

PROPRIEDADES DE MEMBRANAS DE SPEEK MODIFICADAS COM LÍQUIDO IÔNICO BMI-BF₄ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Aline de Moura Reis¹, Guilherme Lazzaretti da Silva¹, Fabrício Celso^{1*}, Serguei Mikhailenko², Letícia G. da Trindade³, Letícia Zanchet³, Roberto Fernando de Souza³

¹Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Feevale – RS (fabriciocelso@feevale.br)

²Universidade Laval - Canadá

³Instituto de Química - UFRGS – RS

Resumo– Membranas híbridas de SPEEK e líquido iônico BMI-BF₄ foram produzidas em laboratório através do método de dissolução e evaporação de solvente, sendo avaliadas em relação à estabilidade térmica e à condutividade em condições padrão de ensaio. A estabilidade térmica das membranas contendo líquido iônico não foi afetada, enquanto a condutividade elétrica foi bastante reduzida. Considera-se que condições drásticas de ensaio podem proporcionar melhores chances de preservar a condutividade nas membranas híbridas SPEEK/BMI-BF₄ do que nas membranas de SPEEK puro.

Palavras-chave: SPEEK, líquidos iônicos, BMI-BF₄, membranas poliméricas, células a combustível

Introdução

O poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) consiste em um polímero de engenharia modificado através da reação com o ácido sulfúrico, muito empregado no desenvolvimento de membranas para uso em células a combustível, devido à sua facilidade de obtenção e propriedades obtidas [1-2]. Entretanto, a condutividade das membranas de SPEEK diminui com o aumento da temperatura, devido à redução do nível de umidade [3]. Assim, a modificação do polieletrólito, permitindo melhorar a retenção de água e, assim, mantendo a elevada condutividade de prótons é um dos desafios atuais na melhoria de tais membranas. Uma abordagem para solucionar esse desafio técnico envolve a utilização de líquidos iônicos (LI) como um meio eficiente de transporte de prótons. A escolha pelos LI como dopante eletrolítico é baseada nas suas propriedades, tais como estabilidade térmica e química, alta condutividade de prótons e pressão de vapor insignificante [4-7]. A aplicação de LI para uso em células a combustível foi avaliada [8, 9] tendo sido descoberto que a troca iônica de Nafion com cátions imidazóis aumenta a estabilidade térmica e a capacidade de retenção de água da membrana [10]. Assim, o objetivo desse trabalho consistiu realizar uma avaliação das propriedades térmicas e eletroquímicas de membranas compostas de SPEEK e líquido iônico BMI-BF₄ para uso em células a combustível.

Parte Experimental

Preparação do SPEEK

A sulfonação de 25g de Poli (éter éter cetona) (PEEK Victrex 450PF) fornecido pela Ensinger foi realizada utilizando 500 ml de ácido sulfúrico comercial (95-98%) na temperatura ambiente e em atmosfera inerte, utilizando procedimento semelhante ao da literatura [11-12]. Após a sulfonação, o SPEEK foi precipitado em banho de água deionizada e gelo, sendo lavado até atingir o mesmo pH da água adicionada. A secagem do SPEEK foi realizada em estufa a 60 °C, sendo posteriormente armazenado em dessecador. A determinação do grau de sulfonação (GS) foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H RMN).

Preparação do BMI-BF₄

O líquido iônico utilizado nesse trabalho, tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI-BF₄), foi sintetizado conforme descrito em trabalhos anteriores [13-16]. A pureza do líquido iônico (LI) foi verificada por RMN de ¹H e ¹³C e por voltametria cíclica (VC).

Preparação das membranas

As membranas foram formadas a partir de uma solução de SPEEK e líquido iônico. Na Fig. 1 é mostrada a estrutura química do BMI-BF₄, utilizado neste trabalho.

