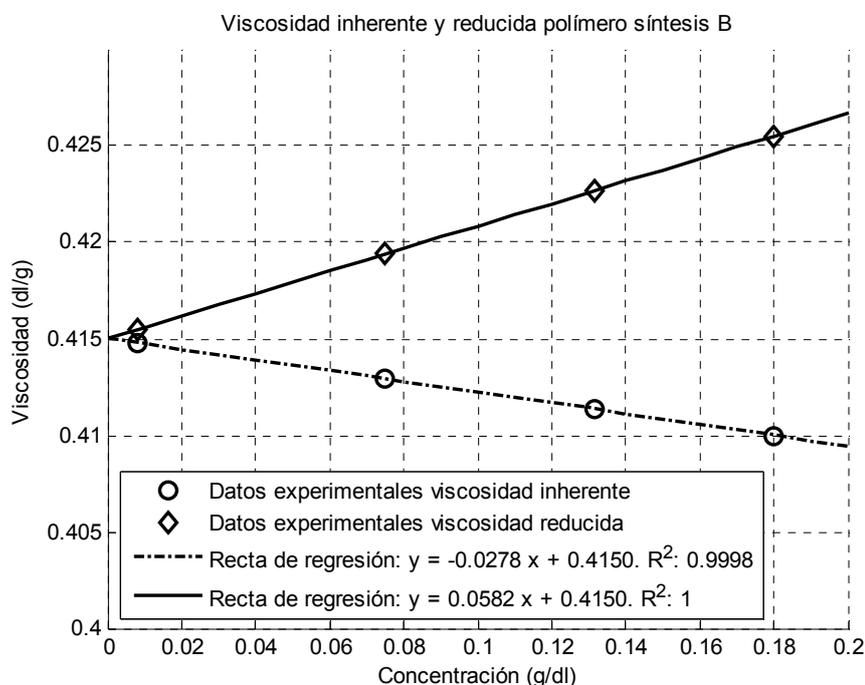


Figura 3.9. Concentración (g/dl) vs. Viscosidad (dl/g) polímero síntesis B.

Una vez que se conoce la viscosidad intrínseca se procede a realizar el cálculo del peso molecular mediante la ecuación de Mark–Houwink:

$$M_w = \left(\frac{\eta_{int}}{1.35326 \cdot 10^{-4}} \right)^{1/0.7328}$$

Obteniéndose un peso molecular de 57280.4 g/mol.

Experimental: Cálculo del peso molecular del polímero síntesis B

El polímero se disolvió en ácido sulfúrico y se agitó durante 2 días a temperatura ambiente. La disolución no fue total. Se procedió a realizar un ligero calentamiento a 50°C y finalmente se puso en un baño en ultrasonido al menos durante 15 minutos antes de ser utilizada. Sin embargo, el polímero no llegó a disolverse en su totalidad. Se procedió a preparar las distintas disoluciones y se obtuvo el tiempo para cada disolución, así como el tiempo del disolvente puro. Para la realización del ensayo se utilizó un viscosímetro Ubbelohde y la prueba se llevó a cabo a una temperatura de 25°C. Se obtuvieron los resultados que se presentan en la siguiente tabla:

Concentración (g/dl)	Tiempo (seg)	Tiempo (min)
0.000	1175	19.58
0.008	1179	19.65
0.075	1212	20.20
0.131	1240	20.66
0.180	1265	21.08

3.4.5. Conclusiones del cálculo del peso molecular mediante la técnica de la viscosidad intrínseca

Observando las gráficas 3.8 y 3.9 podemos concluir que la viscosidad intrínseca del polímero B es mayor que la del polímero A. Este hecho era previsible debido a las condiciones de reacción de la síntesis B: tiempo de reacción mayor con respecto a síntesis A y una relación estequiométrica 1 a 1.

El polímero de la síntesis A presenta un peso molecular de 25607.2 g/mol utilizando la primera ecuación y de 34037.5 g/mol según la segunda. El polímero de la síntesis B presenta un peso molecular de 57280.4 g/mol. Por este motivo cabe esperar

que el polímero de la síntesis B presente mejores propiedades mecánicas que el polímero de la síntesis A.

3.4.6. Determinación del peso molecular del polímero síntesis B por GPC

Con la finalidad de conocer el peso molecular de las cadenas cortas del polímero y determinar si el peso molecular del polímero presenta un comportamiento polidisperso, se realiza el cálculo del peso molecular a una muestra de polímero protegido (debido a que presenta mayor solubilidad en THF antes de desprotegerlo) mediante la técnica de cromatografía de exclusión molecular (GPC).

El poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] es insoluble en disolventes orgánicos convencionales. Sin embargo cuando aún está protegido presenta una solubilidad parcial en algunos de ellos. Aprovechando esta característica se procedió a realizar un análisis GPC a una muestra de polímero protegido. Con los datos obtenidos mediante GPC se pueden calcular el peso molecular promedio en peso (M_w), en número (M_n) y el peso molecular del pico más alto (M_p). Los resultados obtenidos de la parte del polímero que se disolvió en THF se presentan a continuación.

En dicho estudio se utilizaron patrones de poliestireno para obtener la recta de regresión de la figura 3.10, a partir de los datos de la tabla 3.13, y poder determinar la ecuación que nos permitirá conocer el valor del M_p , que en términos estadísticos es la moda. La ecuación de la recta determinada a partir de los datos de calibración es:

$$Y = -0.3014 X + 9.1359$$

donde X representa el tiempo de retención máximo (en minutos) de la muestra e Y es el logaritmo del peso molecular.

El tiempo de retención máximo de la muestra se determina representando todos los datos obtenidos en el ensayo, tal y como se puede ver en la figura 3.11. En este caso el valor estimado del tiempo de retención es de 19 minutos y 51 segundos (19.85 minutos). Sustituyendo dicho valor en la ecuación anterior se obtiene:

$$\log(M_p) = -0.3014 \cdot 19.85 + 9.1359 = 3.1511$$

Que proporciona un valor del peso molecular de 1422 g/mol.

$$M_p = 10^{3.1511} = 1422.689$$

El valor de M_p indica el peso molecular que más veces se repite en la distribución. Mediante los datos obtenidos por GPC se realiza el cálculo del peso molecular en peso (M_w) resultando un valor de 3898.7 g/mol y el peso molecular en número (M_n) obteniendo un valor de 2150.7 g/mol. M_w y M_n se pueden observar en la figura 3.11. M_w se localiza a la izquierda de M_p y representa el peso molecular de las cadenas más largas mientras que M_n se encuentra a la derecha de M_p . El índice de polidispersidad (PDI) es de 1.8, lo que nos indica que el polímero presenta un comportamiento polidisperso y con ello se confirma la idea que origina este estudio.

Los valores del peso molecular son relativamente bajos. Sin embargo ello no es sorprendente ya que la muestra utilizada en el ensayo fue tomada del polímero de la síntesis B y, aunque dicho polímero tiene un peso molecular elevado (57280.4 g/mol) y se encuentra desprotegido, sólo una parte de menor peso molecular se solubiliza en determinados disolventes orgánicos. En este caso se ha utilizado tetrahidrofurano (THF), en el cual la solubilidad del polímero ha sido mínima, tal y como muestran los resultados obtenidos. La disolución en la muestra no fue total y tuvo que ser filtrada por lo que la concentración de la muestra con toda seguridad ha sido menor de 100 ppm.

Peso Molecula (Mw)	Log(Mw)	Tiempo de Retención (tr)
947	2.976	20 min. y 17 seg.
2780	3.444	19 min. y 17 seg.
17500	4.243	16 min. y 21 seg.
42300	4.626	14 min. y 51 seg.

Tabla 3.13. Datos de patrón de poliestireno.

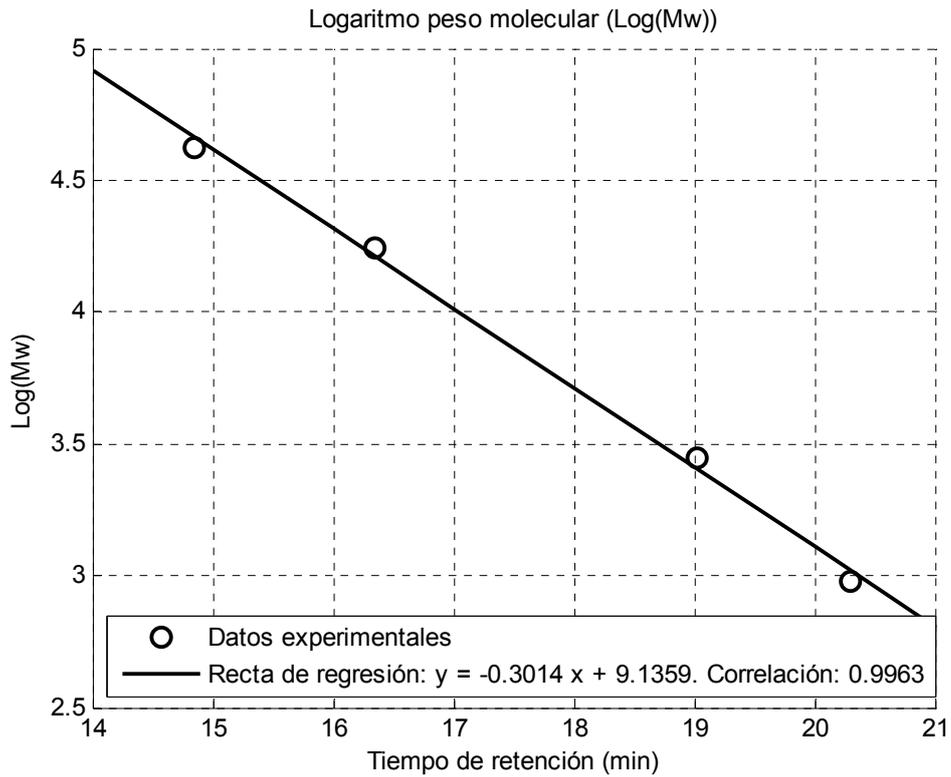


Figura 3.10. Curva de calibración con patrones de poliestireno.

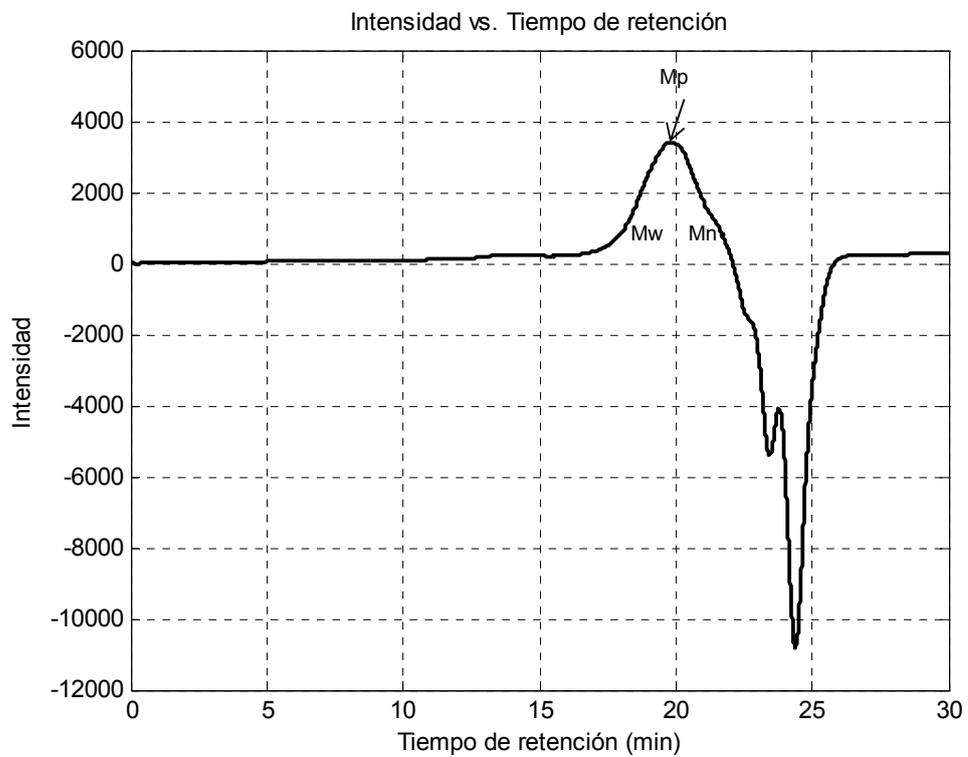


Figura 3.11. Valores obtenidos por GPC.

Experimental: Cromatografía de exclusión molecular (GPC)

Se preparó una muestra de 100 ppm de polímero en THF. La solubilidad no fue total por lo que se procedió a filtrar la muestra en un filtro de nylon de 0.45 micras, para posteriormente ser evaluada en un equipo de cromatografía de exclusión molecular.

Los valores obtenidos en esta prueba son los siguientes: en el cálculo del peso molecular en peso se obtuvo un valor de $M_w = 3898.7$ g/mol, para el peso molecular en número se determinó un valor de $M_n = 2150.7$ g/mol y para el peso molecular que se repite más veces se logró un valor de $M_p = 1422$ g/mol. El índice de polidispersidad fue de $PDI = 1.8$.

3.5. Conductividad del polímero en pastilla

La conductividad del polímero es uno de los factores más importantes y críticos a la hora de evaluar su potencial aplicación como electrolito en pilas de combustible. Los polímeros polibencimidazoles se comportan prácticamente como aislantes cuando no se encuentran dopados⁴⁰, con conductividades del orden de 10^{-11} S·cm⁻¹. Sin embargo, estos polímeros presentan buenas conductividades cuando son dopados, habitualmente con ácido fosfórico, alcanzando una máxima conductividad de alrededor 10^{-4} S·cm⁻¹ a niveles de dopaje de 2.5 a 3 moléculas de ácido por anillo de imidazol¹⁸. Resulta, por este motivo, de gran interés evaluar la conductividad del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol], sintetizado en esta tesis doctoral, con el objetivo de reducir la relación entre el número de moléculas de ácido fosfórico por anillo de imidazol alcanzando o superando las conductividades anteriormente presentadas.

