



# CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS OBTIDAS A PARTIR DO S-PEEK PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS DO TIPO PEM

Ednardo G. Barreto<sup>1</sup>, Raildo A. Fiuza<sup>2</sup>, Ronei S. Catão<sup>3</sup>, Yuri Pepe<sup>4</sup>, Nádia M. José<sup>5</sup>, Jaime S. Boaventura<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química da UFBA – ednardobarreto@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Instituto de Química da UFBA - raildofiuza@gmail.com; <sup>3</sup>Instituto de Química da UFBA – roneicatao@ig.com.br; <sup>4</sup>Instituto de Física da UFBA; <sup>5\*</sup>Instituto de Química da UFBA, nadia@ufba.br; <sup>6\*</sup>Instituto de Química da UFBA, bventura@ufba.br

## *Polymeric membranes obtained from S-PEEK for application in PEM fuel cells*

This work had the objective to develop and to characterize S-PEEK membranes (sulfonated poly ether ether ketone) through chemical and electrochemical analyses. Conductivity test in function of the frequency and tension had been carried through; as well as, the open circuit tension of a fuel cell using the S-PEEK as electrolyte. Additional tests included TGA (Thermogravimetric Analysis), water absorption test, DSC (Differential Scanning Calorimetry), as tools to characterize conducting, thermal and mechanical proprieties of polymeric mambrane.

## Introdução

A grande preocupação com a futura escassês das fontes fósseis de energia, e com o impacto ambiental que estas têm causado ao longo dos anos, vem mobilizando a sociedade, os órgãos governamentais e os grandes institutos de pesquisa a buscarem fontes alternativas de energia.

As células a combustível, em particular a PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), desempenham um papel importante como fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis, podendo ser usadas em veículos automotivos para substituir os motores à combustão. O funcionamento desse dispositivo requer o emprego de uma membrana condutora de prótons, que é o responsável pela condução das cargas positivas geradas no ânodo da célula. Entretanto, alguns problemas ainda precisam ser resolvidos antes da PEMFC ser comercialmente viável, por exemplo: 1- a desidratação da membrana, que resulta na diminuição da sua condutividade iônica, 2- a baixa temperatura de operação da célula, que é limitada pela hidratação da membrana e 3- a sensibilidade dos eletrocatalisadores ao monóxido de carbono contido no hidrogênio [1,2].

O Nafion<sup>®</sup> (DuPont) é a membrana mais utilizada atualmente e é usada nas células a combustível que operam em temperaturas próximas da ambiente (até 80°C). Entretanto, o Nafion tem algumas desvantagens que inviabilizam a sua utilização: custo muito elevado, dependência da condutividade com seu índice de hidratação, eficiência reduzida a temperaturas acima de 100°C e permeabilidade ao etanol. Em anos recentes, houve um esforço intenso para se desenvolver uma membrana de baixo custo, com alta condutividade eletrônica, para substituir o Nafion, com um progresso significativo [3-5]. Membranas, como o poli-éter-éter-cetona sulfonado (S-PEEK), são sintetizadas na tentativa de desenvolver um eletrólito apropriado de PEMFC alimentada diretamente a hidrogênio (DHPEMFC, *directed hydrogen PEMFC*) [2].

O S-PEEK é obtido através da funcionalização do PEEK (Poli-éter-éter-cetona) através de uma reação de sulfonação onde esta agrega grupos sulfônicos à sua estrutura. São esses grupos que conferem as suas características condutoras de prótons [1].

É nesse contexto que o S-PEEK coloca-se como um potencial substituto do náfon em aplicações nas células a combustível do tipo PEM, por agregar em si propriedades como boa resistência mecânica, estabilidade térmica elevada e alta condutividade elétrica, sendo que este trabalho se focou na avaliação destes aspectos. Inicialmente, caracterizou-se a membrana quanto ao

seu comportamento térmico e à hidratação; em seguida, mediu-se a propriedades elétricas da membrana de S-PEEK e finalmente o comportamento a uma temperatura controlada, em circuito aberto, de uma célula PEM utilizando esta membrana.

## Experimental

### *Funcionalização do polímero e produção da membrana*

O PEEK foi funcionalizado através de uma reação sulfonação conduzida a uma temperatura de 60 °C, sob agitação magnética por um período de uma hora. O polímero, na forma de pó, foi disperso em 150 ml de ácido acético (REAGEN) e 500 mL de ácido sulfúrico, 98%, (MERCK).

