



SINTESIS Y EVALUACION DE MEMBRANAS BASE POLIESTIRENO PARA USO EN CELDAS A COMBUSTIBLE

R. Benavides¹, M.M.S. Paula², L. Da Silva², M. Fiori², J.C. Coronetti², W.F. Silvano², B.M. Huerta¹

¹Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México, Tel. (84)438 9830 xt. 1322, e-mail: robertob@ciqa.mx (estancia sabática en UNESC-Brasil)

²Lasicom, Universidade do Extremos Sul Catarinense (UNESC), Av. Universitaria 1105, Bairro Universitario, Criciuma, S.C. Brasil

RESUMEN

Se prepararon membranas poliméricas mediante la copolimerización en masa del estireno/ácido acrílico en proporciones de 90/10, 92/8 y 94/6 % en peso, al mismo tiempo que se utilizó el monómero entrecruzante divinilbenceno (DVB) en proporciones de 0.1 y 0.001 % en peso, para mejorar sus propiedades mecánicas. Los copolímeros obtenidos fueron sulfonados con ácido sulfúrico concentrado durante periodos de tiempo de 0, 30, 85 y 120 minutos para mejorar su capacidad de intercambio iónico. Se caracterizaron los materiales mediante espectroscopía infraroja, análisis térmicos (TGA y DSC), nivel de entrecruzamiento mediante % Gel y función ácida mediante titulación con hidróxido de sodio. Los espectros IR de las membranas antes de sulfonar muestran la existencia de bandas tradicionales de los polímeros utilizados con dos señales de los homopolímeros que se pierden y dos nuevas que aparecen, corroborando las reacciones de copolimerización. La termogravimetría muestra una temperatura de descomposición mayor para las membranas entrecruzadas con el DVB, mientras que el DSC no es muy útil para observar transiciones debido a la higroscopicidad de las membranas. Finalmente, el porcentaje de gel esta efectivamente relacionado con la cantidad de DVB utilizado y la acidez de las membranas es mayor con el contenido de ácido acrílico, con el tiempo de sulfonación y el porcentaje de DVB; aunque este valor depende mucho de la facilidad de solubilizar el material. Las propiedades iónicas de las membranas con mejores propiedades mecánicas fueron evaluadas en un prototipo de celda a combustible.

Palabras clave: Poliestireno, ácido acrílico, celda a combustible, polielectrolito.



1.-Introducción

Los sistemas de celdas a combustible se presentan como una alternativa limpia e lucrativa para la generación de energía eléctrica. En comparación con los sistemas convencionales de producción de energía, son más eficientes por que suceden reacciones electroquímicas y no hay combustión involucrada, redundando en un mejor rendimiento y una menor emisión de contaminantes. Las celdas a combustible son en principio, baterías de funcionamiento continuo que producen corriente continua mediante la oxidación de un combustible gaseoso, generalmente hidrógeno.¹

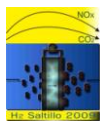
Una de las tecnologías de celdas a combustible más tradicionales e investigadas en todo el mundo son las PEMFC (proton exchange membrane fuel cells). Esta tecnología utiliza una membrana polimérica para transportar protones del ánodo al cátodo, y tiene una grande aplicación en sistemas estacionarios, vehiculares y portátiles. Actualmente, uno de los materiales más utilizados como membranas en PEMFC contiene una estructura basada en ácidos perfluorosulfónicos y es conocido como Nafion®.² Estos materiales preparados en forma de membranas son excelentes conductores protónicos y ofrecen alta durabilidad para aplicación en celdas a combustible, de aproximadamente 10 años.³ Por otro lado, las membranas basadas en Nafion tienen algunas desventajas importantes, como limitación en la temperatura de trabajo y un alto costo, lo cuál ha estimulado el desarrollo de nuevos materiales poliméricos para aplicaciones en PEMFC.⁴

Nuestro grupo de trabajo ha estado trabajando en investigación de materiales poliméricos para aplicaciones como sensores y como electrolitos para celdas a combustible.⁵⁻⁷ En este trabajo describimos la síntesis e caracterización de copolímeros de poli(estireno co-ácido acrílico) sulfonados y reticulados con divinil benceno. El objetivo es identificar cuál es la mejor condición de reacción/composición para preparación de películas poliméricas con propiedades electrolíticas, térmicas y mecánicas adecuadas para su utilización en celdas a combustible.