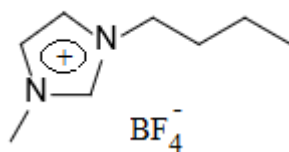


Figura 1 – Estrutura química do líquido iônico BMI-BF₄ utilizado neste trabalho [10]

O SPEEK de GS 55 foi utilizado, pois membranas produzidas com GS abaixo de 50 apresentam baixa condutividade de prótons e com GS acima de 70 apresentam baixa estabilidade dimensional [17]. SPEEK e BMI-BF₄ foram misturados com o solvente n-metilpirrolidona (NMP) e aquecidos à temperatura de 70°C, sob agitação magnética, durante 2 h. A solução foi vertida e espalhada em placa de vidro demarcada com faixas na forma de um molde quadrado (7 cm x 7 cm), ficando em repouso numa capela com ventilação, durante uma semana, para que o solvente evaporasse lentamente, evitando a formação de bolhas. Após esse procedimento, as membranas formadas foram removidas da placa de vidro e aquecidas em estufa, a 60°C, durante 48 horas, sendo armazenadas em sacos plásticos fechados individuais.

A Tabela 1 mostra as membranas produzidas, com suas composições correspondentes. As abreviações indicam as quantidades de BMI-BF₄ utilizadas. Assim, no caso da membrana BF₄-15 foi utilizado o líquido iônico BMI-BF₄ no percentual de 15% em massa, em relação à quantidade de SPEEK.

Tabela 1 – Composição das membranas de SPEEK contendo BMI-BF₄

Membrana	% SPEEK	% BMI-BF ₄
SPEEK	100	0
BF ₄ -15	85	15
BF ₄ -25	75	25
BF ₄ -30	70	30

Análise termogravimétrica das membranas

Os ensaios de termogravimetria foram realizados em equipamento TGA Q50 TA Instruments. Foram utilizados de 5 a 10 mg de membrana e após 3 minutos a 30°C, a temperatura foi aumentada até 700°C numa taxa de 20°C/min.

Condutividade das membranas por impedância eletroquímica

A condutividade das membranas foi calculada a partir de medidas de resistência que foram realizadas em uma amostra retangular de membrana, inserida em uma célula eletroquímica com medida no sentido longitudinal, utilizando um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT1230302 com módulo/software FRA versão 4.9.007, em modo de varredura de frequências entre 10 Hz e 1 MHz, na temperatura ambiente e a 100% de umidade relativa. A Eq. 1 foi utilizada para determinação da condutividade.

$$\text{Eq. 1} \quad \sigma = \frac{C}{R * E * L}$$

Onde: σ = Condutividade iônica (S/cm)

C = Comprimento da amostra na célula (cm)

R = Resistência medida no ensaio (ohm)

E = Espessura da amostra na célula (cm)

L = Largura da amostra na célula (cm)

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram produzidas e avaliadas 3 composições de membranas contendo SPEEK e BMI-BF₄, realizando a comparação com uma membrana de referência de SPEEK de GS 55 sem modificação.

Estabilidade térmica das membranas

Conforme mostrado na Fig. 2, a membrana de SPEEK puro apresenta três regiões de perda de massa, a primeira próxima a 100 °C, devido à perda de umidade absorvida do ar, a segunda entre 200 °C e 450 °C, referente à degradação

do ácido sulfônico e parcialmente à perda do solvente residual, ao passo que a terceira acima de 500 °C relativa à degradação da cadeia principal do polímero.

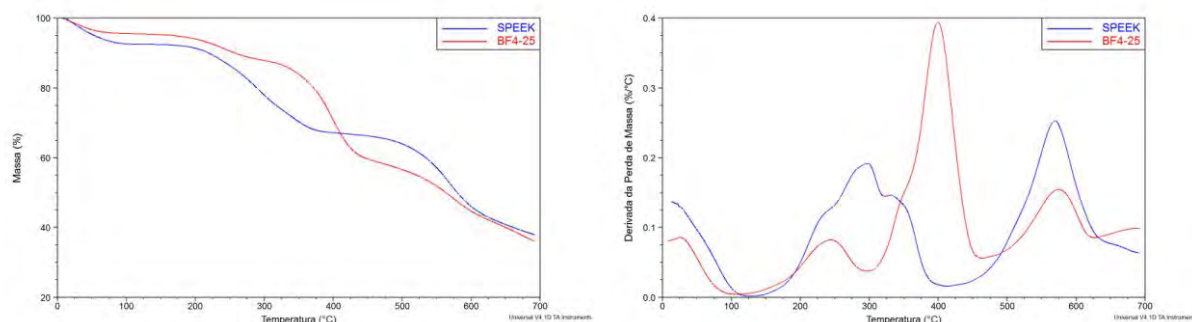


Figura 2 – Termogramas de TGA das membranas de SPEEK puro e contendo 25% em massa de BMI-BF₄.

