

ESTUDIO DEL ESPECTRO DE RELAJACIONES DIELECTRICAS Y LA CONDUCTIVIDAD EN CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS COLUMNARES

R. Teruel-Juanes¹, K.A. Bogdanowicz³, J.D.Badia^{1,2}, V. Sáenz de Juano-Arbona¹, J.A. Reina², M Giamberini³, A. Ribes-Greus^{1,*}

¹ Instituto de Tecnología de los Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV)

² Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira i Virgili (URV), Tarragona

³ Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili (URV), Tarragona

* aribes@ter.upv.es

RESUMEN

Las actuales membranas en el mercado para pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes presentan el fenómeno del crossover o flujo cruzado, responsable de la pérdida de eficiencia de la pila. Los polímeros obtenidos como una modificación química de la poliepiclorhidrina (PECH) y de la poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) (PAZE) suponen un importante avance, puesto que se utiliza la capacidad coordinativa del oxígeno y del nitrógeno frente a los cationes para transportar los protones. En este trabajo se ha sintetizado y caracterizado el comportamiento dieléctrico de diferentes cristales líquidos columnares poliméricos obtenidos por modificación de estos polímeros [1-2]. Estos polímeros modificados contienen grupos con una estructura cónico-plana que se ensamblan formando una columna de canal iónico, cuyo centro está formado por una cadena continua hidrofílica de poliéter o poliamina, que actúa como transportador de protones. Para obtener el espectro de relajaciones dieléctricas y la conductividad iónica se realizaron medidas en el rango de frecuencias $f = 10^{-2}/10^7$ Hz y desde -150°C hasta la temperatura de isotropización, que depende de la estructura química del polímero. El espectro de relajaciones de los polímeros se representan en términos de la permitividad dieléctrica compleja, ϵ' y ϵ'' , la tangente de pérdidas, $\tan(\delta)$, y el módulo eléctrico, M^* y se observan las relajaciones correspondientes a fenómenos de movilidad local en este tipo de cristales líquidos [3]. Estos polímeros exhiben una conductividad protónica que alcanza valores similares a los que muestran las membranas comerciales de Nafión. Los resultados obtenidos indican que se puede conseguir un alto grado de selectividad de los protones frente a otras moléculas como el agua y el metanol, eliminando en gran medida el fenómeno del crossover. Por tanto es posible diseñar nuevas estrategias para preparar electrolitos anisótropos aplicables a pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes, donde los mecanismos de conductividad se controlan a través de la formación de mesofases columnares.

Palabras clave: Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico, Cristales líquidos columnares y propiedades dieléctricas

