

2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

ESTUDO DE UM MATERIAL COMPÓSITO PARA APLICAÇÃO EM ELETRÓLITOS SÓLIDOS PARA PILHAS A COMBUSTÍVEL

Felipe Augusto Moro Loureiro¹, Claudio J. A. Motta² Ana Maria Rocco³

¹Bolsista Grad ANP, ²Departamento de Química Orgânica, IQ-UFRJ
^{1,3}Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ, amrocco@iq.ufrj.br

Resumo – Neste trabalho obteve-se e estudou-se um sistema composto de polímero com zeólita Y, utilizando-se como matriz hospedeira um poliéter termicamente estável até 170°C, o PBE. O material composto foi caracterizado térmica, estrutural e morfologicamente. O conhecimento das propriedades térmicas e interações específicas existentes no sólido poderão explicar os fenômenos de transporte iônico no eletrólito sólido a ser estudado em continuidade a este trabalho. Pela espectroscopia infravermelho observou-se forte interação entre a matriz orgânica e a inorgânica, uma vez que há modificação na intensidade e posição de picos característicos das duas fases no espectro. A análise por DSC mostrou um deslocamento de Tg para maiores temperaturas, indicando que a zeólita atua como agente “reticulante” da matriz polimérica. A análise por TGA mostrou que a decomposição do composto tem início acima de 180 °C.

Abstract – A composite system based on a polymer and zeolite Y was obtained and characterized, utilizing a thermally stable (170 °C) polyether as a host matrix, PBE. The composite material was characterized thermal, structural and morphologically. The knowledge of the thermal properties and specific interactions that take place in the solid will help to explain the transport phenomena in a solid electrolyte to be studied based on the present composite. A strong interaction between the polymeric matrix and the inorganic solid was found, utilizing vibrational spectroscopy, by the observation of changes in intensity and position of characteristic bands of the individual components in the composite spectra. Analysis by the DSC technique showed a Tg shift to higher temperatures, with zeolite concentrations, indicating that the zeolite acts as a “crosslinking agent” for the polymeric matrix. Analysis by the TGA technique showed that decomposition of the composite starts at temperatures higher than 180 °C.

Keywords: *Zeolite, Polymeric Solid Electrolyte, PBE*

1. Introdução

O estado do Rio de Janeiro possui boa reserva de gás natural e a política atual de grandes empresas da indústria de petróleo e gás é diversificar a aplicação de gás em poucos anos, utilizando-o como combustível em Pilhas de Células a Combustível (PCC) (Figura 1a). Considerando-se que as reservas de petróleo conhecidas tenderão a esgotar-se em meados do século XXI, o estudo de Pilhas de Células a Combustível (CARRETTE, 2001) e, em especial, de novos materiais para sua concepção de modo a produzir energia com custos razoáveis para aplicações veiculares e estacionárias tem sido a mola propulsora dos projetos desenvolvidos na área.

É necessário avançar rapidamente no estudo de novos materiais inorgânicos e orgânicos com propriedades adequadas à aplicação. Para tanto, são imprescindíveis o conhecimento e o domínio, em escala microscópica e nanométrica, dos fenômenos que definem as propriedades observadas a nível macroscópico, isoladamente e durante o funcionamento da PCC. Apesar dos últimos avanços nesse campo (NORBY, 1999) produto do esforço de inúmeros pesquisadores nas décadas passadas, ainda resta muita pesquisa a ser feita na área de catalisadores anódicos, reforma catalítica de metanol, eletrólitos sólidos, estrutura de eletrodos e da engenharia da PCC.