Se procedió a realizar 3 pastillas tipo KBr con una presión de 4 toneladas. Para su elaboración se utilizó polímero dopado con ácido fosfórico. El dopaje se determinó por análisis elemental (AE), obteniéndose un dopaje de 2.35 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición que corresponde, a su vez, a 1.175 moléculas de ácido fosfórico por anillo de imidazol. Las medidas se llevaron a cabo en el departamento de Física de Universidad Politécnica de Cataluña y fueron realizadas por el Dr. V. Gomis.

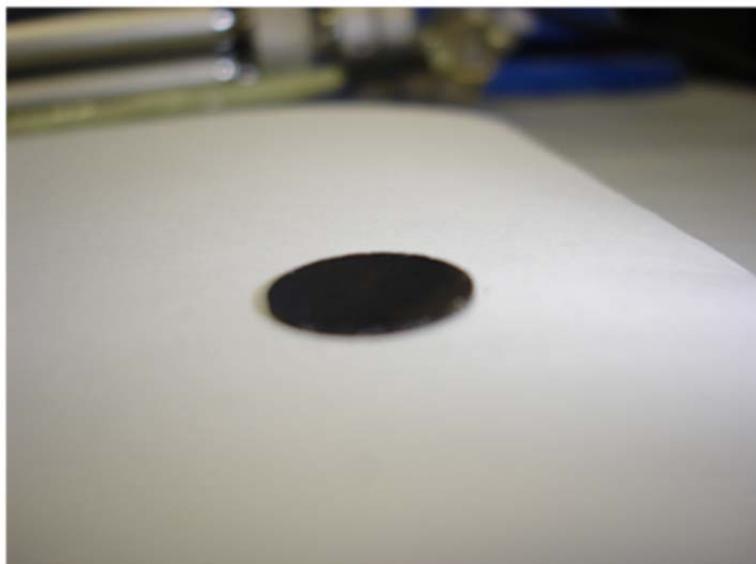


Figura 3.12. Fotografía pastilla del polímero dopado.

Se realizaron medidas sobre tres muestras con características que se muestran en la tabla 3.14. Las medidas de la resistencia en corriente continua (DC) se obtuvieron mediante el método de 2 puntas. La tabla 3.14 presenta, también, los resultados obtenidos para las diferentes muestras:

Muestra	Peso (g)	Diametro (mm)	Altura (mm)	ρ (g/cc)	Resistencia a 2 puntas (M Ω)
A	0.1460	13.0	0.81	1.358	15
B	0.2460	13.0	1.22	1.513	14
C	0.2483	13.0	1.29	1.572	17

Tabla 3.14 Medidas de la resistencia DC.

Con el objetivo de medir la impedancia en corriente alterna (AC) la muestra se ubicó sobre una placa de cobre, que funciona como el electrodo inferior. Una aguja (a modo de punto de contacto) presiona en el centro de la cara superior de la muestra y actúa como electrodo superior. Las mediciones se llevaron a cabo hasta 30MHz. Las siguientes figuras presentan los resultados para las diversas muestras. La figura superior muestra el módulo de la impedancia mientras que la inferior presenta la fase de dicha impedancia.

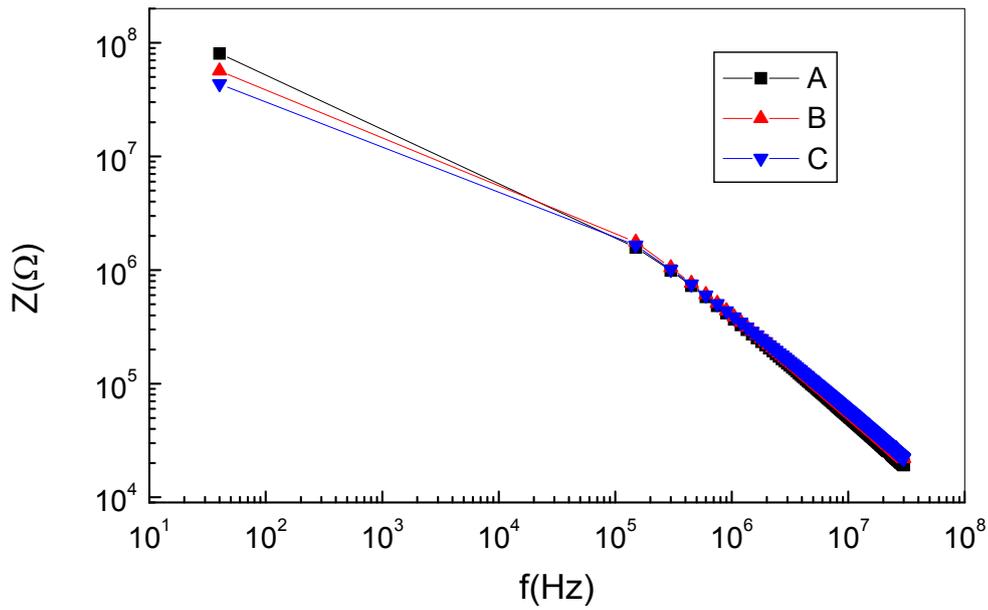


Figura 3.13. Diagrama del módulo de la impedancia, $Z(\Omega)$, en corriente alterna (AC) en función de la frecuencia, $f(\text{Hz})$.

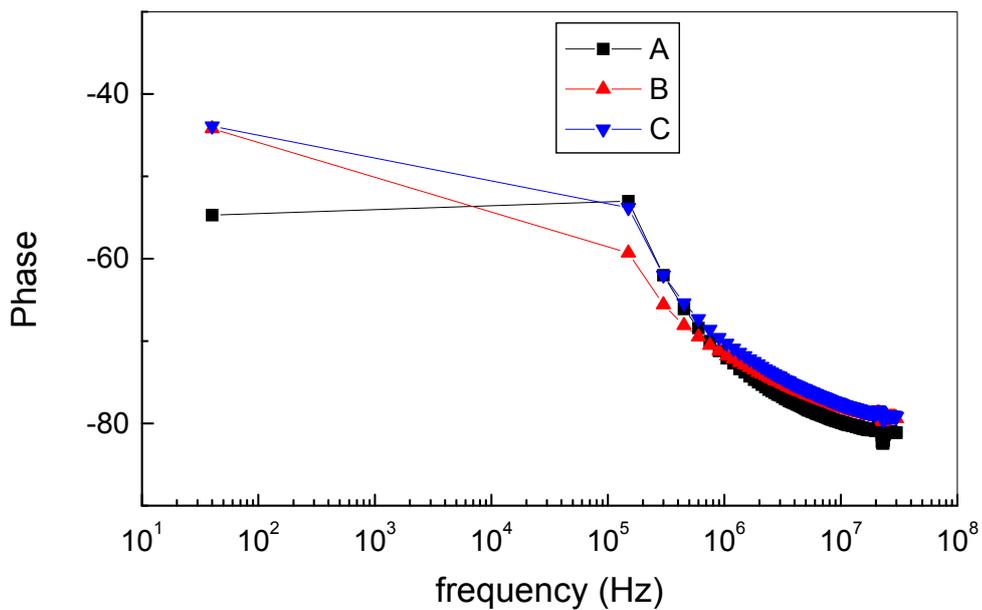


Figura 3.14. Diagrama de la fase de la impedancia, $Z(\Omega)$, en corriente alterna (AC) en función de la frecuencia, $f(\text{Hz})$.

La medida de la resistencia en DC permite, una vez conocida la geometría de la pastilla, determinar la conductividad del polímero. Para ello debe recordarse que la pastilla tiene geometría de cilindro con un diámetro de 13 mm en la base y una altura entre 0.81 y 1.29 milímetros. Conociendo que la resistencia que presenta un material

con estructura cilíndrica es igual a: $R = \rho \frac{l}{A}$, siendo ρ la resistividad del material en ohmios (Ω), l la longitud (altura) del cilindro en cm y $A = \pi \cdot r^2$ el área de la base (r es el radio de la base circular) en cm^2 , puede determinarse la conductividad, σ , inversa de la resistividad, utilizando la fórmula: $\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{\pi \cdot r^2}$. Así para las muestras y resistencias del ensayo se calculan las conductividades de $4.07 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra A, $6.57 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra B y $5.27 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la muestra C. Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con las conductividades de polímeros ABPBI y PBI, éstos se añaden en las gráficas presentadas en el artículo "Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazole"³³, que se reproducen a continuación. Las figuras 3.15 y 3.16 muestran las conductividades de polímeros polibencimidazoles en función de la cantidad de ácido fosfórico usado como dopante. Las conductividades se comparan de dos formas diferentes: (1) en función del número de moléculas por unidad de repetición, y (2) en función del número de moléculas de ácido por anillo imidazol. Sobre las figuras se superpone la conductividad del polímero objeto de esta tesis doctoral (en azul).

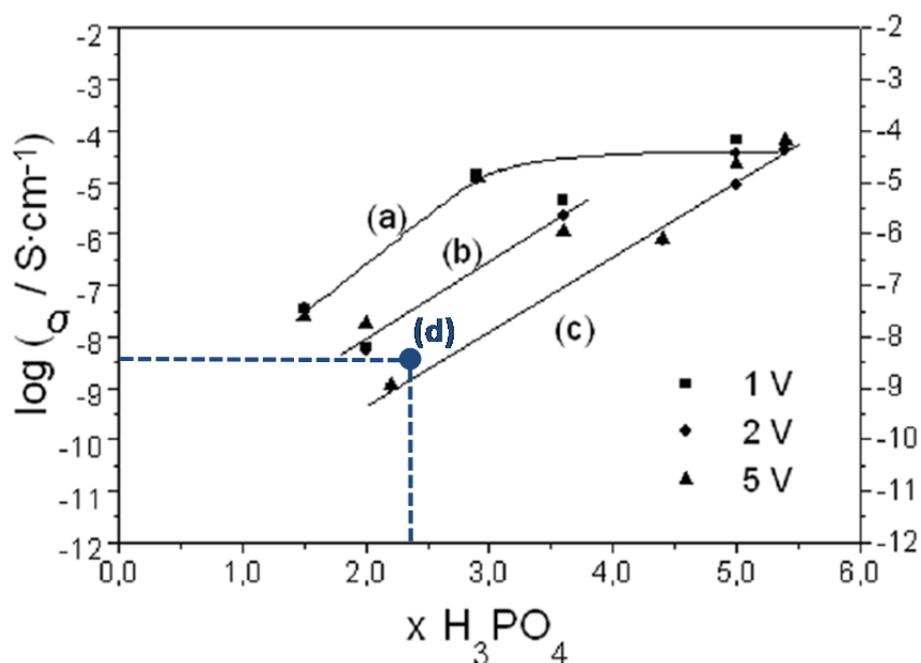


Figura 3.15. Conductividad DC de polímeros polibencimidazoles en función del número de moléculas de ácido por unidad de repetición de polibencimidazol: (a) ABPBI $x\text{H}_3\text{PO}_4$, (b) SMPPBBI $x\text{H}_3\text{PO}_4$, (c) MPPBBI $x\text{H}_3\text{PO}_4$ y (d) poli[4-4'(p-fenileno)-2,2'-bi-1H-imidazol].

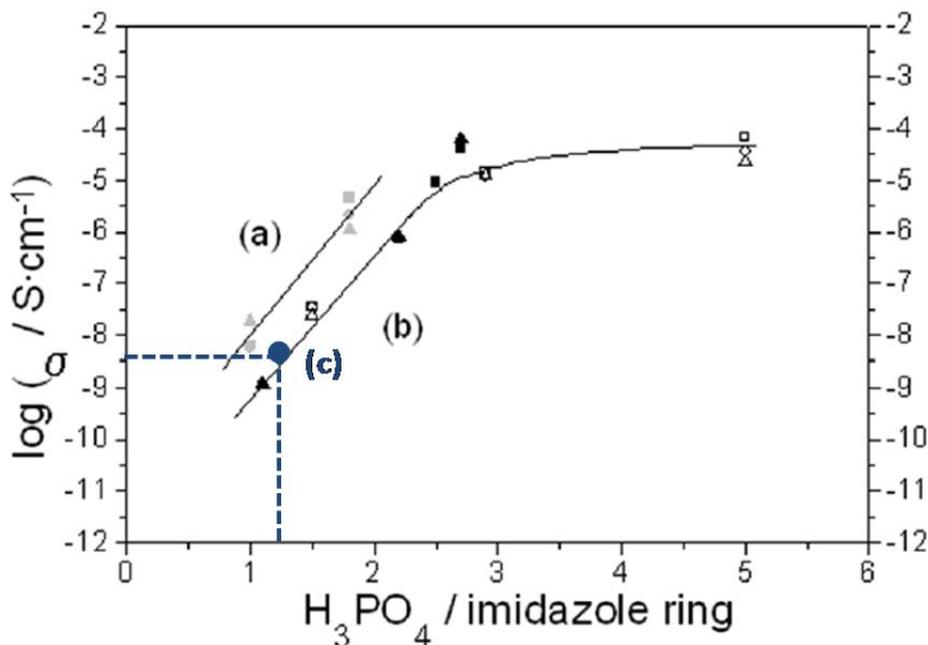


Figura 3.16. Conductividad DC de polímeros polibencimidazoles en función del número de moléculas de ácido por anillo imidazol: (a) SMPPBBI xH_3PO_4 , (b) ABPBI xH_3PO_4 (símbolos vacíos) y MPPBBI xH_3PO_4 (símbolos sólidos) y (c) poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].

En el análisis se compara el polímero objeto de la presente tesis con el ABPBI y el MPPBBI, ya que los polímeros sulfonados no son objeto del presente estudio. La tabla 3.15 muestra la estructura molecular y el número de imidazoles y benzenos por unidad de repetición de cada uno de estos polímeros.

