

## MEMBRANAS POLIMÉRICAS POLIELETRÓLITO HÍBRIDAS DE NAFION E POLI(INDENO) SULFONADO PARA USO EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Jeanne L. S. Marques\*; Ana P. S. Zanatta; Maria. M. C. Forte

PPGE3M/LAPOL/Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91509-900 Porto Alegre, RS, Brasil (jeanne@anyquestion.com.br)

### Resumo

Membranas polímero eletrólito termicamente estáveis têm sido desenvolvidas para uso em condições de baixa umidade em célula a combustível de membrana polímero eletrólito (PEMFC). Neste trabalho membranas polímero eletrólito foram preparadas com Nafion® e poli(indeno) sulfonado (SPInd) com o objetivo de avaliar a eficiência do polímero hidrocarbônico como modificador do desempenho da membrana Nafion. As membranas foram avaliadas quanto à capacidade de troca iônica (IEC), grau de inchamento em água, permeabilidade ao etanol, estabilidade térmica por termogravimetria (TGA) e condutividade iônica por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Resultados preliminares mostraram que as propriedades da membrana Nafion variam com o percentual de SPInd adicionado na mistura. Membranas com 25% de SPInd apresentaram capacidade de troca iônica em torno de 1,47 meq/g e inchamento médio de 44,1%, e houve redução da permeabilidade da membrana ao etanol. Não houve alteração no comportamento térmico das membranas híbridas Nafion/SPInd com a adição do polímero eletrólito hidrocarbônico. A condutividade iônica da membranas modificadas aumentou com o aumento da concentração de SPInd na mistura, o que mostra o potencial de uso do SPInd como polímero eletrólito e redutor da permeabilidade da membrana Nafion ao etanol.

**Palavras-chave:** membrana de troca protônica, polímero eletrólito, célula a combustível, poli(indeno) sulfonado

### Introdução

No recente cenário mundial, células a combustível de membrana trocadora de prótons ou polímero eletrólito (PEMFC) para produção de energia limpa, tem como potencial vantagens alta eficiência e uso em aplicações portáteis. Este tipo de célula combustível (FC) é uma alternativa promissora no desenvolvimento de veículos movidos à eletricidade não poluentes. O componente chave numa PEMFC é a membrana de troca protônica, responsável pela migração de prótons, resultante da oxidação catalítica do hidrogênio, do ânodo para o cátodo, no qual os prótons reagem com oxigênio para produzir água e calor [1]. No entanto, o uso generalizado deste tipo de FC tem obstáculos no alto custo da membrana atualmente utilizada (Nafion®) e eletrodos a base de platina [2]. Outras limitações da membrana Nafion® diz respeito ao seu desempenho como permeabilidade ao combustível, temperatura de funcionamento limitada a 90°C, acima da qual apresenta perda brusca de condutividade iônica devido a desidratação da mesma [3]. A passagem de combustível na membrana reduz a eficiência da célula e desempenho da membrana devido ao envenenamento do catalisadores e um aumento de tensão no cátodo [4]. Membranas para PEMFC com elevada condutividade e baixa permeabilidade a combustível são altamente desejáveis, e estas aumentam ou diminuem simultaneamente com alterações no conteúdo de íons, teor de umidade, temperatura ou morfologia [5]. A sulfonação de polímeros hidrocarbônicos tem se mostrado uma opção eficiente e versátil para a obtenção de polímeros polieletrólitos equivalentes a membrana Nafion®. É possível se controlar o grau de sulfonação, ou número de grupos sulfônicos por mol de polímero sulfonado, de tal forma a maximizar a condutividade protônica das membranas e grau de hidratação [6]. Polímeros sulfonados como poli (éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK), tem sido amplamente utilizado na produção de membranas polímero eletrólito (PEM), e para ultrapassar problemas quanto a permeabilidade e propriedades mecânicas estes polímeros tem sido misturados com poliéterimida (PEI), polisulfona (PSU), etc. [7]. Neste trabalho, foi sintetizado poli(indeno) sulfonado (PIndS), com grau de sulfonação em torno de 30%, para uso como modificador da membrana Nafion® com o objetivo de avaliar o efeito deste na permeabilidade, grau de hidratação e condutividade de membranas Nafion/SPInd.