2.- Condiciones experimentales

Materiales

Los comonómeros y reactivos fueron adquiridos de diferentes proveedores y utilizados sin purificación adicional. Estireno, ácido acrílico y divinil benceno fueron de Aldrich Chemical Co., el peróxido de benzóilo se obtuvo de Vetec Química Fina y el ácido sulfúrico de Carlo Erba.



Síntesis

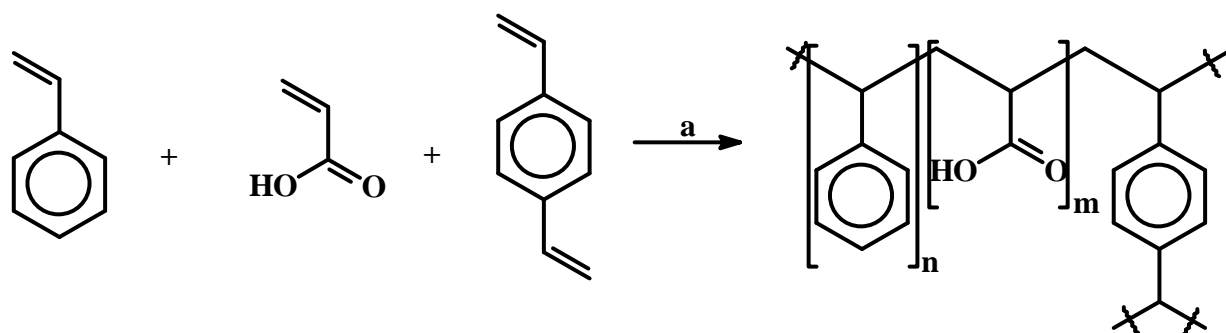
Los copolímeros fueron sintetizados en tres relaciones molares diferentes de estireno/ácido acrílico y reticulados con dos relaciones de divinil benceno (DVB) a tres diferentes tiempos de sulfonación. La Tabla 1 presenta las relaciones de los copolímeros sintetizados.

Tabla 1.- Copolímeros preparados y caracterizados

Estireno:ácido Acrílico (% molar)			DVB (% molar)	Tiempo de sulfonación (min.)
90:10	0,1	30, 85 y 120		
		92:08	0,1	30, 85 y 120
		94:06	0,1	30, 85 y 120
		90:10	0,001	30, 85 y 120
		92:08	0,001	30, 85 y 120
		94:06	0,001	30, 85 y 120

Procedimiento de Síntesis

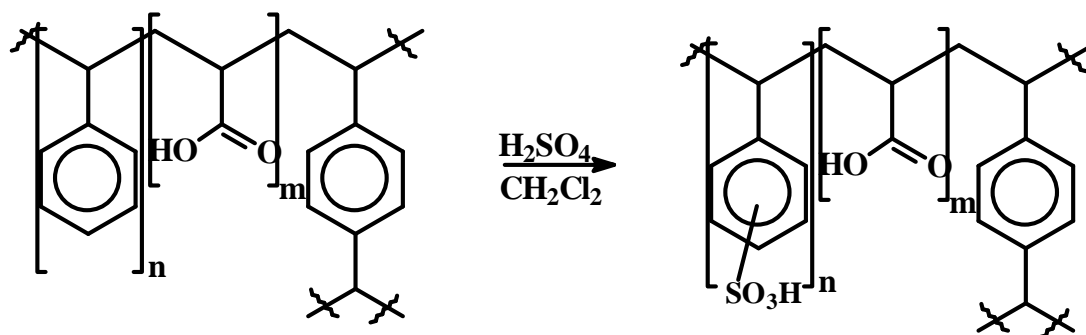
En un reactor de vidrio de 150 ml equipado con calentamiento, agitación mecánica y condensador de reflujo se adicionaron las cantidades correspondientes de estireno, ácido acrílico y DVB. La mezcla con agitación fue calentada hasta 100°C para luego adicionarse 0.05 g de peróxido de benzoilo y mantener las condiciones durante dos horas, para finalmente dejar enfriar hasta temperatura ambiente. Después del enfriamiento se adicionaron 200 ml de acetona y se continuó la agitación hasta completa disolución. La solución fue vertida en 600 ml de metanol y manteniendo agitación. El sólido blanco precipitado fue filtrado y secado en estufa de vacío. El esquema 1 muestra la ruta de síntesis de los copolímeros preparados.