As membranas foram produzidas por prensagem a temperatura ambiente. Ao fim desta prensagem o material foi lavado com água deionizada e submetido novamente a uma prensagem feita a uma temperatura de 150 °C e 15 ton.

### *Testes de condutividade*

Os testes de condutividade foram feitos utilizando dois meios diferentes: 1) solução de ácido clorídrico 0,5 M; 2) ar atmosférico. Para a realização das análises de condutividade elétrica foi utilizada uma célula eletroquímica especial (desenvolvida pelos autores), mostrada na figura 1, onde o eletrólito era mantido entre duas telas de platina e separava dois compartimentos, onde um destes continha solução de ácido clorídrico 0,5 M no teste 1 e ar atmosférico no teste 2. Os testes foram realizados em um sistema de medidas elétricas composto por um multímetro ligado em série a uma fonte de tensão onde os dados foram obtidos através de um software fornecido pelo próprio fabricante do multímetro.



**Figura 1** – Fotografia com os respectivos sistemas: ar atmosférico e meio ácido 0,5M de HCl.

Para os testes de condutividade em função da frequência foi utilizado um sistema diferente do citado acima. Este era composto de um osciloscópio e uma fonte de tensão com frequência variável; a cada valor de frequência, a uma tensão constante, fez-se uma medida de corrente, e a partir da corrente calculava-se a condutividade.

### *Teste de Intumescimento*

As membranas de SPEEK foram submetidas a teste de adsorção de água, sendo introduzidas em recipientes fechados com a água e antes de todas as pesagens as membranas eram secas em papel de filtro.

### *Análise Termo-gravimétrica (TGA)*

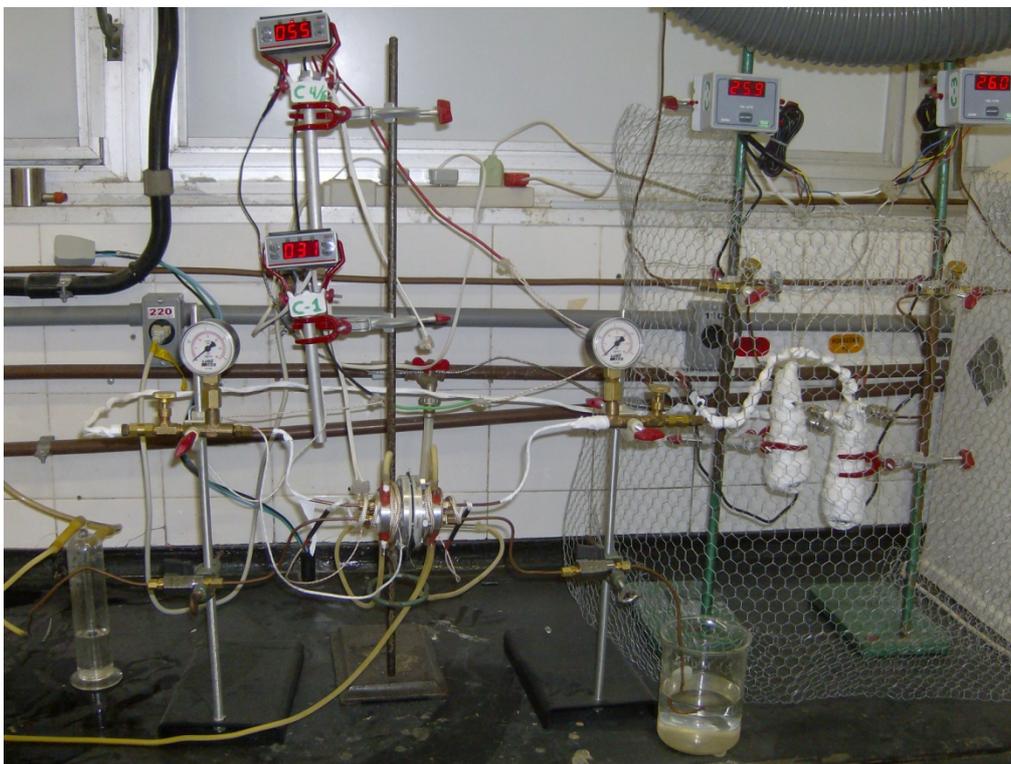
Os testes foram realizados em um TGA (SHIMADZU), operando com uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , sob uma atmosfera de  $\text{N}_2$ . Os dados da análise foram obtidos diretamente de um software fornecido pelo próprio fabricante.

