



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO UTILIZANDO POLÍMEROS LIBRES
DE ENLACES ÉTER EN LA CADENA PRINCIPAL: NUEVAS TENDENCIAS Y RETOS
ACTUALES**

**TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

SEBASTIÁN MACÍAS ROMO



CDMX

AÑO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. LIRA ROCHA ALFONSO SEBASTIÁN

VOCAL: Dr. FARFÁN GARCÍA JOSÉ NORBERTO

SECRETARIO: Dra. OLVERA GARZA LILIAN IRAIS

1er. SUPLENTE: Dr. MENDOZA NIETO JUAN ARTURO

2° SUPLENTE: Dra. AGUILAR VALDEZ NANCY ALEJANDRA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES,
(IMM), UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Lilian Iraís Olvera Garza

SUSTENTANTE:

Sebastián Macías Romo

ÍNDICE

Resumen	6
Introducción	6
Capítulo 1	
Membranas de intercambio aniónico	7
Capítulo 2	
Métodos de síntesis para la obtención de polímeros libres de enlace éter	9
2.1 Polimerización Diels Alder	10
2.2 Reacciones de acoplamiento catalizadas por metales	11
2.3 Otras rutas sintéticas	12
Capítulo 3	
Polihidroalquilación del tipo Friedel Crafts	13
Capítulo 4	
Propiedades de performance	16
4.1 Hidratación y conductividad iónica	16
4.2 Estabilidad alcalina	18
4.3 Propiedades termomecánicas	22
Conclusiones y perspectivas futuras	25
Referencias	27
Anexo	30

Resumen

Las membranas de intercambio aniónico libres de enlace éter en la cadena principal son un área de gran interés, principalmente para el desarrollo de celdas de combustible. Las ventajas que éstas presentan con relación a otros desarrollos de membranas van desde su funcionalidad hasta los costos de operación. En el presente trabajo se describen algunas propiedades, como la conductividad iónica, propiedades termo-mecánicas, la estabilidad alcalina y la temperatura de operación. Asimismo, se exhiben las rutas sintéticas desarrolladas hasta la fecha para la obtención de los polímeros que conforman dichas membranas. La polihidroxiálquilación (reacción del tipo Friedel Crafts) demuestra claros beneficios comparado a otras estrategias sintéticas; como reacciones de acomplamiento catalizadas por metales, o la polimerización Diels Alder, por ejemplo. Finalmente, se detallan nuevas técnicas para la mejora y optimización de membranas, como la reticulación de cadena o la adición de heteroátomos. A su vez, se van enunciando retos que enfrentan las membranas de intercambio aniónico de última generación, las cuales, son cada vez más una realidad, para cubrir la demanda energética global.

Introducción

Hoy en día, la preocupación por satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad moderna ha aumentado considerablemente. La demanda actual requiere fuentes de energía que no sólo provengan de combustibles fósiles, sino de medios alternativos que promuevan el cuidado del entorno y sean más amables con el medio ambiente. Una opción viable es la utilización de energía química y su conversión a energía eléctrica. Diferentes tecnologías se han desarrollado para este propósito, tales como: celdas de combustible, baterías de flujo redox, electrodiálisis, compresores de hidrógeno (H_2), entre otros.

Una parte importante para el buen funcionamiento de estos dispositivos recae en la celda electroquímica. Dicha celda está compuesta, entre otros elementos, de

una membrana polimérica, cuyas funciones son: el transporte iónico, servir como aislante electrónico y ser una barrera para gases.

El desarrollo de estas membranas poliméricas se mantiene en constante evolución, incrementando cada vez más la investigación en este rubro. No obstante, los problemas y retos para la optimización y mejora de estos materiales no son triviales, pues se requieren polímeros con altos niveles de conductividad iónica y una estabilidad química, mecánica y térmica, que pueda permitirle a la membrana operar a altos niveles de pH. Por tales motivos, el desarrollo de nuevas reacciones para la formación de polímeros que cumplan con todas las propiedades mencionadas es fundamental.

Capítulo 1

Membranas de intercambio aniónico

Las membranas poliméricas con mayor desarrollo y más comerciales hasta la fecha, son de las intercambio catiónico.¹ Éstas funcionan en un medio ácido y contienen grupos fijos con cargas negativas en la cadena polimérica (ej. $-\text{SO}_3^-$, PO_3^{2-} , $-\text{SO}_2\text{R}$). Las membranas de intercambio catiónico, también llamadas PEMs (*Membranas de Intercambio de Protones*, por sus siglas en inglés), muestran buenas propiedades mecánicas y gran estabilidad química. Sin embargo, tienen una cinética de reacción lenta para la reducción de oxígeno. Esto conlleva a utilizar catalizadores (en general, metales caros como el Pt) para su aplicación. En específico, la membrana de intercambio catiónico N-117 (*Nafion*®), es la más comercializada a nivel mundial, por la empresa multinacional Dupont.²

Por otro lado, las membranas de intercambio aniónico, se utilizan en un medio alcalino y contienen grupos fijos de carga positiva (ej. $-\text{NR}_3^+$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{RNH}_3^+$). Estas membranas, también llamadas AEMs (*Membranas de Intercambio Aniónico*, por sus siglas en inglés), presentan en el performance en celda, una cinética de reacción más rápida que las PEMs; lo que permite el uso de catalizadores con metales diferentes al platino o paladio, mucho más baratos, atrayendo un especial

interés para ser explotado comercialmente. No obstante, el desarrollo de las AEMs enfrenta otro tipo de retos; como el incremento de la conductividad de iones OH^- , generar una buena estabilidad mecánica en la membrana y aumentar la estabilidad química a condiciones de pHs elevados y temperaturas altas.

El número de artículos de investigación sobre el desarrollo de AEMs para celdas de combustible ha tenido un incremento de hasta el 500% en un periodo de diez de años (2007-2017),³ pues el interés por mejorar las propiedades previamente mencionadas es tanto de rigor académico como industrial. El 60% de los estudios realizados del año 2013 al 2018 sobre AMFCs (*Membranas Alcalinas para Celdas de Combustible*, por sus siglas en inglés) han sido sobre polímeros tipo *poliaromáticos con grupos cuaternarios*.⁴ Este porcentaje incluye tanto aquellos que poseen enlaces éter en la cadena principal, como los que carecen de los mismos.

Los estudios publicados sobre AMFCs que siguen en número, son del tipo *poliolefinas* (incluyendo aquellas que tienen como estructura base polietileno, polipropileno y poliestireno). Mientras que menos del 10% de los artículos incluyen AMFCs del tipo *perfluoradas* o polímeros dopados con metales alcalinos, como se observa en el Gráfico 1.

