

# *Pilas de combustible de Membrana polimérica*

Juan Antonio Asensio, Juan Peña, Domingo Pérez-Coll, Juan Carlos Ruiz-Morales, David Marrero-Lopez, Pedro Nuñez, Belén Ballesteros, Jesús Canales-Vazquez, Salvador Borrós<sup>2</sup> y Pedro Gómez-Romero\*

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, CIN2 (CSIC-ICN), Campus UAB, 08193 Bellaterra (Barcelona).

<sup>2</sup>Grup d'Enginyeria de Materials (GEMAT), Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull

*Piles de combustible de Membrana polimérica*

*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*

*Recibido: 22 de junio de 2011; aceptado: 2 de septiembre de 2011*

## RESUMEN

En este trabajo revisamos brevemente las pilas de combustible poliméricas (PEM) basadas en membranas de intercambio protónico y que constituyen la tecnología idónea de pilas de combustible de baja temperatura, y por tanto las más adecuadas para aplicación en transporte. Revisaremos los materiales que las componen pero también los desarrollos necesarios para su implantación definitiva en un mercado inclemente con las tecnologías caras, por limpias que sean.

**Palabras claves:** pila de combustible, membrana polimérica, PEMFC, catalizador, electrolito

## SUMMARY

In this paper we briefly review polymer fuel cells (PEM) based on proton exchange membranes, which are the ideal technology for fuel cells at low temperature, and therefore more suitable for use in transportation. We will review the materials that compose them, but also the necessary developments for its final implementation in a market that it is not friendly with expensive technologies, even they are clean.

**Key words:** Fuel Cell, Proton Exchange membrane, PEMFC, catalyst, electrolyte.

## RESUM

En aquest treball revisem breument les piles de combustible polimèriques (PEM) basades en membranes d'intercanvi protònic i que constitueixen la tecnologia idònia de piles de combustible de baixa temperatura, i per tant les més adequades per a aplicació en transport. Revisarem els materials que les componen però també els desenvolupaments necessaris per a la seva implantació definitiva en un mercat inclement amb les tecnologies cares, per netes que siguin.

**Paraules Clau:** Piles de combustible, membrana polimèrica, PEMFC, catalitzador, electròlit

## INTRODUCCIÓN

Las Pilas de Combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica en forma de corriente continua.[1-5] Una Celda de Combustible está constituida básicamente por dos electrodos separados por un electrolito. El combustible se hace circular continuamente por el ánodo (electrodo negativo), mientras que un oxidante, generalmente oxígeno o aire, se alimenta continuamente en el cátodo (electrodo positivo).

Aunque los componentes son semejantes a los que forman una batería (ánodo, cátodo y electrolito), éstas difieren de las pilas de combustible en que las baterías son dispositivos de almacenamiento de energía, que suministran potencia hasta que uno de los reactivos almacenados en la misma batería se consume (si se trata de baterías secundarias, se puede regenerar este reactivo mediante la recarga). Por el contrario, las pilas de combustible son capaces de producir energía durante tanto tiempo como se mantenga la alimentación del combustible y el oxidante a los electrodos.

Las pilas de combustible presentan diversas ventajas frente a los dispositivos de generación de energía convencionales. En primer lugar, los diferentes tipos de pilas de combustible presentan rendimientos del orden de 40 – 60 %, mayores que los motores de combustión. La conversión electroquímica de energía directamente en corriente eléctrica permite alcanzar rendimientos más elevados que en motores térmicos, debido a que las pilas de combustible no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot. En los casos en que es posible la cogeneración el rendimiento aún puede aumentar considerablemente. Por otro lado, cuando una pila emplea hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante, únicamente se produce agua, electricidad, y calor (Figura 1). Aunque obviamente hay que considerar el origen del hidrógeno para etiquetarla como una tecnología total o parcialmente limpia, las pilas de combustible reducen la contaminación local y gracias a su elevada eficiencia dan lugar a bajas emisiones totales, incluso con hidrógeno procedente del reformado del metano. Este elevado rendimiento y la baja emisión de contaminantes (por ejemplo, incluso cuando se usa metanol como combustible, no se producen NO<sub>x</sub>) las hacen muy interesantes para aplicaciones en transporte. Además pre-

\*Autor per la correspondencia: [pedro.gomez@icmab.es](mailto:pedro.gomez@icmab.es)

sentan una gran flexibilidad de combustibles, y son modulares en cuanto a potencia conectándolas en serie.

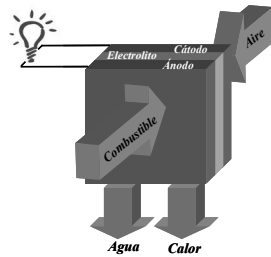


Figura 1.- Esquema básico de una Celda de Combustible.

Los diferentes tipos de pilas de combustible se pueden clasificar en función de la temperatura o del tipo de electrolito empleado. [4] Entre los tipos con un mayor esfuerzo en I+D destacan las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)[5] y las pilas PEM que discutimos aquí.

La clasificación en función del electrolito es la más habitual, y en la mayoría de casos el tipo de electrolito da nombre al tipo de pila de combustible. El electrolito cumple dos funciones. En primer lugar, mantiene separadas las semireacciones anódica y catódica impidiendo el paso de electrones y de los gases a través de ella. Además, permite el transporte de los iones de uno a otro electrodo, cerrando así el circuito entre los dos electrodos. Según el electrolito empleado (el cual a su vez delimita el margen de temperatura de trabajo), podemos distinguir entre los siguientes tipos de pilas de combustible (véase figura 2).

- Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* o *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de metanol directo (DMFC, *Direct Methanol Fuel Cells*).
- Pilas de combustible alcalinas (AFC, *Alkaline Fuel Cells*).
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cells*)
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cells*).
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*).

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Oxidante	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Cátodo	↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓
Electrolito	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Ánodo	↑↓	↑	↑↑	↑	↑↓	↑↓
Combustible	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
	Pila alcalina	Pila de electrolito polimérico	Pila de metanol directo	Pila de ácido fosfórico	Pila de carbonatos fundidos	Pila de óxido sólido

Figura 2.- Tipos de Pilas de Combustible.

A modo de resumen, la tabla 1 muestra las características de las diferentes pilas de combustible en cuanto a su construcción (electrodos y electrolitos), temperaturas de trabajo, combustibles, etc., así como sus principales ventajas e inconvenientes.

Las pilas de combustible también se pueden clasificar en dos grupos según el rango de temperaturas en el que tra-

bajan. Por un lado, las pilas que trabajan a baja temperatura (hasta 200 °C) necesitan el uso de metales nobles, típicamente platino, como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción, ya que a estas temperaturas las cinéticas de reacción son muy lentas. Estas pilas presentan una rápida respuesta a los cambios de carga y tienen un corto tiempo de encendido. Se destinan a generar corriente eléctrica con potencias de salida inferiores a 1 MW. Se encuentran disponibles comercialmente, pero necesitan de un suministro de hidrógeno relativamente puro. Las pilas de combustible que trabajan a temperaturas elevadas (hasta 1000 °C) no pueden emplear electrolitos acuosos. Por otro lado, dado que a tan altas temperaturas la cinética de los electrodos aumenta considerablemente, no es necesario el uso de metales nobles como el Pt para los electrodos. Se destinan a la generación de energía para potencias mayores de 1 MW. Además, estas temperaturas de trabajo permiten implementar procesos de cogeneración o reformado de los combustibles.

**Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC).**

**Origen de las PEMFC** en 1959 Grubb, de General Electric (GE), patentó una pila de combustible que empleaba por primera vez una resina polimérica como electrolito sólido. Este tipo de pilas atrajo el interés de la NASA, que las empleó en el proyecto espacial Gemini. Para dicho proyecto GE desarrolló una pila de 1 KW empleando membranas de poliestireno sulfonado. Sin embargo, la poca densidad de energía (< 50 mW·cm<sup>-2</sup>) llevó a la NASA a emplear una pila alcalina en el proyecto Apollo. No obstante, basándose en el fundamento de estas primeras pilas PEMFC, se han estudiado gran variedad de electrolitos poliméricos alternativos, así como catalizadores y otros componentes de la pila, los cuales se detallan en este capítulo, que han permitido mejorar sensiblemente el rendimiento de este tipo de pilas.[6-9]

**Fundamento del las PEMFC**

En una PEMFC alimentada con hidrógeno, las reacciones que tienen lugar en los electrodos son dos. En primer lugar, en el ánodo, el hidrógeno se disocia dando lugar a dos protones y dos electrones. Mientras que los dos protones son conducidos a través del electrolito hacia el cátodo, los electrones circulan por el circuito externo generando corriente eléctrica. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los protones que llegan del ánodo a través de la membrana y los electrones que circulan por el circuito externo, dando agua como único producto. Para que las reacciones en los electrodos tengan lugar, y se produzca el transporte de los protones a través de la membrana, las pilas se construyen como se esquematiza en la figura 3 y se describe a continuación.[3, 10]

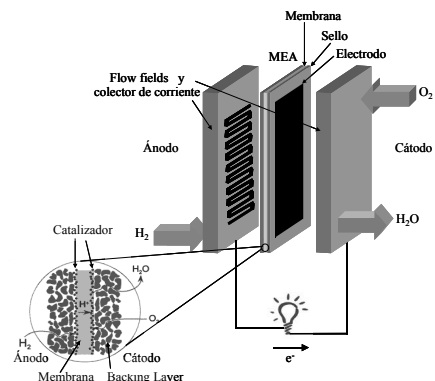


Figura 3.- Esquema detallado de una PEMFC.