### *Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

Foi medido o fluxo de calor em uma variação de temperatura entre ambiente a  $500^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sob uma atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### *Operação da célula*

Para avaliar o desempenho eletroquímico da membrana, foi desenvolvida pelo grupo uma célula unitária DHPMFMC capaz de realizar medidas de tensão e corrente, em função da pressão, concentração de hidrogênio, e temperatura, cada um destes ajustados por controladores, como mostra a figura 2.



**Figura 2** - Fotografia do sistema de operação da célula.

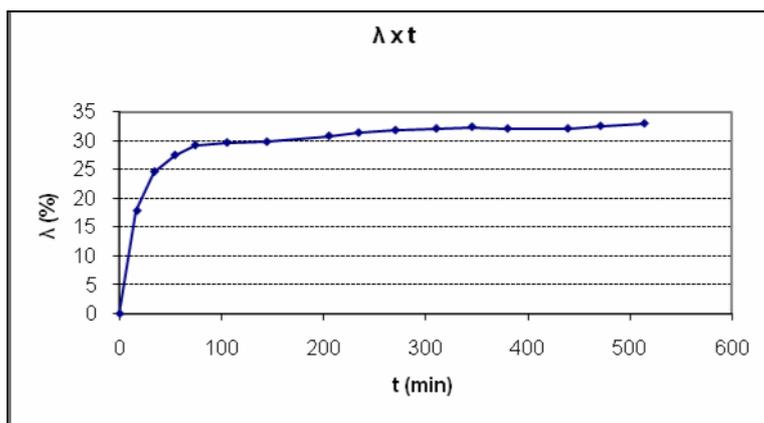
## **Resultados e Discussão**

As membranas poliméricas apresentam condutividade maior em relação a alguns materiais sólidos estáticos. Esse fato é estudado através da análise intermediária, entre os líquidos e os sólidos (cristalinos ou vítreos) [6]. Nos líquidos a difusão dos íons solvatados necessita também da difusão do solvente, nos sólidos os íons permanecem em um poço potencial até receberem energia suficiente, através de ativação térmica, para romperem suas barreiras de energia e efetivamente se deslocarem, a condução corresponde apenas ao movimento dos íons, uma vez que a matriz é estática [7].

Nos polímeros os sítios de solvatação estão covalentemente ligados na cadeia polimérica por ligações flexíveis, logo a mobilidade da cadeia é crucial na eficiência do eletrólito. Assim a condutividade é demonstrada em um processo de solvatação - dessolvatação ao longo das cadeias poliméricas. Quando o íon efetivamente se complexa ao sítio de solvatação, há uma separação entre

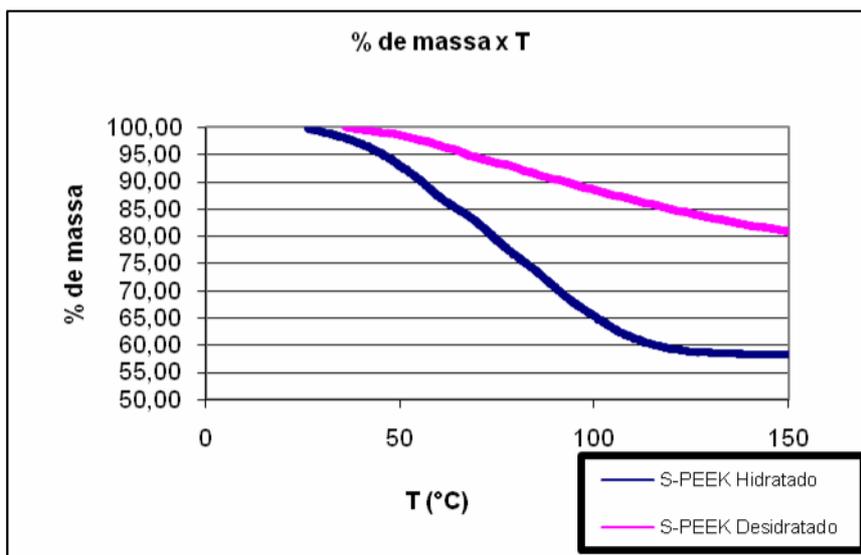
cargas iônicas onde cátions e ânions se movem em direções opostas [8]. A análise dos núcleos na fase cristalina e amorfa, através de ressonância magnética nuclear, mostrou o aumento da condutividade com a temperatura em polímeros predominantemente amorfos, indicando que a fase amorfa é primordial para a mobilidade e transporte iônico [9].