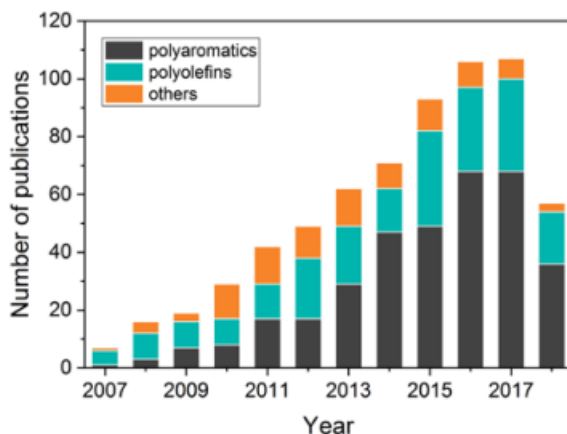


Gráfico 1. Número de publicaciones de tipos de AMFCs en función del año.

Esta tendencia se debe a las ventajas sintéticas y un mejor control de las propiedades de los poliaromáticos con grupos cuaternarios, en comparación con los otros tipos de polímeros. Por lo que las membranas basadas en polímeros aromáticos mantienen posición favorable en relación con las otras AMFCs.

Existen, además, dentro de los polímeros aromáticos con grupos cuaternarios, estructuras que están libres de enlaces éter (susceptibles de degradación) en la cadena principal. A lo largo del texto se presentan alternativas viables para contrarrestar el principal problema que muestran las membranas de intercambio aniónico: baja estabilidad térmica, mecánica y química.

En el siguiente capítulo se describirán diferentes rutas de síntesis para la obtención de AEMs libres de enlace éter en su cadena principal. Posteriormente, la investigación se centrará en la reacción de polihidroalquilación (reacción del tipo Friedel-Craft) como método de síntesis reproducible, sencillo, versátil y con una aproximación a una *química verde*, al ser el agua su único subproducto.

Capítulo 2

Métodos de síntesis para la obtención de polímeros libres de enlaces éter

Uno de los tipos de membranas de intercambio aniónico que posee diversas ventajas respecto a otras, son aquellas que carecen de enlaces éter en la cadena principal. Aquellos polímeros libres de enlace éter, por ejemplo, tienen mejores propiedades mecánicas y mayor estabilidad que aquellos con heteroátomos.³ Esto se relaciona con la robustez que proporcionan los grupos fenilo a la estructura del polímero y con la ausencia de degradación durante el intercambio de iones OH⁻.

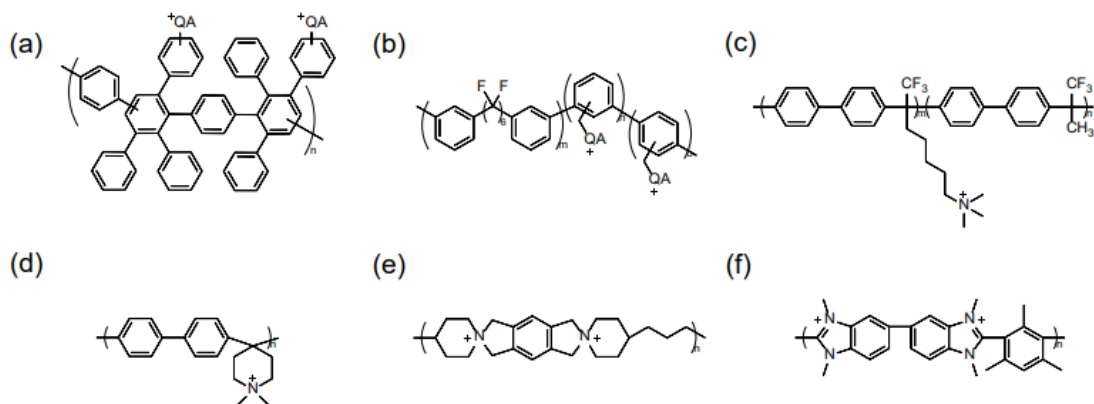


Fig. 1 (a) poli(fenileno) Diels Alder, (b) poli(perfluoroalquil fenileno), (c) poli(bifenilalquilenos), (d) poli(bifenileno piperidinio), (e) espiroioneno y (f) poli(mesitil-dimetil bencimidazolio).

Una de las cualidades más atractivas de las AEMs libres de enlace éter, es su alta estabilidad alcalina. Aquí se discutirá a fondo las rutas de síntesis que han permitido desarrollar estructuras sin enlace éter en la cadena principal. En la Fig. 1 se muestran estructuras de diferentes polímeros aromáticos cuaternarios,⁵ para los cuales se han desarrollado las rutas de síntesis que se describen a continuación.

Polimerización Diels-Alder

Esta ruta de síntesis se basa en una cicloadición entre el dieno conjugado y el dienófilo en un ciclohexano. Este mecanismo ha sido de gran utilidad desde que se describió por primera vez (1928)⁶, pues permite la formación de anillos de 6 miembros con buen control regio y estereoquímicos. La polimerización Diels Alder fue utilizada por primera vez en PEMs, y después (con la adición de grupos amonio cuaternarios), fue adaptada en AEMs.

Uno de los dos monómeros claves para llevar a cabo la polimerización Diels Alder es el bis(ciclopentadienona), el cual no se encuentra disponible comercialmente, por lo que se sintetiza en el laboratorio mediante reacciones de más de una etapa (Fig. 2).⁷ El otro monómero es el 1,4-dietilbenceno (accesible comercialmente), a

partir del cual, se logra una configuración aleatoria de grupos fenilo, que facilita su preparación, caracterización y procesamiento.

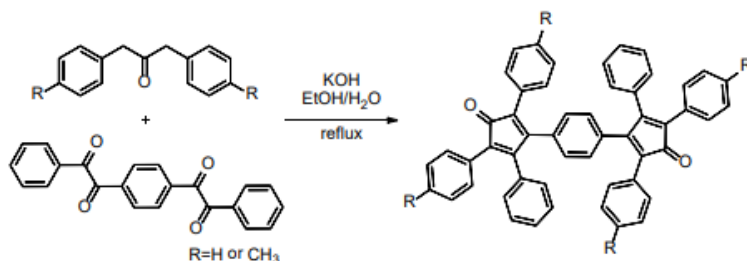


Fig. 2. Síntesis del monómero bis(ciclopentadienona) por polimerización Diels Alder

Dentro de las ventajas que hay en la obtención de AEMs libres de enlace éter por polimerización Diels Alder, se encuentran:

- Condiciones libres de metales, lo que previene su contaminación.
- Irreversibilidad para el crecimiento de altas masas moleculares.
- Buena solubilidad, lo que facilita su procesamiento.

La polimerización Diels Alder también presenta inconvenientes, como la necesidad de formar estructuras con masas moleculares altas, en comparación de otras AEMs, para alcanzar buenas propiedades mecánicas; la permeabilidad del gas reactivo debido a los espacios libres dentro las cadenas poliméricas; así como también varias limitaciones sintéticas para incorporar grupos catiónicos.⁸

Reacciones de acoplamiento catalizadas por metales

Los compuestos sintetizados por esta ruta presentan una cadena principal pi conjugada, así como buena estabilidad química y térmica, lo que los lleva a ser ampliamente usados en aplicaciones ópticas y electrónicas.³

La formación del enlace arilo-arilo se da a través de reacciones de acoplamiento, en la que se utilizan catalizadores organometálicos. Los más comunes son complejos a base de paladio o níquel. Para llevar a cabo esta reacción de forma exitosa y obtener masas moleculares altas, es necesaria una buena solubilidad de

los monómeros y polímeros obtenidos en el medio de reacción, así como también que los monómeros sean inertes al catalizador metálico.