**Tabla 1.- Comparación de los diferentes tipos de pilas de combustible.**

	Pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC)	Pilas de Combustible de ácido Fosfórico (PAFC)	Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)
Electrolito	Polímero orgánico (generalmente perfluorosulfonado)	H3PO4 100 % en una matriz de carburo de silicio	Polímero orgánico (generalmente perfluorosulfonado)
Estado del electrolito	Sólido	Líquido	Sólido
Temperatura de trabajo / °C	< 100	150 - 220	< 100
Ánodo	Pt sobre Carbono poroso	Pt sobre Carbono poroso	Pt / Ru sobre Carbono poroso
Cátodo	Pt sobre Carbono poroso	Pt sobre Carbono poroso	Pt sobre Carbono poroso
Combustible	H <sub>2</sub> libre de CO	H <sub>2</sub>	Metanol / agua
Oxidante	O <sub>2</sub> o aire	Aire	O <sub>2</sub> o aire
Reacción anódica	H <sub>2</sub> → 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> → 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 6 H <sup>+</sup> + 6 e <sup>-</sup>
Reacción catódica	1/2 O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	1/2 O <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	3/2 O <sub>2</sub> + 6 H <sup>+</sup> + 6 e <sup>-</sup> → 3 H <sub>2</sub> O
Reacción global	H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH + 2 O <sub>2</sub> → 2 H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>
Electrolito conductor de	H <sup>+</sup> →	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> →
Ventajas	Baja temperatura de trabajo Rápida puesta en marcha El electrolito sólido reduce la corrosión	Puede emplear H <sub>2</sub> impuro Alta eficiencia acoplado a procesos de cogeneración	Baja temperatura Rápida puesta en marcha El electrolito sólido reduce la corrosión
Inconvenientes	Precio de los catalizadores Sensible a las impurezas y al CO en el combustible	Precio de los catalizadores Baja potencia Gran tamaño / peso	Precio de los catalizadores Sensible a las impurezas del combustible

**Tabla 1 (continuación).- Comparación de los diferentes tipos de pilas de combustible.**

	Pilas de Combustible Alcalinas (AFC)	Pilas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC)	Pilas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)
Electrolito	KOH 30-50 % para T < 120 °C KOH 85 % para T ~ 250 °C	Circonia estabilizada con óxido de itrio (YSZ, Yttrium Stabilized Zirconia)	Mezcla de carbonatos alcalinos en una matriz de LiAlO <sub>2</sub>
Estado del electrolito	Disolución acuosa	Sólido	Líquido
Temperatura de trabajo / °C	65 - 250	600 - 1000	600 - 700
Ánodo	Ni, Ag, óxidos metálicos, o metales nobles.	cermet de Ni en ZrO <sub>2</sub>	Ni-Cr / Ni-Al
Cátodo		LaMnO <sub>3</sub> dopado con Sr	NiO litiado
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> y reformados	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , reformados, gas natural,...
Oxidante	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> o aire	O <sub>2</sub> o aire conteniendo CO <sub>2</sub>
Reacción anódica	H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup> → 2 H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + O <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup>
Reacción catódica	1/2 O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> → 2 OH <sup>-</sup>	1/2 O <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → O <sup>2-</sup>	1/2 O <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2 e <sup>-</sup> → CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Reacción global	H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>
Electrolito conductor de	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	CO <sup>2-</sup>
Ventajas	Alta eficiencia Reacción catódica más rápida	Acepta reformados, CO y CO <sub>2</sub> El electrolito sólido reduce la corrosión	Catalizadores más económicos Acepta reformados, CO y CO <sub>2</sub>
Inconvenientes	Sensible a impurezas del combustible y al CO <sub>2</sub> No puede emplear aire (CO <sub>2</sub> )	La elevada temp. de trabajo dificulta el diseño y la selección de materiales	Electrolito corrosivo CO <sub>2</sub> necesario en el cátodo

### Componentes de las PEMFC

#### La Membrana.

Las membranas más comúnmente empleadas actualmente son membranas poliméricas formadas por un ionómero perfluorosulfonado, de entre los que destaca el Nafion®. Esta membrana se caracteriza por un esqueleto perfluorosulfonado tipo PTFE (politetrafluoroetileno) con cadenas laterales terminadas en grupos sulfonato, como se describe detalladamente más adelante. Para que esta membrana sea conductora de protones, deberá encontrarse fuertemente hidratada. Los gases de entrada deben ser humidificados para evitar la deshidratación de la membra-

na pero evitando la inundación de los electrodos, por lo que la gestión de la humedad es clave en las PEMFC actuales. Éste es uno de los componentes más importantes de una PEMFC, por lo que más adelante se detallan las diferentes tendencias en el desarrollo de nuevas membranas conductoras de protones.

**Los Electrodos.** Se utilizan electrodos porosos de difusión de gases. Están formados por una fina capa de Pt /C sobre una tela o papel de carbono poroso impermeabilizada con un material adecuado como el PTFE (*backing layer*). Este *backing layer* actúa como soporte y como capa de difusión de los gases hacia el electrodo de Pt. Inicialmente,

se empleaban cantidades de Pt alrededor de  $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ , lo que actualmente se ha reducido a menos de  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Dada la baja temperatura de trabajo (por debajo de  $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), el catalizador es muy sensible al CO. Trazas de CO envenenan el catalizador, ya que por debajo de los  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  el CO se une fuertemente al Pt, ocupando lugares a los que no puede acceder el  $\text{H}_2$ . Una línea de mejora de la actual tecnología se dirige hacia el desarrollo de membranas que puedan trabajar por encima de los  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , de modo que las pilas puedan trabajar con hidrógeno de menor pureza, incluso proveniente de reformado de gas natural.

En una etapa inicial de desarrollo de las pilas PEM, los avances relacionados con los materiales de electrodo se limitaron al desarrollo de electrocatalizadores de platino nanoparticulados, que maximizasen la superficie activa de dicho catalizador de forma que la actividad se mantuviese reduciendo la cantidad de platino empleado. Posteriormente se han ensayado un número muy elevado de catalizadores alternativos, de muy diversos tipos, desde metales o aleaciones tales como las ya clásicas Pt/Ru hasta óxidos, e incluso polímeros conductores o materiales híbridos.[7] El principal reto se centra en la sustitución del platino en el electrodo positivo, donde tiene lugar la reducción del oxígeno. Es éste un proceso que involucra cuatro electrones y por tanto cinéticamente complejo y delicado. La reducción parcial de oxígeno para dar por ejemplo radicales peróxido o superóxido sería muy perjudicial para el funcionamiento a largo plazo de las celdas y por tanto no cualquier electrocatalizador vale como alternativa al platino. A pesar de que el Pt es peor catalizador para la reducción del oxígeno que para la oxidación del hidrógeno, hasta el momento no se ha descubierto un material electrocatalizador que lo supere.[7] Éste es uno de los grandes retos pendientes para llegar a la implementación práctica de las pilas PEM

*Los MEAs (Ensamblajes Membrana-Electrodos).*

En la interfase electrodo-membrana deben estar en contacto el gas, el Pt/C, y el electrolito. De este modo, al mismo tiempo se debe producir la disociación del hidrógeno sobre el Pt, los protones han de ser transportados a través de la membrana hacia el cátodo, y los electrones hacia el circuito externo. Simultáneamente, en el cátodo, los protones y los electrones han de alcanzar el Pt/C, y reaccionar con el oxígeno dando agua. Para que se produzcan todos estos fenómenos, ha de existir un muy buen contacto entre los electrodos y la membrana formando un MEA (*Electrode-Membrane Assembly* o ensamblaje membrana-electrodos). Esto se consigue empleando diferentes técnicas de preparación.

En primer lugar se ha de preparar una tinta del Pt/C en un disolvente adecuado. También se puede añadir un aglutinante (*binder*) como por ejemplo PTFE. Para mejorar la adhesión de los electrodos a la membrana, se puede incluir una parte del polímero del cual está fabricada la membrana que también servirá como *binder*. El modo más habitual de preparar los MEAs consiste en aplicar esta tinta sobre un soporte o *backing layer* para después evaporar el disolvente. Dos electrodos así preparados se colocan a ambos lados de una membrana, y se prepara el MEA aplicando presión y calentando simultáneamente (*hot-pressing*). Otros métodos alternativos consisten en depositar la tinta sobre una cara de la membrana empleando diferentes técnicas, dejar secar y aplicar la tinta a la otra cara.

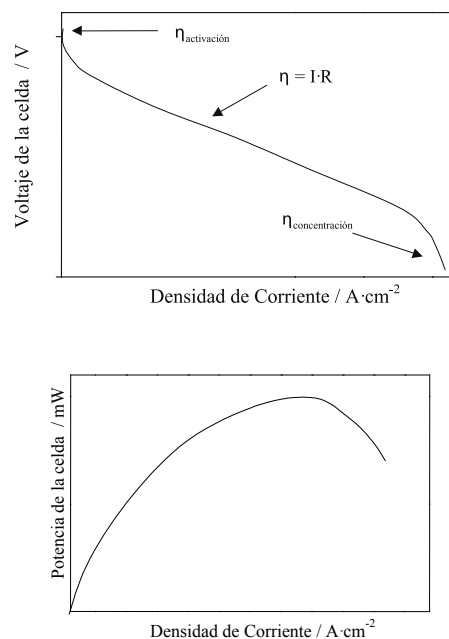
#### Diseño de las PEMFC.

Dentro de una PEMFC, el MEA se encuentra presionado entre dos placas, metálicas o de grafito, en las cuales se

han mecanizado unos surcos que actúan de distribuidores de gases (*flow fields*). Estos canales distribuyen los gases homogéneamente en toda la superficie del electrodo, y al mismo tiempo, las placas actúan de colectores de la corriente generada en la celda. Entre los *flow fields* y el MEA se colocan unos sellos que evitan las fugas de gases.