Como se puede observar en la figura 3.15, en donde la gráfica representa la conductividad en función del número de moléculas de ácido por unidad de repetición de la cadena polimérica, parece que el ABPBI y el MPPBBI presentan conductividades muy diferentes y, aparentemente, el ABPBI presenta mayor conductividad. Sin embargo cuando se representa la conductividad en función del número de moléculas de ácido por anillo de imidazol, mostrada en la figura 3.16, se observa un comportamiento común, tal y como se pone de manifiesto en los estudios detallados en el artículo "Proton conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles"³³. Algo similar ocurre con el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]. Al comparar su conductividad con las que presentan los polímeros ABPBI y MPPBBI en la figura 3.15 se obtiene una conductividad diferente, menor que la del ABPBI y ligeramente mejor que la del MPPBBI. Ahora bien, cuando se tiene en cuenta la relación entre el número de moléculas de ácido por anillo de imidazol, figura 3.16, se

deduce que el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] alcanza e incluso supera ligeramente la conductividad de los restantes polímeros. Este hecho se justifica teniendo en cuenta que el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] presenta dos anillos imidazol por uno de benceno en su estructura molecular mientras que esta proporción es de 1 a 1 en los polímeros ABPBI y MPPBBI.

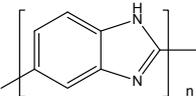
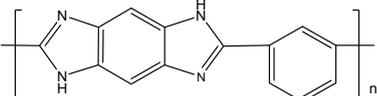
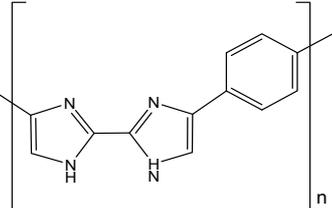
Polímero	Molécula	Número de Imidazoles	Número de Bencenos
APPBI		1	1
MPPBBI		2	2
Poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]		2	1

Tabla 3.15. APBI, MPPBBI y poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].

3.6. Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo se han caracterizado los polímeros sintetizados por los métodos A y B presentados en el capítulo anterior. Para ello se ha realizado el dopaje, el análisis termogravimétrico (TGA), el cálculo del peso molecular mediante el método de la viscosidad intrínseca y la medida de conductividad utilizando las técnicas de dos puntas. Los resultados obtenidos permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados de los análisis termogravimétricos aplicados a los polímeros desarrollados en la síntesis A y B indican que el nivel de dopaje y el peso

molecular no afectan de forma significativa al comportamiento térmico. El análisis permite afirmar que ambos polímeros resisten altas temperaturas debido a su estructura química (aromática) y no tanto al peso molecular obtenido en la síntesis.

- El peso molecular de los polímeros proporciona un dato importante con respecto al comportamiento mecánico que podrán tener las membranas que se realizan más adelante. Por los resultados obtenidos mediante la técnica de la viscosidad intrínseca se puede deducir que con el polímero obtenido de la síntesis B se obtendrán membranas con mejores propiedades mecánicas. Sin embargo, hay que remarcar que esto será así, siempre y cuando el polímero de la síntesis B no posea un peso molecular tan elevado como para no permitir una correcta solubilidad del polímero.
- La conductividad no es dependiente del peso molecular por lo que la conductividad del polímero síntesis A y síntesis B proporcionan valores similares.
- La conductividad del polímero medida en pastilla es ligeramente superior a la presentada por otros polímeros de la familia polibencimidazole. Este hecho confirma que el aumento del número de imidazoles por anillo benzeno en este tipo de polímeros conlleva una mejora en la conductividad del polímero.

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta el momento se puede concluir que el polímero sintetizado presenta resultados prometedores que lo validan para el desarrollo de una membrana polimérica y su posterior caracterización, tal y como se va a describir en el siguiente capítulo de esta tesis.

Capítulo 4. Preparación y Caracterización de la Membrana

4.1. Introducción

En capítulos anteriores de la tesis se ha presentado la síntesis y caracterización de un nuevo polímero conductor poli[4-4'-(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] (PBII) para su uso en la realización de membranas que puedan ser utilizadas como electrolitos poliméricos en pilas de combustible de alta temperatura. Recuérdese que para cumplir dicho objetivo es necesario que las membranas posean una buena resistencia mecánica, sean impermeables a los gases, posean una buena conductividad protónica y tengan la capacidad de trabajar en un rango de temperatura de 120°C a 180°C^{4,10,41}. Por este motivo en el presente capítulo se desarrollarán membranas poliméricas para su posterior caracterización con el objetivo de evaluar sus prestaciones.

A la hora de realizar una membrana deben resolverse dos cuestiones de suma importancia. La primera está relacionada con la elección del ácido usado como agente dopante y la cantidad a aplicar y la segunda tiene que ver con el proceso de elaboración de la membrana.

Respecto a la primera cuestión, en esta tesis se ha escogido, de nuevo, el ácido fosfórico como dopante en la membrana. Ello responde a que es de uso habitual en las referencias consultadas. Por ejemplo, Asensio et al.²⁰ utilizan H₃PO₄ como dopante en membranas de polímeros PBI y ABPBI. En ese trabajo obtienen la misma estabilidad térmica para ambas membranas poliméricas en un rango de temperatura de 150°C a 200°C, antes de producirse la deshidratación del ácido fosfórico, en ensayo de laboratorio.

Un motivo adicional para utilizar el ácido fosfórico es su buena conductividad a altas temperaturas. Por ejemplo en el trabajo de Kawahara et al.¹⁹ la conductividad del complejo PBI/H₃PO₄ crece hasta un valor de 10⁻⁵ S·cm⁻¹ a 160°C, mientras que la conductividad de otros complejos de PBI/ácidos fuertes (PBI/H₂SO₄, PBI/CH₃SO₃H, PBI/CH₃CHSO₃H) decrece a partir de los 80°C¹⁹.

Recordemos que la realización del dopaje es un paso sumamente importante dado que es el ácido fosfórico el que confiere la conductividad protónica al polímero^{4,14}. En estudios realizados con membranas de PBI y ABPBI se indica que éstas presentan una mayor conductividad cuanto más se incrementa el nivel de dopaje¹⁴. Al mismo tiempo la resistencia mecánica a la tracción de la membrana decrece cuanto más elevado sea el nivel de dopaje debido a un exceso de ácido⁴¹.

En la figura 4.3 se representa el dopaje del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] con tres moléculas de ácido fosfórico. El ácido fosfórico interacciona con los grupos imidazol del polímero formando una sal (fosfato). Las dos primeras moléculas de ácido fosfórico dan lugar a la formación de la sal y el resto de moléculas de ácido quedan libres^{18,20,41} (debido a que el número de moléculas de ácido supera el número de lugares básicos del polímero). De esta manera el ácido libre incrementa la separación entre los enlaces del polímero disminuyendo las fuerzas intermoleculares y, con ello, la resistencia mecánica a la tracción decrece, más aún a altas temperaturas⁴¹, por lo que se puede concluir que a un nivel elevado de dopaje la membrana presentará menor resistencia mecánica.

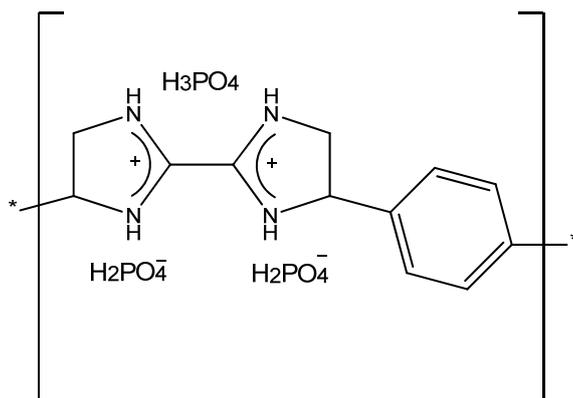


Figura. 4.3. Sal formada por el dopaje de ácido fosfórico al poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol]

Es importante encontrar un punto de equilibrio entre la resistencia física de la membrana y la conductividad. Ello conlleva alcanzar un nivel de dopaje que proporcione una buena resistencia mecánica y una conductividad aceptable a la membrana. Si lo

anterior se consigue la membrana podría ser buena candidata para ser utilizada en una pila de combustible.

Respecto a la segunda cuestión, puede mencionarse que existen varios métodos que describen como realizar membranas de polibencimidazoles (PBI y ABPBI) dopadas con ácido fosfórico; en algunos casos con el objeto de mejorar las propiedades físicas de las membranas, se realizan modificaciones al polímero^{41,14} (como reticulaciones iónicas o covalentes), se agregan aditivos al mismo^{41,19}, o se utilizan polímeros de peso molecular alto⁴.

En este trabajo se han elegido los dos métodos más utilizados para realizar membranas.

1. Método consistente en solubilizar el polímero en solventes orgánicos o ácidos fuertes. Para polibencimidazoles se ha utilizado dimetil acetamida (DMAc) o ácido metanosufónico (MSA). La solución resultante se deposita sobre una superficie plana y lisa. El disolvente se evapora lentamente hasta que se forma la membrana. Una vez la membrana está completamente seca se desprende de la superficie en que se formó mediante una inmersión en agua^{18,20}. Posteriormente se dopa, también por inmersión, pero esta vez en una solución de H_3PO_4 a una concentración determinada^{4,18,20,41}. Si la disolución del polímero se quiere guardar por largos periodos^{41,42} se le debe agregar cloruro de litio (LiCl) al 2% para preservar la solución estable; pero una vez se realiza la membrana se debe lavar en agua a 100°C para eliminar los residuos de LiCl y secarla previamente al dopaje.
2. Método presentado por Litt et al.^{4,43} y conocido como *direct acid casting* (DAC). Dicho método inicialmente fue utilizado para realizar membranas de PBI y ABPBI utilizando como disolvente tetrahidrofurano (THF). La técnica *direct acid casting* consiste en realizar la membrana y el dopaje de manera simultánea. Se disuelve el polímero y, en esa misma disolución, se agrega una determinada cantidad de ácido fosfórico. La solución se deposita sobre una superficie plana y lisa y se evapora lentamente el disolvente hasta que se forma la membrana. Para facilitar el desprendimiento de la membrana de la superficie en la que encuentra adherida, se permite que absorba humedad del ambiente para que sea más fácil retirarla de la superficie sobre la que se formó²². Este procedimiento tiene la ventaja de permitir un mejor control del contenido de

ácido en la membrana. Los autores Asensio et al.²⁰ utilizan este método para la realización de membranas de ABPBI usando como disolvente MSA; y han reportado una apariencia más homogénea y de mayor transparencia respecto a membranas realizadas con el primer método presentado.

Savinell et al.²² aplica estos métodos a membranas PBI y obtiene valores de conductividad similares en ambos casos. Sin embargo, en los trabajos desarrollados por Asensio et al.²² las membranas preparadas por el método DAC presentan menor conductividad ($1.5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) que las membranas dopadas mediante el baño de ácido convencional ($2.5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). También se indica que las membranas obtenidas por el segundo método presentaron mejores propiedades mecánicas proporcionando una mayor homogeneidad y flexibilidad.

Por otra parte es conocido que un polímero de peso molecular no muy elevado presentará mayor solubilidad, sin embargo las propiedades mecánicas de las membranas obtenidas pueden verse afectadas. En cambio un elevado peso molecular mejora las propiedades mecánicas siempre y cuando no presente dificultades para solubilizar al polímero.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en el presente trabajo de tesis se ha sintetizado el PBII con dos diferentes pesos moleculares (descritos en el capítulo 3). El polímero de menor peso molecular (34037.5 g/mol), denominado polímero de la síntesis A, fue utilizado para obtener membranas mediante el primer método descrito, obteniendo membranas frágiles y de poca consistencia mecánica. Esta es la razón por la cual se ha decidido emplear el segundo método en el desarrollo de membranas con el polímero de mayor peso molecular (57280.4 g/mol), denominado polímero de la síntesis B, que ha permitido obtener una membrana con mejores propiedades mecánicas.

En resumen las membranas de polímero de la síntesis A se hicieron mediante el primer método descrito y las membranas del polímero de la síntesis B fueron realizadas por el método *direct acid casting* (DAC)^{4,43}. En ambos casos se utilizó el MSA como disolvente, tal como Asensio et al.²² sugieren, debido a que el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'-bi-1H-imidazol] es parcialmente soluble en DMAc.

4.2. Membranas realizadas con el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] obtenido mediante la síntesis A

A continuación se describe el desarrollo experimental y las conclusiones extraídas en la realización de membranas del poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] con el polímero obtenido de la síntesis A. Se realizaron varias pruebas antes de obtener un resultado aceptable. Después de observar el resultado obtenido en cada experimento, se realizaron modificaciones a las pruebas consecutivas, variando en algunos casos el grosor de la membrana, el material donde se forma la membrana y la manera de desprender la membrana de la superficie, con la finalidad de ir mejorando el procedimiento para obtener una membrana con mejores características.

4.2.1. Realización de las membranas poliméricas

Experimental

Primera Prueba: Membrana N° 1

Se disolvieron 0.200 g de polímero en 3 ml de MSA. La disolución permaneció en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y 15 minutos en el ultrasonido antes de ser aplicada sobre un vidrio. Se utilizó un aplicador de pinturas para obtener una membrana de 250 μm y para extraer el disolvente se colocó en un desecador a vacío a una temperatura de 80°C. Después de 4 días la membrana no se había secado completamente. Se dejó más tiempo hasta que estuviera totalmente seca, lo que requirió un total de 8 días aproximadamente. Con el objetivo de desprender la membrana del vidrio, esta se sumergió en agua pero sin éxito. El procedimiento se repitió 2 veces más sin conseguir que se desprendiera. Finalmente, la membrana se separó con ayuda de una cuchilla, pero salió en trozos debido a que se había adherido fuertemente al vidrio. Los trozos de membrana eran muy frágiles.

Segunda prueba: Membrana N° 2

Se disolvió 0.200 g de polímero en 3 ml de MSA. La disolución permaneció en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y 15 minutos en ultrasonido antes de ser aplicada sobre una superficie de Teflón® (se sustituye el vidrio por una superficie

antiadherente con la finalidad de poder desprender mejor la membrana). Se agregó la disolución y se esparció de forma uniforme utilizando un aplicador de pinturas para obtener una membrana de 250 μm . La solución cambió tanto de forma como de grosor y se dividió formando grandes gotas circulares (se observó un comportamiento similar al del aceite cuando se aplica en una superficie antiadherente), perdiendo completamente la forma inicial. Ello permite descartar el Teflón® como base para la membrana.