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Ni y Pd han sido efectivas y prácticas para la construcción de cadenas principales libres de enlaces éter (p. ej. reacción de Suzuki o reacción de Ullman).⁹ Sin embargo, el alto costo del paladio y de monómeros de boro para llevar a cabo la reacción Suzuki, limita en gran medida el escalamiento de este proceso. El níquel, por otro lado, aunque resulta más económico que el paladio, la equivalencia molar necesaria en relación con los monómeros, es de 2.5 a 1.0.¹⁰

Otras rutas sintéticas

Una pequeña variación en la topología puede cambiar significativamente la estabilidad y las propiedades mecánicas de un material conocido.¹¹ Por ejemplo, el poli(bencimidazol) es una fibra sintética que presenta un masa molecular alta, un elevado punto de fusión y gran fuerza de tensión. Este polímero se ha utilizado ampliamente para PEMs a temperaturas altas.

Sin embargo, su análogo con grupos cuaternarios, el poli(dimetilbencimidazolio) (Fig. 3), no es adecuado para su uso en membranas de intercambio iónico, debido a la susceptibilidad química en la posición C2 del imidazolio mediante el ataque nucleofílico por iones hidróxido, lo que provoca la apertura del anillo y la degradación del esqueleto del polímero.

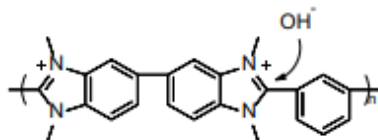


Fig. 3. Monómero del poli(dimetilbencimidazolio)

Holdcroft y colaboradores, pudieron obtener la síntesis del derivado estabilizado de poli(dimetil bencimidazolio) proporcionando protección estérica de la posición C2 de bencimidazolio usando un grupo metilo voluminoso adyacente.¹² Un monómero diácido que contiene metileno, ácido 2,4,6-trimetilsoftálico, se sintetizó

a través de un proceso de cuatro pasos y se polimerizó con 3,3-diaminobencidina en ácido polifosfórico (PPA) para formar poli(bencimidazol) protegido con metilo, como se muestra en la Fig. 4.

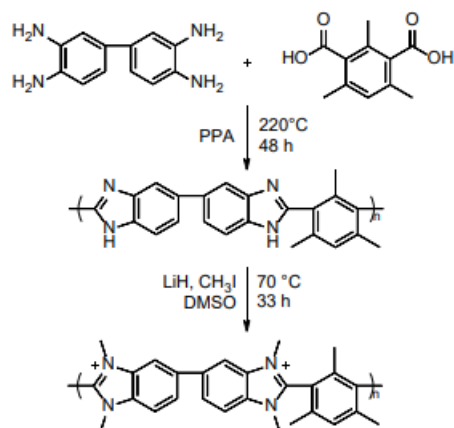


Fig. 4 Ruta de síntesis del monomero del poli(bencimidazol)

Las nuevas rutas sintéticas para la cadena principal de polímero libre de éter inspiradas en la estructura de poli(bencimidazol) ampliaron la variedad de materiales prometedores para la obtención de AEMs químicamente estables.¹³

Además del enfoque de mezcla de polímeros, se han desarrollado técnicas de relleno de poros mediante la reticulación. Esta estrategia se puso en práctica, para generar de forma eficaz térmica y mecánicamente electrolitos poliméricos estables para pilas de combustible. Tal modificación física puede mejorar varias propiedades de los electrolitos poliméricos, incluida una menor absorción de agua, menos cruce de combustible, resistencia mecánica alta y mayor durabilidad.³ En el siguiente capítulo se ahonda en un método relativamente novedoso para la obtención de polímeros aromáticos libres de enlace éter en la cadena principal.

Capítulo 3

Polihidroalquilación de tipo Friedel Crafts

Antes de explicar el proceso de polimerización, es necesario recordar que la hidroalquilación es una reacción de sustitución electrofílica aromática, del tipo Friedel-Crafts. Es decir, un grupo alquilo (electrófilo), sustituye a un hidrógeno que

está unido a un compuesto aromático. Este mecanismo es catalizado por ácidos de Lewis (Fig. 5).¹⁴

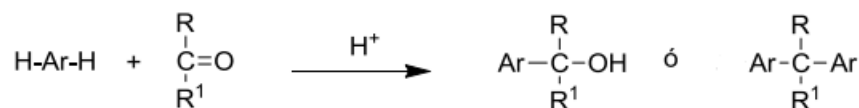


Fig. 5. Hidroxialquilación catalizada por un ácido de Lewis

Durante la polimerización, la reacción es catalizada con ácidos fuertes de Bronsted o Lewis, lo cual intensifica la reactividad de los electrófilos vía activación superelectrofílica. Zolotukhin y colaboradores, demostraron por primera vez la polihidroxialquilación catalizadas por súper ácidos para la preparación de poliaromáticos lineales.¹⁵ La reacción es regioselectiva y se da a temperatura ambiente usando como catalizador al ácido trifluorometanosulfónico (TFSA), lo que permite el crecimiento de cadenas poliméricas mediante la activación superelectrofílica de compuestos carbonílico (Fig. 6).

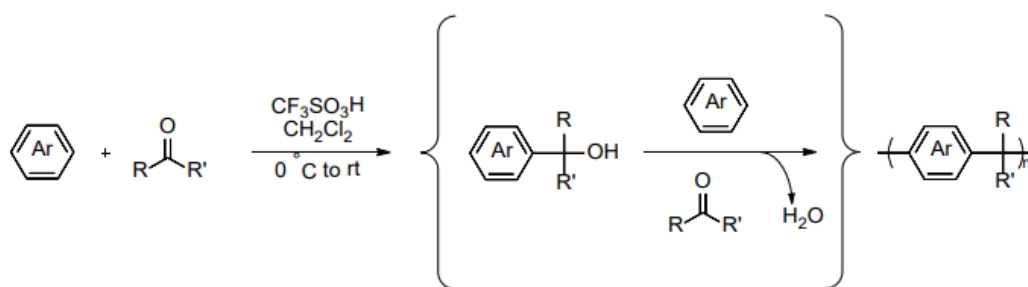


Fig. 6. Esquema general de la polihidroxialquilación Friedel Crafts catalizada por ácido

Para las posiciones 4 y 4' de los anillos de arilo, la reacción es altamente regioselectiva, lo que conduce a una masa molecular alta del polímero. Uno de los desarrollos más utilizados en el Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM, consiste en la formación de polímeros a partir de monómeros con al menos un grupo carbonilo e hidrocarburos aromáticos.¹⁴ La condensación de trifluoroacetofenona con bifenilo y ácido trifluorometanosulfónico como catalizador,

reportó excelentes masas moleculares (50 a 80 kg/mol). Dependiendo de la elección de la cetona y del compuesto aromático, se pueden construir una amplia variedad de poliaromáticos con diferentes estructuras para aplicaciones diversas; entre ellas, membranas de intercambio aniónico.