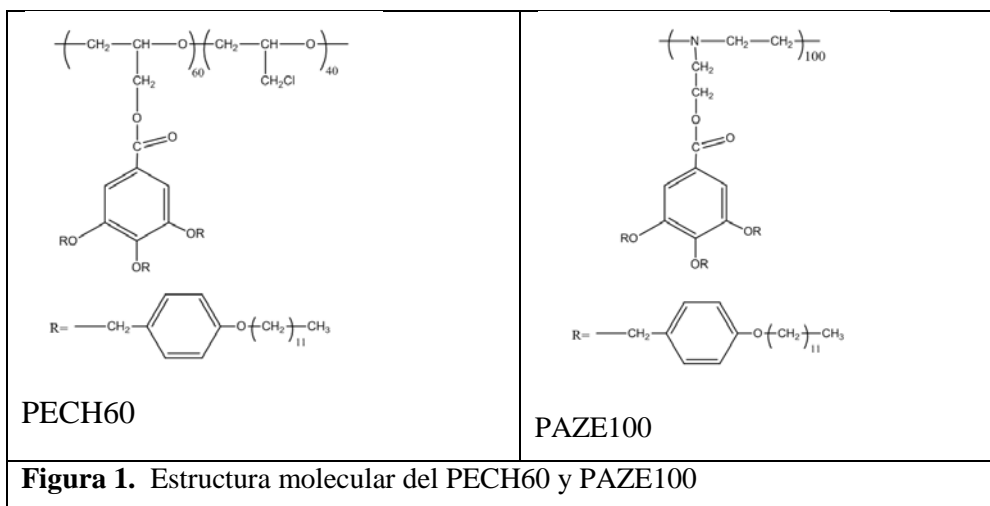
1. Introducción

Los sistemas de conversión energética de base electroquímica como las pilas de combustible de intercambio protónico muestran numerosas ventajas respecto a otros sistemas de generación energética debido a su elevada eficiencia y el bajo impacto ambiental, por lo que representan una alternativa real en aplicaciones de baja/media potencia. El Nafión y otros polímeros perfluorados son los materiales poliméricos de referencia en este tipo de pilas por su elevada conductividad protónica y su capacidad para separar H_2 y O_2 . Sin embargo, su aplicación en pilas de metanol y etanol (*DMFCs* – *Direct Methanol Fuel Cells* y *DEFCs* – *Direct Ethanol Fuel Cells*) genera diversos problemas, especialmente derivados de su incapacidad para evitar el fenómeno de crossover del metanol o del etanol [4-6]. En la actualidad no existe una alternativa fiable que permita desarrollar pilas de tipo DMFC y DEFC con una eficiencia suficiente para su implementación a gran escala. La utilización del grupo sulfónico como grupo portador de protones es la principal causa de la poca selectividad de las membranas ya que los protones cruzan la membrana a través de canales que son lo suficientemente grandes y poco selectivos para que también los puedan atravesar las moléculas de agua, metanol, etanol y otras especies similares. Así, gran parte de la investigación actual en este campo se centra en la búsqueda y validación de nuevos materiales que permitan reducir la presencia de agua (y por tanto de alcohol) en los electrolitos sin que se produzca un colapso de la estructura y consecuentemente un descenso de la conductividad iónica. Se persigue potenciar así fenómenos de transporte protónico e iónico tipo Grotthuss o *ion hopping* a través de una separación de las regiones hidrofílicas (responsables del transporte iónico) e hidrofóbicas, de las que depende la estabilidad estructural dentro de las nuevas membranas [7-8]. Los copolímeros CL de cadena lateral, SCLCPs – *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, suponen un importante avance en este campo, puesto que son polímeros anisótropos donde los mecanismos de conductividad se controlan a través de la formación de mesofases columnares. Estos polímeros utilizan la capacidad coordinativa del oxígeno y del nitrógeno frente a los cationes para transportar los protones.

En este trabajo se ha sintetizado y caracterizado el comportamiento dieléctrico de diferentes cristales líquidos columnares poliméricos obtenidos por modificación química de la poliepiclorhidrina (PECH) y de la poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) (PAZE) [1-2]. Estos polímeros modificados contienen grupos con una estructura cónico-plana que se ensamblan formando una columna de canal iónico, cuyo centro está formado por una cadena continua hidrofílica de poliéter o poliamina, que actúa como transportador de protones. En este sentido estos polímeros suponen un importante avance puesto que se utiliza la capacidad coordinativa del oxígeno frente a los cationes para transportar los protones mediante un enlace dativo a lo largo de la cadena de poliéster. Para su caracterización se ha estudiado su respuesta dieléctrica en un amplio rango de frecuencias y temperaturas, como medio para analizar la movilidad molecular. Asimismo, se ha determinado la conductividad y la impedancia en función de la temperatura. Los resultados obtenidos permiten establecer las relaciones estructura/propiedades que fundamentan las nuevas estrategias de diseño de electrolitos anisótropos aplicables a pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes.