Tercera prueba: Membrana N° 3

Como la primera membrana obtenida fue muy frágil, se decidió aumentar el grosor de la membrana para mejorar su consistencia. Para ello se disolvieron 0.400 g de polímero en 6 ml de MSA. La disolución permaneció en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y dos horas a 70°C en atm de Ar, esto último se hizo para facilitar la disolución del polímero. La solución obtenida fue aplicada sobre una superficie de acero inoxidable de superficie lisa y se utilizó un aplicador de pinturas para obtener una membrana de 1000 μm (1 mm) de espesor. Después de aplicar la solución no se observó ningún cambio ni en la forma ni en el grosor de la membrana, por lo que se colocó cuidadosamente dentro de un desecador a vacío a una temperatura de 80°C durante 10 días.

Una vez la membrana estuvo completamente seca, se sumergió la placa de acero en un baño de agua para facilitar su desprendimiento²⁰. Al cabo de unos minutos de estar sumergida la membrana no pudo desprenderse. Finalmente, con ayuda de una cuchilla, se separó cuidadosamente de las orillas para poder retirarla de la placa. A pesar de que la membrana se rompía por los extremos, se pudo obtener un área considerable, tal y como se muestra en la figura 4.1.



Figura. 4.1. Foto de la membrana N° 3 escala en cm.

En este último experimento se observó que en una superficie de acero inoxidable la membrana no se adhirió por completo como sucede con el vidrio. Se obtuvo una membrana frágil, pero con mejores características que en la primera prueba.

El dopaje se realizó sumergiendo la membrana en una solución de ácido fosfórico al 50% pero, lamentablemente, la membrana se volvió más frágil perdiendo su consistencia.

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que el acero inoxidable es el material que mejor resultado proporcionó para ser usado como soporte en la fabricación de membranas; ya que las membranas no se adhieren tanto como sucede con el vidrio, y se desestima el uso de una superficie antiadherente como el Teflón®. Aunque se obtuvo una membrana frágil, el grosor de la membrana tiene un efecto importante sobre la consistencia de la membrana resultante (el resultado de la tercera prueba experimental es mejor que el obtenido en la primera prueba). De todo esto se concluye que el primer método descrito para la realización de membranas no fue del todo satisfactorio en nuestro caso y que, por otra parte, se debe investigar en la mejora de la resistencia mecánica de la membrana.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la membrana N° 3, que presentó mejor resistencia y consistencia, se pudo estudiar la morfología mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), ver figura 4.2. En ella se observa una superficie relativamente homogénea no se observan poros, lo cual es muy importante para evitar el paso de gases. Sin embargo se aprecian unos puntos más oscuros en la membrana. Estos puntos se atribuyen a la defectos relacionados en la fabricación de la membrana, ya que se realiza de forma manual, y es probable que se hayan formado pequeñas burbujas de aire que al romperse han dejado dichas marcas.

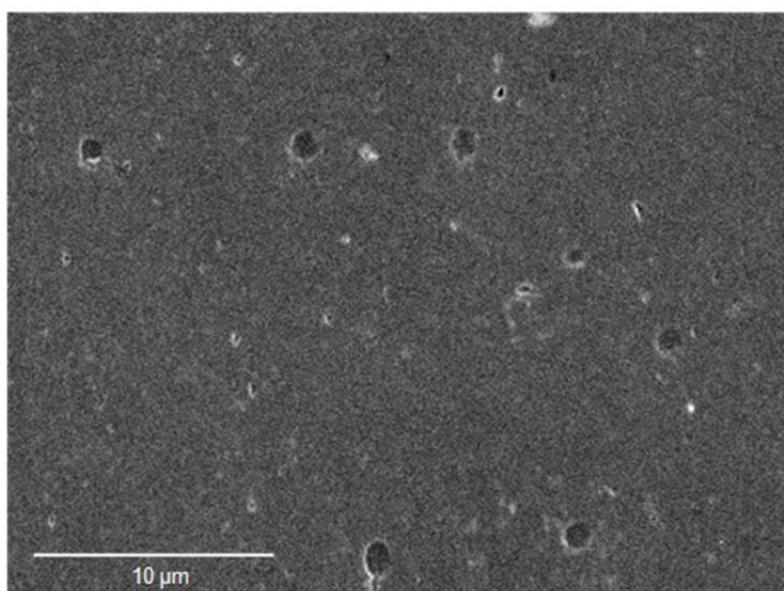


Figura 4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) a 3500 aumentos de la membrana.

4.2.3. Discusión

En la bibliografía⁴ se encuentra que polímeros tales como el PBI, con un peso molecular bajo de aproximadamente 11000 g/mol, no son capaces de formar membranas con propiedades mecánicas aceptables. En nuestro caso, aunque el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de la síntesis A posee un peso molecular de 34037.5 g/mol no se ha logrado obtener una membrana con las características deseadas.

Para obtener membranas con propiedades mecánicas aceptables, en la bibliografía especializada se recomienda utilizar polímeros de pesos moleculares intermedios a altos. En concreto, en el caso del PBI se indica que se ha utilizado

polímeros con pesos moleculares de entre 27000 a 50000 aproximadamente⁴. En el caso del ABPBI⁴³ un peso molecular de 23800 g/mol ha sido suficiente para realizar membranas de entre 20 a 150 μm con buenas propiedades mecánicas^{18,22}.

Por otra parte es importante mencionar que polímeros con pesos moleculares muy elevados pueden llegar a ser insolubles o infusibles y, por tanto, tampoco serían buenos candidatos para ser utilizados en la realización de membranas⁴⁴. De lo anterior se deduce que el peso molecular de los polímeros es un punto crítico; lo deseable es llegar a sintetizar un polímero de peso molecular suficientemente alto que permita obtener membranas con propiedades mecánicas específicas, sin llegar a ser tan elevado como para no alcanzar la solubilidad deseada.

Con el objetivo de realizar membranas que presenten mejores propiedades mecánicas se propone sintetizar el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol con un mayor peso molecular, además de realizar la membrana y el dopaje de forma simultánea mediante el método *direct acid casting*.

4.3. Membranas realizadas con el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] obtenido mediante la síntesis B

Una vez sintetizado el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol], con un peso molecular de 57280.4 g/mol, se procedió a realizar la membrana utilizando la técnica de *direct acid casting (DAC)*. Como ya se ha mencionado anteriormente dicha técnica permite realizar la membrana y el dopaje de manera simultánea.

Con el propósito de obtener una conductividad lo suficientemente alta en aplicaciones de pilas de combustible, Q. Li et al.⁴¹ sugieren un nivel de dopaje de entre 5 a 6 moléculas de H_3PO_4 por mol de unidad de repetición de polímero. Dicho nivel de dopaje se ha utilizado para la realización de membranas de PBI utilizando como disolvente dimetil acetamida (DMAc) en su elaboración⁴². También es válido para membranas utilizando como disolvente tetrahidrofurano (THF)⁴⁵. En los trabajos de Asensio et al.²² se propone un dopaje de 3 moléculas de H_3PO_4 por unidad de repetición de polímero en membranas de ABPBI usando como disolvente ácido metano

sulfónico (MSA) mediante el método *direct acid casting* (DAC) obteniendo resultados satisfactorios en términos de resistencia mecánica y conductividad.

En nuestro caso optamos por utilizar un nivel de dopaje de 3 moléculas de H_3PO_4 por unidad de repetición del polímero. Se considera que será suficiente para dopar el polímero correctamente, sin influir demasiado en su resistencia mecánica.

4.3.1. Realización de la membrana polimérica

Para el desarrollo de membranas por el método *direct acid casting* (DAC) seguiremos como referencia los trabajos realizados por Asensio et al.^{18,43}. En esos trabajos se describe que para hacer una membrana de ABPBI se solubiliza el polímero en MSA a temperatura ambiente durante 4 días. Si la disolución no es total se utiliza un baño de agua a 95°C y después de dos horas la disolución se completa. Se extiende una película de la disolución sobre un vidrio y se evapora en una placa calefactora del modo habitual (150°C-200°C) dentro de una campana ventilada. Se deja absorber humedad del medio ambiente para facilitar su desprendimiento. La membrana se seca a 100°C en una estufa para eliminar la humedad absorbida.

Para el desarrollo de membranas utilizando el método DAC se han realizado modificaciones al proceso original utilizado por Asensio et al.²² que se detallan en la parte experimental de éste apartado. A continuación se presentan de forma resumida los aspectos más relevantes de la elaboración de las membranas.

Se disuelve el polímero obtenido mediante la síntesis B, con un peso molecular de 57280.4 g/mol, en MSA. Se agrega una cantidad de ácido fosfórico para obtener membranas con un nivel de dopaje de 3 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición de polímero. La superficie que se utiliza es una placa de acero inoxidable de superficie lisa. Algunas membranas comerciales presentan grosores de 100 μm y, por tanto, se realizarán membranas de grosor similar. La solución se extiende en la placa de acero utilizando un aplicador de tintas tipo *K Hand Coater* para obtener dos membranas con un grosor de 100 μm . Para realizar el secado de la primera membrana se usa una manta calefactora con desecador a vacío, mientras que en la segunda membrana se utiliza una estufa de vacío.

Experimental

Primera Prueba: Membrana Nº 1

Se disolvieron 0.200 g de polímero en 3 ml de MSA a temperatura ambiente dejándose en agitación durante 4 días. La disolución no fue total por lo que la solución se calentó progresivamente hasta alcanzar los 195°C en atm. de Ar. durante 2 horas.

La disolución presentó un aspecto homogéneo, muy oscuro y denso. Se dejó enfriar sin dejar de agitar y, una vez que alcanzó la temperatura ambiente, se agregó 0.664 g de ácido fosfórico al 85% (3 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición) dejándose en agitación durante un día.

La solución obtenida no fue totalmente soluble y se procedió a centrifugar (a 3000 RPM) para separar el sólido del líquido. Posteriormente la disolución resultante se depositó sobre una placa de acero inoxidable, extendiéndose con un aplicador de pinturas tipo *K Hand Coater* (rodillo azul) para obtener una membrana de 100 µm.

Finalmente se colocó la placa cuidadosamente en un desecador de vacío con manta calefactora, se cerró el desecador y se realizó el vacío poco a poco. El secado duró 15 días a una temperatura de 80°C. Como desecante se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) en lentejas y se colocó una trampa con NaOH entre la bomba de vacío y el desecador para evitar dañar la bomba de vacío. Cuando la membrana se extrajo del desecador a vacío se permitió que absorbiera humedad del medio ambiente durante unos minutos y con ayuda de una cuchilla se desprendió de la superficie. Para extraer la humedad absorbida, se introdujo la membrana en el desecador de vacío con pentóxido de fosforo (P_2O_5) a una temperatura de 70°C hasta observar que estaba completamente seca.

El grosor de la membrana fue medido en un perfilómetro. La medida proporcionó diferencias entre sus extremos: 90 micras por un lado y 80 micras en otro, figura 4.4. Esto se debe a que todo el sistema del desecador de vacío presenta un ligero desnivel. Por este motivo no se ha obtenido una membrana con un grosor totalmente uniforme.



Figura 4.4. Fotografía de membrana N° 1.

Cálculo para obtener un nivel de dopaje de 3 moléculas de H_3PO_4 por unidad de repetición:

$$\left(\frac{0.200 \text{ g polímero}}{208.22 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol imidazol}}{1 \text{ mol monómero}} \right) \left(\frac{3 \text{ mol } H_3PO_4}{1 \text{ mol imidazol}} \right) \left(\frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \right) \left(\frac{100 \text{ g disolución } H_3PO_4}{85 \text{ g } H_3PO_4} \right) = 0.664 \text{ g}$$

Segunda Prueba: Membrana N° 2

Se disolvieron 0.400 g de polímero en 3 ml de MSA a temperatura ambiente, dejándose en agitación durante 4 días. La disolución no fue total por lo que se calentó progresivamente durante 2 horas hasta alcanzar los 195°C en atm. de Ar. La disolución presentó un aspecto homogéneo, muy oscuro y denso. Se dejó enfriar y, una vez que alcanzó la temperatura ambiente, se agregó 1.3 g de ácido fosfórico al 85% (3 mol de ácido fosfórico por unidad de repetición), dejándose en agitación durante un día. La solución obtenida se centrifugó ligeramente ya que no es totalmente soluble y se depositó sobre una placa de acero inoxidable, extendiéndose con un aplicador de pinturas tipo *K Hand Coater* (rodillo azul) para obtener una membrana de 100 μm .

Finalmente se colocó la placa cuidadosamente dentro de una estufa de vacío, ver figura 4.5. La temperatura inicial de secado fue de 95°C durante 24 horas y de 90°C durante 5 días adicionales. Como desecante se utilizó NaOH en microperlas y se colocó una trampa de vacío con NaOH entre la bomba y la estufa para evitar dañar la bomba.



Figura 4.5. Estufa de vacío.

Una vez se comprobó que la membrana estaba seca (6 días aproximadamente), se sacó de la estufa de vacío, y se dejó unos minutos al medio ambiente con el propósito de que absorbiese humedad para facilitar su desprendimiento. Con ayuda de una cuchilla se desprendió de la superficie. La membrana obtenida es homogénea y brillante, ver figura 4.6.

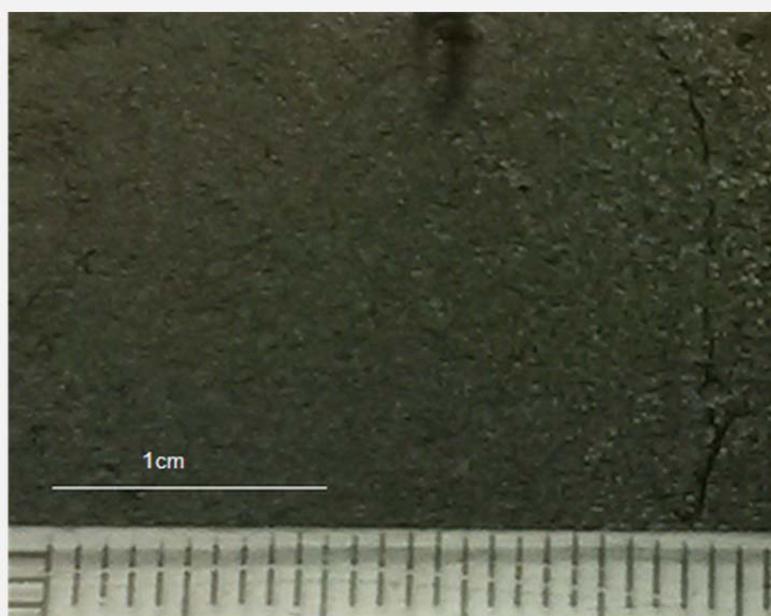


Figura 4.6. Fotografía realizada a la membrana sobre superficie de acero inoxidable.

