



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS  
COMPÓSITOS NAFION - TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS  
A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA**

**BRUNO RIBEIRO DE MATOS**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:  
Dr. Fabio Coral Fonseca

**São Paulo  
2008**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ESTADUAL ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS  
COMPÓSITOS NAFION - TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA**

**BRUNO RIBEIRO DE MATOS**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO  
PARTE DOS REQUISITOS PARA  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS NA ÁREA DE TECNOLOGIA  
NUCLEAR – MATERIAIS.**

**ORIENTADOR:**

**DR. FABIO CORAL FONSECA**

**SÃO PAULO  
2008**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ESTADUAL ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS  
COMPÓSITOS NAFION - TiO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A  
COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA**

**BRUNO RIBEIRO DE MATOS**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO  
PARTE DOS REQUISITOS PARA  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS NA ÁREA DE TECNOLOGIA  
NUCLEAR – MATERIAIS.**

**ORIENTADOR:**

**DR. FABIO CORAL FONSECA**

**SÃO PAULO  
2008**

DEDICADA À  
Adriana, minha esposa.

## AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer ao Dr. Fabio Coral Fonseca pela orientação, confiança e amizade dedicados ao longo desses anos que contribuíram para minha formação profissional.

À Dra. Elisabete I. Santiago, quem não só disponibilizou sua estação de testes para a realização das curvas de polarização deste trabalho, como auxiliou na correção desta dissertação participando das discussões e interpretações dos dados obtidos.

À Dr. Eliana M. Aricó pelas medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho, pelas medidas de análise termogravimétrica e pela grande atenção e auxílio na redação da seção referente à técnica de FT-IR.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pela disponibilização do equipamento Solartron, do regulador de tensão Variac e do laboratório para as medidas de condutividade elétrica, fundamentais na caracterização da condutividade de eletrólitos.

Ao Dr. Marcelo Linardi por manter a infra-estrutura do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN e garantir todos os meios necessários para a elaboração deste trabalho.

Ao Dr. Enrico Traversa, professor da Università Tor Vergata, pela amostras de titânia mesoporosa.

Ao Dr. André S. Ferlauto, professor da Universidade Federal de Minas Gerais, pelos nanotubos de titânia.

Ao Dr. Estevam Spinacè pelas instruções na realização dos experimentos químicos no laboratório.

Ao Dr. Almir. O. Neto pelo auxílio nos experimentos realizados no laboratório.

À Degussa pelo fornecimento gratuito das amostras de titânia TP25.

Ao Nildemar Ferreira pelas medidas de MEV e EDX realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais.

À MSc. Eloisa pelas medidas de DSC realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente.

Ao Takeshi e ao Pedro pelo auxílio na construção da câmara de medidas de condutividade elétrica e pelo auxílio na procura dos reagentes no almoxarifado.

Aos amigos do Procel: Antônio, Carol, Dionísio, Edgar, Eliana Godói, Eric, Janaina, Luciana, Marcelo do Carmo, Marcelo Tusi, Marta, Mauro, Michele, Oscar, Ricardinho, Ricardo, Roberta, Roberto, Thaís, Theonaz, Vilmaria.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao IPEN pelos auxílios concedidos para as participações de congresso e realização deste projeto.

Aos meus pais e meu irmão pelo carinho, paciência, apoio e dedicação à minha formação como profissional e como homem.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT .....	ii
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Célula a combustível PEM.....	2
1.2 Operação da célula a combustível PEM em temperaturas elevadas .....	4
1.2.1 Cinética de eletrodo.....	4
1.2.2 Tolerância a monóxido de carbono .....	5
1.2.3 Gerenciamento de calor.....	5
1.2.4 Gerenciamento de água .....	6
1.3 Desidratação da membrana.....	6
1.4 Membrana de troca protônica .....	7
1.4.1 Modelo <i>Cluster</i> -Multiplete .....	9
1.4.2 Modelo da Micela Esférica Invertida.....	10
1.4.3 Modelos em desenvolvimento.....	12
1.4.3 Mecanismos de transporte elétrico do Nafion.....	16
1.5 Eletrólitos compósitos.....	17
1.5.1 Influência da superfície hidrofílica .....	19
1.5.2 Influência do potencial zeta de superfície.....	20
1.5.3 Influência das propriedades mecânicas.....	21
1.5.4 Influência da acidez e área superficial das partículas .....	22
1.6 Objetivo.....	25
<b>2 EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
2.1 Preparação das membranas.....	26
2.2 Caracterização das membranas .....	30
2.2.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	30

2.2.2	Absorção de água .....	31
2.2.3	Densidade aparente .....	31
2.2.4	Peso equivalente .....	32
2.2.5	Análise termogravimétrica .....	33
2.2.6	Condutividade elétrica .....	33
2.2.7	Análise de calorimetria de varredura diferencial .....	34
2.2.8	Microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva por raiosX .....	34
2.3	Teste em células a combustível.....	35
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
3.1	Caracterização das membranas .....	37
3.1.1	Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	37
3.1.2	Propriedades físicas das amostras .....	42
3.1.3	Análise termogravimétrica.....	46
3.1.4	Medidas de condutividade elétrica.....	50
3.1.5	Caracterização microestrutural .....	55
3.1.6	Estabilidade térmica.....	60
3.2	Teste em células a combustível.....	63
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>