Esquema 1. Esquema de reacción utilizado en la preparación de los copolímeros utilizados en este trabajo. a = peróxido de benzoilo, 100°C, 2h.

Sulfonación de los copolímeros

En un reactor de vidrio de 150 ml, equipado con agitación mecánica, calentamiento y condensador de reflujo, se agregaron 5 g de copolímero y 30 ml de diclorometano (CH_2Cl_2). La mezcla fue calentada a 40°C en atmósfera de argón y agitada hasta completa disolución, para enseguida adicionar gota a gota 25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4); después del correspondiente tiempo de reacción (ver Tabla 1) la mezcla fue vertida en 600 ml de agua desionizada. El sólido amarillento obtenido fue separado por filtración y lavado sucesivamente con agua desionizada hasta que el liquido de lavado tenía un pH de 3. Finalmente el sólido fue secado en estufa de vacío. El esquema 2 muestra la reacción de sulfonación de los copolímeros.



Esquema 2.- Reacción de sulfonación

Caracterización

El contenido de grupos sulfonas fue obtenido por titulación, colocando una masa de copolímero en una solución de diclorometano. Se agregó gota a gota una solución de hidróxido de sodio (NaOH) y se monitoreó el pH hasta obtener una solución neutra. Se evaluó el consumo de NaOH por masa de resina que es una medida indirecta de los grupos SO_3H neutralizados con el hidróxido de sodio.

Los copolímeros sulfonados también fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja para dar seguimiento a la formación de bandas de sulfonas; se utilizó un espectrofotómetro FTIR marca Shimadzu Prestige-21, utilizando 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . El índice de sulfonas fue calculado dividiendo la altura de la banda en absorvancia del grupo S=O en 1170 cm^{-1} por la altura de la banda de referencia C=O del ácido acrílico encontrada en 1452 cm^{-1} .

También se caracterizaron los materiales en una celda calorimétrica Shimadzu DSC-50 en un intervalo térmico de ambiente a 250°C , con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno. La resistencia térmica se evaluó en una termobalanza también Shimadzu TGA-50, calentando desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ y una atmósfera de nitrógeno.

El grado de entrecruzamiento fue evaluado mediante el cálculo de porcentaje de material insoluble. Se pesaron 2 g de copolímero y se colocaron en un extractor soxhlet a reflujo continuo durante 6 horas con diclorometano como solvente. El material no disuelto fue pesado y considerado para el cálculo como el porcentaje de entrecruzamiento.

3.- Resultados y discusión

La titulación de los grupos sulfónicos es una manera de evaluar el proceso de sulfonación, aunque los materiales sintetizados contienen dos grupos ácidos que consumen el NaOH utilizado para neutralizarlos durante la titulación: el ácido acrílico y el grupo sulfónico. La Figura 1(a y b) muestra el consumo de la sosa cáustica para cada una de las membranas preparadas con respecto al tiempo de sulfonación, donde puede observarse claramente que al tiempo cero existe consumo de sosa, obviamente debido a la presencia del ácido acrílico, y que es mayor para las que más contienen este comonomero. Los valores se incrementan notoriamente después que se inicia la sulfonación de los materiales y representa el consumo del grupo sulfónico.