Al cabo de pocos minutos de estar fuera de la estufa, la membrana comenzó a absorber humedad (debido a que el H_3PO_4 es higroscópico), de tal manera que se observaron pequeñas gotas de agua sobre su superficie, como se observa en la figura 4.7.

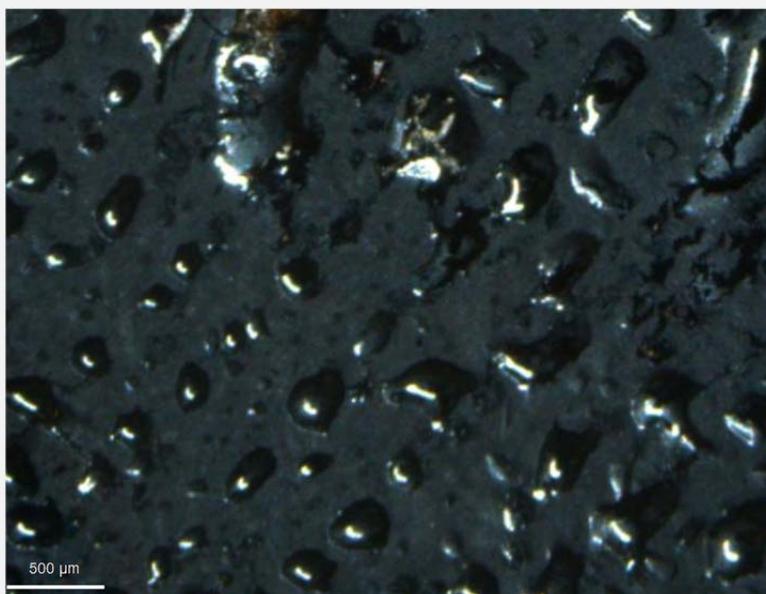


Figura 4.7. Fotografía realizada mediante una lupa Leica. Superficie de una membrana dopada con 3 moléculas de H_3PO_4 por unidad de repetición del polímero.

El hecho de que absorba humedad facilita el desprendimiento de la membrana de la superficie de acero inoxidable en donde se realizó.

La membrana se colocó en un desecador de vacío con P_2O_5 para extraer la humedad que absorbió del medio ambiente. Durante una hora se aplicó calor a $70^\circ C$. Cuando se encontraba totalmente seca se guardó en el desecador para que no absorbiese humedad.

Cálculo para obtener un nivel de dopaje de 3 moléculas de H_3PO_4 por unidad de repetición:

$$\left(\frac{0.400 \text{ g polímero}}{208.22 \text{ g/mol}}\right) \left(\frac{2 \text{ mol imidazol}}{1 \text{ mol monómero}}\right) \left(\frac{3 \text{ mol } H_3PO_4}{1 \text{ mol imidazol}}\right) \left(\frac{98 \text{ g } H_3PO_4}{1 \text{ mol } H_3PO_4}\right) \left(\frac{100 \text{ g disolución } H_3PO_4}{85 \text{ g } H_3PO_4}\right) = 1.33 \text{ g}$$

4.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Como ya se ha mencionado anteriormente la permeabilidad a los gases es de suma importancia en las membranas poliméricas. Es deseable que ésta sea lo más baja posible para así poder mantener separadas las semireacciones anódica y catódica presentes en una pila de combustible.

Para membranas PBI, Kumbharkar et al.⁴⁶ indican una permeabilidad para hidrógeno y oxígeno de $2 \cdot 10^{-13}$ y $5 \cdot 10^{-15}$ mol·cm⁻¹·s⁻¹·bar⁻¹, respectivamente, a temperatura ambiente; a elevadas temperaturas entre 80°C y 180°C, He et al.⁴⁷ proporcionan una permeabilidad de $1.6-4.3 \cdot 10^{-12}$ mol·cm⁻¹·s⁻¹·bar⁻¹ para el hidrógeno y de $5 \cdot 10 \cdot 10^{-14}$ mol·cm⁻¹·s⁻¹·bar⁻¹ para oxígeno; por último, Pesiri et al.⁴⁸ apuntan valores similares para el hidrógeno a 180°C ($2.7 \cdot 10^{-12}$ mol·cm⁻¹·s⁻¹·bar⁻¹). Estos valores nos permiten comprender la importancia de la permeabilidad en una membrana.

Es por ello que se realizan micrografías de la membrana N° 2 con el objetivo de evaluar su morfología. La membrana polimérica tiene 100 µm de espesor y ha sido dopada con 3 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición. Se procedió a realizar un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se hicieron micrografías de 10 µm, 5 µm y 2 µm, figuras 4.8, 4.9 y 4.10. En todas ellas se observó una superficie homogénea y rugosa, pero pese a las rugosidades que se observan no se aprecia la presencia de poros en su superficie.

Conociendo que el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII) posee una estructura molecular similar al PBI y al ABPBI y dado que en la micrografía de 2 µm no se observa porosidad alguna, es de prever que el PBII presente una permeabilidad aproximada a los valores que se encuentran en la bibliografía para el PBI y el ABPBI.

Adicionalmente, la figura 4.11 muestra una micrografía a 50 micras de una membrana ABPBI extraída del artículo "Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes"²⁰. Obsérvese que del mismo modo como sucede en la membrana PBII desarrollada en esta tesis, la micrografía presenta una morfología homogénea pero también rugosa en su superficie sin presencia de poros.

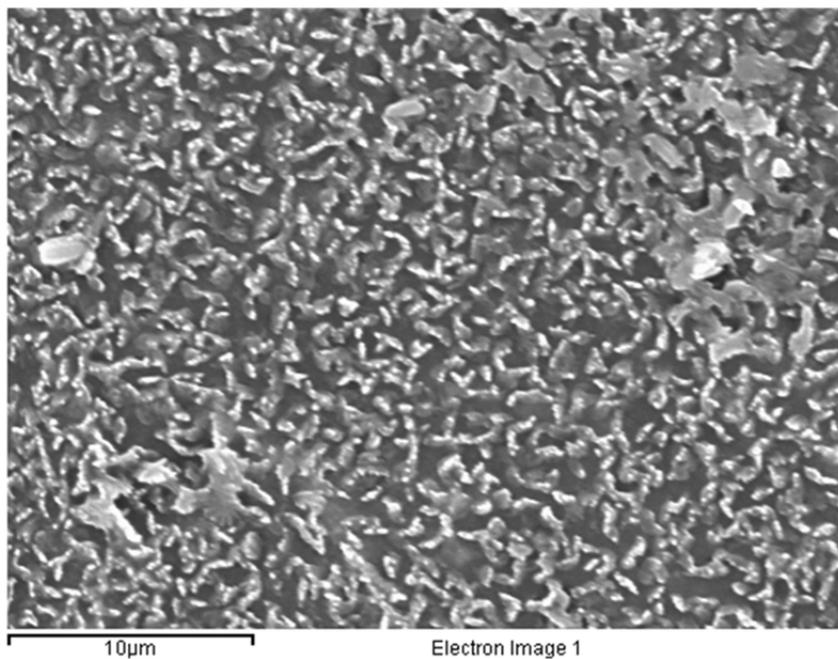


Figura 4.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM) a 3500 aumentos de la membrana.

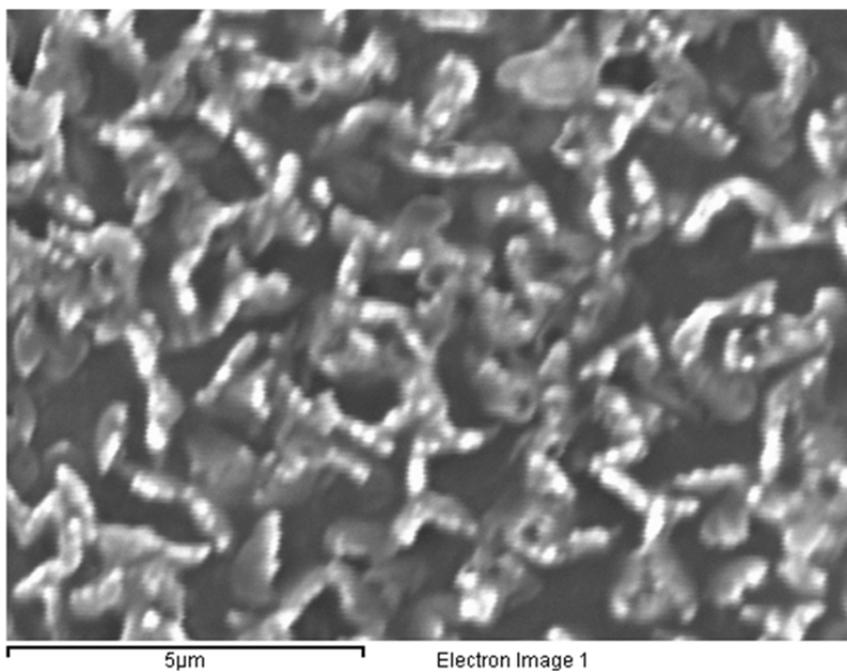


Figura 4.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la membrana.

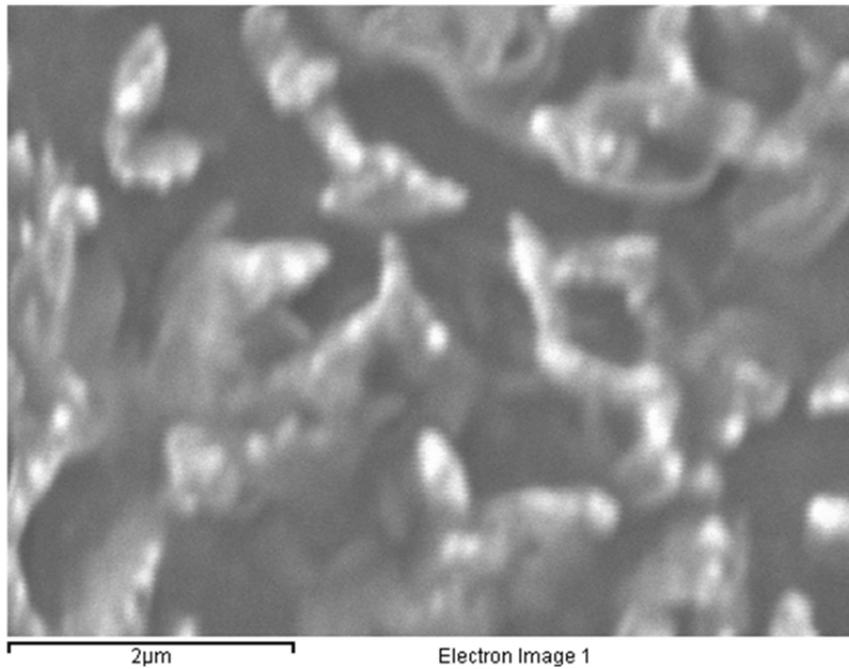


Figura 4.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la membrana.

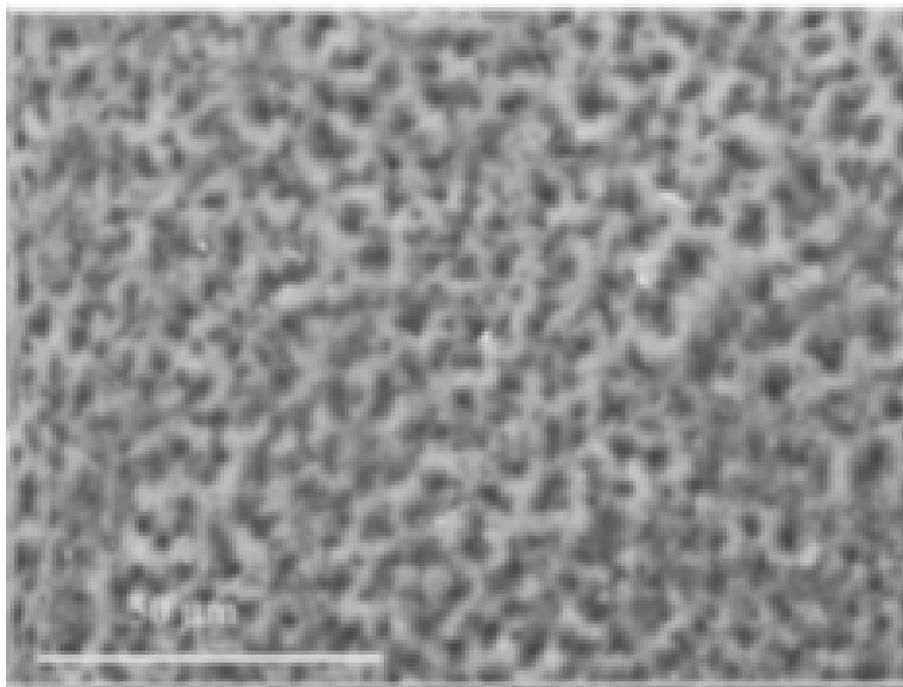


Figura 4.11. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de una membrana ABPBI a 50 micras.

4.4. Resistencia mecánica de la membrana

La resistencia mecánica de una membrana se asocia a la vida útil de una pila de combustible, sobre todo cuando trabaja a elevadas temperaturas⁴⁷, y depende de varios factores: el peso molecular promedio del polímero con el que se ha realizado la membrana, el nivel de dopaje de la membrana, la humedad y la temperatura del ambiente que la rodean.