O teste de intumescimento do polímero revelou que a absorção de solvente foi muito significativa, onde nos primeiros 80 minutos o polímero absorveu 30% de solvente alcançando um máximo de 33% de solvente em relação a sua própria massa, após um período de aproximadamente 500 minutos, como mostrado na figura 3. Esta é uma característica pertinente a materiais condutores de prótons e um forte indício de que o S-PEEK tem potencial para ser aplicado como eletrólito em células a combustível do tipo PEM.



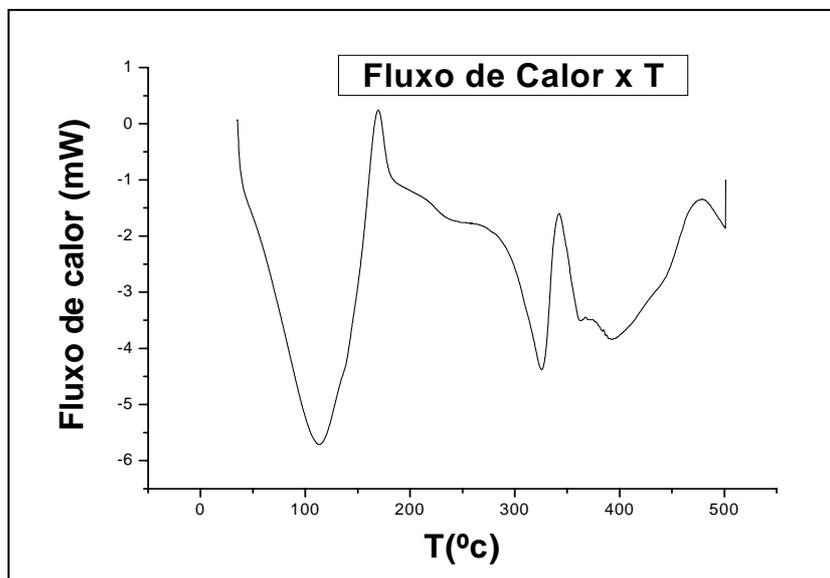
**Figura 3** - Gráfico da porcentagem de adsorção de água versus o tempo.

As análises de TG, conforme mostrado na figura 4, demonstraram que a perda de massa no S-PEEK hidratado, até 110°C, foi de 35% em relação a massa inicial; enquanto que o S-PEEK desidratado apresentou uma perda de 20% a uma temperatura de 150°C. Essa perda de massa é atribuída à evaporação da água, o que confirma os resultados obtidos na análise de intumescimento. Interessante notar que no material hidratado a perda de massa é maior, mas ocorre a temperaturas mais baixas.



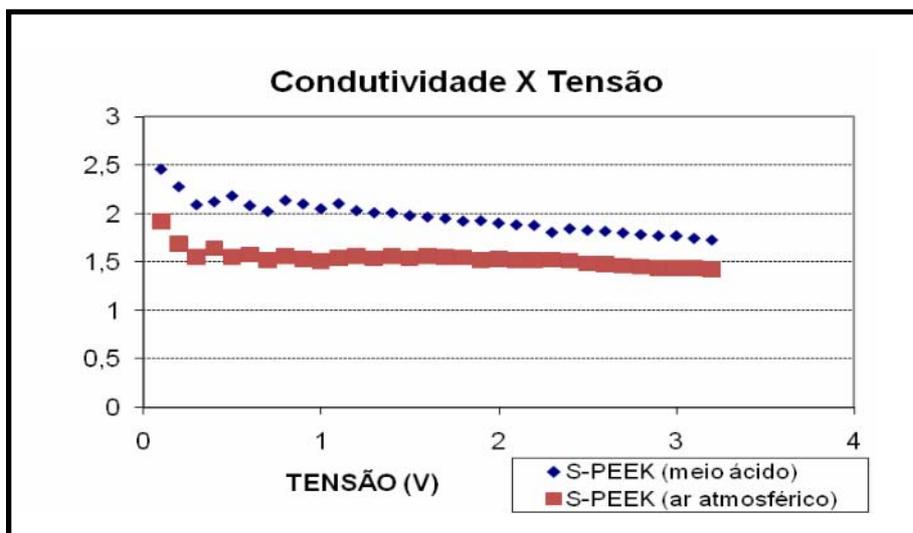
**Figura 4:** Gráfico da % de massa da membrana em função da temperatura obtido através do TGA.