Lee y colaboradores sintetizaron polifenilalqueno anclados a cationes con cadena larga y flexible mediante una polimerización catalizada por ácido. Para esto se utilizaron monómeros de fenilo (p-terfenilo y m-terfenilo), así como también, monómeros de trifluorometilalquilcetona (7-bromo-1,1,1 trifluoroheptan-2-ona y 1,1,1-trifluoroacetona) para obtener AEMs con capacidad de intercambio iónico variables. La IEC (*Capacidad de Intercambio Iónico*, por sus siglas en inglés) de las membranas resultantes se controló usando diferentes proporciones de la trifluorometilalquilcetona. A pesar de la estructura del esqueleto construida con anillos aromáticos rígidos, los polímeros iónicos resultantes exhibieron una buena solubilidad en solventes orgánicos polares, probablemente debido a la presencia de un carbono sp^3 tetraédrico entre los anillos de bifenilo de la cadena principal del polímero.

Otra membrana polimérica sintetizada por hidroxialquilación Friedel Crafts fue el poli(arileno piperidino), empleada por Jannasch y colaboradores, utilizando como monómero al N-metil-4-piperidona (Fig 7).

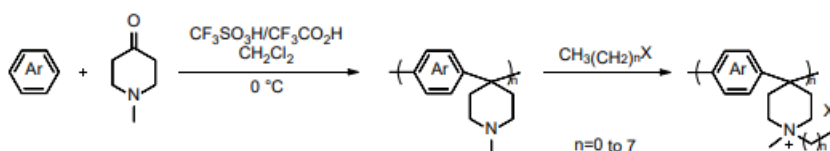


Fig. 7. Síntesis de la columna poli(arileno piperidino)

Antes del estudio, los autores confirmaron la estabilidad termoquímica del compuesto modelo de piperidinio, 4,4-diarilpiperidinio, lo que los llevó a preparar las AEMs correspondientes utilizando bifenilo (PBPip) y p-terfenilo (PTPip) como monómero de fenilo. Otros investigadores, como Zhuang y colaboradores, también sintetizaron el poli (arileno piperidinio) incorporado en p-terfenilo (QAPPT) a través

del mismo procedimiento, seguido de una metilación, para producir una membrana.

Las bondades que presenta la polihidroalquilación Friedel Crafts son variadas y de gran utilidad para diversas aplicaciones. La facilidad de procesamiento y pureza son dos grandes ventajas, pues la reacción se da en un solo paso y se da en condiciones libres de metales.³ Además, la formación de aromáticos con hibridación sp^3 , proporciona una columna flexible. Por estas cualidades, esta reacción no solamente es atractiva para la producción de membranas de intercambio aniónico, sino para más sectores industriales; tales como el farmacéutico o el energético.

A partir de ahora se detallarán las propiedades de performance en membranas sintetizadas mediante polihidroalquilación del tipo Friedel Crafts. La hidratación de la membrana, las propiedades termomecánicas, la estabilidad alcalina y la conductividad iónica caracteriza el desempeño de las membranas de intercambio aniónico y determina su aplicación a los dispositivos electroquímicos previamente mencionados.

Capítulo 4

Propiedades de performance

Hidratación y conductividad iónica

El desempeño general de una membrana recae en gran medida en su hidratación, pues el cambio en los niveles de absorción de agua afecta directamente a las propiedades mecánicas, a la permeabilidad de gases y, en mayor grado, a la conductividad de iones OH^- .

En aplicaciones para membranas de intercambio aniónico es necesario un IEC mayor a 1.5 meq./g, para alcanzar niveles razonables de intercambio de iones OH^- .¹⁶ La absorción de agua aquí es fundamental, pues a mayor hidratación, mejor es la movilidad iónica; por lo que, a buena hidratación, se alcanza el IEC deseado. Sin embargo, esto no es directamente proporcional, ya que existe un punto crítico

de absorción que, al sobrepasarse, la conductividad empieza a disminuir, debido a que las cargas se diluyen. Además, un exceso de hidratación también provoca hinchazón de la membrana polimérica, por lo que se empieza a sacrificar estabilidad mecánica. Como se observa en el Gráfico 2, después del punto crítico de hidratación (IEC ~1.5), las cargas se comienzan a disociar, ergo, la conductividad empieza a decrecer.³

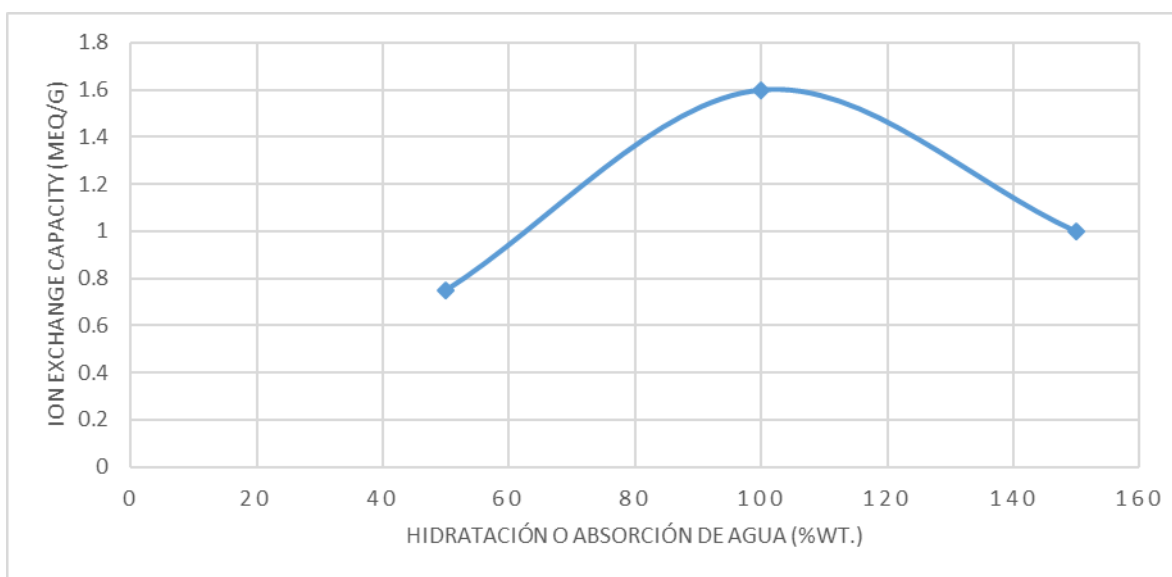


Gráfico 2. IEC de la membrana en función de la hidratación.