2. Metodología Experimental

La poliepiclorhidrina (PECH60) y la poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) (PAZE100) modificadas con el grupo dendrítico 3,4,5-tris[4-(n-dodecan-1-iloxi) benciloxi] benzoato al 60% y al 100%, respectivamente, son polímeros columnares cristal líquidos que se auto-ensamblan en una estructura columnar, en la que las cadenas dendríticas laterales son hidrofóbicas y se sitúan en la parte exterior. Las estructuras moleculares se representan en el esquema 1, las cuales se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en publicaciones anteriores [1-2]



Estos polímeros se caracterizaron mediante espectroscopía dieléctrica, DS – *Dielectric Spectroscopy*, en un amplio rango de temperaturas ($123\text{ K} \leq T \leq 373\text{ K}$) y frecuencias ($10^{-2}\text{ Hz} \leq f \leq 10^7\text{ Hz}$), utilizando un analizador multifrecuencia Alpha-mainframe acoplado a una celda activa con control de temperatura (*Concept 40, Novocontrol Technologies BmgH & Co. Kc, Hundsangen, Alemania*), siguiendo el método desarrollado en otros trabajos [8]. Las muestras se depositaron entre dos electrodos de acero inoxidable de un diámetro aproximado de 2 cm. Para evitar el movimiento de iones y la acumulación de carga en la interfase del electrodo a temperaturas cercanas a la transición vítrea, se colocó una lámina de teflón entre uno de los electrodos y la muestra. Los experimentos consistieron en barridos de frecuencia isoterms, comenzando desde la temperatura más baja (123K), con incrementos de $\Delta T = 10\text{ K}$. La función de relajación se ajustó a un modelo de Havriliak-Negami [9-10] en el que la permitividad compleja y el tiempo de relajación se definen según las ecuaciones 1 y 2.

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \sum_k \left[\frac{\Delta\varepsilon}{\left\{1 + (i\omega\tau_{HNk})^{\alpha_k}\right\}^{\beta_k}} \right] \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{NH})\beta_{NH}}{2(\beta_{NH} + 1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{NH})}{2(\beta_{NH} + 1)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha_{NH}}} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde α_k y β_k son parámetros relacionados con la dispersión y asimetría de la distribución de las relajaciones, respectivamente, τ_{HN} es el tiempo de relajación HN, y $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ la fuerza dieléctrica (con ε_s y ε_∞ el valor de la componente real de la permitividad para $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$, respectivamente).

La activación térmica de los procesos dieléctricos se estudió mediante los correspondientes mapas de Arrhenius, ajustando los datos a los modelos de Arrhenius (Ec. 3) o Vogel-Tammann-Fulcher VFT (Ec. 4) [11].

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec. 3})$$

$$f_{\max} = f_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_\infty}\right) \quad (\text{Ec. 4})$$

donde, Ea es la energía de activación de los procesos de relajación, f_0 un factor pre-exponencial, B está relacionado con el volumen libre, la fragilidad dinámica y T_∞ la temperatura que marca el comienzo de la movilidad molecular cooperativa.

3. Discusión de resultados

La figura 2 muestra el espectro dieléctrico en términos $\text{tg}(\delta)$ del PECH60 y PAZE 100 respectivamente, en el rango de frecuencia de 10^{-2} a 10^7 Hz, para las isotermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 373\text{K}$. Se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan γ , β , α y δ en un orden creciente de temperatura. Estos resultados podrían estar relacionados con los diferentes procesos observados por calorimetría diferencial de barrido DSC, análisis termomecánico dinámico DMTA o por resonancia magnética nuclear en estado sólido RMN. Estos ensayos muestran, además de la transición vítrea, la fusión del grupo lateral y la isotropización de la mesofase. Las temperaturas a las que se observan cada uno de estos procesos se recogen en la Tabla 1.