A caracterização feita através da análise de DSC, figura 5, apresentou um evento na temperatura de 120°C, que corresponde à evaporação água, confirmando os resultados apresentados nos testes de TG. Este teste apresentou ainda um evento na temperatura de 320°C, o qual não deve afetar a aplicação da membrana em células PEM, pois a operação da célula está muito abaixo deste valor.



**Figura 5** - Gráfico do fluxo de calor versus a temperatura, obtido através de um DSC

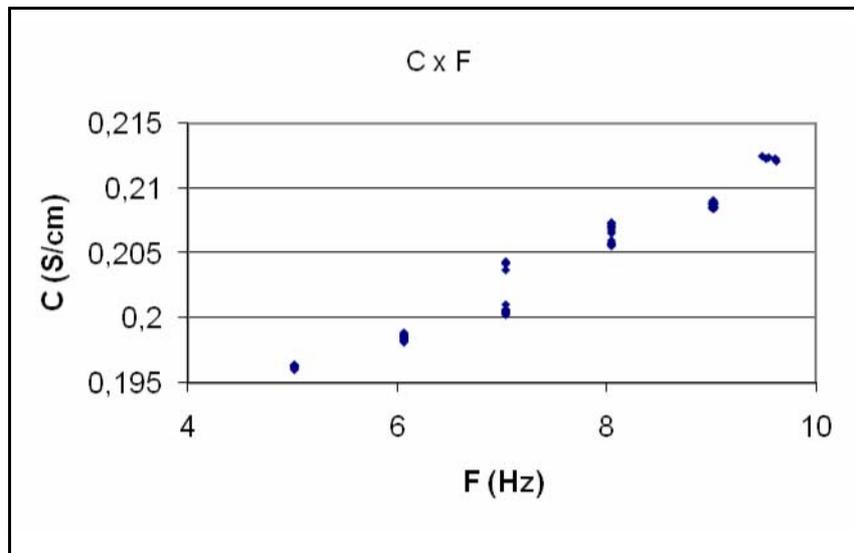
Observou-se, através das análises de comportamento elétrico, que a condutividade do S-PEEK apresentou um leve decréscimo com o aumento da tensão, observado na figura 6. Uma possível explicação para este fenômeno se deve à possibilidade da existência de um campo elétrico interno no eletrólito à medida que se aumenta a tensão aplicada; o campo elétrico interno se oporia ao campo externo aplicado, aumentando assim a resistência da membrana à condução iônica. Ficou também evidente ainda que o polímero possui uma maior condutividade quando em meio ácido, provavelmente devido à maior disponibilidade de íons hidrogênio.



**Figura 6** – Gráfico da condutividade x Tensão em meio ácido e ar atmosférico.

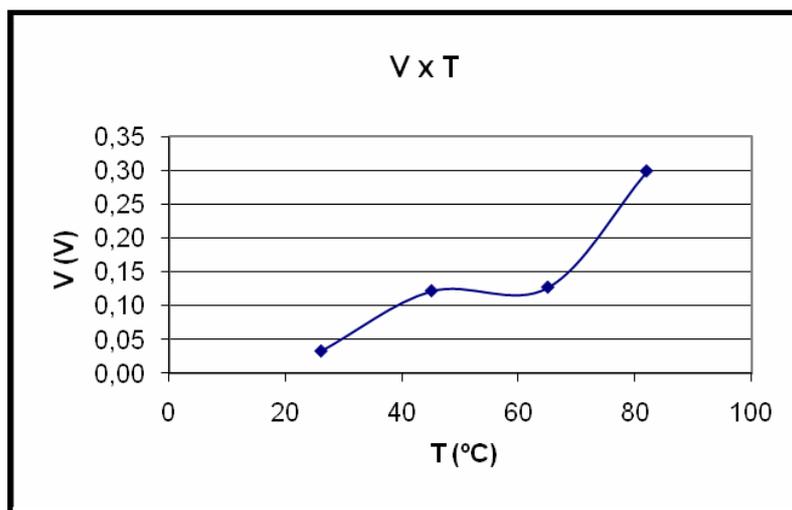
Membranas poliméricas, como por exemplo o Náfion, apresentam altas condutividades quando comparas ao alguns materiais sólidos estáticos. Esta propriedade é proveniente de uma