Resulta necesario, por lo tanto, encontrar el balance ideal entre un óptimo valor de IEC y conductividad de iones, manteniendo un nivel razonable de hidratación en la membrana. Esto debe de ir de la mano con la selección del catalizador, pues si la absorción de agua del ionómero es relativamente baja, es preciso que el catalizador sea más hidrofílico, como el níquel o paladio.¹⁷

Las AEMs que poseen estructuras rígidas, con o sin enlaces C-O, tienden a mostrar una menor absorción de agua en comparación con membranas *poliolefínicas*. Esto indica, que tener una estructura poliaromática con grupos cuaternarios, ayuda a mantener un nivel relativamente más bajo de absorción de agua.¹¹ Este balance hidratación, conductividad y estabilidad mecánica,

representa una ventaja importante para dichas estructuras, en comparación a otras AMFCs.

Independientemente de la menor absorción de agua, la conductividad de iones OH^- de los compuestos poliméricos libres de enlaces éter es competitiva en comparación con otros tipos de membranas. Teniendo en cuenta, desde luego, que los grupos catiónicos unidos a la cadena principal también pueden tener un pequeño efecto en la absorción de agua.¹⁷ Es importante tomar valores superiores a 100 mS/cm en la AEM, para ser considerada una buena conductividad.

Estabilidad alcalina

La estabilidad alcalina en membranas poliméricas es fundamental para el desempeño de celdas de combustible; ya que previene la degradación química y evita la formación de compuestos secundarios que entorpecerían el funcionamiento general del dispositivo. Además de las estructuras libres de enlace éter, se han desarrollado distintas estrategias en la cadena polimérica para mejorar su estabilidad.

Compuestos poliaromáticos con grupos cuaternarios como polímeros alcalinos se propusieron por primera vez en 1985 por su estabilidad.¹⁷ Éstos son obtenidos a partir de una sustitución nucleofílica aromática con unidades repetitivas de monómeros con enlaces arilo éter en su estructura. El enlace del heteroátomo en la cadena le da libertad rotacional, lo cual mejora su solubilidad. Sin embargo, una ruptura C-O puede ocurrir por ataque de iones OH^- , lo cual eventualmente termina por degradar la membrana.³ Esto indica, que aun siendo AEM, pueden ser inestables en condiciones fuertemente básicas.

Una de las novedosas estrategias propuestas, se basa en la eliminación de los enlaces electro atractores para suprimir la escisión del enlace arilo-éter dentro de la cadena principal de los polímeros en las AEMs (Fig. 8).¹⁸ En este sentido, He, Xu y colaboradores prepararon nuevas AEMs alcalino estables que no tienen enlaces éter en la cadena principal del polímero, colocando los grupos funcionales

cuaternarios lejos de la estructura.¹¹ De este modo se mitiga la degradación del esqueleto del polímero debido a la escisión del enlace arilo-éter.

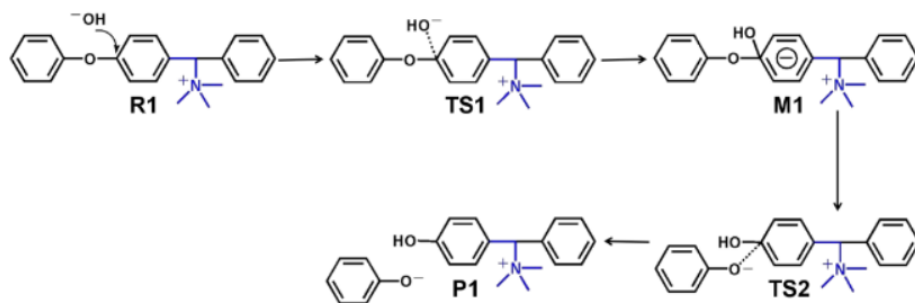


Fig. 8. Mecanismo de la eliminación de enlace arilo-éter

Otra de las técnicas utilizadas consiste en agregar grupos funcionales con carácter catiónico para evitar ataques nucleofílicos. En 2010 se probaron grupos catiónicos de imidazol, pues su método de síntesis es relativamente sencillo.¹⁹ No obstante, seguían sufriendo ataques nucleofílicos a fuertes condiciones de basicidad por eliminación de Hofmann, lo cual eventualmente degradaba la membrana. En la actualidad, se han encontrado grupos catiónicos que proporcionan mejores propiedades a las AEMs, que el imidazol. En 2018, Ponce-González y colaboradores sintetizaron membranas basadas en poli-(etileno-co-tetrafluoroetileno)-g-polivinilbencilo (PVB)¹⁷ utilizando compuestos de piperidinil. Éstos mostraron mejores resultados que aquellas membranas con imidazol.

La manipulación estereoquímica de la estructura polimérica para la protección de los grupos catiónicos ha resultado hasta a la fecha una de las estrategias más efectivas para mejorar la estabilidad alcalina.

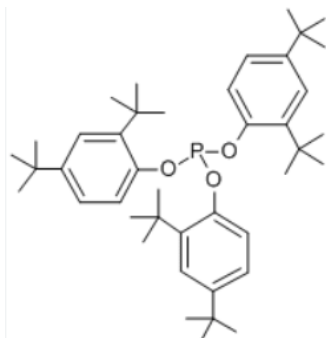


Fig. 9 Estructura con protección de grupos catiónicos

Por ejemplo, en 2009, un grupo de investigadores en Corea sintetizaron de manera exitosa **tris (2,4-ditert-butilfenil) fosfito**

(Fig. 9), con el fin de proteger los grupos catiónicos por impedimento estérico y estabilización mesomérica.

En 2013 y 2014, el equipo de Yan también probó manipular la topología del imidazol, añadiendo diferentes sustituyentes en C₂ y N₃. A su vez, se añadieron sustituyentes electro donadores en C₄ y C₅ con impedimento estérico. Todo lo anterior mejoró la estabilidad alcalina a lo largo de la columna polimérica.²⁰ Otro efecto de la estructura de los grupos catiónicos en la estabilidad, tiene que ver con la longitud de la cadena, que separa el grupo catiónico de la cadena principal de polímeros. Estudios han demostrado que se alcanza una estabilidad alcalina óptima, teniendo de 5 a 6 átomos de carbono entre la columna polimérica y el grupo catiónico.²¹⁻²² Como se muestra en la Fig. 10, los grupos catiónicos más utilizados en la mejora de estabilidad alcalina son el tetraquilamonio, el BTMA, el piperidinil y el imidazol; siendo el BTMA el más común entre ellos.

Esta estructura también mejora la separación de micro fases y la conductividad de iones. Se han probado espaciadores hidrofóbicos, como el óxido de etileno (en lugar de los grupos alquilo), los cuales han tenido buenos resultados tanto de conductividad, como de estabilidad alcalina.