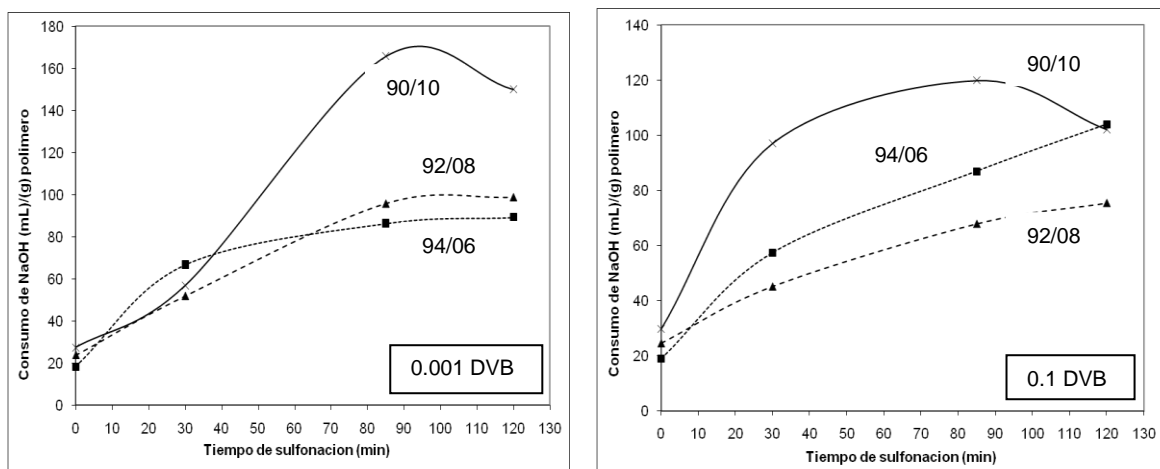


Figura 1.- Consumo de NaOH por masa de polímero para cada membrana sulfonada a diferentes tiempos.

Puede también observarse que el incremento del consumo del NaOH no siempre mantiene el orden de mayor cantidad para mayor porcentaje de ácido acrílico, especialmente para las membranas conteniendo mayor cantidad de divinil benceno (0.1% DVB), lo cual muy probablemente se debe a los enlaces que el agente entrecruzante DVB ocupa en los copolímeros preparados. También parece observarse que después de 85 minutos de tratamiento ya no existe mucho beneficio en el nivel de sulfonación, especialmente para los materiales de menor contenido de DVB.

La Figura 2 muestra la sección de los espectros FTIR de la muestra 94/06 y 0.001 DVB, donde se presenta la banda de S=O y la de referencia utilizada de C=O para diferentes tiempos de sulfonación. Se observa claramente el crecimiento del grupo sulfona dentro de la estructura molecular de los copolímeros. Utilizando los valores de absorbancia de las bandas de S=O₂ (1170 cm⁻¹) con respecto a la de referencia (1452 cm⁻¹) se obtuvo el índice de sulfonas y este valor se presenta en la Figura 3 con respecto al tiempo de sulfonación. En esta figura se corrobora el resultado observado en la anterior, mostrando gráficamente la tendencia a incrementar los grupos funcionales con el tiempo de sulfonación. Todos los materiales preparados mostraron una tendencia similar.