### Parte Experimental

#### Materiais

Indeno (Sigma Aldrich, 95%), cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>) (Sigma Aldrich), 1,2-dicloroetano (Synth, PA), etanol (Synth, PA), hidróxido de sódio (Synth, PA), ácido clorosulfônico (Sigma Aldrich, 99%), hexano (Synth, PA), dimetilacetamida (DMAc) (Synth, PA), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Synth, PA) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Synth, PA), utilizados como recebidos e solução de Nafion® 20% (Sigma Aldrich) e solução de Nafion® 15% (Ion Power), em uma mistura de água e álcoois.

*Síntese dos polímeros, sulfonação e preparação das membranas*

O poli(indeno) (PInd) utilizado na obtenção de polímero eletrólito foi sintetizado em laboratório, via polimerização catiônica com  $\text{AlCl}_3$  a  $-20^\circ\text{C}$ , durante 5h sob atmosfera de nitrogênio. O polímero obtido apresentou massa molar média  $M_n$  de  $34.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $M_w$  de  $87.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na sulfonação do PInd utilizou-se ácido clorosulfônico como agente sulfonante, segundo método já utilizado em trabalhos anteriores. Os produtos obtidos SPInds com grau de sulfonação de 27 e 36% foram secos à  $60^\circ\text{C}$  em estufa e moído para obtenção de um material mais homogêneo e finamente dividido.

As membranas foram preparadas de duas formas, sendo três diferentes concentrações cada: sem tratamento posterior de protonação - Nafion-ST, Nafion/SPInd-ST(95:5) e Nafion/SPInd-ST(90:10) e com tratamento posterior de protonação - Nafion-CT, Nafion/SPInd-CT(85:15) e Nafion/SPInd-CT(75:25)(% em peso). As soluções de Nafion® foram secas e redissolvidas em DMAc; as misturas dos componentes Nafion/SPInd foram feitas sob agitação por 2h, posteriormente foram sonicadas em banho à  $50^\circ\text{C}$  por 10min. O material foi então vertido em placas de petri de vidro (*casting*), seco sob baixo vácuo a  $50^\circ\text{C}$  (24 h) e sob circulação a  $140^\circ\text{C}$  (2 h). O tratamento posterior de protonação de três membranas foi baseado em lavagens com água deionizada, solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%, e solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M a  $80^\circ\text{C}$ . Todas as membranas foram mantidas em água deionizada até o momento das caracterizações.

*Caracterização das membranas*

A determinação do grau de inchamento foi realizada pela imersão em água a frio após 24 h e a quente ( $90^\circ\text{C}$ ) após 1 h, de uma quantidade conhecida de amostra da membrana seca, sua massa é medida novamente a úmido e os valores são relacionados de acordo com a Eq. (1). Onde  $m_{\text{úmida}}$  é a massa da amostra, em gramas, após a imersão em água e  $m_{\text{seca}}$  é a massa da amostra seca, em gramas, antes da imersão.

$$\% \text{ inchamento} = \frac{m_{\text{úmida}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (1)$$

A capacidade de troca iônica (IEC) foi determinada por titulação com NaOH 1M de uma solução de NaCl 1M após imersão nesta durante 24h de uma amostra de membrana previamente pesada. O cálculo para determinação da IEC das membranas foi feito a partir da Eq. (2) e o resultado foi expresso em miliequivalentes de  $\text{H}^+$  por grama de membrana seca. Onde  $M_{\text{NaOH}}$  é a concentração molar da solução de NaOH,  $V_{\text{NaOH}}$  é o volume de solução NaOH gasto para atingir o ponto de equivalência na titulação e  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra, em gramas.

$$IEC = \frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (2)$$

A permeabilidade (P) ao etanol foi determinada utilizando uma célula de vidro contendo as soluções A (etanol 2M) e B (água deionizada) em compartimentos idênticos separados pelas membranas do teste. A concentração de etanol na solução B foi estimada usando um refratômetro binocular Carl Zeiss Jena. A permeabilidade foi calculada a partir do declive do gráfico linear de concentração de etanol em função do tempo de permeação, de acordo com a Eq. (3). Onde  $m$  é a inclinação da curva linear de  $C_B$  versus  $t$  ( $dC_B/dt$ ),  $C_B$  e  $C_A$  são as concentrações de etanol nos compartimentos B e A.  $V_B$  é o volume do compartimento B,  $L$  é a espessura da membrana e  $S$  é a área efetiva da membrana.

$$P = \frac{mV_B L}{SC_A} \quad (3)$$

A análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi feita em um aparelho Autolab PGSTAT 30/FRA 2. A condutividade iônica dos filmes foi calculada conforme a Eq. (4), que relaciona a condutividade iônica ( $\delta$ ), a espessura do filme ( $l$ ), a resistência do filme ( $R$ ) e a área transversal ( $A$ ) do material analisado.