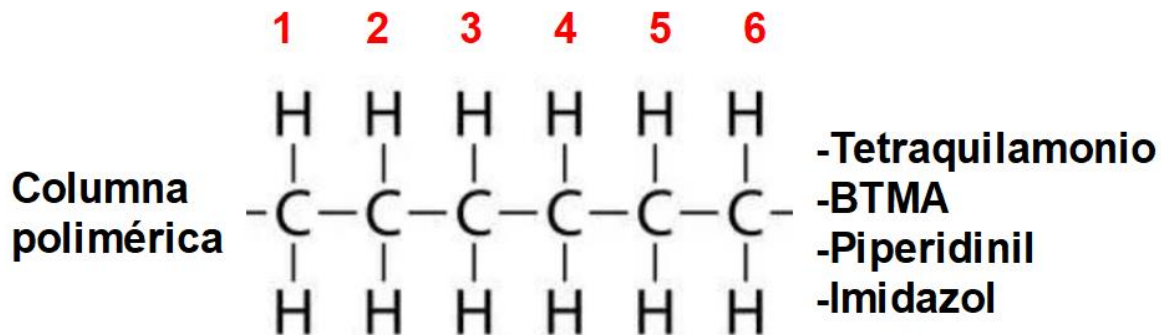


Figura 10. Representación de espaciadores entre la columna polimérica y los grupos catiónicos.

Además del imidazol, otras especies catiónicas fueron sintetizadas sin β -hidrógeno en 2016 y 2017²³, como el bencil-N-metil piperidina y el N-alkil pirrolidina, cuya estabilidad alcalina se determinó usando KOH 6M, variando la temperatura hasta llegar a 160°C, midiendo posteriormente cambios en la conductividad iónica.

Los efectos de los grupos catiónicos también tienen consecuencias en las propiedades mecánicas.²⁴ En 2020, Kuan Yang y colaboradores, demostraron notables cambios en el porcentaje de ruptura a la elongación, probando grupos catiónicos con diferentes radios: el imidazol a 7.087 Å, el amonio cuaternario acíclico a 2.982 Å y el amonio cuaternario común a 2.116 Å. Conforme el tamaño del radio del catión aumentó, el porcentaje de ruptura de elongación disminuyó bruscamente de 36.3% a 5.3%.²³

Los desarrollos que se han logrado para sintetizar grupos catiónicos estables para AEMs son diversos y una buena parte muestra excelentes resultados de estabilidad alcalina. Sin embargo, los complicados métodos de síntesis podrían limitar sus aplicaciones inmediatas. Hasta la fecha, la especie catiónica que atrae mayor interés por su estabilidad alcalina es el piperidinil N-espirocíclico, la cual fue probada en 2018 por Jannasch y colaboradores.¹¹

Los grupos de piperidinil se ha seguido probando hasta la fecha incorporándolos en diferentes cadenas principales libres de enlace éter. Tal es el caso del poli(terfenileno), documentada recientemente por Chenxio Lin y colaboradores,

con una conductividad de hasta 117.5 mS cm^{-1} a 80°C .²⁵ Además, se reportó una relación de hinchamiento mucho más baja que la membrana comercial FAA-3-50. Se calcula que la vida media de degradación de dicha especie podría ajustarse en un futuro con mayor precisión.

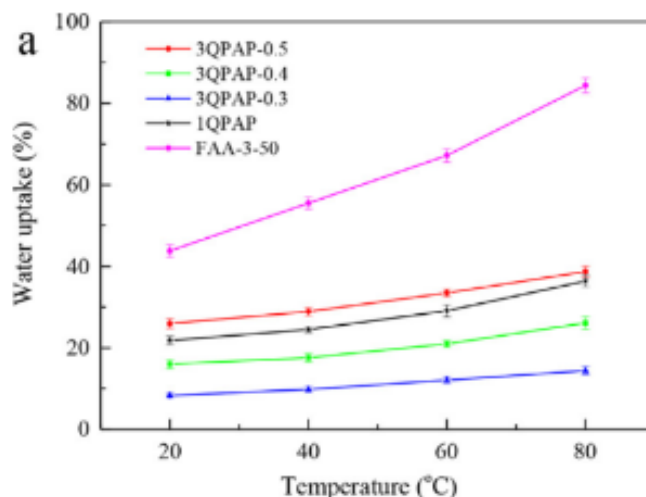


Gráfico 3. Absorción de agua en función de la temperatura en membranas de poli(terfenileno): 1QPAP y 3QPAP, en comparación con la membrana comercial FAA-3-50.

Para las pruebas de medición de estabilidad, una capa polimérica se inmerge en una solución básica a altas temperaturas y se registran en el porcentaje de IEC y conductividad.³ En algunos casos, se realiza una RMN para registrar cambios estructurales.

Fanghui Wang y colaboradores demostraron recientemente que, la síntesis por polihidroalquilación Friedel-Crafts de dos AEMs (poli(bifenilpiridina) y poli(estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno) aumentan notablemente su estabilidad alcalina, a medida que incrementa su grado de reticulación.²⁶ Sin embargo, el aumento de la densidad de entrecruzamiento en la cadena principal también puede sacrificar un porcentaje pequeño de conductividad de iones. En este sentido, Hong Yue y colaboradores, han propuesto compuestos reticulados con grupos alifáticos de pentafluorofenilo, con el fin de construir canales que sean efectivos para el transporte de iones. Los resultados de la membrana CPFBP-TQA-100 alcanzaron una conductividad de hasta 76.85 mS cm^{-1} ,²⁷ restringiendo

considerablemente la hinchazón de la membrana durante la absorción de agua.

Propiedades termomecánicas

Las propiedades mecánicas de la membrana son esenciales para lograr un desempeño óptimo. El eje rector de estas propiedades es trazado por la masa molecular del polímero, afectando su resistencia mecánica y flexibilidad.¹¹

La masa molecular del polímero debe oscilar entre 50 y 80 kg/mol (según el tipo de membrana sintetizada) para alcanzar buenos valores de ductilidad, fuerza de tensión y porcentaje de ruptura de elongación.

Como se muestra en el gráfico 4,³ la fuerza de tensión aumenta en función de la masa molecular. Sin embargo, la relación no es directamente proporcional, pues se llega a un valor de masa molecular crítico, donde después, dicha propiedad mecánica sigue creciendo, mas no con el mismo ritmo.