## RESUMO

A fabricação e a caracterização de eletrólitos compósitos Nafion - TiO<sub>2</sub>, e seu uso em células PEM (*Proton Exchange Membrane*) operando em temperaturas elevadas (~ 130 °C) foram estudados. A operação em altas temperaturas da célula PEM traz benefícios, como o aumento da cinética das reações eletroquímicas, o aumento da cinética de transporte difusional nos eletrodos e o aumento da tolerância da célula ao contaminante monóxido de carbono. O Nafion<sup>®</sup>, eletrólito polimérico comumente empregado em células PEM, possui condutividade elétrica dependente da quantidade de água contida em sua estrutura. Desta forma, o aumento da temperatura de operação da célula acima de 100 °C causa a desidratação do polímero diminuindo acentuadamente sua condutividade elétrica. Para aumentar o desempenho dos eletrólitos operando em altas temperaturas, eletrólitos compósitos (Nafion-TiO<sub>2</sub>) foram preparados pelo método de conformação por evaporação em molde. A adição de partículas higroscópicas de titânia (TiO<sub>2</sub>) na matriz polimérica visa melhorar as condições de umidificação do eletrólito em temperaturas elevadas. Três tipos de partículas de titânia com diferentes áreas de superfície específica e formas distintas foram investigados. Compósitos à base de Nafion com adição de 2,5 a 15% em massa de partículas de titânia com forma aproximadamente esférica e com área de superfície específica de até ~115 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> apresentaram maiores valores da temperatura de transição vítrea do que o polímero. Este aumento melhora a estabilidade do eletrólito durante a operação de células a combustível PEM em 130 °C. Os compósitos formados a partir da adição de nanotubos derivados de titânia apresentaram pronunciado ganho de desempenho e maior estabilidade térmica em operação de células acima de 100 °C. Neste caso, a elevada área superficial e a forma dos nanotubos de titânia contribuíram significativamente para o aumento da absorção e da retenção de água do compósito. Por outro lado, as curvas de polarização mostraram um aumento na polarização por queda ôhmica com o aumento da concentração das partículas cerâmicas adicionadas. A morfologia do polímero não foi alterada com a adição de partículas inorgânicas, portanto, o desempenho dos compósitos reflete uma competição entre a adição de uma fase isolante, que diminui a condutividade elétrica, e o aumento da estabilidade térmica ou da retenção de água do compósito. Os eletrólitos compósitos testados provaram serem promissores na aplicação em células PEM em temperaturas acima de 100 °C.

## ABSTRACT

The fabrication and characterization of Nafion - TiO<sub>2</sub> composites, and the use of such electrolytes in PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cell operating at high temperature (130 °C) were studied. The operation of a PEM fuel cell at such high temperature is considered as an effective way to promote fast electrode reaction kinetics, high diffusional transport, and high tolerance to the carbon monoxide fuel contaminant. The polymer Nafion<sup>®</sup> is the most used electrolyte in PEM fuel cells due to its high proton conductivity. However, the proton transport in Nafion is dependent on the water content in the polymeric membrane. The need of absorbed water in the polymer structure limits the operation of the fuel cell to temperatures close to 100 °C, above which Nafion exhibits a fast decrease of the ionic conductivity. In order to increase the performance of the electrolyte operating at high temperatures, Nafion-TiO<sub>2</sub> composites have been prepared by casting. The addition of titania hygroscopic particles to the polymeric matrix aims at the enhancement of the humidification of the electrolyte at temperatures above 100 °C. Three types of titania particles with different specific surface area and morphology have been investigated. Nafion-based composites with the addition of titania nanoparticles, in the 2.5-15 wt.% range, with nearly spherical shape and specific surface area up to  $\sim 115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  were found to have higher glass transition temperature than the polymer. Such an increase improves the stability of the electrolyte during the fuel cell operation at high temperatures. The addition of titania-derived nanotubes results in a pronounced increase of the performance of PEM fuel cell operating at 130 °C. In this composite, the high specific surface area and the tubular shape of the inorganic phase are responsible for the measured increase of both the absorption and retention of water of the composite electrolyte. Nonetheless, the polarization curves of fuel cell using the composite electrolytes exhibited an increase of the ohmic polarization associated with the addition of the insulating titania particles. As the chemical structure of Nafion was observed to be insensitive to the addition of the inorganic particles, the high performance of the composite electrolytes is a result of competing effects: the decrease of the electrical conductivity and a higher thermal stability or water absorption/retention capacity. The experimental results suggest that the Nafion-TiO<sub>2</sub> composites are promising electrolytes for PEM fuel cells operating at temperatures above  $\sim 100$  °C.

# 1 INTRODUÇÃO

As células a combustível são baterias de funcionamento contínuo que produzem corrente elétrica pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso [1]. Em princípio, a célula a combustível converte diretamente a energia química de compostos como, hidrogênio e oxigênio, em energia elétrica. A partir da reação com o oxigênio, o hidrogênio libera energia para produzir água. Com estas características, as células a combustível participam da chamada “economia do hidrogênio” e são consideradas geradores de energia eficientes e de baixo impacto ambiental comparadas aos meios de geração tradicionalmente usados [2]. No contexto desta economia, o hidrogênio é um vetor energético e pode ser produzido a partir do processamento de combustíveis sintéticos, como etanol e metanol, simplificando a sua distribuição e evitando grandes investimentos em infra-estrutura. Desta forma, um sistema energético baseado em combustíveis fósseis que necessita de tecnologia e política de distribuição para se estabelecer, na economia do hidrogênio apenas o desenvolvimento de tecnologias é necessário [2]. Gerar energia elétrica por meio de combustíveis fósseis põe em risco o suprimento de energia e traz preocupações sobre os danos causados ao meio ambiente. Estima-se que a demanda mundial de energia elétrica dobrará até 2050 para atender a população crescente e os países em desenvolvimento [3]. A demanda de energia elétrica e os impactos ambientais atuais exigem meios de geração de energia mais sustentáveis e mais amigáveis ao meio ambiente [3]. No entanto, não se sabe ao certo quando o suprimento de combustíveis fósseis se esgotará e nem quando os problemas ambientais se tornarão mais evidentes. A substituição imediata dos meios de geração atuais é desejada, pois permitiria a transição gerenciada para dispositivos mais sustentáveis.

