

Nanocompósitos hierárquicos de ZrO_2/C e ZnO/C derivados de MOFs para membrana de troca de prótons à base de SPEEK

Letícia Zanchet^c, Letícia G. da Trindade^a, Josiane C. Souza^b, Antonio C. Roveda Jr.^a, Robert da S. Paiva^d, Tatiana Zanette^c, Kátia Bernardo-Gusmão^c, Emilse M. A. Martini^c, Elson Longo^b, Edson A. Ticianelli^a

^a Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil,

^b LIEC - CDMF - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Caixa Postal 676, São Carlos, SP, 13565-905, Brasil

^c LRC - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Caixa Postal 15003, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil

^d Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Caixa Postal 676, São Carlos, SP, 13565-905, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste estudo, testamos o uso de compostos orgânicos metálicos (MOFs) para melhorar o desempenho das membranas utilizadas em células a combustível de membrana de trocadora de prótons (PEMFC). Especificamente, examinamos os nanocompósitos ZrO_2/C e ZnO/C derivados dos MOFs Zr-MOF e Zn-MOF, e os adicionamos à membrana de poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) para avaliar como eles afetam a condutividade dos prótons e a estabilidade dimensional. A membrana SZrM(7), contendo 7% em peso de Zr-BDC-MOF, teve uma condutividade dos prótons 2,5 vezes maior do que a do SPEEK puro a uma temperatura de 100°C. Por outro lado, quando adicionamos 7% em peso de ZrO_2/C à membrana SZrC(7), uma condutividade dos prótons cerca de 2,2 vezes maior do que a do SPEEK a 100 °C. Essas membranas apresentam grande potencial para serem utilizadas em PEMFCs em altas temperaturas.

Palavras-chave: Membranas, Célula a Combustível, MOFs

ABSTRACT - In this study, we tested the use of Metal-Organic Frameworks (MOFs) compounds to improve the performance of membranes used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). Specifically, we examined the ZrO_2/C and ZnO/C nanocomposites derived from Zr-MOF and Zn-MOF, and added them to the sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membrane to evaluate how they affect proton conductivity and dimensional stability. The SZrM(7) membrane, containing 7% by weight of Zr-BDC-MOF, had a proton conductivity 2.5 times higher than that of pure SPEEK at a temperature of 100°C. On the other hand, when we added 7% by weight of ZrO_2/C to the SZrC(7) membrane, the proton conductivity was about 2.2 times higher than that of SPEEK at 100°C. These membranes have great potential for use in high-temperature PEMFCs.

Introdução

A energia é um tema vital no campo científico, uma vez que a sociedade é dependente dela. As células de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs) são uma opção limpa e eficiente, principalmente as que utilizam o Nafion® como membrana [1]. No entanto, devido ao seu alto custo e faixa de temperatura de atuação restrita, polímeros como o SPEEK têm surgido como possíveis substitutos, especialmente em temperaturas moderadas a altas. Além disso, o uso de MOFs porosos, como o Zr-MOF, tem mostrado potencial para melhorar as propriedades das membranas utilizadas nas PEMFCs [3].

Experimental

Síntese do Zn-BDC-MOF e Zr-BDC-MOF

Foi utilizado um método solvotérmico assistido por microondas para preparar o Zr-BDC-MOF, onde tetracloreto de zircônio, ácido tereftálico e N,N-dimetilformamida foram misturados e aquecidos em um forno de microondas a 160 °C por 60 minutos. O Zn-BDC-MOF foi sintetizado da mesma forma, substituindo o zircônio pelo zinco. Ambos os MOFs foram então aquecidos a 450 °C por 2 horas em ar para obter ZrO_2/C e ZnO/C .

Síntese das membranas compósitas

Foram preparadas membranas compósitas utilizando diferentes nanopartículas (Zr-BDC-MOF, Zn-BDC-MOF, ZrO_2/C , ZnO/C) dissolvidas juntamente com o polímero SPEEK em DMA a 80 °C sob agitação constante. Após dissolução, pelo método de casting, as membranas foram vertidas e secas a vácuo a 80 °C por 24 h. A membrana SPEEK também foi sintetizada para comparação. A Tabela

1, mostra a composição das membranas e a nomenclatura escolhida.

Tabela 1. Informações das membranas compósitas SPEEK.