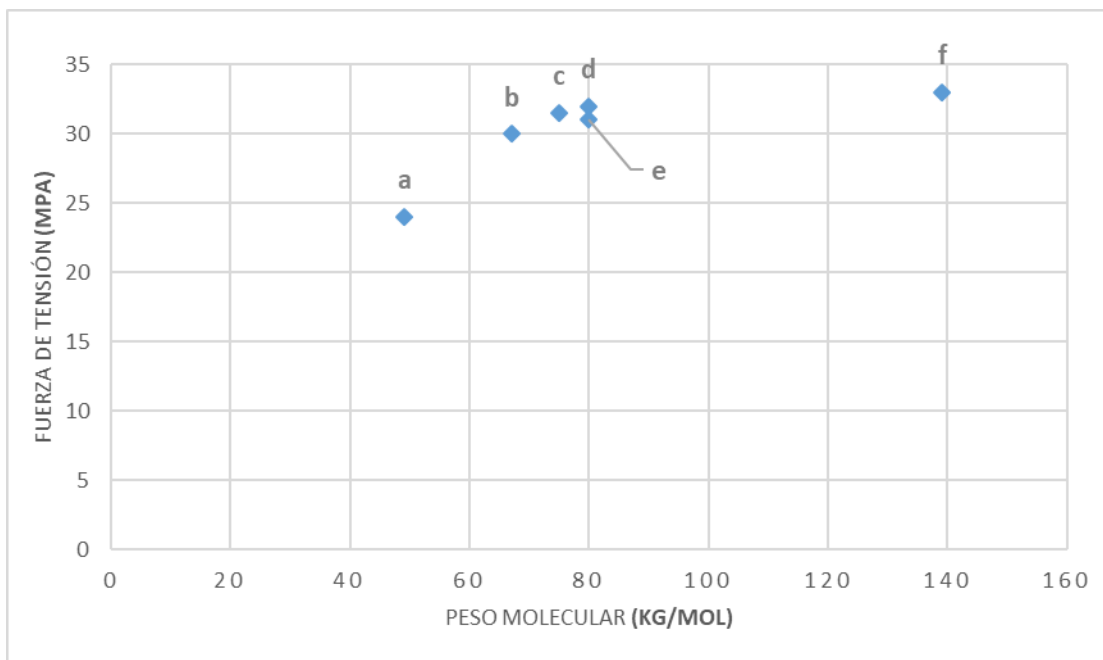


Gráfico 4. (a) DAPP. (b) Polifenileno catalizado con Ni. (c) Poli(dimetil bencimidazolio). (d) Poli(arileno imidazolio). Después del peso molecular crítico la procesabilidad de la membrana disminuye

En estructuras de polímeros libres de enlace éter se muestra una alta fuerza de tensión (20-72 MPa) y una baja ruptura de elongación (28-49%). Como se muestra en el gráfico 5,³ esta relación tiende a ser inversamente proporcional, pues en resultados con membranas del tipo poliolefinas, tienen una mayor fuerza de tensión (3-17 MPa) y menor ruptura de elongación (> 111%) que las membranas con estructuras libres de enlace éter.

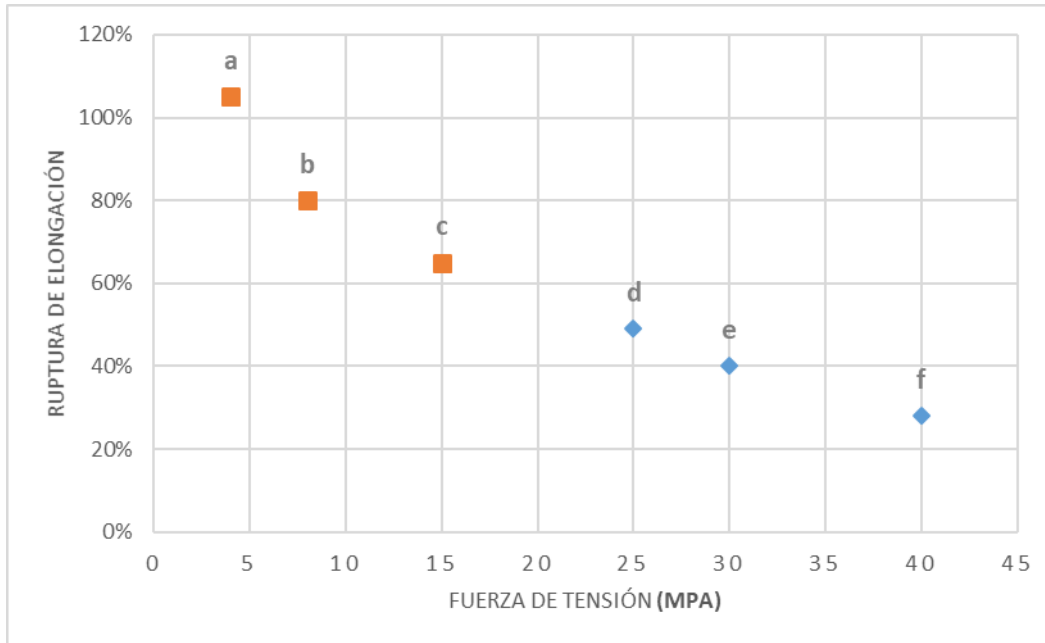


Gráfico 5. a, b y c, son estructuras del tipo poliolefinas; d, e y f, pertenecen a estructuras sin enlace éter.

Se ha mostrado que, el porcentaje de elongación incrementa con grupos alifáticos en la estructura polimérica (< 200%). Sin embargo, esto significaría sacrificar fuerza de tensión (< 24 MPa). Tener en cuenta este balance es fundamental al momento de diseñar un polímero con buenas propiedades mecánicas.

Por otro lado, **la temperatura** es un factor clave para el diseño de membranas poliméricas, especialmente si se trata de una PEM. La baja tolerancia a impurezas del combustible, cinética de reacción lenta y un difícil manejo del agua caliente, son retos a los que se enfrentan las PEMs diseñadas para funcionar a temperaturas por debajo de 100°C. En lo que se refiere a las PEMs diseñadas

para temperaturas un poco más elevadas (120-130 °C),²⁸ si bien la cinética de reacción mejora considerablemente, la conductividad de iones es nula, pues no hay hidratación. Diferentes estrategias se han desarrollado en los últimos años para mitigar estas deficiencias como, por ejemplo, membranas con materiales higroscópicos para evitar la evaporación del medio acuoso.

Por otro lado, en membranas de intercambio aniónico, las condiciones de temperatura ideales para una óptima conductividad, es alrededor de 80°C, pues la movilidad de iones OH⁻ incrementa hasta en un 200% en comparación a condiciones de temperatura ambiente. Para maximizar la eficiencia de catalizadores, estudios sugieren incrementar hasta 80 a 90 °C, para membranas con estructuras libres de enlaces éter. Es importante tener en cuenta que, para producir polímeros de alta masa molecular y lograr estabilidad y robustez mecánica de la membrana se debe realizar una selección cuidadosa de monómeros.

Conclusiones y perspectivas futuras

Los polímeros que carecen de enlace éter en su cadena principal poseen un gran potencial para el desarrollo de membranas de intercambio aniónico. Actualmente se cuentan con distintos mecanismos para su obtención. La polimerización Diels-Alder se lleva a cabo sin la participación de metales, además de que posee buena solubilidad, lo cual optimiza su procesamiento. Sin embargo, los valores de las masas moleculares alcanzadas no son suficientes para proporcionar buenas propiedades mecánicas a la membrana, además de que existen varias limitaciones sintéticas para la incorporación de grupos catiónicos en su estructura. Por otro lado, las AEMs sin enlaces éter obtenidas por reacciones de acoplamiento catalizadas por metales, tienen alta estabilidad y logran masas moleculares ideales (50 a 80 kg/mol), pero para su obtención, o se requieren metales de muy alto costo, como el paladio, o se necesitan grandes cantidades de níquel. Dichas razones obstaculizan un escalamiento redituable del proceso.

En lo que a las rutas sintéticas respecta, el mecanismo de polihidroalquilación, se lleva a cabo en un solo paso y se logran excelentes masas moleculares. Además, la posibilidad de elección de distintos monómeros, genera una amplia variedad de polímeros, no sólo para producción de membranas para celdas de combustible, sino para diversas aplicaciones industriales.