característica bem própria, que é a vibração sincronizada de sua cadeia, o que provoca um acréscimo no movimento das cargas dentro do polímero. Para ocorrer este fenômeno é necessária a presença de espaços vazios na membrana [2]. A partir do teste da condutividade em função da frequência pode-se observar que o S-PEEK também apresenta esta característica. Fazendo uma análise da figura 7, percebe-se que a condutividade aumenta linearmente com o aumento da frequência. Isso ocorre porque o aumento da frequência provoca o acréscimo na vibração e no movimento do polímero, acarretando numa maior transferência física de íons. Em termos mais quantitativos, a membrana apresenta uma condutividade inicial de  $0,019 \text{ S}(\text{cm})^{-1}$ , a qual aumenta na ordem de  $0,0038 \text{ S}(\text{cmHz})^{-1}$ .



**Figura 7** – Gráfico da condutividade x frequência

Os testes de operação da célula foram focados na variação da tensão em circuito aberto (**ddp**) gerada com a variação da temperatura. Esses experimentos revelaram que a **ddp** da célula apresentou um comportamento crescente com o aumento da temperatura, onde a **ddp** gerada a  $26^\circ\text{C}$  apresentou valores insignificantes. Com o aumento da temperatura a célula passou a apresentar valores consideráveis de tensão chegando a um valor máximo de  $0,3 \text{ V}$  quando a sua temperatura de operação era de  $82^\circ\text{C}$ , como observado na figura 8.



**Figura 8:** Gráfico da voltagem gerada pela célula versus temperatura.

## **Conclusões**

As células a combustível já são uma realidade na sociedade, com grande capacidade de suprir as futuras demandas de energia. O S-PEEK tem comprovadamente, um potencial para ser aplicado como eletrólito em DHPMFCC. Os resultados apresentados evidenciaram que o polímero produzido neste trabalho possui alta estabilidade térmica, que vai ampliar a faixa de temperatura de operação das células, até então limitada pela baixa estabilidade térmica do Nafion<sup>®</sup>, alta condutividade elétrica e grande poder de absorção de água.

A célula desenvolvida no laboratório apresentou uma relevante capacidade de geração de tensão, podendo ser otimizada ajustando o contato físico entre o eletrólito e a tela de platina, utilizada como catalisador.

## **Agradecimentos**

Agradecemos à Química Cecília e a toda família Gecim pelo cooperativismo e apoio prestado.

## Referências bibliográficas

1. R. Fiuza; E. G. Barreto in Anais Scientific Advances in Fuel Cell Systems, Italia, 2006, Vol. único, P. 16.
2. R. O'Hayre; S.-W. Cha; W. Colella; F. B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, New York, 2005.
3. B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. Membr. Sci. 259 (2005) 10.
4. F.N. Cornet, G. Geble, R. Mercier, M. Pineri, B. Sillion, in: O. Savadogo, P.R. Roberge (Eds.), New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems II, Ecole Polytechnique Montreal, Montreal, 1997, p.818.
5. E. Peled, T. Duvdevani, A. Melman, Electrochem. Solid-State Lett. 1 (1998) 210.
6. Armand, M. B. - Solid State Ionics, 69, p.309 (1994).
7. Silva. V. P.R; Caliman. V; Silva. G. G. Polímeros. 2005, vol. 15, no 4, p. 249
8. Gray, F. M. - "Polymer Electrolytes", RSC Materials Monographs, Cambridge (1998).
9. Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M. B., Chabagno, J. M. & Rigaud, P. - Solid State Ionics, 11, p.91 (1983)