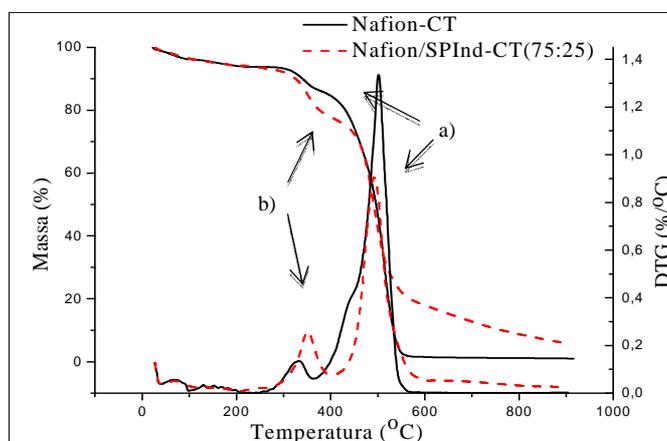
$$\delta = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} \quad (4)$$

A estabilidade térmica destas membranas foi analisada por termogravimetria em um equipamento TGA 2050 da TA Instruments, de 25 a  $1000^\circ\text{C}$  sob taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera de nitrogênio.

## Resultados e Discussão

### Estabilidade Térmica

As membranas de Nafion-CT e Nafion/SPInd-CT(75:25) foram avaliadas por TGA e os resultados das curvas termogravimétricas estão mostrados na Fig. 1. Pode-se observar que as membranas tratadas Nafion® pura e a híbrida apresentaram três eventos principais, sendo que o primeiro entre 40 e 270°C se refere aos solventes residuais da amostra, o segundo entre 270 e 400°C, pode ser atribuído a dessulfonação acompanhado da decomposição dos grupos éter das cadeias laterais e o terceiro 400 e 570°C, atribuídos à degradação das cadeias laterais e principais do polímero [5]. As curvas da derivada da perda de massa mostram que os picos característicos da dessulfonação aumentam e os picos característicos da matriz polimérica diminuem de intensidade com o acréscimo da resina. A Tabela 1 apresenta as temperaturas máximas ( $T_{d\text{máx}}$ ) nos picos de derivada de perda de massa, as perdas de massa e o resíduo final para as membranas analisadas.



**Figura 1:** Curvas de perda de massa e derivada das membranas Nafion-CT(a) e Nafion/SPInd-CT(75:25)(b).

**Tabela 1:** Temperaturas nos picos da derivada da perda de massa ( $T_{d\text{máx}}$ ), perdas de massa e resíduo das membranas analisadas.

Membrana	Temperatura ( $T_{d\text{máx}}$ )(°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
Nafion-CT	67	6,2	1,0
	170		
	347	7,6	
	452	85,2	
	515		
Nafion/SPind-CT(75:25)	68	5,7	5,8
	169		
	249	17,0	
	351	71,5	
	492		

### Capacidade de Troca Iônica, de Absorção de Água e Permeabilidade ao Etanol

Os resultados mostram que os valores de IEC aumentam à medida que aumenta a concentração de SPInd na composição e as membranas híbridas quando comparados com suas respectivas membranas Nafion® puras preparadas nas mesmas condições tiveram também valores superiores. A Tabela 2 apresenta os valores de IEC (meq/g) a 25°C, inchamento a frio e a quente e permeabilidade ao etanol de todas as membranas.