La estabilidad alcalina para el desarrollo de AEMs continúa siendo un gran reto. Hoy en día se siguen realizando estudios en innovación de grupos catiónicos que proporcionen estabilidad en la molécula. El aumento en el grado de reticulación en la cadena polimérica es otra de las técnicas que se han llevado a cabo recientemente para evitar la degradación. Esto se debe aplicarse con moderación, pues altos grados de reticulación, entorpecen los resultados de conductividad de iones OH^- en la membrana.

Los valores de conductividad de iones en AEMs siguen sin superar los 118 mS cm^{-1} a 80° C . Lo anterior se ha logrado controlando los niveles de absorción agua para evitar altos radios de hinchazón en la membrana, que puedan entorpecer sus propiedades mecánicas. Las tendencias actuales apuntan a construir nuevos canales de transporte de iones para mejorar la conductividad. La adición de grupos alifáticos en la cadena es una de las alternativas propuesta recientemente. Sin embargo, los costos suelen ser altos por el uso de catalizadores metálicos. En este sentido, las nuevas membranas de intercambio aniónico deben de encontrar un balance ideal entre rendimiento, estabilidad, durabilidad y método de síntesis, sin sacrificar más de los costos que se han hecho hasta la fecha.

REFERENCIAS

- 1 D. Herranz, P. Ocón, Membranas de intercambio aniónico comerciales y su aplicación en pila de combustible alcalina, *J. Phys. Chem.*, 2015, 1, 26-30.
- 2 Shoibal Banerjee, Dennis E. Curtin, Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells, *Journal of fluorine chemistry*, 2004, 1, 5-8.
- 3 Park, Eun Joo, Kim, Yu Seung, Quaternized Aryl Ether-Free Polyaromatics for Alkaline Membrane Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 3-43.
- 4 A. Amel, L. Zhu, M. Hickner and Y. Ein-Eli, Bicarbonate and chloride anion transport in anion exchange membranes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161, 615-616.
- 5 C. Ying, T. Yanping, W. Jinlei, Y. Shanzhong, C. Sheng, W. Haibing and D. Yunsheng, 1,2,3-Triazolium-Based Poly(2,6-Dimethyl Phenylene Oxide) Copolymers as Anion Exchange Membranes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55, 1313-1321.
- 6 Ian Cheng-Yi Hou, Yunbin Hu, Akimitsu Narita, Diels–Alder polymerization: a versatile synthetic method toward functional polyphenylenes, ladder polymers and graphene nanoribbons, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 5, 3-20.
- 7 M. A. Ogliaruso and E. I. Becker, Isolation, characterization and molecular structure of o-tropoquinone, *The Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30, 3354- 3360.
- 8 T. Largier, F. Huang and C. J. Cornelius, Homopolymer and multi-block Diels-Alder polyphenylenes: Synthesis, physical properties, X-ray diffraction, and gas transport, *European Polymer Journal*, 2017, 89, 301-310
- 9 Y.-J. Cheng, S.-H. Yang and C.-S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, *Chemical Reviews*, 2009, 109, 5868-5923.
- 10 H. Ono, J. Miyake, S. Shimada, M. Uchida and K. Miyatake, Anion exchange membranes composed of perfluoroalkylene, *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3, 21779-21788
- 11 Xiaolin Ge, Fan Zhang, Liang Wu, Current Challenges and Perspectives of Polymer Electrolyte Membranes, *Macromolecules*, 2022, 3773-3787.
- 12 Shin, D. W.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on ion transport and membrane stability. *Chem. Rev.* 2017, 117, 4759–4805.
- 13 G. S. Sailaja, S. Miyanishi and T. Yamaguchi, A durable anion conducting membrane with packed anion exchange sites and an aromatic backbone for solid-state alkaline fuel cells, *Polymer Chemistry*, 2015, 6, 7964-7973.

-
- 14** Olvera Garza, Lilian Irais, Nuevos Polímeros y Copolímeros Flurados Obtenidos Mediante Policondensación No Estequiométrica, Repositorio UNAM, 2015, 18, 12-19.
- 15** Mikhail G. Zolotukhin, Daniel R. Rueda, Francisco J. Baltá Calleja, Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation. Synthesis of poly(ether ketone ether ketone ketone) (PEKEKK), 2003, Macromolecular, Chemistry and Physics, 12-14.
- 16** Yiwei Zheng, Uri Ash, Ravi P. Pandey, Water Uptake Study of Anion Exchange Membranes, Macromolecules, 2018, 3264-3272.
- 17** P. Zschocke and D. Quellmalz, Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone, Journal of membrane science, 1985, 22, 325-332.
- 18** M. Marino and K. Kreuer, Alkaline Stability of Quaternary Ammonium Cations for Alkaline Fuel Cell Membranes and Ionic Liquids ChemSusChem, 2015, 8, 513-523.
- 19** Wang, J.; Li, S.; Zhang, S. Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of a poly (arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications, Macromolecules, 2010, 43, 3890-3896.
- 20** Wang, W.; Luo, Q.; Li, B.; Wei, X.; Li, L.; Yang, Z. Recent progress in redox flow battery research and development. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 970-986.
- 21** C. X. Lin, X. L. Huang, D. Guo, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, M. L. Ye and Q. L. Liu, Side-chain-type anion exchange membranes bearing pendant quaternary ammonium groups via flexible spacers for fuel cells Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4, 13938-13948.
- 22** E. N. Hu, C. X. Lin, F. H. Liu, Q. Yang, L. Li, Q. G. Zhang, A. M. Zhu and Q. L. Liu, Anion Exchange Composite Membranes Composed of Quaternary Ammonium-Functionalized Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and Silica for Fuel Cell Application, ACS Applied Energy Materials, 2018, 45-57.
- 23** Kuan Yang, Xiaofeng Li, Jing Guo, Preparation and properties of anion exchange membranes with exceptional alkaline stable polymer backbone and cation groups, Elsevier, 2020, 4-13.
- 24** Fan Zhang, Tiantian Li, Wanting Chen, High-Performance Anion Exchange Membranes with Para-Type Cations on Electron-Withdrawing C=O Links Free Backbone, Journal of Polymer Science, 2020, 53, 35-49.
- 25** Chenxiao Lin, Wenxue Cheng, Xinxin Miao, Clustered piperidinium-functionalized poly(terphenylene) anion exchange membranes with well-developed conductive nanochannels, Elsevier, 2022, 1248, 51-63.
- 26** Fanghui Wang, Yahui Cui, Jing Sang, Cross-linked of poly(biphenyl pyridine) and poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) grafted with double cations for anion exchange membrane, Elsevier, 2022, 2, 37-48.

27 Hong Yue Wu, Qian Yang, Xue Lang Gao, Novel crosslinked aliphatic anion exchange membranes with pendant pentafluorophenyl groups, Elsevier, 2019, 4, 52-61.

28 Pan, J.; Zhu, L.; Han, J.; Hickner, M. A. Mechanically tough and chemically stable anion exchange membranes from rigid-flexible semi-interpenetrating networks. *Chem. Mater.* 2015, 27, 6689–6698.