#### Curvas de polarización de las pilas de combustible PEMFC

El voltaje teórico máximo alcanzable por una pila de combustible alimentada con  $\text{H}_2/\text{O}_2$  es  $1.23 \text{ V}$ . Sin embargo, a intensidades bajas existe una polarización a circuito abierto por activación del electrodo que se traduce en un descenso del voltaje de la celda. Para intensidades medias, el descenso del potencial de la pila en función de la intensidad es debido a una polarización óhmica causada por la resistencia interna de toda la celda. Finalmente, a altas densidades de corriente, se da una polarización por concentración, causada por un rápido consumo de los gases, más rápido que la difusión de éstos a través de los electrodos (véase figura 4). La polarización por activación dependerá del tipo de catalizador, mientras que la resistencia óhmica será causada principalmente por la mayor o menor conductividad protónica de la membrana. Finalmente, la polarización por concentración solamente puede reducirse incidiendo en el desarrollo de todo el sistema (catalizador, electrodos, canales de distribución de gases,... así como de la preparación del MEA).



**Figura 4.-** Curvas típicas de polarización y de potencia de una PEMFC

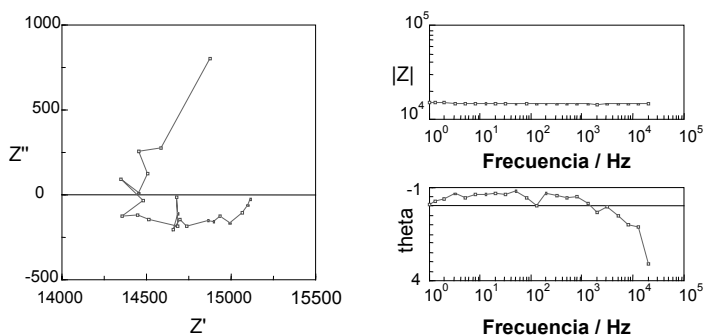
**Tabla 2.-** Primeras membranas utilizadas en PEMFC.[7]

Periodo	Membrana	Densidad de potencia / $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	Durabilidad / miles de h
1959-1961	Basadas en ácido fenolsulfónico	0.05-0.1	0.3-1
1962-1965	Poliestireno sulfonado	0.4-0.6	0.3-2
1966-1967	Politrifluoroestireno sulfonado	0.75-0.8	1-10
1968-1970	Nafion® (experimental)	0.8-1	1-100
1971-1980	Producción de Nafion®	6-8	10-100

Para aumentar la potencia, se puede aumentar el área de los MEA, lo cual hace aumentar la intensidad generada en la celda. Otro modo de aumentar la potencia consiste en apilar un cierto número de celdas, obteniendo un voltaje total que será la suma del voltaje de cada celda. Además del área de las celdas y el número de estas, también influyen otros muchos parámetros. La potencia máxima alcanzable aumenta al aumentar la temperatura (ya que aumenta la conductividad del electrolito, y mejora la cinética de los electrodos). También aumenta la potencia al emplear oxígeno puro en lugar de aire, al aumentar la presión de los gases, disminuyendo el grosor del electrolito (ya que disminuye la caída óhmica), o aumentando la cantidad (superficie activa) de platino en los electrodos. Para optimizar el rendimiento de una celda será necesario optimizar todos estos parámetros.

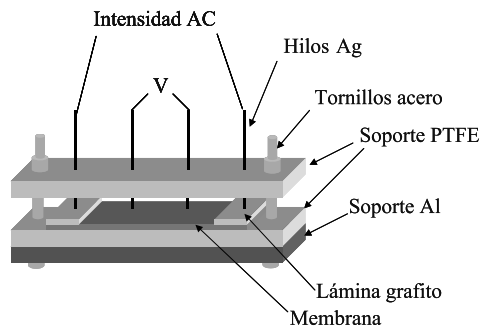
**Membranas conductoras protónicas para PEMFC y DMFC**  
**Requerimientos para la membrana.** La principal característica de una membrana es su **conductividad protónica**, al tiempo que ha de ser un aislante electrónico, de modo que el circuito se cierre externamente generándose corriente eléctrica como se ha dicho anteriormente. Para su aplicación práctica, la conductividad protónica de una membrana ha de estar, al menos, en torno a los  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

La conductividad protónica puede medirse de diferentes modos (Figuras 5 y 6). Dado que la conductividad dependerá de las condiciones (principalmente de la temperatura y la humedad relativa), un método que permite contrastar los resultados es el desarrollado por Cahan et al. [11] Este método consiste en realizar una medida de impedancia compleja utilizando cuatro electrodos en línea. De este modo la medida no se ve afectada por la frecuencia dentro de un amplio margen de frecuencias, dado como resultado un valor puramente resistivo (ver figura 5) Por otro lado la medida se realiza dentro de una cámara con la humedad controlada, en un horno a una temperatura prefijada. Evidentemente, la membrana también actúa como separador de los gases reactantes (eg  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ), por lo que es imprescindible una muy **baja permeabilidad** a dichos gases. La permeabilidad a los gases se traduciría en una caída de potencial.



**Figura 5.-** Diagrama de Nyquist (izquierda), y de Bode (derecha), de una membrana de ABPBI-3.0  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a  $150^\circ\text{C}$  y 30 % Humedad Relativa.[99]

Por otro lado deberá tener una resistencia mecánica suficiente como para permitir la preparación de MEAs (generalmente obtenidos por prensado en caliente), o poder trabajar con los gases a presión.



**Figura 6.-** Celda empleada en las medidas de Impedancia AC con 4 contactos en el plano de la muestra.[11, 99]

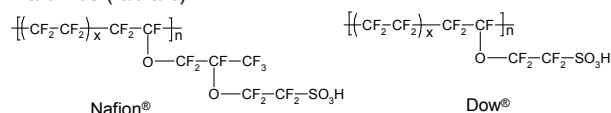
Finalmente, pero no menos importante, es el coste de la membrana. Es importante tener en cuenta que si se trata de una tecnología que aspire a la producción y comercialización masivas ha de ser económicamente viable, puesto que la rentabilidad siempre ha sido y aún sigue siendo el principal factor para el desarrollo de cualquier tecnología, por muy limpia que sea.

**Tipos de membranas.** En las secciones siguientes discutiremos los aspectos relacionados con las membranas de pilas PEM, que junto con el desarrollo de catalizadores es uno de los aspectos claves de su desarrollo y que constituye el tema de nuestra investigación.

**Membranas perfluorosulfonadas.** Como ya se ha comentado, el poliestireno sulfonado fue el electrolito empleado en las pilas de 1 kW de General Electric utilizadas en los vuelos Gemini de la NASA como generador de energía auxiliar en los años 60. El salto cualitativo más importante en el desarrollo de membranas para PEMFC fue la sustitución de las membranas de poliestireno sulfonado por las membranas perfluorosulfonadas de Dupont (Nafion®) en los años 70.[6] Posteriormente se ha desarrollado una gran variedad de membranas sulfonadas basadas en la misma estructura perfluorosulfonada. Los polímeros perfluorosulfonados contienen un esqueleto fluorocarbonado tipo PTFE, con cadenas laterales unidas por enlace éter, y terminadas en grupos sulfonato.[12]

La membrana más estudiada de este tipo es el Nafion®, desarrollada a finales de los años 60 por Dupont, y ha sido empleada en una gran variedad de sistemas electroquímicos como procesos cloro-álcali, electrolisis, sensores o pilas de combustible. La primera membrana comercial fue el Nafion® 120, seguida del Nafion® 117.

Posteriormente, Dow Chemical Company desarrolló membranas con un menor peso equivalente (masa de polímero seco por mol de  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), obteniendo mayores densidades de potencia. La figura 7 muestra la estructura de las membranas de Nafion® y Dow®. Diferentes valores de x permiten obtener membranas con diferentes pesos equivalentes (tabla 3).



**Figura 7.-** Estructura de los polímeros Nafion® y Dow®.

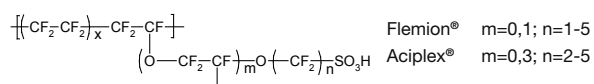
Después de este éxito de Dow®, Dupont perfeccionó las membranas de Nafion® disminuyendo el peso equivalente y el grosor de sus membranas, obteniendo resultados comparables a los que se obtienen utilizando las membranas Dow®.

**Tabla 3.-** Diferentes membranas comerciales de Nafion.[12]

Membrana	Peso equivalente	Grosor seco / mm
Nafion® 120	1200	250
Nafion® 117	1100	175
Nafion® 115	1100	125
Nafion® 112	1100	50
Nafion® 111	1100	25
Nafion® 105	1000	125

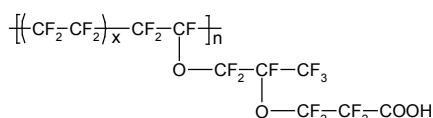
La compañía Gore ha desarrollado membranas de un ionómero perfluorosulfonado micro-reforzadas con Teflon® bajo el nombre comercial de Gore-Select®. Esto les ha permitido fabricar membranas de 5 mm de grosor, obteniendo conductividades diez veces mayores que las alcanzadas con Nafion®[13] y mejores resultados en PEMFC.[6, 12]

También Asahi Chemical y Asahi Glass Company han desarrollado membranas perfluorosulfonadas con cadenas laterales de gran longitud comercializadas como Aciplex® y Flemion®[14, 15] (Peso equivalente 1000, 50-120 mm) (véase figura 8).