As pesquisas em desenvolvimento englobam cinco tipos de células a combustível: célula a combustível alcalina (*AFC – Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de membrana de troca protônica (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível de ácido fosfórico (*PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell*), célula a combustível de carbonatos fundidos (*MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell*) e célula a combustível de óxido sólido (*SOFc – Solide Oxide Fuel Cell*) [4]. Atualmente, a economia do hidrogênio e as células a combustível não oferecem benefícios suficientes para justificar seus altos custos comparados às tecnologias comercialmente estabelecidas. Para a célula a combustível se efetivar como o conversor de energia da economia do hidrogênio, as pesquisas atuais devem prover avanços para que esta tecnologia se torne competitiva. Enquanto a comercialização não tem sido

alcançada em larga escala, grandes esforços de pesquisa e desenvolvimento são investidos, visando superar barreiras técnicas que resultariam em ganho de desempenho e/ou redução de custos [2,3].

O desenvolvimento das células a combustível está intimamente relacionado com o desenvolvimento da Ciência dos Materiais. As perdas de desempenhos decorrentes da operação da célula em corrente elétrica apreciável podem ser minimizadas pelo desenvolvimento de novos materiais e por condições de operação otimizadas. Neste estudo será mostrado um exemplo de como a Ciência dos Materiais pode auxiliar no desenvolvimento de novos eletrólitos para a célula a combustível PEM.

### 1.1 Célula a Combustível PEM

Dentre os tipos de células a combustível apresentados, a PEM se destaca pela sua versatilidade [4]. Pode ser utilizada em aplicações automotivas, estacionárias e portáteis [2,5]. A célula a combustível PEM é composta de uma membrana polimérica, o eletrólito, que separa fisicamente dois eletrodos. A membrana usualmente empregada é um polímero comercializado pela Dupont denominado Nafion<sup>®</sup>. Desde 1966, o Nafion é o material padrão utilizado como eletrólito em células a combustível PEM, possuindo excelentes propriedades mecânicas e elétricas [6]. Os eletrodos são compostos de duas camadas funcionais distintas: uma camada difusora de tecido de carbono e uma camada catalítica composta de platina suportada em carbono. A PEM é alimentada por um combustível e um oxidante, geralmente hidrogênio e oxigênio, respectivamente. O hidrogênio pode ser produzido a partir de alcoóis e hidrocarbonetos, e possui alta reatividade na presença de catalisadores; por isso, tem sido o combustível escolhido nas aplicações em células a combustível. Similarmente, o oxigênio é o oxidante mais comum, pois pode ser armazenado facilmente e é economicamente disponível. Alimentados continuamente no anodo e no catodo, os eletrodos onde ocorrem reações eletrocatalíticas, esses gases reagentes são dissociados em íons  $H^+$ ,  $O^{2-}$  e elétrons. Desta forma, uma diferença de potencial é formada entre os dois eletrodos gerando a força eletromotriz que permitirá a evolução das reações eletroquímicas [5].

A figura 1.1 mostra a dependência do potencial com a densidade de corrente típica de uma célula a combustível PEM, e esta curva característica é chamada curva de polarização.

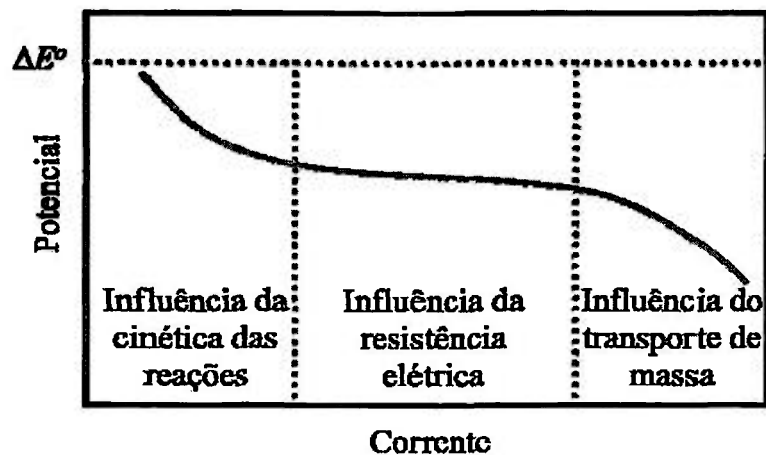


Figura 1.1 – Gráfico representativo de uma curva de polarização típica de uma célula a combustível PEM ( $\Delta E^\circ = 1,23V$ ).

Podem ser observadas na figura 1.1 três regiões distintas de polarização. Uma queda de potencial exponencial é evidente em baixas densidades de correntes (polarização por ativação), uma queda linear em densidades de correntes intermediárias (polarização por queda ôhmica), e uma queda exponencial do potencial em altas densidades de corrente (polarização por transporte de massa) [1].

Se a concentração do reagente for elevada ou a corrente baixa, a reação de transferência de carga poderá se tornar a etapa determinante da velocidade das reações, resultando no aparecimento do fenômeno de polarização por ativação na região de baixas correntes. Com o aumento da corrente extraída, se a concentração dos íons responsáveis pelo transporte de carga for pequena ou, equivalentemente, se a condutividade do eletrólito for baixa ou ainda a corrente for muito elevada, poderá haver dificuldades na manutenção da eletroneutralidade da solução e conseqüentemente um retardamento do processo eletroquímico global. Esse fenômeno é governado pelas leis de condutância eletrolítica (lei de Ohm) e resulta também em um afastamento do potencial medido do eletrodo de seu valor de equilíbrio. Esse desvio na região de correntes intermediárias é denominado de polarização por queda ôhmica. Na região de altas densidades de corrente, se a concentração do reagente for pequena, ou a corrente iônica elevada, levará a um esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo e, assim, a velocidade do processo passará a ser determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície. Como conseqüência, o potencial do eletrodo se desvia do seu valor de equilíbrio. Este desvio é denominado de polarização por transporte de massa [1].