Avanços em síntese química permitem a obtenção de sólidos bem definidos em nanoescala e de alta reprodutibilidade. Esta família de nanomateriais compreende sólidos microporosos, dentre eles, as zeólitas, que consistem de estruturas periódicas formadas por canais microporosos de extensão nanométrica (GHOBARKAR, 1999). Estes poros tornam os materiais acessíveis para várias moléculas, tornando-os importantes para diversas aplicações em catálise, sensores químicos, processos de separação e eletrólitos. As zeólitas exibem condutividade iônica devido a cátions móveis localizados dentro das estruturas dos canais. A mobilidade dos cátions eletrostaticamente ligados pode ser afetada por várias moléculas inseridas em seus canais, o que fornece a base para a sua aplicação como materiais de eletrodo e eletrólitos sólidos.

Eletrólitos Sólidos Poliméricos (ESP), normalmente, são fases sólidas condutoras iônicas, formadas pela dissolução de sais em macromoléculas coordenantes de íons. Um exemplo clássico de ESP é o formado pela dissolução de um sal metálico alcalino no poli(óxido de etileno), PEO, o qual atua como hospedeiro (BRUCE, 1997). Neste caso, o cátion, ácido de Lewis, se coordena ao oxigênio, base de Lewis, estabilizando o sistema, que pode ser utilizado em baterias totalmente poliméricas. Entretanto, em decorrência do interesse muito grande na obtenção de células a combustível geradoras de eletricidade a partir do gás hidrogênio é necessário desenvolver membranas condutoras protônicas. A membrana condutora protônica mais conhecida e utilizada nos protótipos de células a combustível é o NAFION, polímero com cadeia fluorocarbônica com ramificações terminadas em grupos sulfônicos que atuam na coordenação do íon hidrônio (HAUBOLD, 2001). Entretanto, essa membrana é muito cara, instável na ausência de água e por questões de mercado, muito difícil de adquirir.

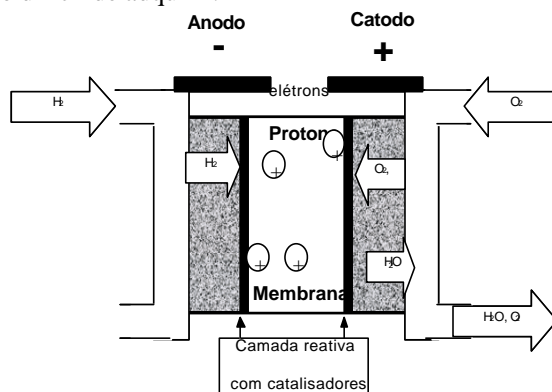


Figura 1 – Representação de uma célula a combustível do tipo PEM

2. Objetivo

O objetivo deste projeto é obter e caracterizar um eletrólito sólido polimérico composto de alta condutividade que seja termicamente estável a temperaturas maiores que 100 °C. Pretende-se testar como material hospedeiro, o PBE (polibisfenol A-co-epicloridrina) com zeólita Y (convidado) em diferentes composições. A zeólita pode ser condutora protônica como as membranas poliméricas e ainda conferir maior estabilidade térmica ao sistema.

3. Metodologia

As amostras foram obtidas pela adição de uma suspensão da zeólita (trocada com amônio) a uma solução 6,7 x 10⁻² g/mL de PBE (850-950 g/equiv. epóxico) em acetona, sob agitação e aquecimento brando (35°C) durante 6h. Os filmes foram obtidos por *casting* pela deposição da solução sobre lâminas de microscópio com evaporação do solvente

sob vácuo até peso constante. Foram utilizadas diferentes concentrações de zeólita: 2, 10, 20, 30 e 40% em massa. Os filmes assim obtidos foram caracterizados por FTIR em um espectrômetro Nicolet 760 Magna-IR com resolução de 1 cm^{-1} , utilizando-se pastilhas de CsI. Foi aplicado um procedimento de deconvolução em funções primitivas lorentzianas para avaliação do comportamento espectroscópico do grupo hidroxila, do PBE. As áreas obtidas foram normalizadas e as contribuições relativas das diferentes formas associadas a estas.

As amostras foram caracterizadas termicamente por Termogravimetria (TGA) em um equipamento TGA 7 – Perkin Elmer. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 30 e 1000°C . A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento DSC 7, de -30 a 150°C a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Para as análises térmicas foi utilizado fluxo de N_2 de 50 ml/min .