**Figura 8.-** Estructura de los polímeros Flemion® y Aciplex®.

Asahi Chemical ha desarrollado asimismo membranas con una estructura tipo PTFE similar a la del Nafion, pero con grupos -COOH en el extremo de las cadenas laterales (figura 9). En pilas de combustible dan una baja potencia, probablemente debido a su menor conductividad,[12] ya que las membranas sulfonadas absorben una mayor cantidad de agua. Estas membranas han sido desarrolladas específicamente para procesos cloro-álcali por su mayor selectividad iónica.[16]

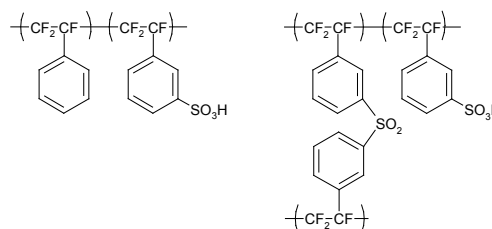


**Figura 9.-** Ionómeros perfluorados de Asahi Chemical con grupos carboxílicos.

El desarrollo de nuevas membranas ha permitido aumentar la densidad de potencia. Además estas nuevas membranas tienen una mayor durabilidad. Sin embargo, todas las membranas perfluorosulfonadas tienen un precio muy elevado y presentan algunos problemas como la deshidratación al aumentar la temperatura por encima de 100°C, lo cual hace que estas membranas sean inapropiadas para temperaturas entre 120 y 200°C.

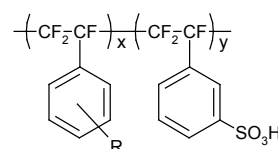
**Conductividad en Nafion®.** El Nafion® es la membrana más extensamente estudiada para el desarrollo de pilas de combustible poliméricas (PEMFC), ya que posee una alta conductividad protónica, buena resistencia mecánica, excelente estabilidad, y es comercialmente asequible. La conductividad del Nafion® es debida a la microestructura de la membrana.[17] Se ha postulado la existencia de agregados iónicos o *clusters*, formados por los iones sulfonato y por el agua absorbida por la membrana (~3-5 nm de diámetro), conectados por unos estrechos canales (diámetro ~1 nm). Así, cuando la membrana se deshidrata, el tamaño de los *clusters* y de los canales que los unen disminuye, lo cual disminuye la movilidad de los protones y en consecuencia la conductividad cae. Otro modelo propone la existencia de tres fases en las cuales, los *clusters* iónicos y las regiones cristalinas coexisten con una tercera zona amorfa, hidrófoba y con menor contenido de agua y grupos iónicos. Se han abordado dos vías para aumentar la conductividad de las membranas sulfonadas a temperaturas más altas, principalmente empleando Nafion®. La primera estrategia consiste en la introducción de sustancias hidrófilas que ayuden a mantener la membrana hidratada a temperaturas más elevadas. Por ejemplo se ha estudiado la introducción de cationes cesio,[12] heteropolíácidos,[18-20] SiO<sub>2</sub>[18] o ZrHPO<sub>4</sub>[12] en Nafion®. Todos estos materiales híbridos orgánico-inorgánicos se basan en la búsqueda de una sinergia entre los dos componentes, lo cual se ha empleado en muy diferentes áreas.[21] Una segunda estrategia consiste en sustituir el agua por otra sustancia o disolvente no acuoso, con un punto de ebullición mayor que el del agua, que actúe como aceptor de protones en la membrana perfluorosulfonada. Entre otros se han estudiado H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[22] o BMITf (trifluorometano sulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 0.1 S·cm<sup>-1</sup> a 180°C)[23] en Nafion®.

**Lonómeros parcialmente fluorados.** Se han estudiado membranas de copolímeros de a,b,b-trifluoroestireno y a,b,b-trifluoroestireno sulfonado, reticulados o no,[12] con una gran variedad de pesos equivalentes según la proporción de los dos monómeros (figura 10). Este tipo de membranas tiene una gran resistencia a la oxidación.



**Figura 10.-** Primeros polímeros basados en a,b,b-trifluoroestireno y a,b,b-trifluoroestireno sulfonado de Ballard.

Basadas en las membranas de a,b,b-trifluoroestireno sulfonado, Ballard ha desarrollado la tercera generación de sus membranas, BAM3G, incorporando a,b,b-trifluoroestirenos sustituidos[12, 24, 25] (figura 11). Estas membranas tienen unos pesos equivalentes de 735-407 g·mol<sup>-1</sup>. Las membranas BAM3G han sido estudiadas en pilas.



**Figura 11.-** Membranas BAM3G de Ballard

Otro tipo de membranas parcialmente sulfonadas son los polímeros de injerto (*grafted polymers*). Estas membranas se preparan en tres pasos.[26] En primer lugar se irradia el polímero con un haz de electrones o radiación gamma para producir especies activas (radicales). Esto hace posible injertar un segundo polímero que puede ser sulfonado. De este

modo se pueden producir membranas a un coste mucho menor que el Nafion®. Generalmente se utilizan películas de polímeros perfluorados,[8, 12, 26] como cadena principal, y poliestireno sulfonado como cadenas laterales (Figura 12), obteniéndose conductividades comparables a las de Nafion®.

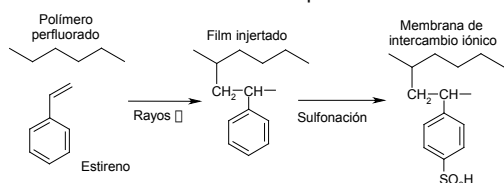


Figura 12.-Preparación de membranas mediante injerto de poliestireno.[8]

**Membranas ionoméricas no fluoradas,** (ver figura 13). Las primeras membranas fueron resinas de fenol sulfonado - formaldehído, seguidas de poliestireno sulfonado reticulado con divinilbenceno. Sin embargo, estas membranas presentaban una baja estabilidad química debido a que los enlaces C-H terciarios eran fácilmente atacables por el O<sub>2</sub>. [13]

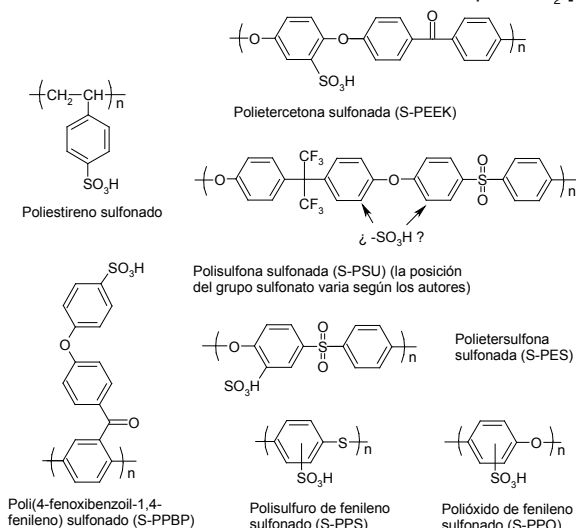


Figura 13.- Polímeros sulfonados no perfluorados.

Para solucionar este problema, se ha desarrollado una gran cantidad de polímeros con grupos arileno en la cadena principal. Estos grupos proporcionan una gran estabilidad térmica a los polímeros. Muchos de éstos se han sulfonado para obtener membranas conductoras de protones. Entre ellos destacan polifeniléteres, polietersulfonas, polietercetonas (PEEK), polisulfuros de fenileno, poliimididas y polieterimididas (figura 13).[12, 13, 15, 27] También se han sulfonado el PBI y otros polibencimidazoles, polibenzoxazoles y polibenzotiazoles, como se muestra más adelante. En cualquier caso, todos estos polímeros sulfonados requieren una elevada humedad para mantener su conductividad protónica.

**Membranas basadas en polímeros mezclados con ácidos.** Las membranas perfluorosulfonadas presentan diversas limitaciones. En primer lugar, son fuertemente dependientes de la humedad. Si se sobrepasan los 100°C se secan y pierden su conductividad. Por otra parte, el precio de estas membranas es elevado, lo cual limitaría una futura comercialización de las pilas de combustible. Como una posible alternativa a las membranas ionoméricas perfluoradas como el Nafion®, se ha propuesto una gran cantidad de polímeros dopados o mezclados con

ácidos fuertes (ver tabla 4). Estos ácidos son los que confieren conductividad protónica elevada al conjunto, haciendo así innecesaria la presencia de agua en la membrana, mientras que el polímero proporciona a la membrana una estabilidad mecánica adecuada.[28] La mayor estabilidad térmica de estos ácidos permite que estas membranas puedan trabajar a temperaturas superiores. Incluso el Nafion® ha sido dopado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> alcanzando 0.02 S·cm<sup>-1</sup> a 175 °C.[22] El ácido fosfórico es el ácido más empleado ya que es un buen conductor protónico, estable a temperaturas elevadas. Por ejemplo, a 200 °C tiene una conductividad de 0.8 S·cm<sup>-1</sup>. [29]

De entre los polímeros dopados con ácidos cabe destacar la familia de los polibenzimidazoles[30, 31], y especialmente el polibencimidazol (PBI) (figura 14) dopado con ácido fosfórico[32, 33]. Este polímero, al ser dopado con ácido, adquiere unas propiedades superiores a las de los demás, tal y como se detalla más adelante. El polibencimidazol fue el primer polímero de este tipo que, dopado con ácido fosfórico, se ha estudiado como membrana para pilas de combustible. Posteriormente se han desarrollado otros derivados y polímeros de tipo polibencimidazol para la fabricación de membranas PEM que dopadas con ácido fosfórico son excelentes alternativas al Nafion y que describiremos a continuación.

