

Synthesis and description of a new electrolyte from 5-(4-bromophenyl)-2-1-pentenetetrazol and styrene to be applied in fuel cells

J. L. Westrup¹, R. Benavides², L.W. Oenning¹, A.G. Dal-Bó¹, U. Cano-Castillo³, M.M. S. Paula¹, L. da Silva^{1*}

¹Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), Av. Universitária, 1105 - Cx.P. 3167, 88.806-000, Criciúma (SC)

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México

³Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible, Reforma 113, col. Palmira Cx.P. 62490 Cuernavaca, Mor. México

*(luciano.silva@unesc.net)

ABSTRACT

The increasingly demand for energy and the high rate of pollution caused by fossil fuels, especially in vehicles in general, call our attention to the necessity of alternative sources of energy. Regarding to that, the fuel cells appear as magnificent sources for clean-energy generation. The development of polymeric electrolytes that allow the use of temperatures above 130°C, may flexible the type of catalyst to be used, and, consequently, lower the purity rate required for the specific fuel. This paper accounts for the synthesis, description and studies of the properties of a new polymeric electrolyte derived from the chemical compounds 5-(4-bromofenil)-2-1-pentenetetrazol e styrene. The copolymer was synthesized in the molar ratio of 92:8 of styrene : 5-(4-bromofenil)-2-1-pentenetetrazol. The materials were evaluated as to their chemical structure, thermal stability and thin films morphology. With the aim of elucidating this copolymer's features, its physical properties and conductivity were investigated.

Key-words: Proton Transfer membrane, 5-(4-bromofenil)-2-1-pentenetetrazol, styrene, fuels cells, polymeric electrolyte, sulfonated polyimides.

1. Introducción

En las últimas décadas hubo un creciente interés científico en la búsqueda por nuevas fuentes alternativas de generación de energía como consecuencia de la creciente demanda mundial de energía asociada a la contaminación de la atmósfera por la quema de combustibles fósiles. Entre estas nuevas tecnologías están las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) que son reconocidas por su alta eficiencia de conversión y flexibilidad de aplicación, ya sea en sistemas móviles o estacionarios.

Uno de los componentes de una PEMFC que merece atención especial es su membrana de intercambio protónico. El Nafion® (DuPont) es considerado el material estándar en este tipo de aplicación debido a su alta

conductividad iónica y excelente estabilidad química. Sin embargo, su alto costo, baja temperatura de operación (<110 °C) y la necesidad de un sistema de hidratación constante son algunas de las limitaciones para su comercialización en grande escala. [1]

En este contexto, existe un gran interés en la búsqueda por nuevos electrolitos poliméricos alternativos al Nafion y que operen a temperaturas mayores a 130 °C. Esto se debe a que a mayores temperaturas es posible disminuir la contaminación de los catalizadores responsables por la reacción redox (oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno) y permite utilizar combustibles con menores grados de pureza. Las principales clases de polímeros estudiados hasta el momento son aquellos basados en hidrocarburos sulfonados [2], poliéter cetonas [3], poliéteres [4], polisulfonas [5], mezclas [6], polibenzimidazoles [7] y poliimidas [8,9].

En este trabajo se relata la síntesis y caracterización de un nuevo electrolito polimérico derivado de los monómeros 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol y estireno. Los materiales fueron evaluados en cuanto a su estructura química y estabilidad térmica.

2. Sección Experimental

La ruta de síntesis utilizada se presenta en la Figura 01, la cuál consiste de la reacción del 5-(4-bromobenzonitrilo) con azida sódica y cloruro de amonio en N,N-dimetilformamida (DMF) para la obtención del compuesto (2). [10] Posteriormente, el compuesto (2) fue alquilado con 5-bromo-1-penteno en presencia de carbonato de potasio y acetona. Al mantener el sistema en reflujo por 44 horas se obtiene el compuesto (3)..

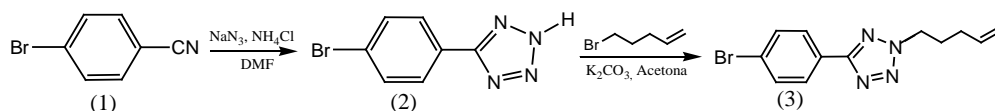


Figura 01 – Ruta de síntesis para la obtención del producto (3). (Monómero: 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol).