**Tabela 2: Resultados dos testes de capacidade de troca iônica, grau de inchamento em água e permeabilidade das membranas.**

Membrana	Conc. de SPInd (%)	IEC (meq/g)	Inchamento a frio (%)	Inchamento a quente (%)	Permeabilidade (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Nafion-ST	-	1,03	17,6	31,2	4,2x10 <sup>-6</sup>
Nafion/SPInd-ST(95:5)	5	1,06	18,9	34,4	3,9x10 <sup>-6</sup>
Nafion/SPInd-ST(90:10)	10	1,08	21,4	36,7	3,7x10 <sup>-6</sup>
Nafion-CT	-	1,35	19,3	31,2	4,5x10 <sup>-6</sup>
Nafion/SPInd-CT(85:15)	15	1,45	31,7	57,9	4,1x10 <sup>-6</sup>
Nafion/SPInd-CT(75:25)	25	1,47	44,1	73,6	3,9x10 <sup>-6</sup>

As membranas foram avaliadas com relação ao grau de inchamento a frio e a quente, onde se observa que à medida que aumenta a quantidade de resina sulfonada, aumenta o inchamento a frio e quente em ambas as formas de preparação. Observa-se também que as membranas que foram posteriormente tratadas tiveram inchamento a frio e quente maior que as membranas não tratadas posteriormente, além de que estas mesmas membranas também tiveram um maior incremento nos inchamentos à medida que a quantidade de SPInd foi aumentada quando comparadas com as membranas não tratadas. A permeabilidade em todas as amostras sofreu decréscimo quando a concentração da resina sulfonada foi aumentada, com isto pode-se considerar então a resina inserida na matriz polimérica esta desempenhando um papel de bloqueadora dos canais de transporte minimizando a passagem de combustível pela membrana.

#### Condutividade Iônica

Os resultados de resistência e condutividade das membranas são mostrados na Tabela 3. Pode-se observar que as membranas híbridas tiveram um incremento na condutividade iônica à medida que o percentual de SPInd foi aumentado. Sendo que quando se compara as membranas sem tratamento com as tratadas se verifica que as condutividades aumentam nas membranas tratadas, evidenciando que o tratamento de protonação se mostra como um processo importante na preparação das membranas.

**Tabela 3: Valores de condutividade e resistência das membranas obtidos através de ensaio de EIS.**

Membrana	Conc. de SPInd (%)	Espessura (mm)	R (Ω)	δ(S cm <sup>-1</sup> )
Nafion-ST	-	0,16	3,48	3,10x10 <sup>-3</sup>
Nafion/SPInd-ST(95:5)	5	0,18	2,18	5,50x10 <sup>-3</sup>
Nafion/SPInd-ST(90:10)	10	0,17	1,85	6,13x10 <sup>-3</sup>
Nafion-CT	-	0,17	1,11	10,2x10 <sup>-3</sup>
Nafion/SPInd-CT(85:15)	15	0,17	1,03	11,1x10 <sup>-3</sup>
Nafion/SPInd-CT(75:25)	25	0,27	1,01	17,9x10 <sup>-3</sup>

## Conclusão

Os valores de IEC e inchamento das membranas híbridas Nafion/SPInd foram superiores aos apresentados pela membrana Nafion<sup>®</sup> analisada sob mesmas condições. A permeabilidade ao etanol das membranas diminuiu com o aumento da concentração de SPInd na mistura. A condutividade iônica por IES das membranas híbridas Nafion/SPInd tratadas aumentou com a concentração de SPInd na mistura, o que mostra o potencial de uso destas membranas em célula a combustível tipo PEMFC.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro através de bolsas e projetos.

## Referências

1. S. Bose; T. Kuila; T. X. H. Nguyen; N. H. Kim; K. Lau; J. H. Lee *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 813.
2. I. Honma; M. Yamada *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2007, 80, 2110.
3. C. C. F. Iojoiu; M. Marechal; N. E. Kissi; J. Guindet; J. Y. Sanchez *J. Power Sources* 2006, 153, 198.
4. J-C. Tsai; H-P. Cheng; J-F Kuo; Y-H. Huang; C-Y. Chen *J. Power Sources* 2009, 189, 958.
5. N. W. DeLuca; Y. A. Elabd; *J. Membr. Sci.* 2006, 282, 217.
6. J. Jaafar, A.F. Ismail, A. Mustafa *Mat. Sci. Eng.* 2007, A 460–461:475.
7. A. S. Sultan; A. Al-ahmed; S. M. J. Zaidi *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 2295.