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia óptica em um microscópio Olympus PX-50.

4. Resultados e discussão

Na Figura 2(a) são mostrados os espectros vibracionais no infravermelho na região do estiramento OH, de 3800 a 3100 cm^{-1} para o PBE e para os compósitos PBE/zeólita (NH_4Y) para as diferentes composições de NH_4Y no filme. Na Figura 2(b) são mostrados os resultados da deconvolução em funções lorentzianas para a banda do estiramento OH. Foram consideradas duas contribuições para essa banda, uma da forma “ligada”, em interação dipolo-dipolo e outra da forma “livre”. Assume-se que quantitativamente, caso ocorra a presença de umidade na zeólita, esta não influencia significativamente a posição e intensidade do pico OH, uma vez que cada unidade monomérica do polímero possui uma hidroxila. Observa-se um aumento da fração espectroscópica da forma livre do grupo OH, concomitante ao aumento da composição da zeólita no filme. A observação das duas figuras indica que o PBE puro, que apresenta um grande número de espécies dimerizadas quando puro, passa a interagir com a zeólita, liberando uma considerável fração dos grupos OH, o que induz o aumento da fração espectroscopicamente livre do grupo.

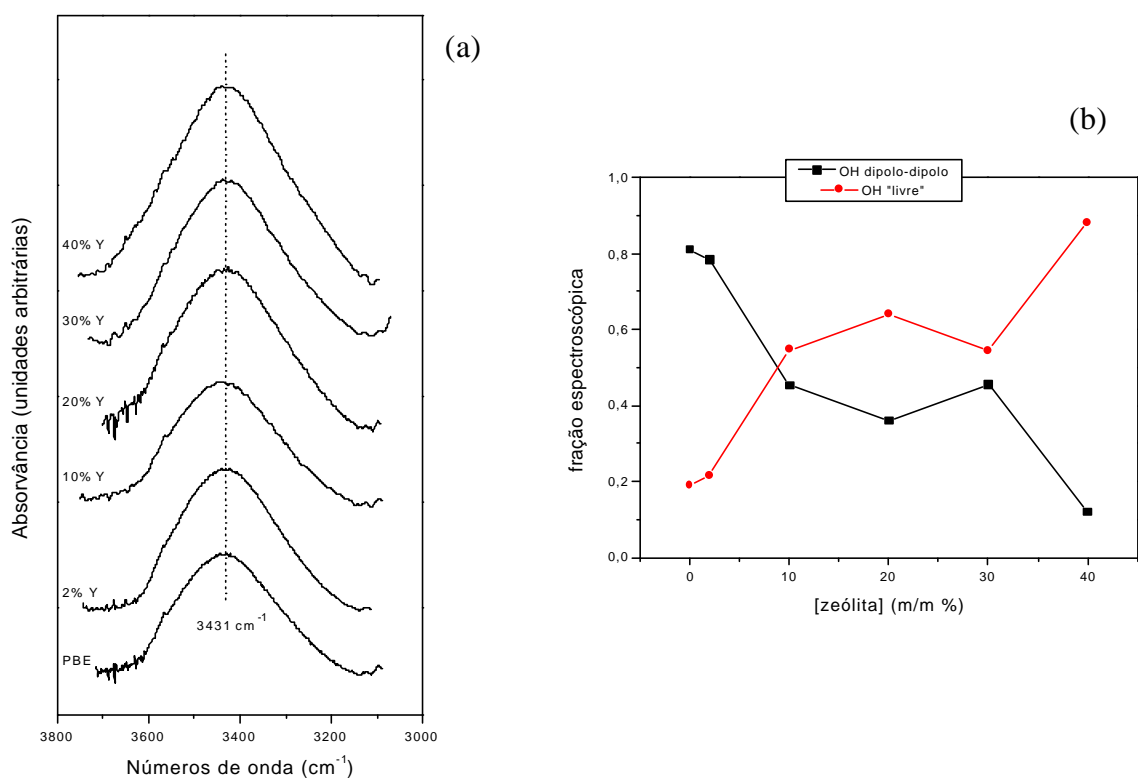


Figura 2. (a) FTIR na região do estiramento OH para os compósitos obtidos (CARION, 2001); (b) variação das frações espectroscópicas da hidroxila (livre e dipolo-dipolo) em função da concentração de zeólita.