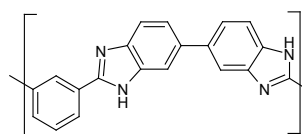
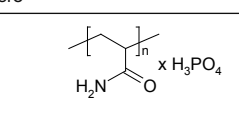
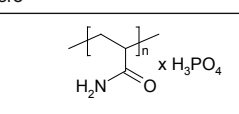
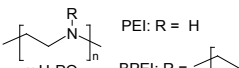
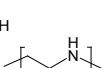
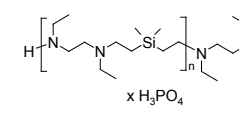
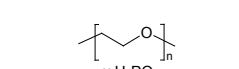
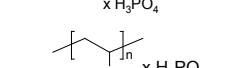
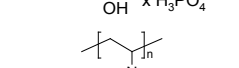
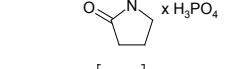
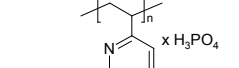
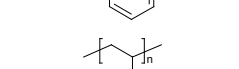
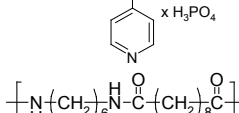
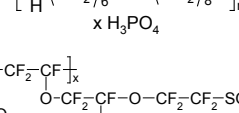
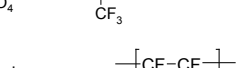
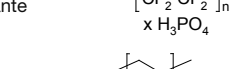
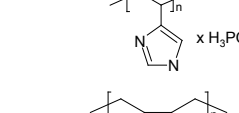


Figura 14.- Poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol] (polibencimidazol, PBI)

**Membranas de Polibencimidazol (PBI).** Los polibencimidazoles son polímeros lineales que contienen grupos bencimidazol en su cadena. Los primeros polibencimidazoles totalmente aromáticos fueron sintetizados por Vogel y Marvel en 1961.[34-36] Estos polímeros se sintetizan por condensación de tetraaminas y diácidos aromáticos, pero aunque se han ensayado gran cantidad de combinaciones[37, 38] el poli[2,2'-(m-fenileno)-5,5'-bibencimidazol] es el único polibencimidazol comercial, fabricado por Celanese Corporation desde 1983 [39, 40]. Por este motivo este polímero recibe el acrónimo PBI y el nombre genérico polibencimidazol. Las membranas poliméricas dopadas con ácidos más estudiadas son las membranas de PBI dopadas con ácido fosfórico.[32, 41-54] También se han descrito membranas de polibencimidazol sulfonadas,[52, 55-63] dopadas con otros ácidos,[44, 45] o incluso con bases.[64, 65] Estas membranas se han empleado principalmente en pilas de combustible (generalmente utilizando H<sub>2</sub> como combustible, pero también metanol, etanol, propano,...),[47, 48, 65-74] en sensores,[75-79] supercondensadores,[59, 80, 81] o dispositivos electrocrómicos.[82] Por otro lado, la compañía productora del PBI, Celanese Ventures, está estudiando la comercialización de MEAs de PBI dopado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,[83] y MEAs de PBI.[84] Las membranas dopadas con ácido fosfórico presentan tres grandes ventajas frente al Nafion®. En primer lugar, el PBI es un polímero más económico. Este menor coste del PBI favorece una futura comercialización de las pilas de combustible. Por otra parte, cuando se trabaja con MEAs de PBI-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, la gestión de la humedad en los gases se hace mucho menos importante. Esto permite al PBI traba-

**Tabla 4.- Polímeros dopados con ácido fosfórico.**

Polímero		x H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	s / S-cm-1	T	ref
Poliacrilamida (Paam)		2.4	1.1·10 <sup>-2</sup>	20°C	[28]
Polietilenimina lineal (PEI)	PEI: R = H 	0.7	3.4·10 <sup>-5</sup>	100°C	[111]
Polietilenimina ramificada (BPEI)	BPEI: R = 	3	10 <sup>-4</sup>	50°C	[112]
Polisilamina (PSA)		1.5	1.3·10 <sup>-2</sup>	100°C	[111]
Poli (óxido de etileno) (PEO)		0.8	10 <sup>-5</sup>	160°C	[113]
Alcohol Polivinílico (PVA)		0.42	3·10 <sup>-5</sup>	27°C	[111]
Polivinilpirrolidona (PVP)		0 - 0.77	10 <sup>-9</sup> - 5·10 <sup>-3</sup>	30°C	[114]
		0.26	10 <sup>-5</sup>	27°C	[111]
Polivinilpirrolidona (PVP)		2	3·10 <sup>-6</sup>	27°C	[111]
Poli(2-vinilpiridina) (P2VP)		2	10 <sup>-4</sup>	27°C	[111]
Poli(4-vinilpiridina) (P4VP)		2	5.8·10 <sup>-3</sup>	100°C	[111]
Nylon 6-10		2 - 2.5	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup>	25°C	[115]
Nafion 117		5 / SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.02	175°C	[22]
Teflon tratado con Nafion o un surfactante		50 % peso	3·4·10 <sup>-3</sup>	100°C	[116]
Poli(4-vinilimidazol)		2	10 <sup>-4</sup>	T amb	[117, 118]
Dihidrógeno fosfato de poli(dialildimetilamonio)		2	10 <sup>-2</sup>	100°C	[119]

jar a temperaturas muy superiores a 100 °C. Esta mayor temperatura de trabajo del PBI dopado con ácido fosfórico favorece la cinética de los catalizadores de Pt, y disminuye el efecto del envenenamiento por CO, lo que permite trabajar con hidrógeno de menor pureza,[48, 71] incluso proveniente del reformado de metanol.[74, 85]

Los polibencimidazoles pueden sintetizarse principalmente mediante dos procesos, por polimerización en ácido polifosfórico (PPA) a partir de diácidos y tetraaminas.[36, 38, 86-89] o en estado sólido (en el caso del PBI a partir de difenilsulfato y diaminobencidina),[34, 35] aunque también es posible polimerizarlos en ácido metanosulfónico/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [90, 91] La polimerización en PPA presenta la ventaja de la temperatura moderada (180-200°C) en una disolución homogénea. El PPA actúa de disolvente y de agente deshidratante al mismo tiempo. Ésta es la ruta más adecuada para preparar poliben-

cimidazoles lineales de elevado peso molecular a escala de laboratorio, pero presenta la desventaja de tener que trabajar en proporciones de monómeros bajas (3-5%), y las múltiples etapas de precipitación, neutralización y lavado, necesarias para aislar el polímero.

Sin embargo, para un escalado de la síntesis, es más adecuada la polimerización en estado sólido de la mezcla de reactivos fundida. La síntesis industrial del PBI se lleva a cabo a partir de difenilsulfato (DPIP) y tetraaminobifenilo (TAB). Para obtener un peso molecular elevado la pureza de estos reactivos ha de ser muy elevada.[39]

El modo más habitual de preparación de membranas de PBI dopado con fosfórico es la evaporación de disoluciones de PBI en DMAc.[32, 52, 92] Para ello se prepara una disolución de PBI en DMAc (10 - 20%) que se deposita sobre un vidrio plano, y se deja evaporar el disolvente apli-



cando vacío y/o calentamiento. Las membranas se sumergen durante al menos 16 horas en una mezcla de ácido fosfórico/agua, aunque es posible acelerar este proceso aumentando la temperatura.[93] Se ha encontrado también, que existe un tiempo de inmersión de 10–11 horas a partir del cual la conductividad protónica aumenta bruscamente hasta dos ordenes de magnitud.[44] La cantidad de ácido absorbido por la membrana depende de la concentración de éste en el baño dopante.[93] La membrana obtenida se seca a vacío o calentando.

Las moléculas de  $H_3PO_4$  absorbidas por la membrana forman una sal protonando el nitrógeno de la imina del anillo de bencimidazol (figura 15). Esto se puede comprobar por la aparición de una banda muy intensa en el FT-IR de las películas dopadas a  $2500-3000\text{ cm}^{-1}$  debida a tensiones  $N^+-H$ .[43]

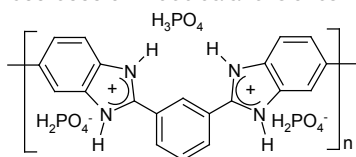


Figura 15.- Poli-sal formada al dopar el PBI con ácido fosfórico.

**Propiedades de las membranas de PBI dopadas con ácidos.** El PBI presenta múltiples ventajas en comparación con las membranas perfluorosulfonadas. En primer lugar, como ya se ha dicho, su estabilidad térmica[94] les permite trabajar a  $150-200\text{ }^\circ\text{C}$  manteniendo una buena conductividad protónica.[32, 50] Por debajo de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , el PBI dopado con ácido fosfórico únicamente pierde agua debida a la deshidratación del ácido[94] aunque esta deshidratación del ácido fosfórico desminuye la conductividad. Las membranas de PBI dopado con fosfórico mantienen una muy buena estabilidad frente a oxidantes y unas buenas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ).[42, 49, 52] El polibencimidazol presenta un número de arrastre electro-osmótico casi cero,[48, 95] lo cual significa que el transporte de protones a través de la membrana no implica transporte de agua. Por ello mantiene una elevada conductividad en condiciones anhidras, y el agua generada en la reacción catódica es suficiente para mantener una adecuada hidratación para operar a elevadas temperaturas. El PBI tiene una muy baja permeabilidad a los gases y al metanol.[96] La permeación de metanol o de los gases a través de la membrana se manifiesta en una bajada del voltaje de la celda a circuito abierto. Todas estas propiedades permiten al PBI dopado con ácido fosfórico trabajar a temperaturas mucho más elevadas (hasta  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) que las membranas perfluoro-sulfonadas, que como ya se ha dicho dependen de la humedad para mantener una elevada conductividad, y como ya se ha comentado, a estas temperaturas los catalizadores de Pt/C son mucho menos sensibles al CO que puede estar presente como impureza en el  $H_2$ .

**Conductividad de las membranas de PBI- $H_3PO_4$ .** El PBI puro es un aislante protónico y electrónico. El valor comúnmente aceptado es del orden de  $10^{-12}-10^{-14}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para PBI puro y seco,[40, 45] claramente muy bajo para cualquier aplicación como conductor protónico.

