



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN

18 a 22 de outubro de 2015

ESTUDO MORFOLÓGICO DE MEMBRANA NANOESTRUTURADA BASEADA EM CADEIAS HIDROFÓBICA/HIDROFÍLICA APLICADA EM DISPOSITIVOS PEMFC.

Felipe Augusto M. Loureiro^{1,3} (D), K. Dahmouche² e Ana Maria Rocco^{1*}

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, famoro.ufrj@gmail.com

2- Campus de Xerém, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Duque de Caxias-RJ

Resumo: A crescente demanda energética gerada pelo aumento da população mundial e do consumo de combustíveis baseados em fontes não renováveis tem estimulado, nas últimas décadas, o desenvolvimento de alternativas que apresentem um menor impacto no meio ambiente e que sejam baseadas em fontes renováveis. Dentre estas, as células a combustível (CC) apresentam possibilidades extremamente promissoras. Para o desenvolvimento de CC com viabilidade de mercado, faz-se necessária a obtenção de materiais com propriedades otimizadas, dentre os quais as membranas de condução protônica. No presente trabalho, foram desenvolvidas membranas poliméricas semi-interpenetrantes (SIPN) baseadas no diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e na polietilenoimina (PEI), visando sua aplicação em CC do tipo PEM. A nanoestrutura dessas membranas foi estudada por AFM e SAXS tendo sido identificados nanodomínios hidrofóbicos/hidrofílicos ordenados, os quais determinam as propriedades da membrana, dentre elas as propriedades de condução protônica.

Palavras-chave: Nanoestrutura, membrana de condução protônica, morfologia hidrofóbica/hidrofílica.

Membrane morphological study nanostructured Based hydrophobic/hydrophilic applied in devices of PEMFC.

Abstract: The increasingly high energy demand generated by the increase of world population and consumption of fuels based on non-renewable sources has stimulated, in recent decades, the development of alternatives with less environmental impact and are based on renewable sources. Among these, the fuel cells (FC) have extremely promising possibilities. For the development of FC with market viability, it is necessary to obtain materials with optimized properties, among which the proton conducting membranes. In this work, we developed semi-interpenetrating polymer membranes (SIPN) based on diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) and polyethyleneimine (PEI), aiming their application in PEMFC. The membranes's nanostructure was studied by AFM and SAXS means and it was identified ordinate hydrophobic/hydrophilic nanodomains, which have determined the membrane properties, specially the proton conductivity.

Keywords: Nanostructure, proton conducting membrane, hydrophobic/hydrophilic morphology.

Introdução

A pesquisa sobre formas de energia renováveis e não poluentes se tornaram essenciais para o desenvolvimento e o aproveitamento sustentável dos recursos naturais. As energias solar, eólica e hidroelétrica, dentre outras, estão sendo cada vez mais utilizadas. Uma das alternativas mais atraentes envolvendo dispositivos são as Células a Combustível (CC). Para sua aplicação comercial se faz necessário à diminuição de custos sejam eles na confecção dos eletrodos e também nas membranas de condução protônica em substituição da membrana comercial NAFION®. Novas propostas de membranas condutoras de prótons têm sido elaboradas, por exemplo, por meio da síntese de novos polímeros por Santos et.al.[1], modificações químicas em polímeros comerciais por Hickner et.al.[2], formulação de nanocompósitos por Eldin et.al.[3] e de mistura por Kerres

et.al.[4]. Entre estas diferentes estratégias para o desenvolvimento e otimização de membranas para PEMFC, a síntese de polímeros em rede tem sido estudada ultimamente, segundo Mehta et.al.[5]. Em particular, devido a possibilidade do controle do volume livre e da estabilidade dimensional, associada à estabilidade mecânica e química geralmente observada nestes sistemas.