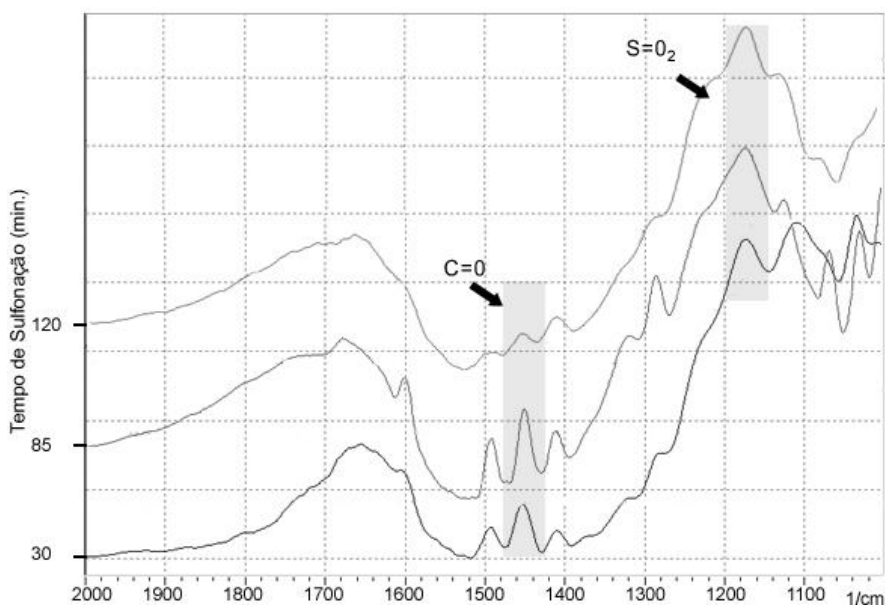


Figura 2.- Sección de espectros FTIR para el copolímero 94:06 (St:AA) y 0.001% de DVB sulfonado durante 30, 85 y 120 minutos

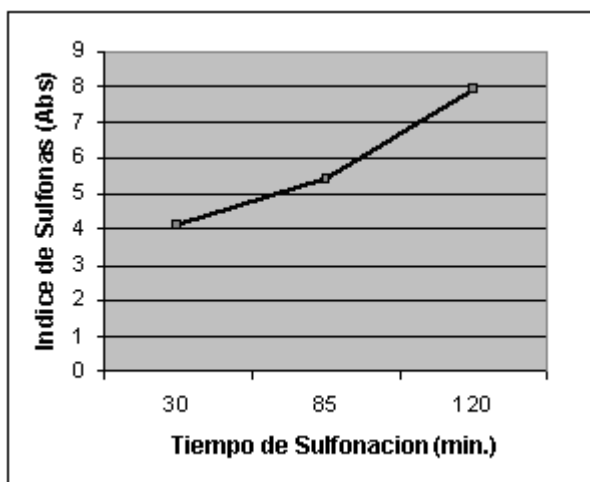


Figura 3.- Índice de sulfonas obtenido para el copolímero 94:06 y 0.001% DVB, con respecto al tiempo de sulfonación

Los termogramas DSC mostraron dos transiciones térmicas para los copolímeros, relativamente diferentes a los esperados para cada uno de los comonómeros. La influencia del entrecruzante divinilbenceno no altera de manera importante las transiciones, solamente se observa que a menor cantidad de DVB el termograma es menos claro, debido a la estructura molecular mas higroscópica e inestable. La Figura 4 muestra los termogramas de los copolímeros 92/08 (PS/AA) con 0.1 y 0.001 % DVB. Después de la sulfonación fue complicado obtener termogramas útiles para discusión por la absorción de agua de los mismos.

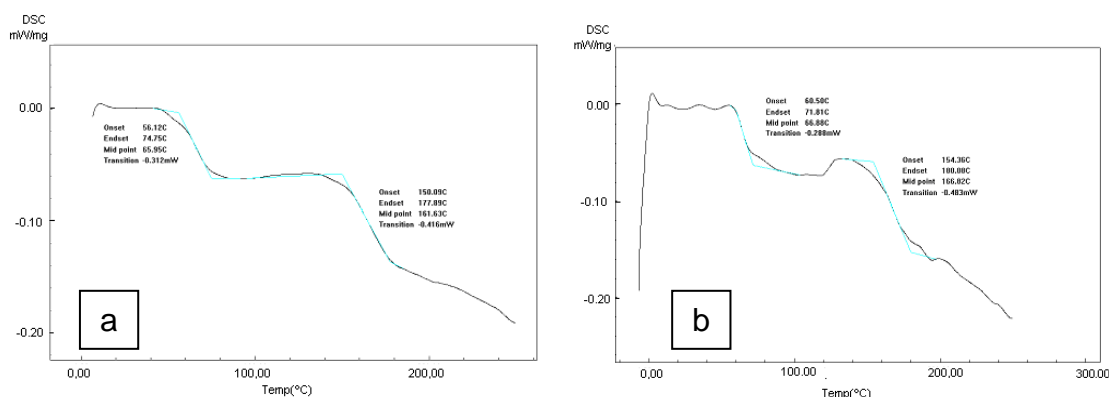


Figura 4.- Termogramas DSC para los copolímeros con 0.1 (a) y 0.001 % (b) de DVB.