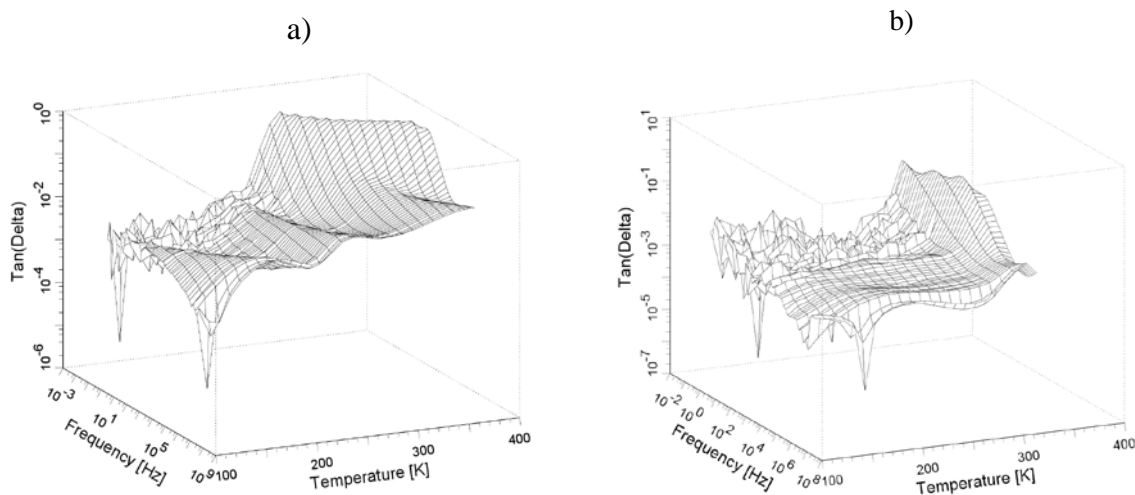


Figure 2. Representación en 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos de $\text{tan } \delta$ para a) PECH60 y b) PAZE 100.

TABLA 1.

Las transiciones observadas mediante DMTA, DSC y RMN en estado sólido para los compuestos **PECH60 y PAZE 100**

Muestra	Transición 1	Transición 2	Transición 3
PAZE 100	250 K (DMTA)	310 K (DMTA) 310 K (NMR) 325 K (DSC) Fusión del grupo lateral.	338 K (DSC) 330 y 350 K (NMR) 330 K (DMTA) Isotropización de la mesofase.
PECH60	262 K (DSC) Fusión de cadena lateral.	310 K (DSC) Transición vítrea	402 K (DSC): Isotropización de la mesofase.

La figura 3 muestra el mapa de Arrhenius, en él se han representado la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura tanto para el PECH60 como para el PAZE100. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica γ y a altas

temperaturas se observan tres relajaciones β , α , δ . El origen molecular de cada una de estas relajaciones puede estar relacionado con los movimientos moleculares de las cadenas laterales, la fusión parcial de los agregados dendríticos o la relajación asociada a la isotropización de la mesofase. Con el fin de averiguar el origen molecular de estas relajaciones se estudiaron y caracterizaron cada una de ellas.

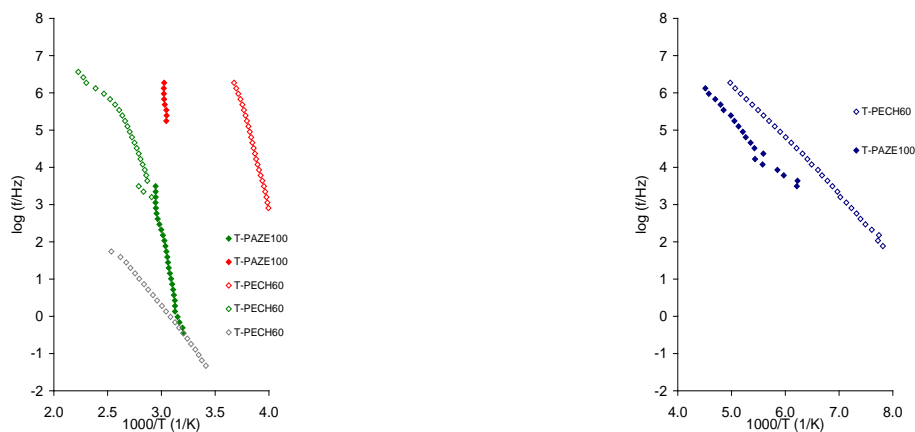


Figure 3. Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para PECH60 y PAZE 100.