El compuesto (3) {(5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol)} fue utilizado como monómero en la copolimerización radicalica en masa del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol), utilizando una relación molar (92:8 y 80:20). Las condiciones utilizadas fueron: 100 °C, 2 horas de reacción en atmósfera de argón y 0.05% mol de peróxido de benzoilo. El esquema de la reacción de copolimerización se observa en la Figura 02.

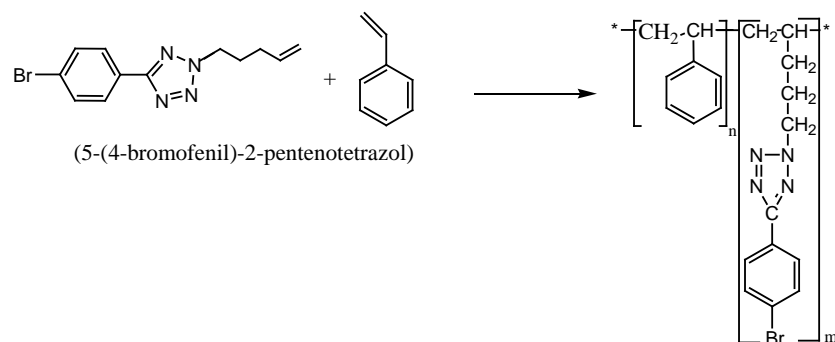


Figura 02 – Esquema da la reacción de copolimerización del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol).

El mismo procedimiento fue adoptado para la síntesis del poliestireno. Los compuestos intermedios, el copolímero sintetizado y el poliestireno fueron caracterizados por espectroscopia de IR, RMN de ^{13}C y termogravimetría.

3. Resultados y Discusión

El espectro de infrarrojo del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol (Figura 03) presenta las bandas de absorción características en 3078 cm^{-1} , que se refiere a la deformación axial del C-H del anillo bencénico; 2978 , 2951 , 2933 y 2852 cm^{-1} , deformación axial de C-H alifáticos; 1641 cm^{-1} , deformación axial de C=N cíclico; 1605 y 1452 cm^{-1} , deformación axial de C=C del anillo bencénico; 1415 cm^{-1} , deformación axial del grupo vinilo (R-C=C); 1271 cm^{-1} , deformación axial de N=N=N; 1002 cm^{-1} , deformación angular de C-H de alqueno; 836 cm^{-1} , banda de absorción del benceno para-sustituido; 756 , 696 y 675 cm^{-1} , deformación angular fuera del plano para el C-H del anillo bencénico.