O termograma da membrana híbrida contendo 25% de BMI-BF₄ evidencia que, na condição ambiente, esta membrana absorve muito menos água, conforme pode ser verificado na faixa de 20 a 120 °C onde esta exibe ~4% enquanto a membrana de SPEEK sem modificação apresenta ~8% (Fig. 2a). O início da clivagem do ácido sulfônico, assim como a degradação da cadeia principal do SPEEK, ocorrem na mesma temperatura (200 e 480 °C) para as duas membranas, indicando que a estabilidade térmica das membranas híbridas não foi comprometida. A perda de massa relacionada ao BMI-BF₄ é observada na membrana híbrida como um pico de máximo separado na faixa de 300-450 °C, o que significa que a estabilidade térmica do material não foi afetada. A mesma faixa de temperatura para a decomposição do BMI-BF₄ puro já foi mencionada na literatura [18].

Condutividade de prótons das membranas

A Fig. 3 mostra os resultados de condutividade das membranas avaliadas, comparadas com a membrana comercial Nafion 117. A introdução de BMI-BF₄ diminui a condutividade, sendo que quanto maior a quantidade do LI, menor foi a condutividade medida.

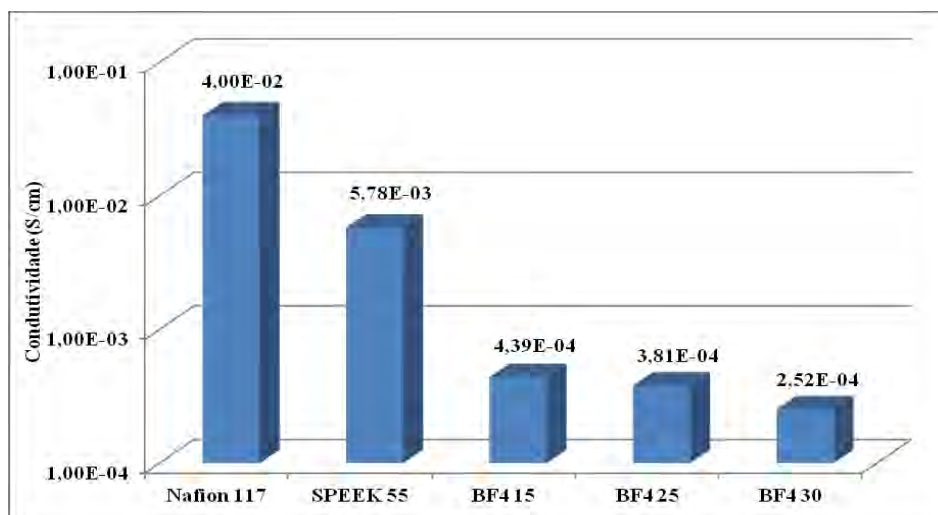


Figura 3 – Condutividade das membranas (T. A. e 100% UR) contendo diversos percentuais BMI-BF₄.

Inesperadamente, a condutividade das membranas híbridas se mostrou inferior até mesmo aos seus componentes: SPEEK (Fig. 3) e puro BMI-BF₄ anidro que exibe 3,5 mS·cm⁻¹ na temperatura ambiente [19]. Uma racionalização dessa observação pode ser advinda do fato que as membranas híbridas na condição ambiente contêm muito menos água e assim a dissociação dos prótons nessa situação fica mais restrita, tendo sua mobilidade muito reduzida devido à baixa hidratação dos sítios ácidos. Sabe-se que líquidos iônicos são condutores moderados de eletricidade, na forma de substâncias apolares viscosas, apresentando baixa pressão de vapor. Portanto, parece que em condições de testes brandas padrão (100 de umidade relativa e temperatura ambiente) é difícil de avaliar as vantagens das membranas modificadas com líquidos iônicos sobre as membranas iniciais. Entretanto, seu verdadeiro potencial associado com a estabilidade térmica pode ser revelado em condições mais severas onde é difícil garantir a condutividade auxiliada pela

água, especialmente à baixa umidade e alta temperatura. Acredita-se que acima de 100 °C e em umidade relativa inferior a 100%, as membranas híbridas contendo líquidos iônicos e SPEEK superem as membranas de SPEEK puro.