La zona de relajación dieléctrica γ se muestra para ambos polímeros, a la temperatura de 128K para el PECH60 y 156K para el PAZE 100 a la frecuencia de 1KHz. En la figura 3 se observa que la activación térmica de esta relajación sigue un comportamiento lineal, por lo que la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura se ajusta a un modelo de Arrhenius. Este resultado indica la naturaleza no cooperativa de los movimientos locales implicados en dicha relajación. Los valores de la energía de activación E_a aparente están alrededor de 26 kJ/mol para el PECH60 y alrededor de 40 kJ/mol para el PAZE100. Estos resultados son característicos de la reorientación de pequeños ángulos en relación con el eje longitudinal del polímero. Así la relajación dieléctrica γ estaría asociada a la movilidad local de los grupos-R la cadena secundaria, comunes en ambos polímeros.

La zona de relajación dieléctrica β se observa claramente para el polímero PECH60 a la temperatura de 256K a la frecuencia de 1KHz. La energía de activación asociada a ésta relajación es 210 kJ/mol. Esta relajación podría asociarse a un movimiento de la cadena lateral como un todo que a su vez fuera precursora de un proceso de fusión de un cierto orden cristalino de la cadena principal que la presencia de las cadenas dendríticas induce. Según los resultados calorimétricos este orden cristalino sería pequeño y no supondría más que un 2%. Sin embargo la figura 3 muestra que el polímero PAZE100 no presenta una relajación similar en este rango de temperaturas o es tan pequeña que no se ha podido detectar.

La zona de relajación dieléctrica α se presenta a 316K para la frecuencia de 1KHz y aparece aproximadamente 6°C por encima de la temperatura de transición vítrea estática. Como muestra la figura 3 la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura no presenta un comportamiento lineal, por lo que se ha ajustado al modelo de Vogel-Tammann-Fulcher VFT (Ec. 4). Estos resultados revelan el origen intermolecular de esta relajación que estaría asociada a los movimientos cooperativos de grandes segmentos de la cadena principal, los cuales reflejan la transición desde el vítreo al estado gomoso. Esta relajación se presenta en el mismo intervalo de temperaturas tanto para el PECH60 como para el PAZE100.

La zona de relajación δ se produce a la temperatura de 397K para la frecuencia de 1KHz y puede

estar relacionada con el aumento del momento dipolar paralelo a los ejes longitudinales que la orientación de los grupos mesógenos produce.

La existencia de fenómenos conductivos y su relación con la respuesta dieléctrica a altas temperaturas se estudió con mayor detalle. La figura 4 muestra los arcos de impedancia a diferentes temperaturas para el PECH 60, PAZE100 y Nafión. Los valores de la impedancia obtenidos son la resultante de la inductancia debida a los conectores en serie con la resistencia protónica de la membrana. Se trataría por tanto de un modelo específico y complejo de transporte de protones. La conductividad protónica calculada para el Nafión [12] es de 13.3 mS/cm a 303K y 100% de humedad relativa a presión atmosférica y este valor disminuye si aumenta la temperatura y disminuye la humedad relativa. Sin embargo la conductividad protónica de estos polímeros está alrededor de 8.8 mS/cm a 303K y 5% de humedad relativa a presión atmosférica y va aumentando a medida que aumenta la temperatura sin aumentar la humedad relativa llegando al valor de 14mS/cm a 323K y 5% de humedad relativa. Estos resultados indican que la conductividad de estos materiales está ligada a la movilidad molecular favorecida por el aumento de la temperatura y no al porcentaje de humedad.

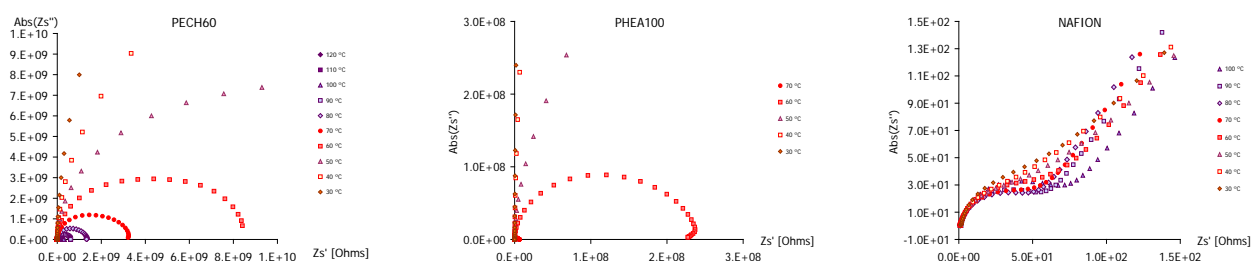


Figure 4. Arcos de impedancia para PECH60, PAZE 100 y NAFION a la temperatura de 333K.