El nivel de dopaje afecta de forma significativa a la resistencia mecánica de la membrana. Sirva como caso de ejemplo el trabajo presentado por Litt al.⁴³ que proporciona un estudio de la resistencia de las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico en atm. de nitrógeno y observa que cuando el dopaje se realiza por debajo de 2 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición, la resistencia mecánica de la membrana es alta; sin embargo, cuando el nivel de dopaje se realiza por encima de 2 moléculas, las propiedades mecánicas disminuyen drásticamente. La tabla 4.1, extraída del artículo de R. He al.⁴⁷, confirma que cuando el ácido fosfórico se introduce como agente dopante en membranas de PBI la cohesión molecular decrece y, en consecuencia, también lo hace la resistencia mecánica, siendo este efecto más importante a temperaturas de trabajo más elevadas. El ensayo experimental de R. He al.⁴⁷ compara las medidas de las resistencias mecánicas obtenidas para membranas de PBI puro (no dopado) y PBI dopado con 2.3 moléculas de H₃PO₄ por unidad de repetición.

Membrana	Dopaje	Peso molecular promedio (Mw)	Resistencia Mecánica a la Tracción	Temperatura
	X.H3PO4	g/mol	MPa	°C
PBI	0	25000	150	125
PBI	0	25000	130	180
PBI	2.3	25000	160	125
PBI	2.3	25000	48	180

Tabla 4.1. Propiedades mecánicas de membranas PBI antes y después del dopaje⁴⁷.

De acuerdo a la tabla 4.1 se puede deducir que para una membrana PBI con un peso molecular promedio de 25000, la resistencia mecánica a la tracción es de 150MPa a una temperatura de 125°C y de 130MPa a 180°C para una membrana sin dopar. Para membranas PBI dopadas con 2.3 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición

se obtuvo una resistencia mecánica de 160MPa a 125°C y de 48MPa a 180°C. Se puede observar que el dopaje de 2.3 no afecta a la resistencia mecánica a la temperatura de 125°C. Sin embargo, la resistencia mecánica decrece para la membrana dopada para la temperatura de 180°C. Los autores del trabajo indican que este efecto ocurre inclusive para dopajes tan bajos como 1.1. También reportan que si el nivel de dopaje es superior a 2.3 se observa una reducción significativa de la resistencia mecánica para las temperaturas de 125°C y 180°C. Corroborando que a medida que aumenta el dopaje de la membrana polimérica la resistencia mecánica decrecerá y este efecto es tanto más importante a medida que aumenta la temperatura de trabajo.

En general un polímero de peso molecular elevado proporcionará una buena resistencia mecánica a la membrana. Así, por ejemplo, en el artículo de R. He et al.⁴⁷ se realizan medidas de resistencia mecánica a la tracción para membranas PBI con un dopaje de entre 5.5 a 6.7 H₃PO₄ y con pesos moleculares de 17800 g/mol, 25000 g/mol y 36800 g/mol. Los resultados, ver tabla 4.2, indican que la resistencia mecánica a la tracción se incrementa con el aumento del peso molecular, proporcionando unos valores que van desde 3.5MPa a 12MPa.

Membrana	Dopaje	Peso molecular promedio (Mw)	Resistencia Mecánica a la Tracción
	X.H ₃ PO ₄	g/mol	MPa
PBI	5.5-6.7	17800	3.5
PBI	5.5-6.7	25000	6
PBI	5.5-6.7	36800	12

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de membranas PBI en función del peso molecular.

En este punto, debe recordarse que la membrana objeto de esta tesis doctoral se ha realizado con el polímero poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] que presenta un peso molecular superior a los 50000 g/mol, ver capítulo 3 apartado 3.4, pudiendo, de este modo, considerarse como una membrana desarrollada con un polímero de peso molecular medio-alto. Por otra parte, el nivel de dopaje utilizado en la obtención de la membrana polimérica fue de 3 H₃PO₄ por unidad de repetición, ver capítulo 4 apartado 4.3, que no es un nivel de dopaje excesivamente elevado. Teniendo en cuenta los antecedentes presentados, el peso molecular del polímero con que se realizó la

membrana y el nivel de dopaje, se prevé que su resistencia mecánica será aceptable para ser poder ser utilizada en una pila de combustible.

4.5. Conductividad de la membrana

Una de las propiedades más importantes de las membranas poliméricas es sin duda la conductividad; es deseable que las membranas poliméricas presenten una elevada conductividad protónica. Si los valores de conductividad de membranas de poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] alcanzan valores altos, sin duda alguna podrán ser buenas candidatas a utilizarse como electrolito en una pila combustible.

Como ya se ha comentado a lo largo de esta tesis, los polímeros dopados más utilizados como membranas poliméricas de alta temperatura en pilas de combustible son: el PBI y el ABPBI; por tanto en el presente estudio es de gran interés comparar los valores de conductividad de dichas membranas poliméricas reportadas en trabajos previos, con los resultados experimentales obtenidos en las membranas realizadas con el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol].

Es importante mencionar que en la bibliografía se ha descrito que las altas temperaturas y baja humedad relativa (HR) incrementan la conductividad de las membranas dopadas con ácido fosfórico, siempre y cuando no se supere el rango de 180°C-200°C con baja humedad relativa; ya que es donde se produce la deshidratación del ácido fosfórico.

En el trabajo de J.A. Asensio²⁰ se proporcionan valores de conductividad para membranas PBI y ABPI. En concreto, en el caso de membranas PBI con un dopaje de 3.85 H₃PO₄ por anillo imidazol se obtiene una conductividad de 3.9·10⁻² S·cm⁻¹, mientras que para las membranas de ABPBI con un dopaje de 3·H₃PO₄ por anillo imidazol se indica una conductividad de 3.4·10⁻² S·cm⁻¹. Los experimentos descritos en el artículo se realizaron a una temperatura de 180°C y una humedad relativa (HR) del 5 %. El grosor de las membranas utilizadas según el reporte fue de 20 μm. La conductividad máxima reportada en ese artículo para el ABPBI fue de 6.2·10⁻² S·cm⁻¹ a una temperatura de 150°C y una humedad relativa del 30%.

Adicionalmente, el trabajo de Ma. et al.⁴⁹ mide una conductividad máxima de $5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para una membrana PBI de $20 \mu\text{m}$ de grosor dopada con $3.15 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ por anillo de imidazol a una temperatura de 140°C y una HR 30%.

En la presente tesis doctoral se realizaron membranas de poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] de $25 \mu\text{m}$ de grosor con un dopaje de $2.5 \text{ H}_3\text{PO}_4$ por anillo imidazol.

Para medir la conductividad de la membrana se ha utilizado el método de las cuatro puntas^{50,51}. Este método utiliza un equipo de medición que está formado por 4 puntas separadas una distancia de determinada unidas a una fuente de corriente y a un voltímetro. Su funcionamiento consiste en hacer pasar una intensidad de corriente (I) a las dos puntas externas y medir el voltaje (V), ver figura 4.11.

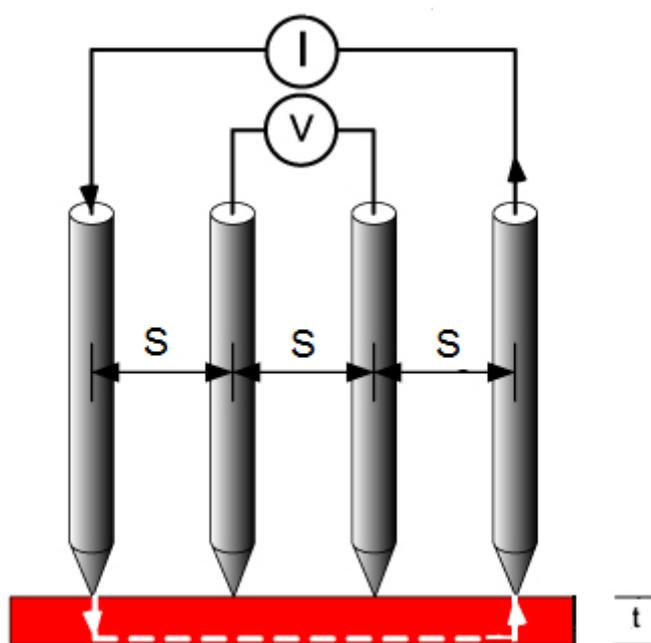


Figura. 4.11. Método de medición de cuatro puntas.

La resistividad de una membrana de espesor, t , menor que la mitad de la distancia, s , entre las puntas, ver figura 4.11, viene dada por la expresión siguiente:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right) \cdot \left(\frac{V}{I} \right) \cdot t \quad \text{cuando} \quad t < \frac{s}{2},$$

donde la ρ es la resistividad en ohms·cm ($\Omega \cdot \text{cm}$), V es la medida del voltaje en voltios (V), I es la intensidad de corriente en amperios (A), y t es el espesor en centímetros (cm).

El inverso de la resistividad nos permite calcular la conductividad (σ) que se expresa en $S \cdot cm^{-1}$.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{4.53} \cdot \left(\frac{I}{V \cdot t} \right)$$

Mediante el método de las cuatro puntas se obtuvo el valor de la conductividad que fue de $13.8 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$.

La tabla 4.3 muestra las conductividades de PBI y ABPBI encontradas en la bibliografía especializada que anteriormente se habían mencionado junto con el resultado obtenido para el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII); así como las especificaciones de grosor, temperatura y humedad relativa en las que se han realizado las mediciones.

Polímero	X.H ₃ PO ₄ por anillo imidazol	Nº Anillos imidazol	Temperatura (°C)	Humedad Relativa HR (%)	Grosor de la membrana (µm)	Conductividad (S.cm ⁻¹)
PBI	3.85	2	180	5	20	$3.9 \cdot 10^{-2}$
PBI	3.15	2	140	30	20	$5 \cdot 10^{-2}$
ABPBI	3.0	1	180	5	20	$3.4 \cdot 10^{-2}$
ABPBI	3.0	1	150	30	20	$6.2 \cdot 10^{-2}$
PBII	2.5	2	21	20-25	25	$13.8 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.3. Conductividades de membranas dopadas PBI, ABPBI y PBII.

En la tabla 4.3 se puede observar el valor de la conductividad obtenida para una membrana PBII de 25 µm que es de $13.8 \cdot 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$. Este valor es mayor que la conductividad máxima alcanzada para una membrana PBI y ABPBI en óptimas condiciones de humedad y temperatura. Además debe tenerse en cuenta que la membrana PBII tiene menor cantidad de ácido por anillo de imidazol que el PBI y el ABPBI, lo que a priori no es favorable desde el punto de vista de conductividad. Por otra parte, la temperatura del ensayo para la que se ha realizado la medida también es desfavorable para el PBII respecto al PBI y el ABPI dado que es significativamente menor. Finalmente, obsérvese todos los ensayos han sido realizados en condiciones similares de humedad relativa.

Por lo anterior se puede afirmar que las membranas de poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] dopadas con H₃PO₄ presentan mejor conductividad respecto a las membranas PBI y ABPBI. Por otra parte, es de prever que si se realizara la medida de conductividad de la membrana de poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII) en

condiciones óptimas de temperatura y humedad relativa, el valor de la conductividad aún sería superior al presentado en tabla 4.3.

Se puede concluir, tal como se expuso al inicio del presente trabajo; que la mayor proporción de anillos imidazol por unidad de repetición que existe en la estructura molecular del PBII le ha proporcionado mayor capacidad para absorber ácido y ello se ha visto reflejado en la obtención de valores de conductividad más elevados respecto a los medidos en las membranas basadas en PBI y ABPI.

Experimental

Preparación de membranas poliméricas.

En la preparación de las membranas se disolvieron 0.400 g de polímero de un peso molecular de 57280.5 g/mol en 6 ml de MSA. Una vez disuelto el polímero se procedió a centrifugar (3000 RPM) para separar los posibles restos de polímero sin disolver de la parte líquida. Posteriormente se tomó una muestra de la disolución resultante y se depositó sobre un portaobjetos, extendiéndose con un aplicador de pinturas tipo *K Hand Coater* para obtener membranas de 25 μm . Se procedió a secar las membranas en una estufa de vacío y, una vez secas, se doparon en una solución de H_3PO_4 al 60% del mismo modo que se hizo en Asensio et al.¹⁸. El análisis elemental confirma un dopaje 2.5 H_3PO_4 por anillo de imidazol en las membranas.

Dado que la membrana una vez dopada es altamente higroscópica las muestras se mantuvieron en vacío, hasta el momento en que se realizaron las mediciones de impedancia mediante el método de las cuatro puntas.

Medición de la conductividad

Los experimentos se realizaron en colaboración con la ingeniera Gema López y el Dr. Pablo Ortega del grupo de Micro y Nanotecnologías (MNT) de la Universidad Politécnica de Cataluña. El equipo de las cuatro puntas utilizado para realizar la medida de la conductividad fue diseñado por los ingenieros del grupo MNT y consiste en cuatro puntas separadas una distancia de 1 mm entre sí, una fuente de corriente para las puntas externas y un voltímetro para la medida de voltaje entre las puntas internas. Las medidas se desarrollaron en una sala blanca clase 1000 con temperatura y humedad relativa controladas. Las membranas tienen una dimensión de 3 cm de ancho, 6 cm de largo y 25 μm de espesor.

Al realizar el experimento para una corriente de 0.1 mA se obtuvo un voltaje de 64 mV. Para estos valores se obtiene una resistividad de $7.248 \Omega \cdot \text{cm}$, que equivale a una conductividad de $13.8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Es importante que el grosor de la membrana sea uniforme en todos los puntos de la membrana ya que su espesor (t) es una variable a tener en cuenta en la medición de la conductividad de la membrana. La uniformidad de la membrana se comprobó utilizando un perfilómetro Alpha-Step D-120 KLA-Tencor.



Figura. 4.12. Equipo de medición de la 4 puntas.