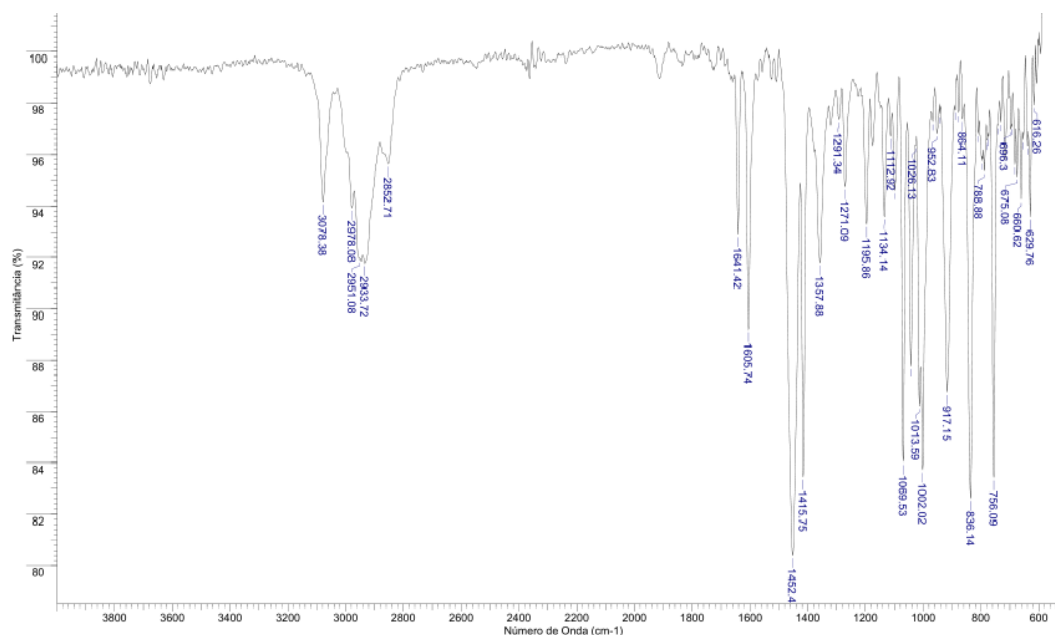


Figura 03 – Espectro de infrarojo del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol.

En el espectro de RMN ^{13}C del monómero (Figura 04), que utiliza CDCl_3 como disolvente, se ve una señal en 164,22 ppm referente al carbono del anillo del tetrazol; señales en 124,58 y 126,42 ppm, que se relacionan a los carbonos equivalentes del anillo bencénico; una señal en 136,15 ppm que corresponde al carbono interno del doble enlace; una señal referente al grupo $=\text{CH}_2$ terminal en 116,49 ppm; una señal en 132,12 ppm, asignada al carbono enlazado al bromo; una señal en 128,29 ppm referente al carbono enlazado al carbono del anillo del tetrazol; en 52,47 ppm, una señal del $-\text{CH}_2-$ enlazado al carbono del doble enlace; las señales en 30,31 y 28,36 ppm que se refieren al carbono sustituyente del pentenil enlazado al nitrógeno del anillo del tetrazol y al carbono vecino respectivamente.

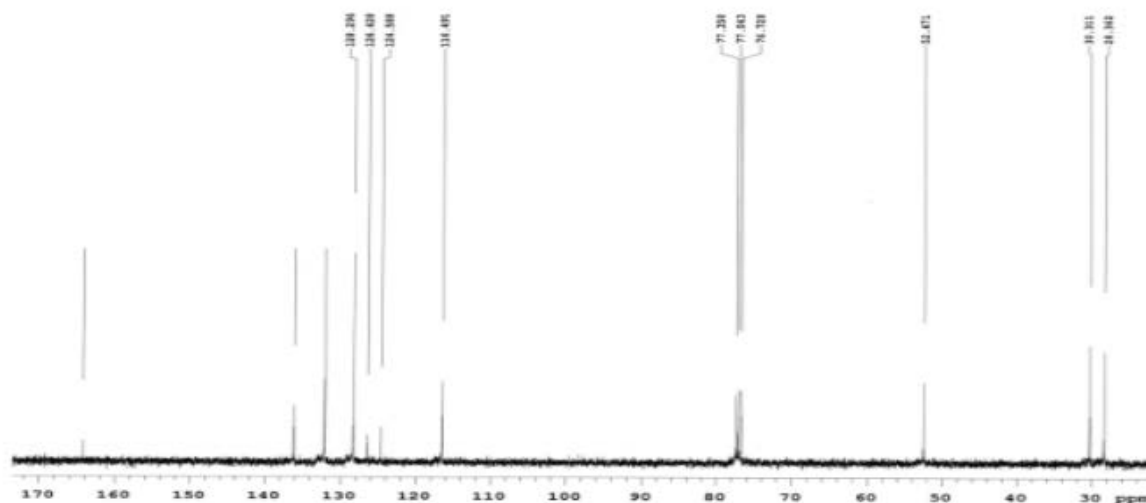


Figura 04 – RMN ^{13}C del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol.

El espectro de infrarrojo del poliestireno y de los poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) 92:8 y 80:20 son presentados en la Figura 05. Los espectros fueron obtenidos en la forma de película.