## 1.2 Operação da célula a combustível PEM em temperaturas elevadas

A célula a combustível PEM é operada usualmente em temperaturas inferiores a 80 °C desde a sua concepção [7]. No entanto, o aumento da temperatura de uma célula a combustível traz benefícios para todo o sistema, aumentando a eficiência global da célula [8,9]. Como descritos na seção anterior, a célula em operação tem, como resposta à drenagem de corrente elétrica, três processos de polarização, os quais são ativados termicamente. Na polarização por ativação, o aumento da temperatura aumenta a taxa de reações de transferência de carga. Na polarização por queda ôhmica, o aumento da temperatura, na faixa de ~ 25 °C a ~ 80 °C com 100% de umidade relativa, favorece o transporte iônico na membrana e nos eletrodos reduzindo a resistência iônica desses componentes. Na polarização por transporte de massa, o aumento da temperatura ativa os processos difusionais que ocorrem nesta etapa do processo. Embora o aumento da temperatura da célula PEM resulte em ganhos atrativos com relação à cinética de transporte de massa e de transferência de carga, os materiais atualmente empregados neste tipo de célula devem ser modificados para atender essas condições de operação. Esse tema é assunto de diversos estudos por apresentar importantes vantagens como: a) melhorar a cinética das reações eletroquímicas; b) aumentar a tolerância ao monóxido de carbono (CO); e c) melhorar o gerenciamento de calor e água na célula [7].

### 1.2.1 Cinética de eletrodo

A cinética eletroquímica global de uma célula a combustível tipo PEM é determinada pela lenta reação de redução de oxigênio (RRO) [7]. Isso causa uma maior perda de potencial devido à sobretensão (polarização) do catodo. As cinéticas das reações de hidrogênio e oxigênio são ambas aumentadas com a temperatura, especialmente a RRO. Na operação das células a combustível em baixa temperatura, as melhorias no desempenho da atividade catalítica estão relacionadas com a otimização do suporte do catalisador, estruturas da camada catalítica e composição, ou seja, às suas propriedades extrínsecas. O aumento da temperatura atua diretamente na atividade catalítica intrínseca do catalisador, beneficiando tanto os catalisadores convencionais quanto as ligas em desenvolvimento [7].

### 1.2.2 Tolerância ao monóxido de carbono

Traços de monóxido de carbono no gás combustível (hidrogênio), provenientes da reforma, são suficientes para reduzir drasticamente o desempenho da PEM devido à forte adsorção de CO na superfície do eletrocatalisador de platina. O monóxido de carbono bloqueia os sítios catalíticos da platina impedindo a oxidação do hidrogênio. A adsorção de CO na Pt é enfraquecida em maiores temperaturas, portanto a tolerância ao CO aumenta. Por exemplo, a tolerância ao CO é de 10-20 ppm em 80 °C, 1000 ppm em 130 °C, e aproximadamente 30000 ppm em 200 °C [7].

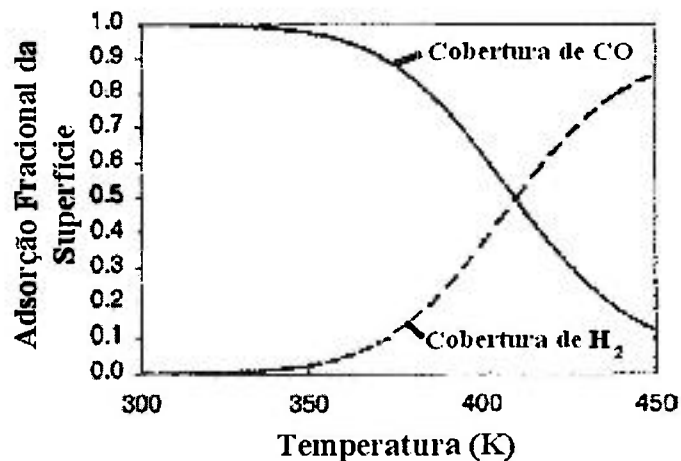


Figura 1.2 – Cobertura da superfície da platina por H<sub>2</sub> e CO em função da temperatura [10].

A figura 1.2 mostra a relação entre a cobertura da superfície de platina por monóxido de carbono e por hidrogênio em função da temperatura. Com o aumento da temperatura a cobertura da superfície da platina por monóxido de carbono diminui. Além disso, um comportamento recíproco é observado para o hidrogênio, podendo-se notar que acima de 140 °C (413 K) a adsorção de hidrogênio na superfície da platina é favorecida [10]. Essa vantagem contribui para uma redução de custo da produção de hidrogênio e, idealmente, para a eliminação da etapa de purificação do hidrogênio no sistema de processamento.

### 1.2.3 Gerenciamento de calor

Embora a PEM seja um sistema eficiente, existe ainda cerca de 40 a 50 % da energia produzida na forma de calor [9]. É bem conhecido que a taxa de transporte de calor é proporcional à diferença de temperatura entre a célula e o ambiente. Para a PEM operando em baixas temperaturas (80 °C), a taxa de rejeição de calor é insuficiente para eliminar continuamente o calor excessivo. Isso requer um sistema de resfriamento complexo com grandes dimensões em sistemas de potência. Uma maior temperatura de operação facilita a troca de calor entre a célula e o ambiente, devido à maior diferença de temperatura [9].

### 1.2.4 Gerenciamento de água

O coeficiente de arraste eletro-osmótico, quantidade de moléculas de água arrastada pelo próton, varia de acordo com as condições de umidificação da membrana [11]. A variação do coeficiente de arraste eletro-osmótico ocorre entre ~ 0,9 a ~ 3,2 a temperatura ambiente [11]. Durante a operação da célula a combustível o arraste eletro-osmótico causa a desidratação da membrana no lado do anodo e, conseqüentemente, uma diminuição substancial da condutividade elétrica. Estudos mostram que uma maior temperatura de operação torna mais homogênea as condições de umidificação na membrana, diminuindo sua resistência elétrica [12]. A maior temperatura de operação atua aumentando a taxa de difusão de água produzida no catodo para o interior da membrana. Este tema será abordado com mais detalhes nos testes de célula a combustível apresentados no Capítulo 3.