El PBI se dopa con ácidos fuertes ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , HCl, HBr,  $CH_3SO_3H$ ,  $CH_3CH_2SO_3H$ )[45, 46] aprovechando el carácter básico del anillo de bencimidazol ( $pK_a \sim 5.5$ ).[66] Como ya se ha expuesto, cuando se sumerge una membrana de PBI en una disolución de ácido, ésta es capaz

de absorber una cantidad de ácido muy elevada (hasta el 70-75 % de  $H_3PO_4$ , dependiendo de la concentración del ácido tal como muestra la figura 4.1).[93] Será este ácido el que conferirá la conductividad protónica a la membrana. Por otro lado, la naturaleza del ácido también influye en la conductividad de la membrana dopada. Después de inmersión en disoluciones concentradas durante 10 días, el orden de conductividad[45, 97] es el siguiente:  $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3 > HClO_4 > HCl$ . Aunque el ácido que da mayor conductividad al PBI es el ácido sulfúrico, de los muchos ácidos que se han estudiado, el más frecuentemente utilizado es el ácido fosfórico. A una misma concentración de ácido, las membranas de PBI dopadas con sulfúrico conducen mejor, sin embargo, es más fácil obtener membranas con una mayor concentración de ácido fosfórico. Por otro lado, a elevados grados de dopaje, el ácido sulfúrico produce una leve sulfonación del PBI a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . [42] Por ello se prefiere el ácido fosfórico para dopar el PBI.

En ambos casos, la conductividad dependerá del número de moléculas de ácido, sulfúrico o fosfórico, absorbidas por unidad de repetición del polímero presente en la membrana,[43] de la temperatura,[32, 50] de la presión,[41] así como de la humedad relativa[50] de la atmósfera en la que se encuentre el electrolito (ver figura 16).

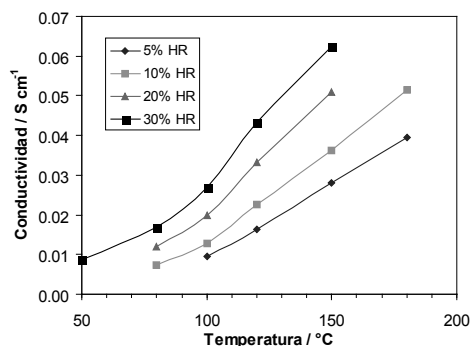


Figura 16.- Conductividad de una membrana de ABPBI-3.0  $H_3PO_4$  en función de la temperatura ente 5 y 30 % de humedad relativa.

El PBI dopado con fosfórico es un buen electrolito para pilas de combustible de  $H_2/O_2$ , obteniéndose potencias de hasta alrededor de  $550\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $1200\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , trabajando a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm, y usando como electrolito PBI-6.2  $H_3PO_4$ . [47, 48] La potencia obtenida aumenta al aumentar la temperatura de trabajo. (ver figura 17). Cuando se aumenta la presión se obtienen mayores densidades de corriente.[71]

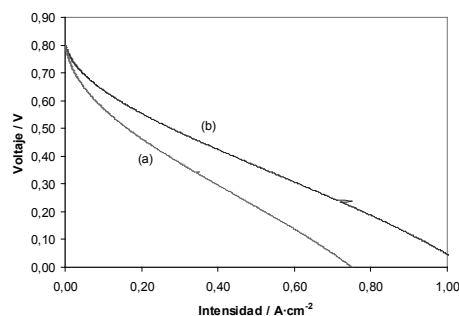


Figura 17.- Curvas de polarización de un MEA de PBI 100 mm (a) a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  y (b) a  $130\text{ }^\circ\text{C}$ .  $H_2/O_2$  humidificados a temperatura ambiente.

También se han obtenido densidades de potencia del orden de  $0.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  en DMFC en un margen de densidades de corriente de  $275\text{-}500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $200^\circ\text{C}$ , empleando una mezcla metanol-agua como combustible y oxígeno a presión atmosférica.[70] Wang et al. han empleado las membranas de  $\text{PBI}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$  empleando diferentes alcoholes como combustible a  $170^\circ\text{C}$  obteniendo los mejores resultados para metanol y etanol.[68, 98]

Finalmente, el ácido sulfúrico, que como ya se ha dicho también es un buen candidato para ser usado junto al PBI como membrana en PEMFC, ya que tiene una muy buena conductividad, ha sido probado en celdas de combustible a  $50^\circ\text{C}$ , dando buenos resultados.[71]

**Membranas de Poli (2,5-bencimidazol) (ABPBI).** El único polibencimidazol estudiado como alternativa al PBI es el poli(2,5-bencimidazol) (ABPBI) (ver figura 18). [30, 99-105] Se han preparado membranas dopadas con ácido fosfórico[42, 106] evaporando disoluciones de ABPBI y dopándolas posteriormente por tratamiento en un baño de ácido fosfórico. [99] Estas membranas absorben más ácido que las membranas de PBI evaporadas de DMAc. [42, 99] También se han preparado membranas de ABPBI dopadas con derivados orgánicos de ácido fosfórico,[51] y se están estudiando membranas dopadas con fosfórico por *direct acid casting* a partir de disoluciones de ABPBI/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  en TFA/ $\text{H}_2\text{O}$ . [107] Sin embargo, todos los estudios relativos a este polímero se encuentran en una fase inicial de desarrollo, y aún no se han publicado resultados de celdas de combustible utilizando membranas poliméricas de  $\text{ABPBI} \cdot x \text{H}_3\text{PO}_4$ .

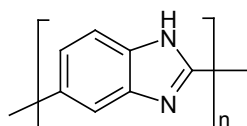


Figura 18.- Estructura del poli(2,5-bencimidazol) (ABPBI).

#### Mecanismo de conductividad del PBI dopado con ácido fosfórico.

La conductividad y la energía de activación del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  entre  $25$  y  $70^\circ\text{C}$  ya fueron medidas por Greenwood y Thompson en 1959,[108, 109] encontrando una conductividad máxima del orden de  $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La conductividad aumentaba al añadir agua o elevar la temperatura, mientras que la energía de activación disminuía al aumentar la temperatura y con el contenido de agua de la muestra. A partir de sus datos se puede calcular una energía de activación promedio entre  $25$  y  $70^\circ\text{C}$  de  $23.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $20.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Por otro lado, al añadir aproximadamente 3-8 % de PBI,[110] o 1-10 % de imidazol[29] a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  99%, la conductividad disminuye considerablemente. Esto indica que la máxima conductividad que se puede alcanzar en membranas de  $\text{PBI}/\text{H}_3\text{PO}_4$  es la del ácido fosfórico, puro o hidratado.

La conductividad protónica del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tiene lugar principalmente por el movimiento de los protones entre moléculas de ácido fosfórico, según un mecanismo de Grotthuss. A temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , la pendiente del diagrama de Arrhenius ( $\log s$  vs  $1000/T$ ) del ácido fosfórico puro es menor que a temperaturas mayores. Esto implica la existencia de dos mecanismos simultáneos que cobran importancia según la temperatura. El primero, tipo Grotthuss (ver figura 19), se hace más importante a bajas temperaturas,

mientras que a mayores temperaturas gana peso un mecanismo de migración (vehicular) de los protones.[29]

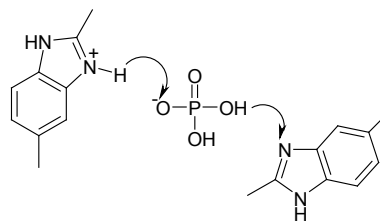


Figura 19.- Mecanismo de conductividad protónica por proton hopping (salto).[43]

En los polibenzimidazoles dopados con ácido fosfórico, el mecanismo propuesto es el movimiento protónico a través de cadenas de ácido fosfórico y anillos de bencimidazol[43] o entre moléculas de ácido.[46] El  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  no asociado al polibencimidazol contribuyen a la conductividad por un mecanismo vehicular además de por el mecanismo de Grotthuss. Además, la humedad desplaza el equilibrio  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  hacia el ácido fosfórico, aumentando la conductividad.[29]

## CONCLUSIONES

A pesar de ser las mejores candidatas para aplicación en tracción eléctrica de vehículos, hemos visto cómo las pilas PEM necesitan todavía de toda una serie de mejoras, tanto fundamentales como técnicas, para llegar a ser plenamente rentables.

Entre dichas mejoras fundamentales destacan la sustitución del electrocatalizador de platino por otros materiales más abundantes y baratos y el desarrollo de membranas alternativas que hagan posible el funcionamiento de las pilas PEM a temperaturas algo más elevadas que las actuales ( $180\text{-}200^\circ\text{C}$  en lugar de los  $80\text{-}90^\circ\text{C}$  de las actuales). El primer reto sigue pendiente, ya que a pesar de los múltiples materiales ensayados como catalizadores (especialmente para la reducción del oxígeno en el cátodo, que es el proceso más desarrollable) ninguno ha conseguido superar al platino en actividad catalítica. El segundo reto está en marcha y hemos incluido en esta revisión algunos de los muchos polímeros desarrollados como alternativa al Nafion®y, en particular, aquellos sistemas que con polímeros resistentes como los polybenzimidazoles y electrolitos de alta temperatura como el ácido fosfórico, permiten la fabricación de membranas que harán posible una nueva generación de pilas de combustible de temperaturas elevadas que a su vez mejorarán, la cinética de las reacciones de electrodo, los procesos de gestión de humedad y de calor residual, y finalmente la capacidad de estas pilas de combustible para funcionar con hidrógeno con impurezas derivadas de su origen en el reformado de gas natural.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación de nuestros proyectos de I+D sobre pilas de combustible PEM por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2008-06779-C02-01), así como la beca que hizo posible la Tesis Doctoral de Juan Antonio Asensio.