4. Conclusiones

Los polímeros PECH60 y PAZE100 muestran un amplio espectro de relajaciones dieléctricas especialmente a bajas temperaturas lo que implica que dichos materiales permiten ciertos movimientos moleculares manteniendo su estructura columnar. Además la conductividad protónica de estos polímeros no depende de la humedad relativa y aumenta con la temperatura. Estos resultados permiten obtener simultáneamente estructuras con mesofases columnares y conductividad iónica. Estas estructuras ofrecen la posibilidad de preparar electrolitos anisótropos con mecanismos de conductividad desligados de la presencia de moléculas polares, reduciendo así la dependencia de la separación de fases ligada a la humedad relativa de la muestra.

5. Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad por su apoyo a través de los proyectos de investigación ENE2011-28735-C02-01 (DOMEPOL) y CTQC2013-46825-R y la Generalitat Valenciana a través de los programas GRISOLIAP/2012/056 y APOSTD/2014/041.

6. Referencias

- [1] J.C. Ronda*, J.A. Reina, M. Giamberini. Self-Organized Liquid-Crystalline Polyethers Obtained by Grafting Tapered Mesogenic Groups onto Poly(epichlorohydrin): Toward Biomimetic Ion Channels 2. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **42**, 326-340, 2004
- [2] A. Šakalytė, J.A. Reina, M. Giamberini*. Liquid Crystalline Polyamines Containing Side Dendrons: Toward the Building of Ion Channels Based on Polyamines, *Polymer* , **54**, 5133-5140, 2013
- [3] A. Martínez-Felipe, JD Badia, L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus Characterization of functionalized side-chain liquid crystal methacrylates containing non-mesogenic units by dielectric spectroscopy *Ind. Engin. Chem. Res.* **52** 8722-8731 DOI.org/10.1021/ie3031339
- [4] U.S. Department of Energy (Office of Fossil Energy). *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, 2004, By EG&G Technical Services, Inc. Under Contract No. DE-AM26-99FT40575
- [5] Larminie, J.; Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained* (2nd Edition), 2003, (Ed. John Wiley & Sons)
- [6] Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *State of Understanding of Nafion*. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, pp. 4535 – 4585
- [7] Martínez-Felipe, A., Imrie, C. T., Ribes-Greus, A. *Spectroscopic and thermal characterisation of the swelling behaviour of Nafion membranes in mixtures of water and methanol* *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, DOI:10.1002/app.3788
- [8] Martínez-Felipe, A.; Badia, J. D.; Santonja-Blasco, L.; Imrie, C. T.; Ribes-Greus, A. Characterization of functionalized side-chain liquid crystal methacrylates containing non-mesogenic units by dielectric spectroscopy. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1021/ie3031339>
- [9] Wübbenhorst, M.; Turnhout, J.V. Analysis of Complex Dielectric Spectra. I. One-Dimensional Derivative Techniques and Three-Dimensional Modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, vol. 305, pp. 40-49
- [10] Havriliak, S.; Negami, S. In *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*; Hanser: Munich, 1997
- [11] Vogel, H.; Roland, C.M. *The Temperature Dependence Law of the Viscosity of Fluids*. *Physikalische Zeitschrift*, 1921, vol. 22, pp. 645-656
- [12] Suryakant Vilasrao Bhosale. Proton-Exchange Biomimetic Membrane Based On Columnar Side-Chain Liquid- Crystalline Polyethers. Tesis doctoral 2013 Universitat Rovira i Virgili. Tarragona.