### 1.3 Desidratação da membrana

Apesar dos benefícios encontrados ao se aumentar a temperatura de operação na célula PEM, não é possível elevar a temperatura de operação acima de 100 °C com os materiais tradicionalmente usados. O maior desafio para aumentar a temperatura de operação da célula a combustível está relacionado com as propriedades do eletrólito polimérico Nafion. Em temperaturas elevadas ( $T > 80$  °C) ocorre o fenômeno de desidratação do eletrólito, ou seja, a água contida no polímero, que é responsável pela condutividade protônica, vaporiza aumentando gradativamente a resistência elétrica do eletrólito com o aumento da temperatura. Adicionalmente, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do Nafion é ~ 110 °C e, acima desta

temperatura, as cadeias do polímero perdem sua estabilidade, desordenando os grupos sulfônicos e reduzindo a condutividade de prótons [13]. Portanto, uma substituição ou modificação da atual membrana de troca iônica para atender as novas condições de operação da célula é um dos principais avanços para a viabilização desta tecnologia [7,8,14]. O Nafion possui excelentes propriedades mecânicas e elétricas nas condições de operação padrão, ou seja, em baixas temperaturas (< 100 °C). Diversos trabalhos de pesquisa vêm sendo desenvolvidos na caracterização deste polímero para determinar as características físicas que promovem seu bom desempenho nas condições atuais, visando modificar a sua estrutura e melhorar seu desempenho na operação de células em altas temperaturas [12,13,15].

#### 1.4 Membrana de troca protônica

O Nafion é resultado do desenvolvimento de polímeros orgânicos com incorporação de íons [16]. A partir desta modificação, verifica-se uma grande mudança nas propriedades dos polímeros, como por exemplo, o aumento da temperatura de transição vítrea, do módulo de elasticidade, e do transporte elétrico. Sua cadeia é um copolímero, onde uma das unidades monoméricas é o tetrafluoretileno (TFE), e o comonômero é uma cadeia lateral éter vinila perfluorada com grupos sulfônicos nas terminações como representado na figura 1.3.

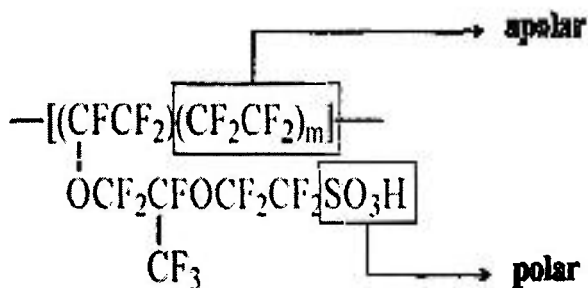


Figura 1.3 – Representação da estrutura química do Nafion ( $m$  indica a quantidade de unidades de repetição do monômero TFE).

A distribuição seqüencial do comonômero na cadeia polimérica pode ser determinada pelo peso equivalente ( $PE$ ). O peso equivalente é definido como a massa, em gramas, do polímero seco, na forma ácida, que neutraliza um equivalente de base. A expressão do peso equivalente como função da variável  $m$  é dada por:

$$PE = 100m + 446 \quad , \quad (1.6)$$

onde  $m$  representa a fração da unidade monomérica TFE encontrada na cadeia e pode assumir valores de 6 a 13. O valor de  $m$  estabelecido para as membranas comerciais é de  $\sim 6$ , o que resulta em um  $PE$  de  $\sim 1100 \text{ g.mol}^{-1}$  [17].

A principal característica do Nafion é o aumento no coeficiente de difusão da água em relação aos polímeros não iônicos [16,18]. Este efeito é explicado pela capacidade de absorção de água e de outros solventes, que pode representar uma variação de 10% a 50% de sua massa e acarretar mudanças de algumas propriedades, como a resistência elétrica e a mecânica. A principal aplicação do Nafion é na forma de filmes poliméricos com espessura na faixa de 25 a 300  $\mu\text{m}$ . Este filme é capaz de conduzir prótons devido a sua capacidade de absorver água. Os mecanismos de transporte de espécies na membrana são: a) por gradiente de concentração (difusão); b) gradiente de potencial elétrico (migração); e c) efeito eletro-osmótico. Estes três mecanismos combinados contribuem para o processo de transporte iônico na membrana [16].

As mudanças sensíveis nas propriedades elétricas e mecânicas provocadas pela incorporação de íons no polímero podem ser explicadas pela estrutura deste material [19]. Para se determinar o mecanismo de difusão iônica no Nafion foram propostos vários modelos que consideram a morfologia e a água contida em sua estrutura [20]. De uma forma geral, a morfologia deste polímero pode ser entendida como uma separação de fases na escala nanométrica que consiste de uma fase hidrofóbica, que corresponde à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE), e uma fase hidrofílica composta por cadeias laterais éter vinila com íons sulfônicos ( $-\text{SO}_3^-$ ) terminais. Este polímero possui baixa cristalinidade devido ao grande número de cadeias laterais, sendo que o PTFE contribui com a parte cristalina e as cadeias sulfonadas com a parte amorfa [16].

Desde a descoberta deste polímero, vêm sendo desenvolvidos modelos quantitativos para determinar seu comportamento em aplicações como eletrólito em células a combustível. Um modelo confiável da morfologia do Nafion permitiria o desenvolvimento de outros materiais com características similares superando problemas encontrados na sua aplicação. Este trabalho de pesquisa baseia-se na otimização das propriedades mecânicas e elétricas do Nafion em temperaturas de operação relativamente elevadas ( $\sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Será apresentado a

seguir um breve histórico do desenvolvimento dos modelos quantitativos da morfologia do Nafion.