Uma SIPN (Semi-IPN) é uma mistura polimérica, em princípio, que tem a possibilidade de separação de seus componentes sem que haja quebra de ligações químicas [6]. Suas ligações cruzadas são potencialmente úteis para contornar inconvenientes surgidos em matrizes poliméricas com polímeros lineares tais como: (i) Ligações cruzadas que tornam qualquer polímero insolúvel em todos os solventes dificultando a difusão dos polímeros para fora da membrana durante a operação da célula; (ii) Ligações cruzadas decrescendo a habilidade de intumescimento da membrana a qual em seu turno reduz a extensão de sua degradação física durante os ciclos de intumescimento e processo contrário na célula em funcionamento; (iii) Materiais reticulados não fluem analisando a nanoestrutura destas membranas.

As SIPN possuem estruturas poliméricas similares com a morfologia do NAFION®, a qual tem uma estrutura composta por fases separadas de uma matriz hidrofóbica e clusters iônicos hidrofílicos interconectados, chamados canais iônicos [7]. A condutividade ocorre através dos canais iônicos formados pela separação das micros - e nanofases entre os sítios hidrofílicos trocadores de prótons e os domínios hidrofóbicos [8]. Inúmeros trabalhos incluindo análise morfológica por microscopias eletrônicas reportam estruturas similares em termos de morfologia co-contínua e faixa de domínio de fase tanto para o NAFION® quanto para sistemas SIPN, sendo que estas morfologias melhoram algumas propriedades como a condutividade protônica, o controle da hidratação, a permeação de combustível e a estabilidade térmica.

No presente trabalho, as membranas condutoras de prótons são sintetizadas em éter diglicidil bisfenol-A (DGEBA) e polietilenoimina (PEI) e curadas com 4,4-diaminodifenil sulfona (DDS). As amostras foram estudadas pelas técnicas de AFM e SAXS para análise morfológica de modo a poder correlacionar em trabalhos futuros suas propriedades com sua nanoestrutura.

Experimental

Foram empregados na síntese o diglicidil éter do bisfenol A, (DGEBA), o agente de cura 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), e como polímero linear a polietilenoimina (PEI, solução aquosa 50% aquosa). Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos.

Membranas SIPN foram sintetizadas em soluções de etanol sob refluxo utilizando PEI nas proporções em massa de 17, 29, 38 e 50%. As soluções foram mantidas a 130°C durante 1 h. As membranas foram obtidas por *casting* em placas de Petry, com secagem em temperatura ambiente, sob vácuo, até peso constante das amostras.

As membranas foram mantidas sob vácuo para realização das caracterizações por Microscopia de Força Atômica (AFM) e Difração de Raios X em baixo ângulo. As medidas foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos localizado na Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ e Laboratório de Grupo de Fluidos Complexos (Complex Fluids Group) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, respectivamente.

Os perfis de SAXS foram plotados reportando o espalhamento de intensidade $I(q)$ em função do módulo q do vetor de espalhamento, onde 2θ é o ângulo de espalhamento, como mostrado na Eq 1.

$$q = 4\pi\sin\theta / \lambda \quad \text{Eq. (1)}$$

Resultados e Discussão

As membranas foram estudadas por Microscopia de Força Atômica para verificar segregação de fase em nível nanoestrutural. Espera-se a presença de regiões hidrofóbicas e hidrofílicas no

sistema, originadas por DGBEA/DDS (DGEBA reticulado com DDS) e o PEI, respectivamente. A fase DGBEA/DDS é normalmente descrita como uma região hidrofóbica clara ou mais brilhante na imagem topográfica e de contraste de fase [9, 10]. O PEI formando a região hidrofílica contém grupos ramificados terminados em aminas primárias distribuídas ao longo da matriz epóxi reticulada. As regiões hidrofílicas de membranas estudadas por AFM normalmente se apresentam como regiões mais escuras e *softer*, portanto, serão mostradas apenas as imagens AFM de amostras com contraste de imagem, na Figura 1.