---

## BIBLIOGRAFÍA

1. Winter, M. and R.J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.*, 2004. 104.
2. EG&G Technical Services, Office of Fossil Energy, Fuel Cell Handbook. 6th ed. 2002.
3. Kordesh, K. and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications. 1996, Weinheim: VCH. 375.
4. J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez, B. Ballesteros, P. Gómez-Romero. *Anales de Química* 2006, vol.102(3), p.22-30,
5. J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez, B. Ballesteros-Pérez, P. Gómez-Romero. *Anales de Química* 2006, vol.102(4), p.5-14,
6. Costamagna, P. and S. Srinivasan, Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part I and II. *J. Power Sources*, 2001. 102: p. 242-252. *Ibid.* p. 253-269.
7. Wang, B. "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction" *J. Power Sources*, 2005, 152, 1-15.
8. Linares, A. and J.L. Acosta, Los Polímeros Para Generación de Energía Eléctrica. Pilas de Combustible. *Revista de Plásticos Modernos*, 1997. 74(495): p. 244-254.
9. Stone, C. and A.E. Morrison, From Curiosity to "Power to Change the World®". *Solid State Ionics*, 2002.
10. EG&G Services, P., Inc. and Science Applications International Corporation for the U.S. Department of Energy, Fuel Cell Handbook. 5th ed. 2000.
11. Cahan, B.D. and J.S. Wainright, AC Impedance Investigations of Proton Conduction in Nafion™. *J. Electrochem. Soc.*, 1993. 140(12): p. L185-L186.
12. Hogarth, M. and X. Glipa, High Temperature Membranes for Solid Polymer Fuel Cells. 2001, John Matthey Technology Centre.
13. Kerres, J.A., Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells. *J. Membr. Sci.*, 2001. 185: p. 3-27.
14. Yoshida, N., et al., Characterization of Flemion® Membranes for PEFC. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(24): p. 3749-3754.
15. Rikukawa, M. and K. Sanui, Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 2000. 25: p. 1643-1502.
16. Heitner-Wirguin, C., Recent Advances in Perfluorinated Membranes: Structure, Properties and Applications. *J. Membr. Sci.*, 1996. 120: p. 1-33.
17. Pourcelly, G. and C. Gavach, Perfluorinated Membranes, in Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels-Materials and Devices, P. Colomban, Editor. 1992, Cambridge University Press: Cambridge. p. 294-310.
18. Staiti, P., et al., Hybrid Nafion-Silica Membranes Doped with Heteropolyacids for Application in Direct Methanol Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2001. 145: p. 101-107.
19. Tazi, B. and O. Savadogo, Parameters of PEM Fuel-Cells Based on New Membranes Fabricated from Nafion®, Silicotungstic Acid and Thiophene. *Electrochimica Acta*, 2000. 45: p. 4329-4339.
20. Malhotra, S. and D. Datta, Membrane-Supported Nonvolatile Acidic Electrolytes Allow Higher Temperature Operation of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1997. 144(2): p. L23-L26.
21. Gómez-Romero, P., Hybrid Organic-Inorganic Materials. In Search of Synergic Activity. *Adv.Mater.*, 2001. 13(3): p. 163-174.
22. Savinell, R.F., et al., A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200 °C. *J. Electrochem. Soc.*, 1994. 141(4): p. L46-L48.
23. Doyle, M., S.K. Choi, and G. Proulx, High-Temperature Proton Conducting Membranes Based on Perfluorinated Ionomer Membrane - Ionic Liquid Composites. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. 147(1): p. 34-37.
24. Beattie, P.D., et al., Ionic Conductivity of Proton Exchange Membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 2001. 503: p. 45-56.
25. Wei, J., C. Stone, and A.E. Steck, Trifluorostyrene and Substituted Trifluorostyrene Copolymeric Compositions and Ion-Exchange Membranes Formed Therefrom. 1995: US.
26. Scott, K., W.M. Taama, and P. Argyropoulos, Performance of the Direct Methanol Fuel Cell with Radiation-Grafted Polymer Membranes. *J. Membr. Sci.*, 2000. 171: p. 119-130.
27. Savadogo, O., Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1998. 1(1): p. 47-66.
28. Rodriguez, D., et al., Proton Conduction in Poly(acrylamide)-Acid Blends. *Solid State Ionics*, 1993. 61: p. 195-202.
29. Schechter, A. and R.F. Savinell, Imidazole and 1-Methyl Imidazole in Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole, Electrolyte for Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2002. 147(1-2): p. 181-187.
30. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Proton-Conducting Polymers Based on Benzimidazoles and Sulfonated Benzimidazoles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002. 40(21): p. 3703-3710.
31. Asensio, J.A., E. M. Sanchez, and P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev. (RSC)*. 2009, in press.
32. Wainright, J.S., et al., Acid-Doped Polybenzimidazoles. A New Polymer Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1995. 142(7): p. L121-L123.
33. Ma, Y.-L., et al., Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2004. 151(1): p. A8-A16.
34. Vogel, H. and C.S. Marvel, Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers. *J. Polym. Sci.*, 1961. L: p. 511-539.
35. Vogel, H. and C.S. Marvel, Polybenzimidazoles. II. *J. Polym. Sci., Part A*, 1963. 1: p. 1531-1541.
36. Serad, G., Comments on "Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers", by Herward Vogel and C.S. Marvel, *J. Polym. Sci., L*, 511 (1961). *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1996. 34: p. 1123-1124.
37. Cassidy, P.E., Chapter 6, Heterocyclic Polymers: Five-Member Rings, in Thermally Stable Polymers. 1980, Marcel Dekker, Inc.: NY. p. 141-221.
38. Wolfe, J.F., P.D. Sybert, and J.R. Sybert, Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products. 1984: WO. Patent WO8401160-A
39. Buckley, A., E.D. Stuez, and G.A. Serad, Polybenzimidazoles, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H.F. Mark, Editor. 1988, Wiley: New York. p. 572-601.
40. Powers, E.J. and G.A. Serad, History and Development of Polybenzimidazoles, in *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, R.B. Seymour and G.S. Kirshenbaum, Editors. 1986, Elsevier: NY. p. 355-373.
41. Fontanella, J.J., et al., High Pressure Electrical Conductivity Studies of Acid Doped Polybenzimidazole. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(10-11): p. 1289-1294.
42. Litt, M., et al., Polybenzimidazoles/Phosphoric Acid Solid Polymer Electrolytes: Mechanical and

- Electrical Properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999. 548(Solid State Ionics V): p. 313-323.
43. Bouchet, R. and E. Siebert, Proton Conduction in Acid Doped Polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, 1999. 118(3-4): p. 287-299.
  44. Glipa, X., et al., Investigation of the Conduction Properties of Phosphoric and Sulfuric Acid Doped Polybenzimidazole. *J. Mater. Chem.*, 1999. 9(12): p. 3045-3049.
  45. Xing, B. and O. Savadogo, The Effect of Acid Doping on the Conductivity of Polybenzimidazole (PBI). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 1999. 2: p. 95-101.
  46. Kawahara, M., et al., Synthesis and Proton Conduction of Thermally Stable Polymer Electrolyte: Poly(benzimidazole) Complexes with Strong Acid Molecules. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(8-9): p. 1395-1398.
  47. Bjerrum, N.J., Q. Li, and H.A. Hjuler, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. 2001: World WO/2001/018894
  48. Li, Q., H.A. Hjuler, and N.J. Bjerrum, Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes: Physicochemical Characterization and Fuel Cell Applications. *J. Appl. Electrochem.*, 2001. 31: p. 773-779.
  49. Ameri, R., Polybenzimidazole Film Containing Phosphoric Acid as Proton Exchange Membrane (PEM), in Department of Macromolecular Science. 1997, Case Western Reserve University: Cleveland, Ohio. p. 226.
  50. Ma, Y., et al. Conductivity of PBI Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. in Meeting of the Electrochemical Society. 2001. San Francisco.
  51. Akita, H., et al., Solid Polymer Electrolytes. 1999: European Patent 0967674A1.
  52. Moaddel, H., Development and Characterization of Polybenzimidazole as a Solid Polymer Electrolyte, in Department of Macromolecular Science. 1996, Case Western Reserve University: Cleveland, Ohio. p. 134.
  53. Onorato, F.J., et al., Process for Producing Polybenzimidazole Fabrics for Use in Fuel. 2000: US Patent 6042968.
  54. Pu, H., W.H. Meyer, and G. Wegner, Proton Transport in Polybenzimidazole Blended with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002. 40(7): p. 663-669.
  55. Kawahara, M., et al., Synthesis and Proton Conductivity of Sulfopropylated Poly(benzimidazole) Films. *Solid State Ionics*, 2000. 136-137(1-4): p. 1193-1196.
  56. Kawahara, M., M. Rikukawa, and K. Sanui, Relationship between Absorbed Water and Proton Conductivity in Sulfopropylated Poly(benzimidazole). *Polym. Adv. Technol.*, 2000. 11(8-12): p. 544-547.
  57. Bae, J.-M., et al., Properties of Selected Sulfonated Polymers as Proton-Conducting Electrolytes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 2002. 147(1-2): p. 189-194.
  58. Glipa, X., et al., Synthesis and Characterisation of Sulfonated Polybenzimidazole: a Highly Conducting Proton Exchange Polymer. *Solid State Ionics*, 1997. 97: p. 323-331.
  59. Li, Changming., Sulfonated Polybenzimidazole Polymer Electrolyte and Electrochemical Cell Using Same. 1998, Motorola Inc.: World Patent WO 9826466 A1 19980618.
  60. Staiti, P., et al., Sulfonated Polybenzimidazole Membranes - Preparation and Physico-Chemical Characterization. *J. Membr. Sci.*, 2001. 188: p. 71-78.
  61. Kuder, J.E. and J.C. Chen, Chemical Modification of Preformed Polybenzimidazole Semipermeable Membrane. 1987: US Patent 4634530.
  62. Dang, T.D., et al., Ionic Conductivity of Conjugated Water-Soluble Rigid-Rod Polymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1993. 31: p. 1941-1950.
  63. Spry, R.J., et al., Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1997. 35: p. 2925-2933.
  64. Rozière, J., et al., On the Doping of Sulfonated Polybenzimidazole with Strong Bases. *Solid State Ionics*, 2001. 145(1-4): p. 61-68.
  65. Xing, B. and O. Savadogo, Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) Based on Alkaline-Doped Polybenzimidazole (PBI). *Electrochem. Comm.*, 2000. 2(10): p. 697-702.
  66. Wang, J.T., et al., A H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as a Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta*, 1996. 41(2): p. 193-197.
  67. Wang, J.T., et al., Trimethoxymethane as an alternative fuel for a direct oxidation PBI polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 1998. 43(24): p. 3821-3828.
  68. Wang, J.T., S. Wasmus, and R.F. Savinell, Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1995. 142(12): p. 4218-4224.
  69. Weber, M., et al., Formic Acid Oxidation in a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(7): p. L158-L160.
  70. Wang, J.T., et al., A Direct Methanol Fuel Cell Using Acid-doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, 1996. 26(7): p. 751-756.
  71. Savadogo, O. and B. Xing, Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Based on Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2000. 3: p. 345-349.
  72. Savadogo, O. and F.J. Rodriguez Varela, Low Temperature Direct Propane Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (DPFC). *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 2001. 4: p. 93-97.
  73. Hasiotis, C., et al., Development and Characterization of Acid-Doped Polybenzimidazole/Sulfonated Polysulfone Blend Polymer Electrolytes for Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2001. 148(5): p. A513-A519.
  74. Li, Q., et al., A Quasi-Direct Methanol Fuel Cell System Based on Blend Polymer Membrane Electrolytes. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2002. 5(6): p. A125-A128.
  75. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Acid-Doped Polybenzimidazole as the Membrane of Electrochemical Hydrogen Sensors. *J. Electrochem. Soc.*, 1997. 144(5): p. L95-L97.
  76. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Polybenzimidazole-Based Hydrogen Sensors I. Mechanism of Response with an E-TEK Gas Diffusion Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. 147(8): p. 3125-3130.
  77. Bouchet, R., E. Siebert, and G. Vitter, Polybenzimidazole-Based Hydrogen Sensors II. Effect of the Electrode Preparation. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. 147(9): p. 3548-3551.
  78. Bouchet, R., et al., Solid-State Hydrogen Sensor Based on Acid-Doped Polybenzimidazole. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001. 76(1-3): p. 610-616.
  79. Bouchet, R., et al., A Solid-State Potentiometric Sensor Based on Polybenzimidazole for Hydrogen Determination in Air. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. 149(6): p. H119-H122.
  80. Wu, H., C. Li, and K.K. Lian, Polymer Electrolyte and an Electrochemical Cell Containing the Electrolyte. 1998, Motorola Inc.: US.
  81. Li, C., K. Lian, and F.O. Eschbach, Electrochemical Cell Having a Polymer Electrolyte. 1997: World Patent WO 9738460 A1 19971016.