#### 1.4.1 Modelo *Cluster*-Multipleto.

Em 1970, por meio de espectros de relaxação mecânica e dielétrica, foi observado que ionômeros como o Nafion, possuem duas temperaturas de transição vítrea,  $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21,22]. Para este resultado foi atribuída uma interpretação em que existem duas fases no polímero, cada uma exibindo uma temperatura de transição vítrea. Como a cadeia polimérica é composta por uma parte polar e outra apolar (fig. 1.3), foi sugerido que o material possui uma região hidrofílica (polar) associada aos grupos sulfônicos, e outra região hidrofóbica (apolar) que se associa ao esqueleto polimérico. Essa é a principal característica de um ionômero, que pode ser definido como um polímero em que as propriedades de interesse do material são governadas por forças iônicas atuantes nas cadeias poliméricas [23]. A interpretação de que a estrutura do ionômero pode ser descrita como uma separação de fases na escala nanométrica foi confirmada com o auxílio da técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) [17,24]. Por meio desta análise pode-se confirmar a existência de uma fase discreta iônica contida em uma fase contínua não iônica. Essa característica é ilustrada na figura 1.4. A associação de íons e dois tipos básicos de agregados iônicos foram postulados. Um é composto de pequenos agregados contendo poucos pares iônicos, chamados de multipletos ( $\sim 8$  pares iônicos), e o outro são grandes agregados iônicos, chamados *clusters* (fig. 1.4). A formação do domínio iônico (ou *cluster*) é considerada como sendo uma consequência da incompatibilidade termodinâmica dos grupos iônicos com a matriz de baixa constante dielétrica [23,25]. A cadeia principal não iônica (PTFE) é incapaz de neutralizar as cargas dipolares, desta forma a parte iônica tende a se agregar. Assim a formação do *cluster* é uma consequência da constante dielétrica da cadeia principal de PTFE.

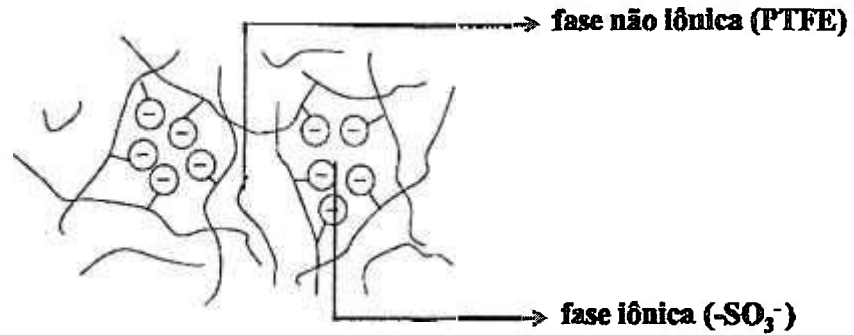


Figura 1.4 – Esquema representativo da formação de agregados iônicos (*Clusters*).

Este modelo tem sido aplicado com êxito em ionômeros onde a água na estrutura do polímero não tem um papel relevante. Portanto, ele considera a formação do *cluster* nos ionômeros no estado seco. Além disso, neste modelo não foi incorporada a cristalinidade, na qual não somente as energias elásticas impõem um impedimento à formação do *cluster*, mas, adicionalmente, a cristalinidade afeta efetivamente a mobilidade das cadeias e tem um papel importante na formação do agregado iônico.

#### 1.4.2 Modelo da Micela Esférica Invertida

A formação do *cluster* afeta fortemente as propriedades de transporte da membrana. Foi observado experimentalmente que a condutividade elétrica depende da quantidade de água absorvida pelo eletrólito [26]. O diâmetro do *cluster* aumenta com a absorção da água, e em determinada quantidade a água percola através do filme polimérico, permitindo um maior fluxo de prótons em sua estrutura.

Para determinar a variação do diâmetro do *cluster* com a absorção de água, peso equivalente e forma catiônica ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , etc) foi desenvolvida uma teoria elástica para a aglomeração iônica. O diâmetro do *cluster* é regido pelo equilíbrio entre interações da superfície hidrofílica formada pelos sítios sulfônicos e a energia de deformação elástica. Conforme o material absorve água o *cluster* incha e orienta as suas cadeias com terminações sulfônicas na direção da água, formando a fase hidrofílica desta estrutura. Desta forma os *clusters* assumem estruturas micelares esféricas invertidas conectadas por canais estreitos (Fig. 1.5(a)). A interconexão entre os agregados iônicos (*cluster*) é tema de debate [16,20,38]. Não há ainda nenhuma evidência experimental que acuse a existência desses canais, no entanto, foi provado que a sua formação é termodinamicamente estável [27].

A atribuição de canais no Nafion permitiu o estudo sobre o transporte elétrico utilizando a teoria de percolação [17,27]. Em certa quantidade crítica de água absorvida ocorre a percolação desses agregados iônicos, definindo uma transição isolante/condutor com o aumento da hidratação.

Para explicar a alta condutividade elétrica exibida pelo Nafion, pode-se assumir que o próton migre de um agregado a outro através de uma interconexão, assim assume-se, *a priori*, a existência de canais que interconectam os *clusters* formando uma rede tridimensional (figura 1.5(b)) [27].

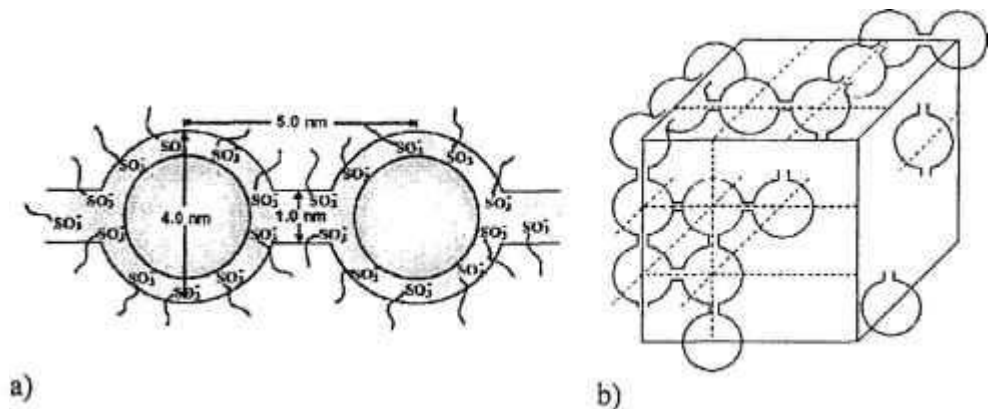


Figura 1.5 – Representação da estrutura micelar invertida: a) distância inter-*cluster*; e b) estrutura de conexões tridimensionais.