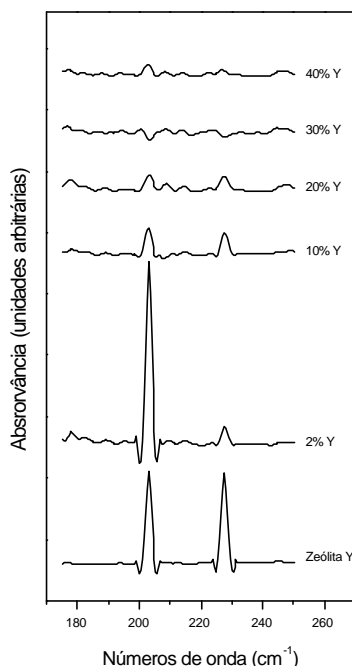


Figura 3. - FTIR na região entre 180 e 250 cm^{-1} .

Na Figura 3 são mostrados os espectros far-FTIR para as mesmas amostras. As vibrações dos cátions na zeólita participam na faixa espectral de 20 a 250 cm^{-1} para todos os sítios dos cátions e acoplam com os movimentos do retículo a baixa frequência (KRAUSE, 1996). Dois picos com máximos em 210 e 230 cm^{-1} aparecem na amostra analisada. Quando a zeólita na composição 2% em massa é adicionada ao PBE, o pico a 230 cm^{-1} diminui de intensidade, e para concentrações maiores ambos os picos têm sua intensidade diminuída. Para concentrações maiores que 10% de zeólita estes picos não são mais observados.

As alterações nos espectros tanto do PBE quanto da zeólita indicam que fortes interações entre a fase orgânica e inorgânica devem ocorrer nas amostras, uma vez que deslocamentos e alterações nas intensidades dos picos são decorrentes da alteração do ambiente químico

Na Figura 4 (a) é mostrado o TGA do compósito contendo 30% em massa de zeólita, representativa das outras composições. A decomposição térmica se inicia por volta de 180°C, independentemente da composição da zeólita. Essa primeira etapa de perda, assim como a segunda, corresponde à degradação do PBE que começa a ocorrer cerca de 8 °C antes, no polímero puro. A presença da zeólita aumenta a estabilidade térmica do compósito, porém a variação da composição da mesma, não afeta muito a temperatura do *onset* da primeira etapa de decomposição. Similarmente ao que ocorre em sistemas compósitos de polímeros com retardantes de chama (inorgânicos), interações intermoleculares fortes entre fase orgânica e inorgânica, tendem a aumentar a temperatura de degradação.

Na Figura 4 (b) são mostradas as curvas de DSC para o PBE puro e os compósitos com concentrações de 2 a 40 % de zeólita. Observa-se, como esperado, um aumento monotônico da Tg do PBE puro (32 °C) com o aumento da concentração do sólido inorgânico. Em decorrência das fortes interações intermoleculares (ácido-base), entre o polímero e a zeólita, indicadas pelo estudo de FTIR, uma menor mobilidade das cadeias poliméricas deve ocorrer, provocando o aumento na Tg. Resultados similares são encontrados, normalmente, na literatura, e são atribuídos a alterações supramoleculares como resultado de um equilíbrio entre várias interações ácido-base de Lewis (STEVENS, 1996).

Na figura 5 são encontradas as fotomicrografias das amostras estudadas. A Zeólita é observada em todas as composições estudadas. A partir de a 20 %, pode-se observar uma fase praticamente contínua de partículas da zeólita pela fase polimérica. Entretanto, a dimensão das partículas ainda é grande.