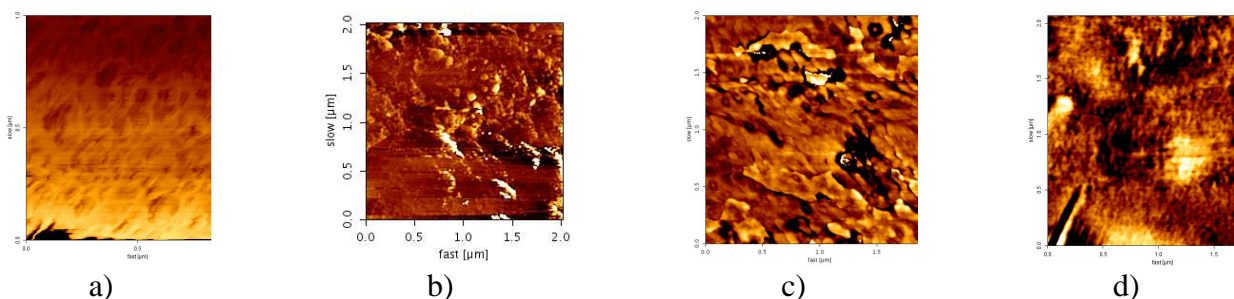


Figura 1. Imagens AFM das membranas de SIPN_x (a) Micrografia de contraste de fase 2x2 μ m em SIPN₁₇; (b) micrografia de contraste de fase 2x2 μ m de SIPN₂₉ (c) Micrografia topográfica 2x2 μ m de SIPN₃₈; (d) micrografia de contraste de fase 2x2 μ m de SIPN₅₀.

A Fig 1a mostra a imagem de contraste de fase da amostra SIPN₁₇, a qual não formou membranas, a imagem obtida foi do pó resultante da síntese que foi prensado. Das imagens de contraste de fase, observa-se claramente a presença de uma fase hidrofóbica e hidrofílica, proveniente da presença de PEI na amostra.

À medida que aumenta a concentração de PEI nas amostras observa-se que há modificação morfológica comparando-se com a amostra SIPN₁₇, mostrando uma evolução homogênea entre a fase hidrofóbica e hidrofílica da SIPN, a qual já forma filme. Os domínios claros interligados indicam uma região dominante de DGEBA reticulado, enquanto que as fases pseudocontínuas do PEI (região escura) indicam regiões altamente hidrofílicas presentes na membrana.

Nas Fig 1c) e 1d), para as amostras SIPN₃₈ e SIPN₅₀, observam-se superfície mais heterogênea. No contraste de fase 1c) foi observada a presença de alguns pontos parcialmente escuros e parcialmente claros. Provavelmente, há segregação parcial de fase hidrofílica nestes pontos. Adicionalmente, deve ocorrer uma segunda segregação da fase hidrofóbica, na segregação hidrofílica, aumentando o diâmetro desses aglomerados. Na Fig 1(d) a grande concentração de PEI reflete um aumento da dispersão dos grupos hidrofílicos na matriz hidrofóbica, entretanto, a dispersão de uma fase na outra pode ser considerada homogênea.

O estudo por Espalhamento de Raios-X a baixo Ângulo, realizado para as membranas de SIPN₂₉, SIPN₃₈ e SIPN₅₀ é mostrado na Fig 2. Os perfis de SAXS das amostras foram separados em três faixas distintas. Para as amostras SIPN₃₈ e SIPN₅₀, observa-se a presença de um pico de interferência em volta de $q=0,065 \text{ \AA}^{-1}$, que indica a existência de uma correlação espacial entre nanodomínios de densidade eletrônica diferente da matriz [11]. Baseado em trabalhos anteriores [12] atribuímos portanto o espalhamento nessa faixa de q a nanodomínios hidrofílicos de PEI em correlação espacial dentro da matriz hidrofóbica de DGBEA/DDS. Um ponto particularmente interessante é que esses nanodomínios (primeira ordem) não estão dispersos de maneira homogênea na matriz hidrofóbica, mas segregam em algumas regiões da matriz para formar agregados maiores (segunda ordem). Isso é atestado pela tendência observada a baixos valores de q a um platô, característico do regime de Guinier. Esse regime só é observado para sistemas diluídos [11], o que revela que nas amostras estudadas os agregados nanométricos de segunda ordem são poucos e portanto não apresentam qualquer correlação espacial entre si. Finalmente pode-se observar um