Assumindo a existência dos canais na estrutura micelar invertida, o modelo necessariamente não explica as propriedades de seletividade da membrana polimérica. A seletividade da membrana diz respeito à preferência de materiais, como no caso do Nafion, de conduzir íons positivos a negativos [16,28].

O Nafion permite a difusão de espécies catiônicas em sua estrutura, porém, os íons negativos sofrem maior resistência ao transporte, a membrana ionomérica seleciona os íons positivos para difusão [28]. Para incorporar a seletividade do Nafion em um modelo, foi proposta a inexistência dos canais que conectam os agregados iônicos. Os íons migram através dos *clusters* na membrana. Quando um íon migra do interior de um *cluster* para a matriz polimérica, ele deve superar uma barreira de potencial. Essa barreira é aumentada no caso de ânions e reduzida no caso de cátions. Os ânions são repulsados eletrostaticamente na proximidade do *cluster*, devido às cargas negativas dos grupos sulfônicos. Isso conduz a preferência ao transporte de cátions [29,30].

### 1.4.3 Modelos em desenvolvimento

Qualitativamente, a agregação em ionômeros pode ser racionalizada em termos de atrações entre pares iônicos por atrações dipolo-dipolo no estado seco, ou em termos de separação hidrofílica-hidrofóbica para as formas hidratadas. No entanto, a construção de modelos matemáticos específicos de organização microestrutural usando aproximações energéticas moleculares possui uma grande complexidade [20]. Apesar dos modelos até aqui apresentados possuírem uma correlação concisa com os experimentos observados, a faixa de variação de água utilizada nos modelos é muito pequena, de 0 até 20 % em massa de água.

Em 1993, foi desenvolvida uma técnica para a dissolução do Nafion [31]. Esta técnica não apenas serviu para reciclar o Nafion, mas também para otimizar o método de preparação de filmes por conformação (*casting*) [31] e, principalmente, permitiu a determinação da morfologia do Nafion, através da evolução de um estado do polímero em dispersão para um estado de polímero seco.

As análises de SAXS e SANS (espalhamento de nêutrons em baixo ângulo) foram utilizadas para analisar as propriedades das soluções de Nafion [32,33]. O resultado da análise indica que as soluções ionoméricas em solventes polares são caracterizadas pela separação de fase polímero-solvente, conduzindo a uma dispersão coloidal. As partículas constituem-se de um núcleo polimérico com os grupos iônicos na interface polímero-solvente [34]. Com essa caracterização do Nafion em uma solução aquosa, pode-se integrar esse modelo do polímero em solução com os modelos pré-existent e determinar a evolução morfológica do Nafion [31].

Em 1990, outro avanço importante na determinação da distribuição dos agregados iônicos na estrutura no Nafion foi conseguido [35]. Foi determinado por meio de análises de SAXS e SANS, que os *clusters* são distribuídos de uma forma ordenada na sua vizinhança imediata, apesar da sua distribuição de longo alcance ser considerada aleatória [35]. Aproximadamente quatro primeiros vizinhos de um agregado iônico estão localizados em uma distância bem definida, enquanto que os *clusters* seguintes estão localizados a uma distância assumida a ser randomicamente distribuída. Os quatro primeiros vizinhos estão coordenados em um arranjo aproximadamente tetraédrico [35,36]. Essa característica leva a outra consideração importante, de que a formação dos *clusters* vem acompanhada da formação dos seus vizinhos imediatos, e conseqüentemente da região hidrofóbica que a circunda.

Através destas contribuições, a evolução morfológica pode ser estabelecida. A membrana seca é caracterizada pela presença de *clusters* iônicos esféricos isolados com um diâmetro de aproximadamente 15 Å e uma distância inter-*cluster* de 27 Å [36]. O inchamento induz uma modificação da estrutura do *cluster* que se torna gotas de água esféricas com os grupos iônicos na interface polímero-água de maneira a minimizar a energia interfacial (fig. 1.7). Com a hidratação, o diâmetro dessas gotas de água aumenta para 20 Å enquanto que a distância entre agregados é aproximadamente 30 Å, indicando que eles estão ainda isolados como revelado pela condutividade iônica extremamente baixa [36]. Aumentando a quantidade de água o *cluster* incha, o diâmetro do *cluster* aumenta de 20 a 40 Å enquanto que a distância entre *clusters* é relativamente menor conduzindo a percolação. O número de grupos iônicos por *cluster* aumenta de maneira a manter constante o número de íons na superfície, e conseqüentemente o número total de *clusters* diminui. Em outras palavras, uma reorganização estrutural ocorre induzindo uma diminuição do número total de gotas de água. Para uma fração volumétrica de água maior que 20%, o grande aumento da condutividade iônica indica a percolação dos agregados iônicos. Entre 30 e 50% em volume a estrutura é formada de domínios iônicos esféricos micelares invertidos conectados com cilindros de água dispersos em uma matriz polimérica. O diâmetro do domínio iônico aumenta de 40 a 50 Å.

A conectividade, o comprimento e o diâmetro dos canais não são conhecidos, mas o aumento da condutividade iônica com a hidratação sugere que ambos, conectividade e o diâmetro, aumentam. A reorganização polimérica é facilitada acima do limite de percolação desde que um grupo iônico tem de superar uma menor energia para migrar de um agregado a outro. Neste momento a estrutura passa de micelar inversa para direta. Em maiores quantidades de água, > 50% em volume, a membrana é composta de partículas poliméricas conectadas por nós, esses nós são representados pela cristalinidade do material. As similaridades entre as membranas altamente inchadas e soluções sugerem que as membranas podem ser consideradas como uma rede de partículas poliméricas tipo bastão conectadas. A condutividade iônica está relacionada à mobilidade iônica e concentração. Em baixa quantidade de água, o aumento da condutividade iônica com o aumento da quantidade de água pode ser atribuído a uma diminuição da tortuosidade da rede de *clusters*, ou seja, à conectividade total entre *clusters* aumenta e o caminho através da membrana diminui [36].

