

Comportamento eletroquímico de membranas baseadas em poli(estireno-co-ácido vinil fosfônico) (P(S-co-AVF)).

Lilian Satomi Hanamoto², Luciana Facchinetti de Castro Girão¹, Maria Isabel Felisberti², Robson Pacheco Pereira³, Ana Maria Rocco¹

1. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ; 2. Grupo de Pesquisa em Polímeros, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP; 3. Grupo de Materiais Condutores e Energia <amrocco@eq.ufrj.br>

Palavras Chave: impedância eletroquímica, membranas condutoras, condução protônica.

Introdução

A fabricação de protótipos de Células a Combustível (CC) economicamente viáveis depende dentre outros fatores, do desenvolvimento de membranas condutoras protônicas com retenção de água e condutividade adequadas, estabilidade eletroquímica e oxidativa e baixo custo. Nosso grupo vem estudando propriedades de condução protônica de copolímeros do ácido vinil fosfônico e estireno (P(S-co-AVF)), sintetizados a partir de diferentes rotas [1]. Foram avaliadas anteriormente razões molares de 3:1 e 5:1 (S:AVF). Estas membranas apresentam condutividade protônica quando intumescidas ou dopadas com ácido.

Neste trabalho são apresentadas caracterizações eletroquímicas de diferentes membranas P(S-co-AVF), visando sua aplicação como membranas condutoras protônicas em Células a Combustível.

Parte Experimental

Amostras de P(S-co-AVF) em razão molar 1:1 foram obtidas previamente a partir da hidrólise ácida do poli(estireno-co-vinil fosfonato de dimetila), polimerizado a 80 e 120 °C.

Membranas de P(S-co-AVF) foram obtidas por *casting* a partir de soluções em dimetilformamida (DMF) e secas sob vácuo a 40 °C. Estas membranas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

Resultados e Discussão

Amostras de P(S-co-AVF) (1:1) apresentaram valores de temperatura de transição vítrea (T_g) entre 158 e 179 °C, para polímeros sintetizados em 80 e 120 °C, respectivamente. Estes valores de T_g são superiores aos encontrados para amostras com razão molar 3:1 e 5:1.

Os ensaios de intumescimento mostraram uma maior absorção de água em membranas P(S-co-AVF) (1:1) em relação àquelas com razão molar 3:1, de 10 e 6,7 %, respectivamente. O aumento do teor de água absorvido pela membrana em função da razão molar é justificado pelo maior número de grupos ácidos (POH) em membranas 1:1.

Já membranas com razões molares 3:1 e 5:1 apresentaram valores de condutividade à temperatura

de 21 °C entre $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (hidratadas) e $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (dopadas com H_3PO_4).

Membranas P(S-co-AVF) 1:1 secas ou hidratadas por até 4 h apresentaram comportamento puramente capacitivo a temperatura ambiente.

O cálculo da razão entre o número de moléculas de água por unidade ácido fosfônico $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PO}_3\text{H}_2]$ para membranas P(S-co-AVF) 1:1 é de 3,1, enquanto membranas 3:1 apresentam a razão $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PO}_3\text{H}_2] = 6,3$, devido ao menor número de grupos PO_3H_2 na cadeia polimérica.

Sistemas baseados no ácido vinil fosfônico foram também estudados por cálculos DFT [2], os quais evidenciaram a formação de dímeros que, devido a sua geometria molecular, comprometem os átomos de hidrogênio POH, sendo os principais responsáveis pela diminuição da condutividade. Além disso, a fração estireno é também responsável pela baixa absorção de água, o que diminui o número de portadores de carga (íons hidrônio, H_3O^+) na membrana.

De acordo com os cálculos DFT, uma primeira camada de hidratação é formada com quatro moléculas de água por grupo ácido, e $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PO}_3\text{H}_2] = 7$ pode ser considerada uma boa aproximação para uma camada de hidratação completa. Como a absorção de água em membranas P(S-co-AVF) não aumenta linearmente com a razão de grupos AVF na cadeia, sistemas mais ricos em ácido fosfônico apresentam menores razões $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PO}_3\text{H}_2]$, as quais não são suficientes para garantir mobilidade protônica mensurável, justificando os dados encontrados.

Conclusões

Membranas P(S-co-AVF) de diferentes razões molares (S:AVF) foram estudadas, apresentando comportamentos eletroquímicos distintos, com valores de condutividade dependendo fortemente da razão entre o número de moléculas de água por unidade ácido fosfônico $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{PO}_3\text{H}_2]$. Valores de condutividade entre 10^{-8} e $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ foram obtidos para membranas P(S-co-AVF) com razões S:AVF distintas e em diferentes condições de tratamento.

Agradecimentos

CNPq (CT-Energ 2003/2004), FAPERJ

[1] Hanamoto LH, Felisberti MI, Rocco AM, artigo em preparação
[2] Pereira RP, Felisberti MI, Rocco AM, *Polymer* **2006**, 47, 1414.