regime linear com inclinação próxima a -4 na faixa de q imediatamente após o regime de Guinier, característica do regime de Porod [11], atribuído ao espalhamento da superfície dos agregados de segunda ordem. Portanto, analisando-se os perfis de SAXS mostrados na Fig 2a, pode-se concluir que existe uma estrutura hierárquica em dois níveis. Tais estruturas já foram detectadas por SAXS em materiais poliméricos contendo domínios hidrofílicos e hidrofóbicos [13].

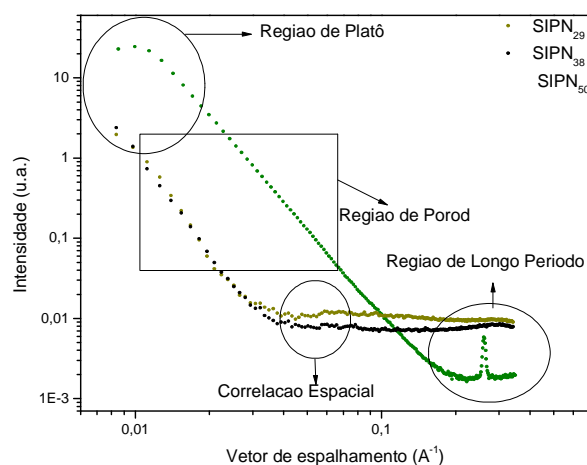


Figura 2. Curvas de SAXS da série de membranas SIPN₂₉, SIPN₃₈ e SIPN₅₀

O ajuste da curva de SAXS nas regiões de Guinier e Porod pela equação proposta por Beaucage [14] permite determinar o valor médio do raio de giro R_1 dos agregados de segunda ordem. Nesta equação, o parâmetro G_1 é diretamente proporcional ao número de agregados, ao quadrado do volume de cada agregado e ao quadrado do contraste de densidade eletrônica entre o agregado e a matriz enquanto o parâmetro B_1 é proporcional a área dos agregados e ao quadrado do contraste de densidade eletrônica entre o agregado e a matriz.

$$I(q) = G_1 \exp\left(\frac{-R_1^2}{3} q^2\right) + B_1 \left[\frac{\left(\text{erf}\left(\frac{R_1}{2,44944897} q\right)\right)^3}{q} \right]^4 \quad \text{Eq (2)}$$

Os valores dos parâmetros estruturais das amostras SIPN₃₈ e SIPN₅₀, determinados através do ajuste das curvas são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos parâmetros determinados pelo ajuste dos perfis de SAXS com a Eq (2).

Amostras	Parâmetros			
	G_1 (unidades arbitárias)	B_1 (unidades arbitárias)	R (Å)	χ^2
SIPN ₂₉	63	$4,3 \times 10^{-6}$	$R_0 = 286 \pm 4,7$	0,9991
SIPN ₃₈	15,5	$1,5 \times 10^{-7}$	$R_1 = 435 \pm 7,4$	0,9983
SIPN ₅₀	1,5	$1,5 \times 10^{-7}$	$R_1 = 616 \pm 50,7$	0,9980

As curvas foram ajustadas mantendo o valor de χ^2 de 0,99, utilizando 30 pontos da curva. Observa-se um aumento do valor de R_1 concomitantemente com o aumento do teor de PEI nas amostras, consistente com o aumento esperado do número de domínios hidrofílicos com o teor de PEI, formando em algumas regiões das blendas agregados de segunda ordem maiores. Nota-se que

a distância média entre os nanodomínios hidrofílicos pode ser determinada pela Eq (3): $d = 2\pi/q = 96 \text{ \AA}$.

