

Síntese e caracterização de membrana de troca de ânions à base do ionômero Nafion para aplicação em células a combustível alcalinas

Maria Kauane Nunes Alves Araújo, Bruno Ribeiro de Matos e Fabio Coral Fonseca
Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

INTRODUÇÃO

A modificação do Nafion, um polímero pertencente à família dos ionômeros, por meio da adição de grupos funcionais básicos através de síntese orgânica, visa convertê-lo em um condutor de ânions hidroxila (OH^-), transformando-o em um eletrólito. Essa adaptação é essencial para a geração de energia elétrica em células a combustível alcalinas, que exigem um eletrólito polimérico capaz de transportar ânions OH^- de forma eficiente.

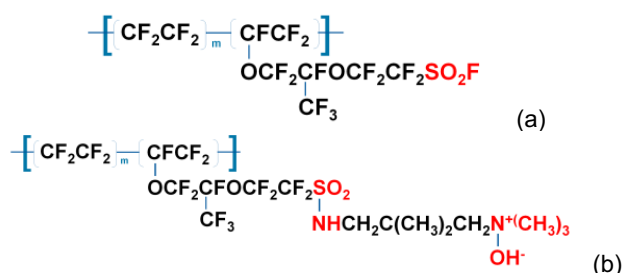


Figura 1. (a) Estrutura química dos dois monômeros que compõem a cadeia polimérica do Nafion. (b) Conversão iônica proposta neste trabalho.

O Nafion (Dupont) é um copolímero perfluorado cujas cadeias laterais contêm terminais de fluoreto de sulfonila ($-\text{RSO}_2\text{F}$), como ilustrado na Figura 1a. No entanto, a conversão do Nafion para sua forma básica ($-\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$) ainda é pouco investigada [1], sendo este um dos aspectos inovadores deste estudo, conforme mostrado na Figura 1b. As células a combustível com membranas de troca de ânions desempenham um papel fundamental na geração de energia em diversas aplicações, incluindo a automotiva, e são vitais no combate à crise ambiental crescente,

conforme apontado nos relatórios recentes do IPCC [2].

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a conversão de polímeros não-iônicos em polímeros catiônicos (condutores de ânions) de alta estabilidade química para a geração de energia eficiente e sustentável utilizando células a combustível de troca de ânions.

A conversão do Nafion para a forma iônica foi realizada a partir de sua forma precursora ($-\text{RSO}_2\text{F}$) em uma síntese de 4 etapas: i) prensagem a quente (230°C por 4 min) dos granulados de Nafion para obter um filme com espessura de $100\ \mu\text{m}$; ii) amidação dos grupos sulfonilas (Nafion- $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$), pela imersão do filme prensado na solução de N,N,2,2-tetrametil-1,3-propanodiamina (TMPA) em solvente dimetilsulfóxido (DMSO), a reação ocorreu sob agitação mecânica a $50\ \text{oC}$ por 72 h; iii) quaternização das aminas (grupos propanos terminais) com o agente alquilante metiltoluenossulfonato ($50\ \text{oC}$ por 24 h); e iv) troca iônica dos íons sulfônicos por íons cloreto (NaCl , $50\ \text{oC}$ por 24 h) (Nafion- $\text{RN}(\text{CH}_3)_3+\text{Cl}$). Cada etapa de síntese foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR, Nicolet) e espectroscopia Raman (Horiba). A condutividade de ânions foi medida por espectroscopia de impedância (Solartron).

A confirmação da conversão iônica foi determinada pela massa incorporada ao

filme. O Nafion-RSO₂F e o Nafion-RN(CH₃)₃+Cl⁻ possuem massas molares de 929 g.mol⁻¹ e 1058 g.mol⁻¹ (Fig. 1, valor de m é igual a 5), respectivamente, representando um ganho de 12% em massa. A variação média da massa medida (triplicata) é de 13% em bom acordo com o valor esperado, indicando que houve a reação completa dos grupos terminais. As técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e Raman são complementares na caracterização de compostos químicos, permitindo a identificação de grupos funcionais por suas bandas vibracionais características.