4.6. Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo se han realizado membranas basadas en los polímeros PBII de bajo y alto peso molecular (obtenidos mediante la síntesis A y B, respectivamente). La membrana desarrollada a partir del polímero de bajo peso molecular ha mostrado ser frágil. La membrana realizada con el polímero de alto peso molecular ha presentado una mejor consistencia física. Se ha estudiado su morfología mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), se ha estimado su resistencia mecánica y se ha medido su conductividad utilizando la técnica de cuatro

puntas. Los resultados de los estudios realizados permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Para la elaboración de la membrana se han utilizado un desecador (en un primer experimento) y una estufa de vacío (en un segundo experimento). Los resultados son claramente favorables en el uso de la estufa de vacío para la obtención de la membrana. Ya que por un lado se logra reducir el tiempo de secado (7 días en el segundo caso respecto a 14 días en el primero) y por otro lado se obtiene una membrana con un grosor homogéneo.
- La membrana de polímero de bajo peso molecular ha mostrado ser muy frágil y no ha podido desprenderse de forma satisfactoria de su soporte. Este hecho confirma que, tal y como ya ha sido expuesto en trabajos previos, existe una relación entre el peso molecular del polímero utilizado en la realización de la membrana y su resistencia mecánica. De modo que se requiere de un peso molecular mínimo en el polímero para garantizar una buena resistencia mecánica.
- Las membranas realizadas con el polímero de alto peso molecular han podido desprenderse de su soporte. La medida proporcionada por el perfilómetro indica que se han desarrollado membranas de grosor uniforme. Las micrografías obtenidas mediante SEM indican que la membrana presenta una superficie homogénea y no se observan porosidades a una resolución de 2 μm . Este hecho, y conociendo que el PBII posee una estructura molecular similar al PBI y al ABPBI, permite prever que el PBII presenta una permeabilidad aproximada a los valores que se encuentran en la bibliografía especializada para el PBI y el ABPBI.
- La membrana se ha desarrollado con un polímero de peso molecular medio-alto. Adicionalmente, el nivel de dopaje utilizado en la obtención de la membrana polimérica no es excesivamente elevado, dado que fue de 3 H_3PO_4 por unidad de repetición. Estos datos permiten estimar que la resistencia mecánica de la membrana será aceptable para poder ser utilizada en una pila de combustible.
- Las medidas de conductividad efectuadas a la membrana PBII proporcionan valores superiores a las conductividades de membranas basadas en PBI (2.8 veces mayor) y ABPI (2.2 veces superior). Estos valores confirman la

hipótesis presentada a inicio de esta tesis de la existencia de una relación entre la proporción de anillos imidazol por unidad de repetición con la conductividad del polímero. La mayor proporción de anillos imidazol por unidad de repetición que existe en la estructura molecular del PBII le ha proporcionado mayor capacidad para absorber ácido obteniéndose valores de conductividad más elevados respecto a los medidos en las membranas basadas en PBI y ABPI.

Capítulo 5. Discusión del trabajo

Los polímeros que pertenecen a la familia de polibencimidazoles poseen una buena conductividad iónica y son térmicamente estables a altas temperaturas. Estas propiedades los convierten en buenos candidatos para ser aplicados como electrolitos en pilas de combustible que operen a elevadas temperaturas (entre 120°C y 180°C). El PBI (poli[2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibencimidazole]) y el ABPBI (poli (2,5-bencimidazole)) son los polímeros polibencimidazoles que mejores prestaciones han proporcionado cuando se han aplicado como polímeros constituyentes de membranas poliméricas en pilas de combustible de alta temperatura.

El PBI y el ABPBI son polímeros formados por anillos de benceno y de imidazol. En concreto, en el caso del PBI existen 3 anillos benceno por 2 anillos de imidazol, mientras que el ABPBI posee un anillo de benceno por un anillo de imidazol. La conductividad de estos polímeros se logra cuando son dopados con ácido fosfórico y la absorción de dicho ácido depende de la relación existente entre el número de anillos de imidazol respecto al número de anillos de benceno. De tal modo que cuando el PBI y el ABPBI se dopan a la misma concentración de ácido, la conductividad del ABPBI es mayor que la que presenta el PBI.

Esta propiedad ha constituido la idea fundamental de la presente tesis. Es decir, aumentar la relación entre el número de anillos imidazol respecto al número de anillos benceno proporciona una mejora de la conductividad del polímero. Para evaluar esta idea se ha considerado el polímero poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII) que tiene dos anillos imidazol por un anillo de benceno en su estructura química.

En esta tesis se ha procedido a sintetizar y caracterizar el PBII con el objetivo de evaluar su idoneidad como alternativa al ABPBI y al PBI como polímero conductor en membranas poliméricas en pilas de combustible de alta temperatura.

Esta evaluación comparativa se presenta a continuación y se ha dividido en tres partes teniendo en cuenta los “aspectos de la síntesis”, las “propiedades del polímero” y las “propiedades de la membrana polimérica”.

Aspectos de la síntesis:

- Tiempo de elaboración:

Se han estimado 87 horas, aproximadamente, para desarrollar todos los pasos de la síntesis para obtener un gramo de PBII. Este tiempo es un 30% más elevado que el requerido para sintetizar el ABPBI y más de 3 veces y medio el tiempo utilizado en la síntesis del PBI.

- Presupuesto:

Se ha efectuado una valoración del coste que tiene la síntesis del PBII resultando un precio aproximado de 180 euros para la obtención de únicamente un gramo de polímero. Este valor es aproximadamente 4.25 veces más elevado que el coste de la síntesis del ABPBI y es un 19% más caro que la síntesis del PBI.

Propiedades del polímero:

- Estabilidad térmica:

El análisis termogravimétrico muestra que el PBII dopado (H_3PO_4 al 85%) tiene un residuo de más del 90% de polímero a 200°C, presentando un valor similar a aquellos que se encuentran en la bibliografía especializada para el PBI y el ABPBI. De este modo, puede afirmarse que el PBII, al igual que el PBI y el ABPBI, tiene una buena estabilidad térmica y es capaz de soportar temperaturas de trabajo de hasta 200°C, lo que lo convierte en un buen candidato para ser utilizado como electrolito polimérico en pilas de combustible de alta temperatura.

- Conductividad:

Como se ha mencionado anteriormente, el ABPBI presenta mejor conductividad que el PBI cuando ambos se dopan a la misma concentración de ácido. En este trabajo se ha comparado la conductividad del PBII con la conductividad del ABPI, obteniéndose que la conductividad del PBII alcanza e incluso supera la conductividad del ABPBI cuando se tiene en cuenta la relación entre el número de moléculas de ácido por anillo de imidazol. Las medidas de conductividad confirman la idea original de esta tesis de que la conductividad mejora a medida

que aumenta la relación entre el número de anillos imidazol y el número de anillos benceno.

Propiedades de la membrana polimérica:

- Permeabilidad:

La micrografía realizada, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, a una membrana de PBII indica que la membrana posee una superficie homogénea y no presenta porosidad alguna a una resolución de 2 μm . Dado que la estructura molecular del PBII es similar a la del ABPI y el PBI es previsible que la permeabilidad de la membrana de PBII tenga valores que se aproximan a aquellos que se encuentran en la bibliografía especializada para el ABPI y el PBI y que, por otra parte, son adecuados para su uso como membranas poliméricas en pilas de combustible.

- Resistencia mecánica:

Se ha observado que el nivel de dopaje de la membrana afecta de forma negativa a su resistencia mecánica; es decir, a medida que aumenta el nivel de dopaje, el valor de la resistencia mecánica decrece. Este efecto es tanto más importante cuanto mayor es la temperatura. Por otra parte, también, se ha constatado que las membranas realizadas a partir de polímeros de alto peso molecular presentan valores elevados de resistencia mecánica y que éstos aumentan a medida que lo hace el peso molecular. El PBII desarrollado en este trabajo tiene un peso molecular medio-alto (superior a los 50000 g/mol) y el nivel de dopaje fue de únicamente 3 moléculas de ácido fosfórico por unidad de repetición del polímero. Por estos motivos, es de prever que la resistencia mecánica que presente la membrana PBII será aceptable para su uso en una pila de combustible.

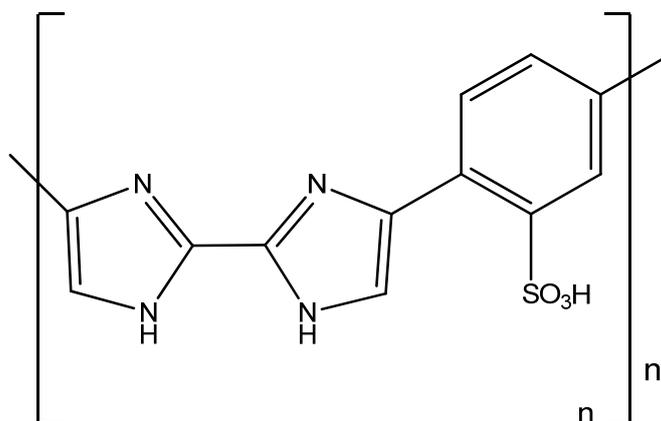
- Conductividad:

Se ha comparado la medida de conductividad de una membrana PBII con los valores de conductividad de ABPBI y PBI que se han encontrado en la bibliografía especializada. Aun encontrándose en una condición de temperatura desfavorable y con un menor dopaje que las membranas ABPBI y PBI, la membrana PBII ha presentado un valor de conductividad más elevado ($13.8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) que las otras membranas ($5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para PBI⁴⁹ y $6.2 \cdot 10^{-2}$

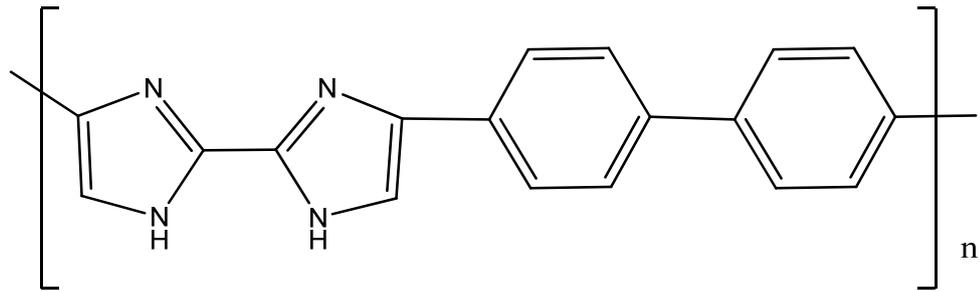
$S \cdot cm^{-1}$ para el ABPBI²⁰); confirmándose, de nuevo, que la mayor proporción de anillos imidazol por unidad de repetición existente en la estructura molecular del PBII respecto al ABPBI y PBI, le ha proporcionado al primero una mayor capacidad de absorción de ácido que se ha reflejado en una mejor conductividad.

A continuación se procede a describir de forma breve las posibles líneas de investigación que pueden derivarse del presente estudio:

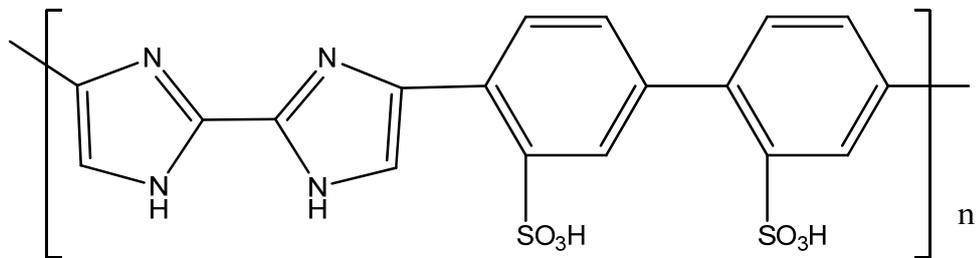
1. Es conocido que la sulfonación de los polibencimidazoles aumenta su conductividad una vez dopados con ácido fosfórico. La estructura química que se presenta en la siguiente figura representa al PBII sulfonado. La existencia del grupo sulfónico unido al fenil debe proveer una mejora de la conductividad protónica del polímero. La síntesis de esta molécula, su posterior caracterización y el desarrollo de membranas basadas en este polímero constituye una futura línea de investigación.



2. Reemplazando el ácido 1,4-fenilendiborónico por el ácido 4,4'-bifenilendiborónico en la etapa de polimerización de la ruta sintética expuesta en esta tesis, se obtuvo un nuevo polímero conductor, el poli[4-4'(bifenileno)-2,2'bi-1H-imidazol], cuya estructura química se muestra en la siguiente figura.



El polímero presenta dos anillos bencenos y dos anillos imidazol. Los anillos bencenos pueden ser sulfonados, tal y como indica la siguiente figura, y con ello lograr una mejora en la conductividad de polímero. Esta idea puede constituir la base de otra posible línea de investigación enfocada al estudio de nuevos polímeros conductores basados en biimidazol polimerizados con diferentes ácidos diborónicos y posteriormente sulfonados.



Capítulo 6. Conclusiones

En esta tesis se ha desarrollado un nuevo polímero basado en el biimidazol, el poli[4-4'(p-fenilen)-2,2'bi-1H-imidazol] (PBII), con el objetivo de evaluar su viabilidad como polímero conductor en membranas de pilas de combustible de alta temperatura. El estudio realizado permite obtener las siguientes conclusiones:

1. La síntesis desarrollada en esta tesis ha seguido las pautas establecidas en trabajos previos. Ahora bien, se han realizado los cambios adecuados en las condiciones de reacción para obtener por primera vez un polímero PBII de alto peso molecular (por encima de los 50000 g/mol). Gracias a estas mejoras en la ruta sintética del PBII se ha logrado elaborar una membrana polimérica que presenta una mayor resistencia mecánica.
2. Los resultados de la caracterización del PBII lo validan para su uso como polímero en membranas conductoras de protones. La conductividad medida en pastilla es de $5 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, aproximadamente, poniendo de manifiesto que el PBII mejora la conductividad presentada por el ABPBI y el PBI. Adicionalmente el PBII tiene una buena estabilidad térmica, similar a la que presentan los polibencimidazoles, siendo capaz de soportar temperaturas de trabajo de hasta 200°C.
3. El estudio morfológico de la membrana polimérica basada en PBII mostró una superficie homogénea y sin porosidad (la micrografía a una resolución de 2 μm no presenta porosidad alguna). Adicionalmente, los resultados obtenidos en la conductividad permiten afirmar que las membranas basadas en PBII presentan un valor de conductividad más elevado ($13.8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) que las de ABPBI ($6.2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) y PBI ($5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$); confirmándose, de nuevo, que la mayor proporción de anillos imidazol por unidad de repetición existente en la estructura molecular del PBII respecto al ABPBI y PBI, le ha proporcionado al primero una mayor capacidad de absorción de ácido que se ha reflejado en una mejor conductividad.