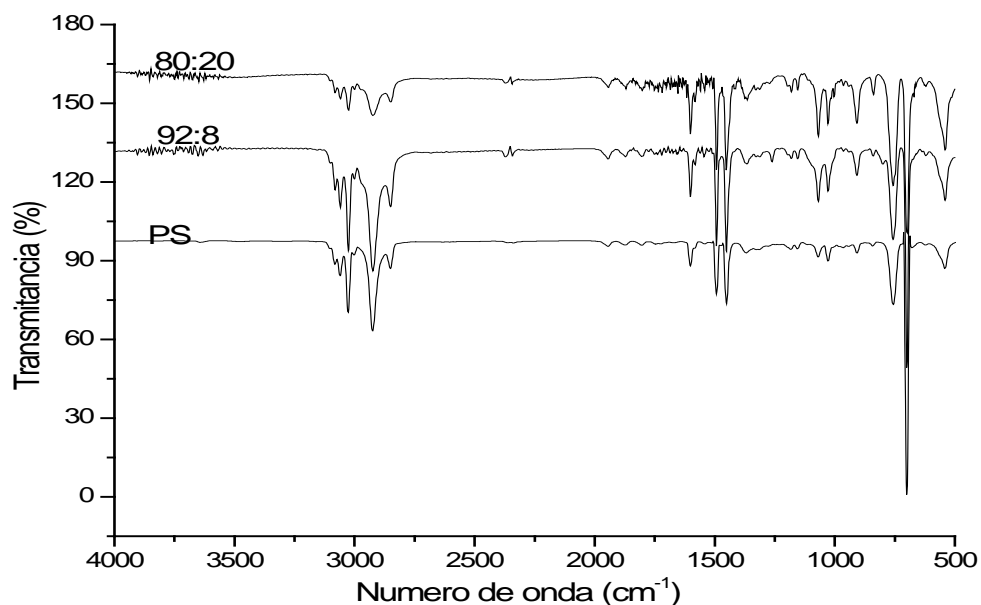


Figura 05 – Espectro de infrarrojo del poliestireno y del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol).

Ambos poliestireno y poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) presentan las deformaciones axiales características de C-H de aromáticos entre $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ y C-H alifático en 2925 y 2852 cm^{-1} . Deformaciones axiales del enlace C=C (1600 , 1492 y 1450 cm^{-1}) del anillo bencénico, vibraciones relacionadas al movimiento de flexión en el plano para C-H de aromático (1070 y 1027 cm^{-1}), las vibraciones relacionadas a la flexión fuera del plano de C-H (757 y 700 cm^{-1}). Las vibraciones presentadas en el espectro sugieren por lo tanto la presencia de unidades aromáticas y grupos vinilos en la estructura. Por otro lado la deformación en 1263.4 cm^{-1} sugiere la incorporación del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol en la estructura polimérica ya que esta absorción esta relacionada al grupo N-N=N.

Los termogramas TGA del poliestireno y del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) 92:8 y 80:20 son presentados en la Figura 06.

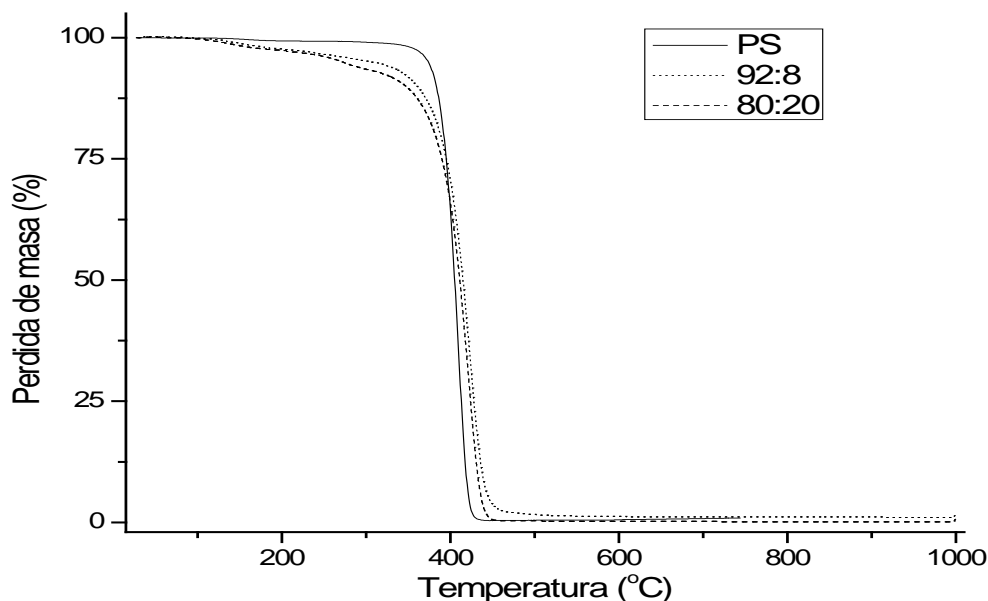


Figura 06 – Termogramas del poliestireno y do poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) 92:8 y 80:20.