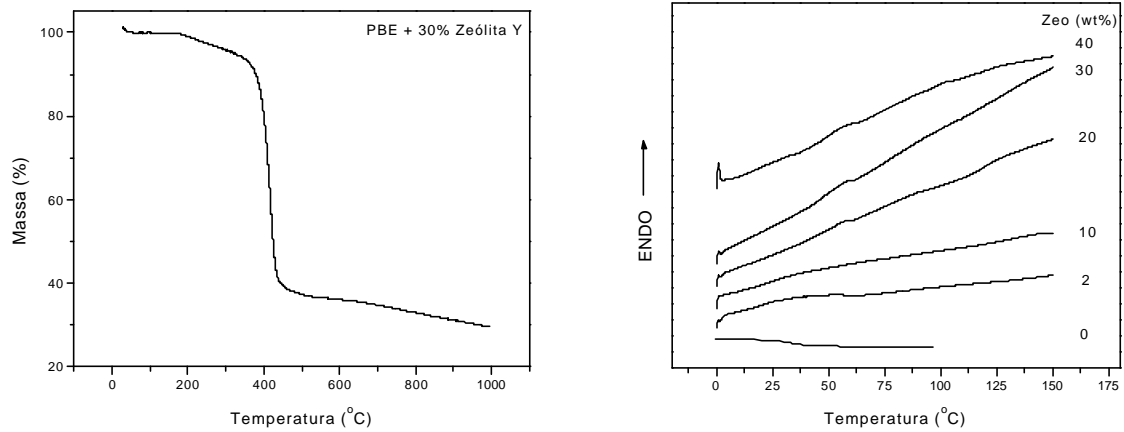


Figura 4 (a) Curva de TGA para o compósito contendo 30 % em massa de zeólita , (b).Curvas de DSC para as amostras de compósitos contendo diferentes composições de zeólita.