82. Athenstaedt, W., et al., *Electrochromic Glass Component*. 2000: World.
83. Celanese Develops CO-Tolerant PEM Membrane with Honda, Plug Power. *Hydrogen and Fuel Cell Letter*, 2001. 16(1): p. 1-2.
84. "Celanese inaugurates pilot plant to produce membrane electrode assemblies for fuel cells", Press Release issued by Celanese AG, [http://www.celanese.com/mr\\_news\\_fullpage?id=14119](http://www.celanese.com/mr_news_fullpage?id=14119) (consultado 10/10/2002).
85. Samms, S.R. and R.F. Savinell, Kinetics of Methanol-Steam Reformation in an Internal Reforming Fuel Cell. *J. Power Sources*, 2002. 112(1): p. 13-29.
86. Imai, Y., K. Uno, and Y. Iwakura, Polybenzazoles. *Makromol. Chem.*, 1965. 83: p. 179-187.
87. Iwakura, Y., K. Uno, and Y. Imai, Process for Preparation of Polybenzimidazoles. 1967: Patent JP 42018352 19670921
88. Yoda, N. and M. Kurihara, New Polymers of Aromatic Heterocycles by Polyphosphoric Acid Solution Methods. *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1971. 5: p. 109-190.
89. Uno, K., et al., Synthesis of Polybenzimidazoles with Sulfonic Acid Groups. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977. 15: p. 1309-1318.
90. Ueda, M., M. Sato, and A. Mochizuki, Poly(benzimidazole) Synthesis by Direct Reaction of Diacids and Tetramine. *Macromolecules*, 1985. 18: p. 2723-2726.
91. Choe, E.W. and Randolph, N J, Single-Stage Melt Polymerization Process for the Production of High Molecular Weight Polybenzimidazole. 1982, Celanese Corporation: US Patent 4448955.
92. Savinell, R.F. and M. Litt, Proton Conducting Polymers Used as Membranes. 1996, Case Western Reserve University: US.
93. Yamamoto, T., Method for Production of Polyelectrolyte Membranes for Fuel Cell. 2000: World Patent WO 2000039202 A1 20000706.
94. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(4): p. 1225-1232.
95. Weng, D., et al., Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(4): p. 1260-1263.
96. Wasmus, S., J.T. Wang, and R.F. Savinell, Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. 143(4): p. 1233-1239.
97. Jones, D.J. and J. Rozière, Recent Advances in the Functionalisation of Polybenzimidazole and Polyetherketone for Fuel Cell Applications. *J. Membr. Sci.*, 2001. 185(1): p. 41-58.
98. Lamy, C., et al., Recent Advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC). *J. Power Sources*, 2002. 105(2): p. 283-296.
99. Asensio, J.A., Membranas Conductoras Protónicas Basadas en Polímeros de Tipo Polibencimidazol. Aplicación a Pilas de Combustible de Electrolito Polimérico., in *Ingeniería Industrial*. 2003, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Lull: Barcelona, Spain, p. 278.
100. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 2003. 151(2): p. A304-A310.
101. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Enhanced Conductivity in Polyanion-Containing Polybenzimidazoles. Improved Materials for Proton-Exchange Membranes and PEM Fuel Cells. *Electrochem. Comm.*, 2003. 5(11): p. 967-972.
102. Asensio, J.A., S. Borrós, and P. Gómez-Romero, Hybrid Proton-Conducting Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Phosphoric Acid Doped Poly(2,5-benzimidazole) - H3PMo12O40 (ABPBI-PMo12). *Electrochimica Acta*, 2005. 50, 4715-4720
103. Asensio, J.A., S. Borrós, and R. Gómez-Romero, Sulfonated Poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) Impregnated with Phosphoric Acid as Proton Conducting Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 2004. 49(25): p. 4461-4466.
104. Asensio, J.A., S. Borrós, and R. Gómez-Romero, Proton-Conducting Membranes Based on Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Phosphoric Acid Prepared by Direct Acid Casting. *J. Membr. Sci.*, 2004. 241(1): p. 89-93.
105. Asensio, J.A., et al., Phosphoric Acid Doped Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Sulfonated ABPBI Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. 203th Meeting of the Electrochemical Society, Paris, 2003.
106. Wang, Y., The Synthesis and Properties of Poly(2,5-benzimidazole), in *Department of Macromolecular Science*. 1998, Case Western Reserve University: Cleveland, Ohio. p. 78.
107. Savinell, R.F., J.S. Wainright, and Y. Ma, Comunicación Personal 2001.
108. Greenwood, N.N. and A. Thompson, The Mechanism of Electrical Conduction in Fused Phosphoric and Trideuterophosphoric Acid. *J. Chem. Soc.*, 1959: p. 3485-3492.
109. Greenwood, N.N. and A. Thompson, Anomalous Conduction in Phosphoric Acid Hemihydrate, 2H3PO4·H2O. *J. Chem. Soc.*, 1959: p. 3864-3867.
110. Li, C., K.K. Lian, and R.H. Jung, Electrochemical Cell Having a Polymer Electrolyte. 1997, Motorola Inc.: US Patent US 5693434 A 19971202.
111. Lassegues, J.C., Mixed Inorganic-Organic Systems: The Acid /Polymer Blends, in *Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels- Materials and Devices*, P. Colomban, Editor. 1992, Cambridge University Press: Cambridge. p. 311-328.
112. Tanaka, R., et al., Proton Conducting Behavior in Non-Crosslinked and Crosslinked Polyethyleneimine with Excess Phosphoric Acid. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(8-9): p. 1385-1389.
113. Tsuruhara, K., et al., Synthesis of Proton Conducting Polymer Based on Poly(silamine). *Electrochimica Acta*, 2000. 45(8-9): p. 1391-1394.
114. Gupta, P.N. and K.P. Singh, Characterization of H3PO4 Based PVA Complex System. *Solid State Ionics*, 1996. 86-88: p. 319-323.
115. Grondin, J., D. Rodriguez, and J.C. Lassègues, Proton Conducting Polymer Electrolyte- The Nylon 6-10 / H3PO4 Blends. *Solid State Ionics*, 1995. 77: p. 70-75.
116. Sun, J., et al., Acid-Organic Base Swollen Polymer Membranes. *Electrochimica Acta*, 2001. 46: p. 1703-1708.
117. Bozkurt, A. and W.H. Meyer, Proton Conducting Blends of Poly(4-vinylimidazole) with Phosphoric Acid. *Solid State Ionics*, 2001. 138(3-4): p. 259-265.
118. Pu, H., W.H. Meyer, and G. Wegner, Proton Conductivity in Acid-Blended Poly(4-vinylimidazole). *Macromol. Chem. Phys.*, 2001. 202(9): p. 1478-1482.
119. Bozkurt, A., et al., Proton-Conducting Polymer Electrolytes Based on Phosphoric Acid. *Solid State Ionics*, 1999. 125: p. 225-233.