La descomposición del poliestireno se presenta en un proceso único de pérdida de masa, el cual empieza en aproximadamente $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ y termina alrededor de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. León [11] cita que la degradación del PS puro ocurre a temperaturas cercanas a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que Botan [12], en su evaluación térmica por TGA, menciona un proceso de descomposición único que ocurre entre 330 y $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PS. Por otro lado el copolímero presenta dos procesos de pérdida de masa adicional al de la cadena principal de poliestireno. El primer que ocurre cercano a los $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ que está relacionado a la liberación de disolvente en la masa polimérica. Mientras que en la segunda etapa de descomposición, la cual ocurre entre 200 e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, se percibe una pérdida de masa asociada al comonómero 5-(4-

bromofenil)-2-pentenotetrazol. En esta etapa la pérdida de masa asociada al copolímero 92:8 fue de 3.7% mientras la pérdida de masa asociada al copolímero 80:20 fue de 5.4%.

Por lo tanto se percibe que hay una reducción en la estabilidad térmica de los copolímero proporcional a la cantidad del producto 03 utilizado en la reacción de copolimerización.

4. Conclusiones

Los análisis de IR confirman la presencia de movimientos vibracionales característicos de los grupos funcionales del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol. El espectro de RMN ^{13}C confirman la estructura de este monómero por medio de la a presencia de las señales referentes al carbono enlazado al anillo tetrazol, del carbono enlazado al bromo, los carbonos aromáticos y los carbonos alifáticos. El poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) fue obtenido con suceso por copolimerización radicalica en masa. La incorporación del 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol fue comprobada por medio de los espectros de IR, en donde se observa la banda de absorción característica del N=N=N en 1263.4 cm^{-1} . El copolímero presentó un proceso de pérdida de masa adicional (-6%) al del poliestireno, el cual empieza alrededor de los $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se extiende hasta los $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este proceso adicional se asocia a la presencia del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol en el copolímero.

5. Agradecimientos

Este trabajo solo fue posible debido al apoyo financiero por parte de la Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc) y del Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. Referencias

- [1] MZ Jacobson; WG Colella. DM Golden Science, 2005, 308, 1901-5.
- [2] Zaidi SMJ, Mikhailenko SD, Robertson GP, Guiver MD, Kaliaguine S. *Journal of Membrane Science* 173 (2000) 17–34.
- [3] Mikhailenko SD, Zaidi SMJ, Kaliaguine S. *Catalysis Today* 67 (2001) 225–236.
- [4] Miyatake K, Chikashige Y, Higuchi E, Watanabe M. *Journal of American Chemical Society*. 129 (2007) 3879-3887.
- [5] Unnikrishnan L, Mohanty S, Nayak SK, Singh N. *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2012) 309-318.
- [6] Huiping Bi, Jiali Wang, Shouwen Chen, Zhaoxia Hu, Zhilin Gao, Lianjun Wang, Ken-ichi Okamoto. *Journal of Membrane Science*. 350 (2010) 109–116.
- [7] Wang G, Xiao G, Yan D. *Journal of Membrane Science* 369 (2011) 388–396.
- [8] Hu Z, Yin Y, Okamoto K, Moriyama Y, Morikawa A. *Journal of Membrane Science* 329 (2009) 146-152.
- [9] Yin Y, Du Q, Qin Y, Zhou Y, Okamoto K. *Journal of Membrane Science* 367 (2011) 211-219.
- [10] D. R. Santos, tese, FURB, 2006.
- [11] R. L. Almaraz; M. A. R. Cruz. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8 (2007), 112-137.
- [12] Botan R, Nogueira, T. R, Lona, L. M. F, Wypych, F. *Polímeros*, 21 (2011), 34-38.