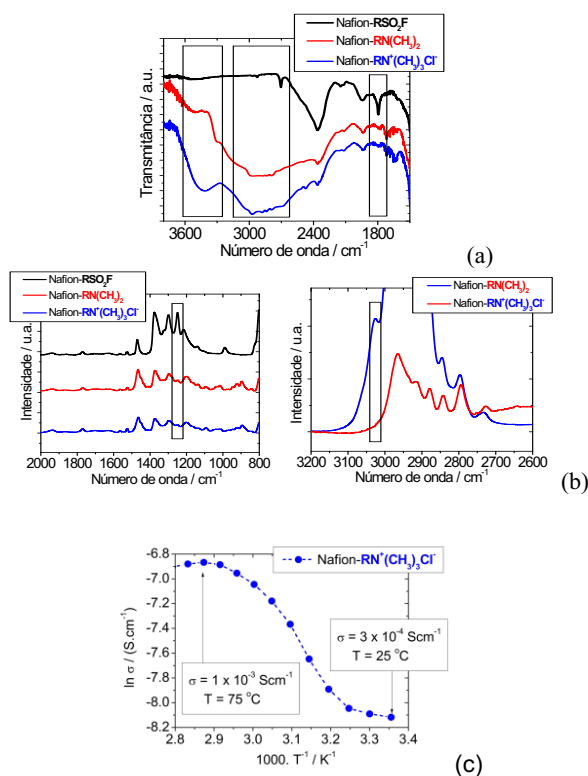


Figura 2. (a) Espectros vibracionais de FTIR. (b) Raman para as amostras de Nafion-RSO₂F, -RN(CH₃)₂ e RN⁺(CH₃)₃Cl⁻. Fig. (c) mostra o diagrama de Arrhenius para a condutividade do Nafion-RN⁺(CH₃)₃Cl⁻.

Por meio destas técnicas foi possível confirmar a reação de amidação dos grupos sulfonilas pela ausência das bandas dos estiramentos das ligações -RSO₂F localizadas em 1800 cm⁻¹ nos espectros de FTIR (Fig. 2a) e em 1250 cm⁻¹ nos

espectros Raman (Fig. 2b), que são típicas do Nafion precursor. Além disso, a presença das bandas características dos grupos amina adicionados são observadas na região de 2700-3000 cm⁻¹ (FTIR e Raman). A alquilação (quaternização) é confirmada pela presença das bandas em 3400 cm⁻¹ (FTIR, Fig. 2a) e 3003 cm⁻¹ (Raman, Fig. 2b). A Fig. 3c mostra o diagrama de Arrhenius para a condutividade de ânions Cl⁻ da amostra Nafion-RN(CH₃)₃+Cl⁻. Para caracterizar a condutividade, a forma aniônica de Cl⁻ são preferíveis aos íons OH⁻ para evitar a formação de íons carbonato. A condutividade do Nafion-RN(CH₃)₃+Cl⁻, obtida pela segunda lei de Ohm, apresenta o comportamento do tipo Arrhenius, a condutividade aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura e atinge valores de 10⁻³ S.cm⁻¹ em 75 oC.

As medidas dos espectros FTIR e Raman indicaram que o método de síntese empregado para a obtenção do Nafion na forma condutora de ânions foi bem-sucedido. As membranas resultantes apresentaram valores de condutividade apreciáveis para operação em células a combustível, o que indica que tais materiais são promissores para os futuros testes em células a combustível.

[1] A. Carbone et al., Aquivion-based anion exchange membranes: Synthesis optimization via dispersant agents and reaction time, Chem. Eng. J., 455, 140765 (2023).

[2] Sixth Assessment Report – IPCC. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/>. Acesso em: 10/06 (2024).