Anexos

Anexo 1: Reactivos y disolventes

Nº	Reactivos y disolventes	Referencias	Casa
1	Solución glicoxal al 40% en peso	15520	Riedel de- Haën
2	Amoniaco al 30 %	419941	Carlo Erba
3	Hidróxido de sodio en lentejas	141687	Panreac Quimica S.A.
4	Ácido clorhídrico al 37 %	403871	Carlo Erba
5	Cabón activo Darco®	242276	Sigma-Aldrich
6	Dietil éter	296082	Sigma-Aldrich
7	Hidruro de sodio al 60% en aceite mineral	452912	Sigma-Aldrich
8	N,N-Dimetilformamida anhidro 99.8%	227056	Sigma-Aldrich
9	SEMCl \geq 95.0%	92749	Fluka
10	Etil acetato grado analítico	20221	Carlo Erba
11	Magnesio sulfato anhidro PRS	MAO161QP	Quimivita S.A.
12	Diclorometano 99.9%	32222	Sigma-Aldrich
13	N-bromosuccinimida \geq 95.0%	18350	Fluka
14	Bicarbonato de sodio	141638	Panreac PRS
15	Hexano 95%	528215	Carlo Erba
16	Ácido 1,4-fenilendiborónico	417130-56	Sigma-Aldrich
17	1,1'-bis (difenílfosfina) ferroceno dicloruro de paladio (II) (PdCl ₂ (dppf)) al 97%	B7222	Frontier Scientific
19	Acetona 99.5%	179973	Sigma-Aldrich
20	Etanol 99.5%	161086	Panreac Quimica S.A.
22	Acido fosfórico 85%	W290017	Sigma-Aldrich
23	Ácido sulfurico 99%	339741	Sigma-Aldrich

Anexo 2: Instrumentación

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (^1H -RMN) se realizaron en un Espectrómetro Varian Gemini operando a una frecuencia de resonancia de 400 MHz. El desplazamiento químico está dado en ppm (partes por millón). Se ha utilizado como referencia el tetrametilsilano TMS. Los estudios de RMN se han realizado en el Instituto Químico de Sarria bajo la supervisión del Dr. X. Batllori.

Los Análisis Elementales (AE) se han realizado en un equipo Euro Vector EA 3000 en el Instituto Químico de Sarria a cargo de la señora Nuria Ruiz.

Los Análisis de Infrarojos (IR) fueron realizados en el espectrómetro Nicolet iS 10 por la señora Nuria Ruiz en el Instituto Químico de Sarria.

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados en una termobalanza Mettler-Toledo TG50 y TGA/SDTA851e/SF1100/MT1/712. Las muestras tuvieron un calentamiento progresivo, partiendo de 30°C hasta 900°C, elevando la temperatura 10°C/min en atmósfera de N_2 (etapa 1), seguido de un enfriamiento comenzando de 900°C hasta 300 °C, bajando progresivamente la temperatura 10°C/ min en atmósfera de N_2 (etapa 2) y finalmente se elevó la temperatura de 300°C hasta 900°C aumentando la temperatura 10°C/ min en atmósfera oxidante. Los análisis termogravimétricos fueron realizados en el Instituto Químico de Sarria en el departamento de P.Q.A.T.

Las micrografías fueron realizadas en un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) JEOL 5310 realizadas por el Dr. J. Abella en el Instituto Químico de Sarria.

Para realizar el cálculo de la viscosidad inherente se utilizó en un viscosímetro Canon Frenske para el polímero síntesis A y un viscosímetro Ubbelohde para el polímero síntesis B en el Instituto Químico de Sarria en el departamento de Procesos Químicos de Alta Tecnología (P.Q.A.T.).

La determinación del peso molecular por GPC se llevó a cabo en un HPLC serie 1050 Hewlett-Packard equipado con dos columnas GPC Ultrastayragel, 103 y 104 Å,

utilizando como fase móvil tetrahidrofurano (THF). El peso molecular se calculó por comparación con los tiempos de retención de patrones de poliestireno. La determinación del peso molecular se realizó en el Instituto Químico de Sarria.

En la medición de la conductividad DC del polímero en pastillas se utilizó una fuente de corriente SourceMeter Keithley 2400 y fueron realizadas a temperatura ambiente. Las mediciones se llevaron a cabo por el Dr. V. Gomis del departamento de Física de Universidad Politécnica de Cataluña.

La conductividad obtenida por el método de las cuatro puntas en membrana fue obtenida en equipo diseñado por los ingenieros del grupo de Micro y Nanotecnologías (MNT) de la UPC. El equipop consiste en cuatro puntas separadas una distancia de 1 mm entre sí, una fuente de corriente para las puntas externas y un voltímetro para la medida de voltaje entre las puntas internas. Las medidas se desarrollaron en una sala blanca con una temperatura de 21°C y humedad relativa de 20-25%. Las mediciones de la conductividad de la membrana y del grosor fueron realizadas por la ingeniera Gema López y el Dr. Pablo Ortega pertenecientes al grupo de Micro y Nanotecnologías (MNT) de la Universidad Politécnica de Cataluña.

El grosor de la membrana se midió utilizando un perfilómetro Alpha-Step D-120 KLA-Tencor. La medición fue realizada por la ingeniera Gema López del grupo de Micro y Nanotecnologías (MNT) de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Bibliografía

1. La Energía del Hidrógeno y las Pilas de Combustible. Comisión Europea. Dirección General de Investigación. Dirección General de Energía y Transportes. EU R20719 ES, Bélgica, 2003.
2. L. Marlino. Government's Role in Energy Efficient Transportation. IEEE Power Electronics Society NEWSLETTER. Vol.17, Nº 4, pp. 7-9. 2005.
3. L. Carrete, K. A. Friedrich, U. Stimming. Fuel Cells Fundamentals and Applications. Nº1, 2001.
4. J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell. High temperature membranes. In: W. Vielstichm (Brazil), A. Lamm (Germany), H.A. Gasteiger (USA), editors. Handbook of fuel cells, Vol. 3, pp. 436–446. John Wiley & Sons Ltd.; 2003.
5. S. Banerjee, D.E. Curtin. Nafion Perfluorinated membranes in fuel cell. Journal of Fluorine Chemistry, 125, pp. 1211-1216, 2004.
6. EG&G Technical Service for the U.S. Department of Energy. Hand Book, DOE/NETL-2002/1179, Fuel Cell Handbook, pp. 3-4, 11-12, 6th edn, USA, 2002.
7. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C. Chemistry of Materials, 15, pp. 4896-4915, 2003.
8. Q. Li, R. He, J.-A. Gao, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C. Journal of the Electrochemical Society. 150 (12), pp. A1599-A1605, 2003.
9. R. Koch, E. López, N. Divins, M. Allué, A. Jossen, J. Riera, J. Llorca. Ethanol catalytic membrane reformed for direct PEM FC feeding. International Journal of hydrogen energy, 38, pp. 5605-5615, 2013.
10. F. Barbir. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Elsevier Academic Press. 2005.

11. J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M.Litt. Acid-doped polybenzimidazoles: A new polymer electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*. 142 (7), pp. L121-L123, 1995.
12. Celtec®-P Serie Membrane Electrode Assembly Technical Information Brochure Status: August 2010 BASF Fuel Cell.
13. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan. Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications – a review., *Journal of Membrane Science*, 259, pp. 10-26, 2005.
14. J.A. Asensio, E.M. Sánchez P. Gómez-Romero. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. *Chemical Society Reviews*, 39(8), pp. 3210-3239, 2010.
15. A. Schechter, R.F.Savinell. Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells. *Solid State Ionics*, 147 (1-2), pp. 181-187, 2002.
16. G.Inzelt, M.Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 45 (15-16), pp. 2403-2421, 2000.
17. D. Sánchez. 2,2'- biimidazoles: Síntesis y aplicaciones como nuevos materiales. Tesis Doctoral. Instituto Químico de Sarria (IQS) de la Universidad Ramón Llull. 2003.
18. J.A. Asensio. Membranas conductoras protónicas basadas en polímeros de tipo polibencimidazol. Aplicación a pilas de combustibles de electrolito polimérico. Tesis Doctoral. Instituto Químico de Sarria (IQS) de la Universidad Ramón Llull. 2003.
19. M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata. Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte: Poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules. *Electrochimica Acta*, 45 (8), pp. 1395-1398, 2000.
20. J.A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero. Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid-impregnated poly(2,5-benzimidazole) membranes. *Journal of the electrochemical society*, 151 (2), pp. A304-A310, 2004.
21. M. Barnett. P. Secondo, H. Collier. Synthesis and characterization of new 1,1-diester, diketone, dinitrile derivatives of 2,2'-Biimidazole. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 33(4), pp. 1363-1365, 1996.

-
22. J.A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero. Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting. *Journal of Membrane Science*, 241 (1), pp.89–93. 2004.
23. D.P. Matthews, J. R. McCarthy, J. P. Whitten. A Convenient Synthetic Route to 2,2'-Biimidazole. *Synthesis*, 4, pp. 336-337, 1986.
24. C. Kirchner, B. Krebs. Pentacoordinate zinc complexes of imidazole nitrogen donors as structural models for the active site in enzymes: preparation and crystal structures of $(\mu\text{-}2,2'\text{-biimidazole})\text{tetrakis}(2,2'\text{-biimidazole})\text{dizinc(II)}$ tetraperchlorate trihydrate and bis(2,2'-biimidazole) (formato)zinc(II) perchlorate. *Inorganic Chemistry*, 26 (21), pp. 3569-3576, 1987.
25. J.P. Whitten, D.P. Matthews, J.R. McCarthy. [2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl (SEM) as a novel and effective imidazole and fused aromatic imidazole protecting group. *Journal of Organic Chemistry*, 51 (10), pp. 1891-1894. 1986.
26. Iddon B., Khan N. Azoles. A convenient synthesis of polysubstituted imidazoles from 1-protected 2,4,5-tribromoimidazoles. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, pp. 1453-1455, 1987.
27. D. Sánchez, S. Borros, S. Nonell, J.I. Borrell, C. Colominas, J. Teixidó. Regioselective Symmetrical Bromination of Protected 2,2'-Biimidazole. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 39 (4), pp. 733-735, 2002.
28. T. Yamamoto, T. Uemura, Synthesis and Characterization of New π Conjugated Polymers Constituted of Five-Membered Rings: Poly(2,2_-biimidazole-5,5_-diyl)s. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40 (15), pp. 2686–2688, 2002.
29. D. Wang, J.A. Haseltine. Comparison of phenylboronic acid phenyltrimethyltin in the palladium-catalyzed arylation of 1,5 -dialkylimidazoles. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 31 (6), pp. 1637-1639, 1994.
30. N. Miyaura, A. Suzuki. Palladium-Catalyzed Cross- Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*, 95 (7), pp. 2457-2483, 1995.
31. R. Bouchet. E. Siebert. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 118 (3-4), pp. 287-299, 1999.
32. A.C. Chapman, L.E. Thirlwell. Spectra of phosphorus compounds—I the infrared spectra of orthophosphates. *Spectrochimica Acta*, 20 (6), pp. 937-947, 1964.
33. J.A. Asensio, S. Borrós, P. Gómez-Romero. Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles. *Journal Polymers Science, Part A: Polymer Chemistry*, 40 (21), pp. 3703-3710, 2002.
-

34. J.A. Asensio, S. Bórros, P. Gómez-Romero. Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid Impregnated poly(2,5-benzimidazole) Membranes. *Journal of Membrane Science*, 241 (1), pp. 89-93, 2004.
35. X. Grippa, B. Bonnet, B. Mula, D. J. Jones, and J. Roziere. Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. *Journal Material. Chemistry*, 9 (12), pp. 3045-3049, 1999.
36. S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell. Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environment. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (4), pp. 1225-1232, 1996.
37. T.A. Skotheim, J. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, third edition. Chapter 6, pp.4-7. CRC Press. USA. 2006.
38. J. Lobato, P Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, G. Manjavacas. Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylen)-5,5-bibenciimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. *Journal of Membrane Science*, 280 (1), pp. 351-362, 2006.
39. E.W. Choe, A.B. Conciatori, Synthesis of high molecular weight polybenziimidazole with arylhalo phosphorus compound catalyst, US Patent 4535144, August 13, 1985.
40. B Xing, O. Savadogo, The effect of acid doping on the conductivity of the polibenzimidazole (PBI). *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2 (2), pp. 95-101, 1999.
41. Q Li, J.O. Jensen, R.F. Savinell, N. J.Bjerrum. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science*, 34 (5), pp. 449-477, 2009.
42. N.S. Trown, Method for the preparation of Polybenzimidazole Membranes, U.S. Patent 4693825, 1987.
43. M. Litt, R. Ameri, Y. Wang, R. Savinell, J. Wainwright, Polybenzimidazoles/phosphoric acid solid polymer electrolytes: mechanical and electrical properties. *Materials Research Society. Symposium Proceedings. Vol. 548*, pp. 313-323, 1999.
44. E.W. Choe, D.D. Choe. Polybenziimidazoles (overview). In: Salamone JC.editor. *Polymeric materials encyclopedia*, Vol. 7, pp. 5619-5638. New York: CRC Press. 1996.

45. Q. Li, R. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum. PBI- based polymer membranes for high temperature of fuel cell –Preparation, characterization and fuel cells demonstration. *Fuel Cells*, 4 (3), pp. 147-159, 2004.
46. S. C. Kumbharkar, P. B. Karadkar, U. K. Kharu. Enhancement of gas permeation properties of polybenzimidazoles by systematic structure architecture. *Journal of Membrane Science*, 286, pp. 161–169, 2006.
47. R. He, Q. Li, A. Bach, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum. Physicochemical Properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. *Journal of membrane science*, 277 (1-2), pp. 38-45, 2006.
48. D. R. Pesiri, B. Jorgensen, R. C. Dye. Thermal optimization of polybenzimidazole meniscus membranes for the separation of hydrogen, methane, and carbon dioxide. *Journal of Membrane Science*, 218 (1-2), pp.11–18, 2003.
49. Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell. Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal Electrochemical Society*. 151, pp. A8-A16. 2004.
50. F.M. Smits. Measurement of sheet resistivity with the four point probes. *Bell System Technical Journal*. 37 (1), pp 711-718 (1958).
51. L.J. Van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall Effect of a disc of arbitrary shape. *Philips Technical Review*. 20, pp. 220-224, (1958).