Por otro lado, los resultados de la termogravimetría (Figura 5) si muestran una mejora en la estabilidad de los materiales después que fueron adicionados con el divinil benceno, lo cual es un efecto esperado para un material entrecruzado parcialmente.

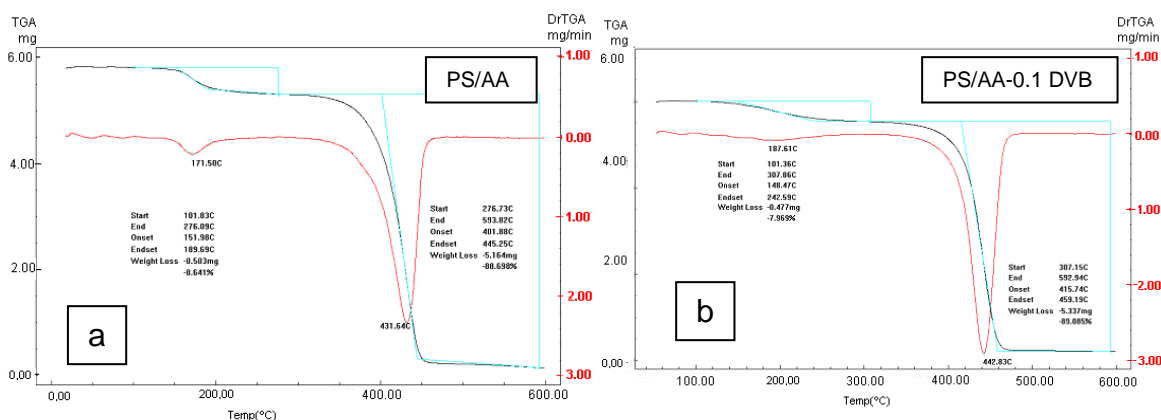


Figura 5.- Termogramas TGA del copolímero antes (a) y después de ser entrecruzado con DVB (b).

Puede observarse que la adición del divinil benceno incrementa en más de 10°C la transición de pérdida de masa más importante que sufre el copolímero y que en principio beneficiará la estabilidad térmica del material cuando se encuentre en uso como membrana. No se observaron diferencias importantes en este valor de temperatura para los materiales entrecruzados con mas (0.1%) o menos (0.001%) cantidad de DVB. Por otro lado, tampoco hay efecto en estas transiciones después del proceso de sulfonación.

Los materiales preparados también presentan una mejoría en su resistencia química al ser entrecruzados con el divinil benceno. El grado de insolubilidad, durante el proceso de sulfonación, fue medido mediante el porcentaje de gel después de ser extraído repetidamente en diclorometano mediante un sistema de extracción soxhlet. La Figura 6 muestra los resultados para solamente los dos materiales que mostraron las mejores propiedades físicas al formar las membranas: 92/08 con 0.001 DVB y 94/06 con 0.1 DVB.