Membrana	SPEEK (mg)	Zr-MOF (mg)	Zn-MOF (mg)	ZrO ₂ /C (mg)	ZnO/C (mg)
SPEEK	400	0	0	0	0
SZrM(4)	384	16	0	0	0
SZrM(7)	372	28	0	0	0
SZrM(10)	360	40	0	0	0
SZnM(4)	384	0	16	0	0
SZnM(7)	372	0	28	0	0
SZnM(10)	360	0	40	0	0
SZrC(4)	384	0	0	16	0
SZrC(7)	372	0	0	28	0
SZrC(10)	360	0	0	40	0
SZnC(4)	384	0	0	0	16
SZnC(7)	372	0	0	0	28
SZnC(10)	360	0	0	0	40

Resultados e Discussão

Com o objetivo de identificar a estrutura cristalina dos materiais foi realizada a análise de PXRD. O Zr-BDC-MOF possui uma estrutura de reticulado cúbico centrado em faces, identificada pelos picos em $2\theta = 7,2^\circ, 8,5^\circ, 12^\circ$ e $25,6^\circ$. Após aquecimento a 450°C , ocorre a transformação do Zr-BDC-MOF em ZrO₂-C, com a presença da fase monoclinica e tetragonal de ZrO₂. O Zn-BDC-MOF apresenta seis picos característicos em $2\theta = 8,6^\circ, 13,3^\circ, 15,4^\circ, 17,5^\circ, 32^\circ$ e $45,2^\circ$, confirmando sua síntese. Após aquecimento a 450°C , forma-se a amostra de ZnO/C, com estrutura hexagonal wurtzita do ZnO como mostra a Figura 1.

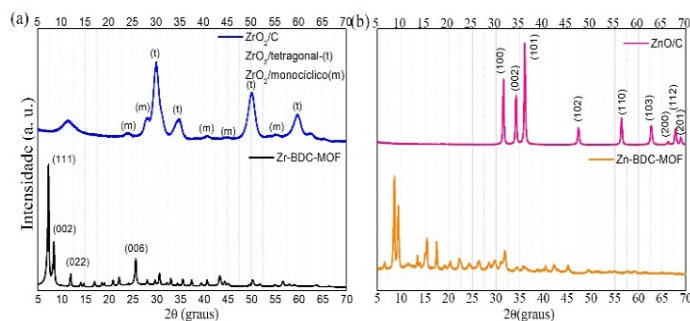
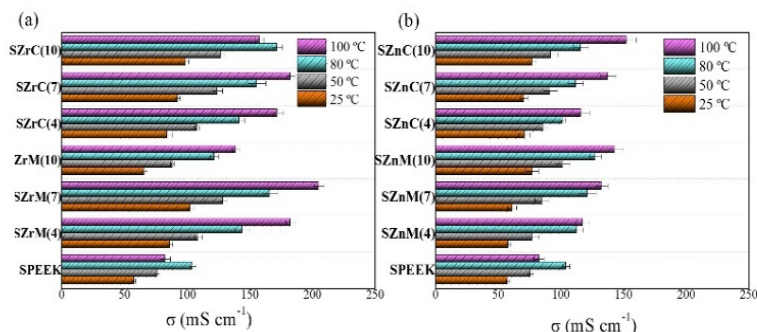


Figura 1. Os padrões de difração de raios-X (PXRD) de Zr-BDC-MOF e ZrO₂/C (a), e Zn-BDC-MOF e ZnO/C (b).

A condutividade de prótons da membrana SPEEK e das membranas modificadas com Zr-BDC-MOF, ZrO₂/C, Zn-BDC-MOF e ZnO/C é representada na Figura 2. Na Figura

2, é possível observar que a condutividade dos prótons aumenta com o aumento da temperatura até 80°C . No entanto, a 100°C , há uma queda tanto para a membrana SPEEK pura quanto para os compósitos modificados com 10% em massa de Zr-BDC-MOF (SZrM(10)) e ZrO₂/C (SZrC(10)). Esse comportamento pode ser atribuído à possível agregação dessas partículas, o que bloqueia a condução de prótons.

Figura 2. Condutividade protônica (σ) e desvio padrão



(SD) (a) de SPEEK, séries SZrM e SZrC, e Condutividade protônica (σ) e desvio padrão (SD) (b) de SPEEK, séries SZnM e SZnC.

Conclusões

Os resultados deste estudo mostraram que a adição de nanocompósitos ZrO₂/C e ZnO/C derivados de MOFs em membranas SPEEK pode aumentar significativamente a condutividade dos prótons. A membrana SZrM(7) com 7% de Zr-BDC-MOF teve uma condutividade 2,5 vezes maior do que o SPEEK puro a 100°C . A membrana SZrC(7) com 7% de ZrO₂/C teve uma condutividade 2,2 vezes maior do que o SPEEK a 100°C . Esses resultados sugerem que os nanocompósitos de ZrO₂/C e ZnO/C têm potencial para serem utilizados em PEMFCs de alta temperatura, melhorando a condutividade dos prótons sem comprometer a estabilidade dimensional da membrana. Esses nanocompósitos podem ser uma solução promissora para avançar o desenvolvimento e a eficiência das células a combustível do tipo PEMFC.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Cnpq e apoio técnico da UFRGS, UFSCar e USP.

Referências

1. Zanchet L, da Trindade LG, Bariviera W, et al.. *J Mater Sci* **2020**, 55, 6928–6941.
2. Vidhyeswari D, Surendhar A, Bhuvaneshwari S. *Wat Sci and Techn* **2021**, 84, 3388–3402.
3. da Trindade LG, Zanchet L, Dreon R, et al. *J Mater Sci* **2021**, 55:14938–14952.