É importante salientar que essa estrutura hierárquica não é observada na amostra SIPN₂₉. O espectro de SAXS dessa blenda apresenta apenas um regime de Guinier e de Porod, seguido a altos valores de q por um pico muito fino localizado em volta de $q=0,26 \text{ \AA}^{-1}$, atribuído ao espalhamento devido ao longo período das lamelas cristalinas de PEI (presentes dentro dos nanodomínios hidrofílicos). O valor do longo período pode ser calculado pela Eq(3) ($d=2\pi/q = 24 \text{ \AA}$), o que é consistente com a literatura [15]. Nessa amostra, o regime de Guinier (característico de sistema diluído) é devido ao espalhamento dos nanodomínios hidrofílicos cujo número na matriz hidrofóbica é muito menor que nas amostras SIPN₃₈ e SIPN₅₀. O valor médio R_0 do raio de giro dos nanodomínios hidrofílicos (nessa amostra nanocristais de PEI) pode ser determinada usando a Eq2 e é apresentado na tabela 1.

Nota-se que o pico associado ao longo período entre lamelas de PEI quase desaparece nas amostras SIPN₃₈ e SIPN₅₀, o que revela uma perda de cristalinidade do PEI nessas blendas, nas quais os nanodomínios hidrofílicos devem ser muito menores que na amostra SIPN₂₉ e apresentar um caráter essencialmente amorfo.

Conclusões

No presente trabalho foi possível avaliar a morfologia dos nanodomínios presentes nas membranas de SIPN tanto quanto quantificá-las. Foi possível comprovar a existência e os tamanhos dos domínios hidrofóbico-hidrofílicos, assim como mudanças nas fases que constituem a nanoestrutura das membranas. Há uma correlação entre os nanodomínios hidrofílicos e a capacidade de intumescimento de água e conseqüentemente, correlação com os caminhos da passagem dos prótons na membrana diminuindo a resistividade do meio, o que permite alcançar condutividades altas anteriormente relatadas para este sistema de membranas poliméricas. Tanto pelas imagens de AFM quanto pelas análises de SAXs pode ser caracterizada a morfologia de fase hidrofóbica/hidrofílica dispersa no *bulk*.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa, FAPERJ.

Referências Bibliográficas

1. L.E.P. Santos, L.S. Hanamoto, R. P Pereira, A.M. Rocco, M.I. Felisberti, *J App. Poly. Sci*, 2011, *119*, 460.
2. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, *Chem. Rev*, 2004, *104*, 4587.
3. M.S. Eldin, *J App Polym Sci*, 2011, *119*, 120.
4. J.A. Kerres, *J Memb Sci*, 2001, *185*, 3.
5. V. Mehta, *J Pow Sourc*, 2003, *114*, 32.
6. P. Moszczyński et. al., *J Pow Sourc*, 2007, *173*, 648.
7. M.K. Ravikumar, A.K. Shukla, *J Electrochem Soc*, 1996, *143*, 2601.
8. K.D. Kreuer, *J Memb Sci*, 2001, *185*, 29.
9. F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, *J Memb Sci*, 2002, *197*, 231.
10. R.S. McLean, M. Doyle, B.B. Sauer, *Macromolec*, 2000, *33*, 6541.
11. A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*. John Wiley & Sons, New York, 1955.
12. C. Marieta, M. Del Rio, I. Harismendy, *Eur Polym Journ*, 2000, *36*, 1445.
13. C.A Kawaguti, K. Dahmouche and A.S Gomes, *Polym Int*, 2012, *61*, 82.
14. G. Beaucage, *J App Cryst*, 1995, *28*, 717.
15. J. Li, M. Pana, H. Tang, *Roy Soc Chem Adv*; 2014, *4*, 3944.