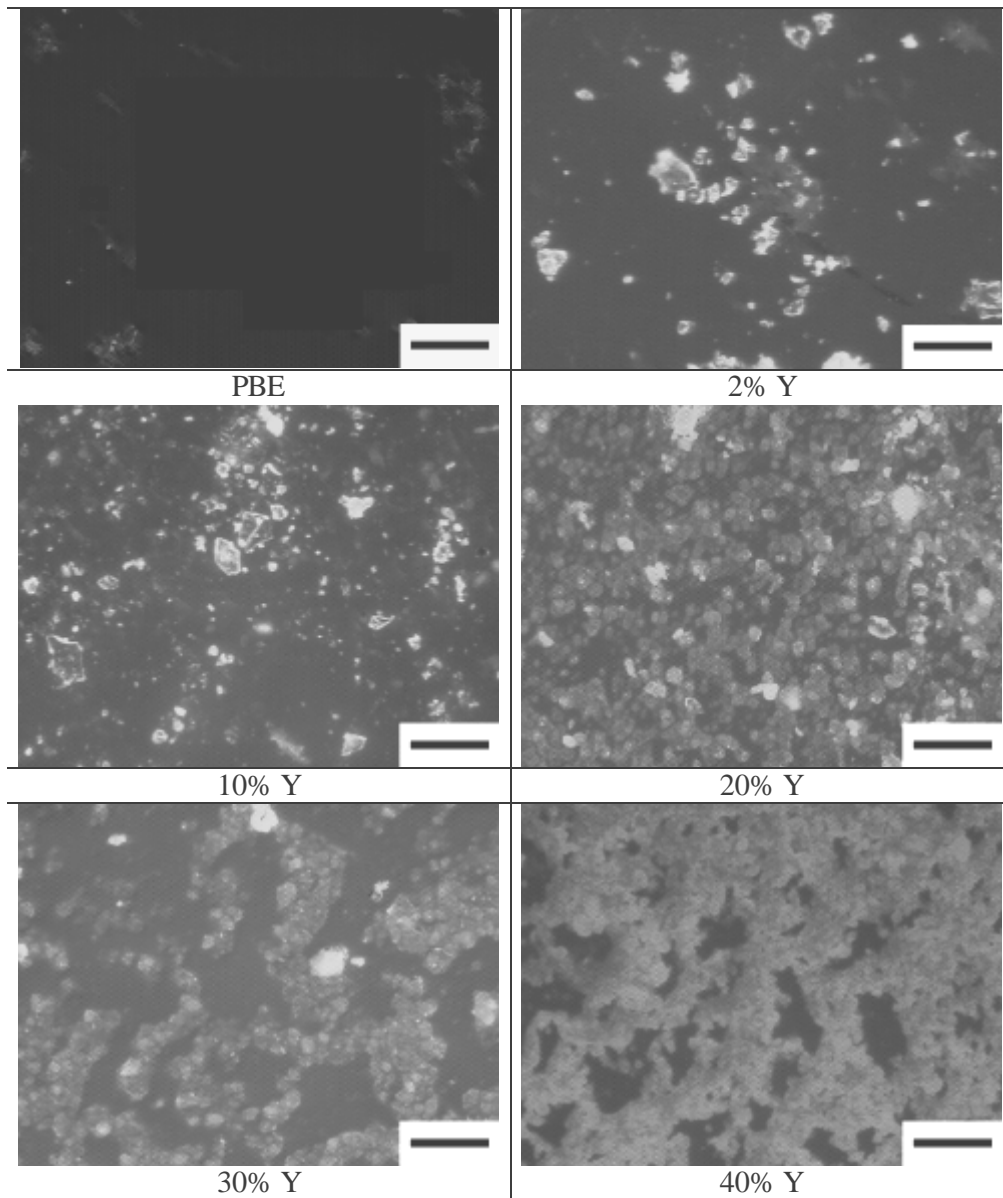


Figura 5 – Fotomicrografias ópticas das amostras de compósitos contendo composições diferentes de zeólitas. A barra corresponde a 0,05 mm.

5. Conclusões

Foi obtido um material compósito macroscopicamente homogêneo, que segundo os estudos por FTIR apresenta fortes interações intermoleculares entre fase orgânica e inorgânica. As alterações ocorridas no far-FTIR sugerem o encapsulamento de polímero nas cavidades da zeólita. A estabilidade térmica do polímero aumentou com a adição da zeólita. A matriz apresenta propriedades térmicas e homogeneidade favoráveis para a aplicação que se pretende.

6. Agradecimentos

ANP pela bolsa e IMA pelas microscopias ópticas

7. Referências

BRUCE P.G., editor *Solid state electrochemistry*, Cambridge University Press, 1995.

CARION O., THOMAS K., CHEVREAU T., FTIR of studies unusual OH groups in steamed HNaY zeolites: preparation and acids properties. *Mic. Mes. Mat.* V 46 , p 327-340, 2001.

CARRETTE L., FRIEDRICH K.A., STIMMING U. Fuel Cells – Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, v.1, p. 5-39, 2001.

GHOBARKAR H., SCHÄF O., GUTH U. Zeolites – from kitchen to space. *Prog. Solid St. Chem.*, v.27, p. 29-73, 1999.

HAUBOLD H.G., VAD Th., JUNGBLUTH H., HILLER P. Nano structure of NAFION: a SAXS study, *Eletrochimica Acta*, v. 46, p. 1559-1563, 2001.

KRAUSE K., GEIDEL E ., KINDLER J ., FÖRSTER H., SMIRNOV K. S. A comparative computer modelling study of spectral characteristics of cationexchanged zeolite Y, *Vib. Spec.*v.12 , p 45-52, 1996.

NORBY T. Solid-State protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics*, v.125, p. 1-11, 1999.

STEVENS J.R., WIECZOREK, W. Ionically conducting polyether composites. *Can. J. Chem.* v.74, p. 2106-2113, 1996.