Conclusão

Uma série de membranas híbridas contendo líquido iônico e SPEEK foram produzidas e avaliadas em relação às propriedades térmicas e de condutividade em condições padrão (100% de umidade e temperatura ambiente). Verificou-se que a estabilidade térmica das membranas híbridas não foi afetada, enquanto a condutividade elétrica foi bastante reduzida. Se supõe que em condições inferiores de umidade e acima de 100 °C as membranas híbridas SPEEK/BMI-BF₄ terão melhores chances de preservar a condutividade do que as membranas de SPEEK puro. Entretanto, são necessários mais estudos no sentido de atingir uma melhora geral na condutividade das membranas híbridas.

Agradecimentos

F. Celso agradece ao apoio da FAPERGS (Processo 10/0398-6), A. M. Reis e G. Lazzaretti agradecem às bolsas de Iniciação Científica concedidas pela Universidade FEEVALE, S. Mikhailenko agradece à bolsa Pesquisador Visitante concedida pelo CNPQ e R. F. Souza agradece ao CNPq, à FAPERGS e a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

1. S. Bose; T. Kuila; T.X.H. Nguyen; N.H. Kim; K.T. Lau; J.H. Lee *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 813.
2. E. Sgreccia; M.L. Di Vona; P. Knauth *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 8063.
3. J. Chen; Q. Guo; D. Li; J. Tong; X. Li *Prog. Nat. Sci.* 2012, 22, 26.
4. R.F. de Souza; J.C. Padilha; R.S. Gonçalves; J. Dupont *Electrochem. Commun.* 2011, 5, 728.
5. S.S. Sekhon; B.S. Lalia; J.S. Park; C.S. Kim; K. Yamada *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 2256.
6. J.S. Lee; T. Nohira; R. Hagiwara *J. Power Sources* 2007, 171, 535.
7. S.Y. Lee; T. Yasuda; M. Watanabe *J. Power Sources* 2010, 195, 5909.
8. M. Galinski; A. Lewandowski; I. Stepniak *Electrochim. Acta* 2006, 51, 5567.
9. J. Yang; Q. Che; L. Zhou; R. He; R.F. Savinell *Electrochim. Acta* 2011, 56, 5940.
10. C. Schmidt; T. Gluck; G. Schimidt-Naake *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, 13.
11. S.D. Mikhailenko; K.P. Wang; S. Kaliaguine; P. Xing; G. Robertson; M.D. Guiver *J. Membr. Sci.* 2004, 233, 93.
12. S.D. Mikhailenko; G. Robertson; M.D. Guiver; S. Kaliaguine *J. Membr. Sci.* 2006, 285, 306.
13. J.F. Oudard; R.D. Allendoerfer; R.A. Osteryoung *Synth. Met.* 1988, 22, 407.
14. K. Sekiguchi; M. Atode; T. Fuchigami *Electrochem. Commun.* 2002, 4, 881.
15. J. Dupont; C.S. Consorti; P.A.Z. Suarez; R.F. de Souza *Org. Synth.* 2002, 79, 236.
16. P.A.Z. Suarez; J.E.L. Dullius; S. Einloft; R.F. de Souza; J. Dupont *Polyhedron* 1996, 15, 1217.
17. P. Krishnan; J.S. Park; T.H. Yang; W.Y. Lee; C.S. Kim *J. Power Sources* 2006, 163, 2.
18. M.L. Mignoni (2012). Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade. Tese. Instituto de Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 168 pp.
19. S. Yu; F. Yan; X. Zhang; J. You; P. Wu; J. Lu; Q. Xu; X. Xia; G. Ma; *Macromolecules* 2008, 41, 3389.