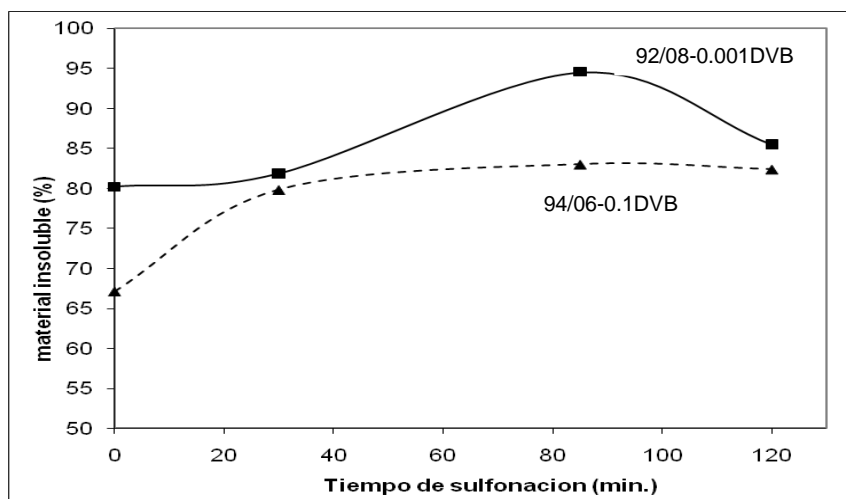


Figura 6.- Insolubilidad de materiales en diclorometano para membranas (St/AA) 92/08 con 0.001% DVB y 94/06 con 0.1% DVB con respecto al tiempo de sulfonación.

Se observa un cierto grado de degradación en el copolímero 92/08 con 120 minutos de sulfonación, ya que el nivel de insolubilidad se reduce como efecto del ácido sulfúrico durante el tratamiento, mientras que para el material más entrecruzado (0.1 DVB) no se presenta este efecto. Estos dos materiales, aun con su alta insolubilidad en diclorometano fueron suficientemente solubles en acetona como para conseguir la preparación de películas para su evaluación como membranas.



Los grupos de investigación relacionados con este proyecto ya han sintetizado y caracterizado diferentes copolímeros a partir de las diferentes composiciones de estireno, ácido acrílico y divinil benceno. Los resultados obtenidos soportan los aquí descritos, donde existe una fuerte dependencia del grado de sulfonación sobre las propiedades mecánicas. La conductividad iónica también es dependiente de la sulfonación y el grado de hidratación del electrolito. Los resultados de las pruebas en el prototipo de celda a combustible demostraron que a baja temperatura, las membranas probadas presentan conductividad semejante a la que se obtiene con el Nafion.

4.- Conclusiones

Los copolímeros de estireno-co-ácido acrílico entrecruzados con divinil benceno son materiales polielectrolíticos con posibilidades para uso en celdas a combustible tipo PEMFC. No existe una alteración importante en sus transiciones térmicas después de la sulfonación, solo mayor resistencia después de su reticulación. El proceso de sulfonación puede seguirse mediante titulación o por FTIR y el efecto del agente reticulante mediante extracción soxhlet en diclorometano. La presencia de 0.1% de divinil benceno como reticulante imparte una menor solubilidad en agua y tiempos largos de sulfonación (85 minutos) le dan suficiente cantidad de grupos sulfónicos para proveer comportamiento electrolítico. Evaluaciones preliminares en un prototipo de celda a combustible mostraron el potencial conductor de estos materiales con valores de conductividad semejante a la obtenida con el material de referencia (Nafion).

5.- Agradecimientos

Se agradece al programa de becas PIC 170 de la Universidad del Extremo Sur Catarinense (UNESC-Brasil) por el apoyo financiero al proyecto y al CIQA y CONACyT (México) por permitir la licencia sabática de R. Benavides.

6.- Referencias

1. S. Salwan and K. Dihrab, *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 13 (2009) 1663
2. O. Savadogo, *J. Power Sources* 127 (2004) 135.
3. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang and Y. Gao, *J. Power Source* 167 (2007) 235
4. K. V. Kordesh and G. Simader; *Fuel Cells and Their Applications*, VCT Publishers Inc., USA, (1996) chapter 1.
5. L. Rodrigues, R. Miranda, G. Topanotti, F.D. Agnol, E. Angioletto and M.M.S. Paula. Síntese de condutores iônicos VII Br Display 1 (2006) 67.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

6. MMS Paula, E. Angioleto, R. Miranda, G. Topanotti and L. Silva, Anais IV Seminário de Grupos de Pesquisa e do II Seminário de Iniciação Científica da Acafe, Criciúma (2006).
7. L. Silva, E. Fernando, C.V. Franco, T. Gomes, R. B. Nuernberg, R. Miranda and M.M.S. Paula, *Mat. Sci. Eng.: C* 29 (2009) 599