Entre 50 e 90% em volume de água absorvida ocorre a expansão da estrutura. O raio dos bastões é de aproximadamente 25 Å. A expansão é devido ao aumento da distância entre os nós (cristalinidade) que explica a ocorrência da dissolução parcial [36,37].

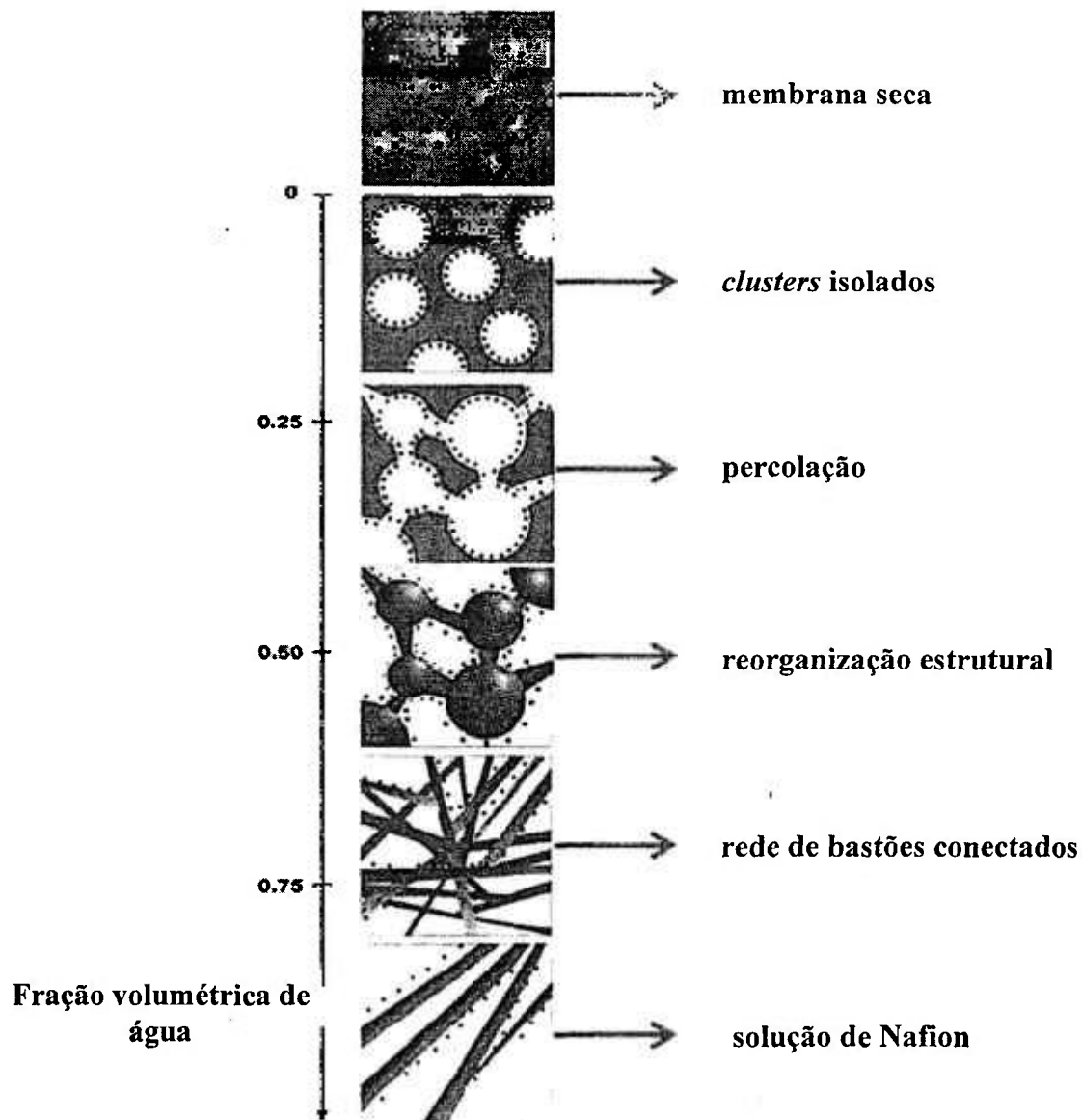


Figura 1.7 – Representação da evolução morfológica do Nafion em função da fração volumétrica de água [36].

Este modelo do Nafion foi considerado uma das últimas contribuições importantes para o entendimento da sua morfologia e propriedades [29]. Entretanto, este desenvolvimento ainda não foi satisfatório quando se tem em consideração a comparação dos dados de análises de SAXS e a simulação de modelos matemáticos. Durante a redação desta dissertação foi publicada a mais recente contribuição sobre a morfologia do Nafion [38]. Este artigo mostra que o modelo matemático desenvolvido utilizando a evolução morfológica descrita não ajustou de uma maneira coerente os dados observados pela técnica de SAXS. Através das análises de USAXS (espalhamento de raios X a ultra baixo ângulo), foi possível analisar as

heterogeneidades no Nafion na faixa de 10 a 10000 Å, a qual revelou mais informações sobre a sua estrutura. Por meio desta técnica foi mostrado que a morfologia do Nafion é constituída de *clusters* iônicos paralelos com formato cilíndrico ou grupos alongados conectados com diâmetro de ~ 4 nm [38].

Na figura 1.8 é apresentado um esquema da morfologia dos *clusters* cilíndricos paralelos. Em 20% em volume de água a morfologia do Nafion é caracterizada pelos *clusters* cilíndricos, ao invés de *clusters* esféricos, com diâmetro que varia de 1,8 a 3,5 nm [38]. Através destes modelos foi possível estabelecer uma relação entre a morfologia dos ionômeros e o seu comportamento em célula a combustível. Nas condições usuais de operação da célula PEM a membrana possui em torno de 20 a 30% em massa de água [39].

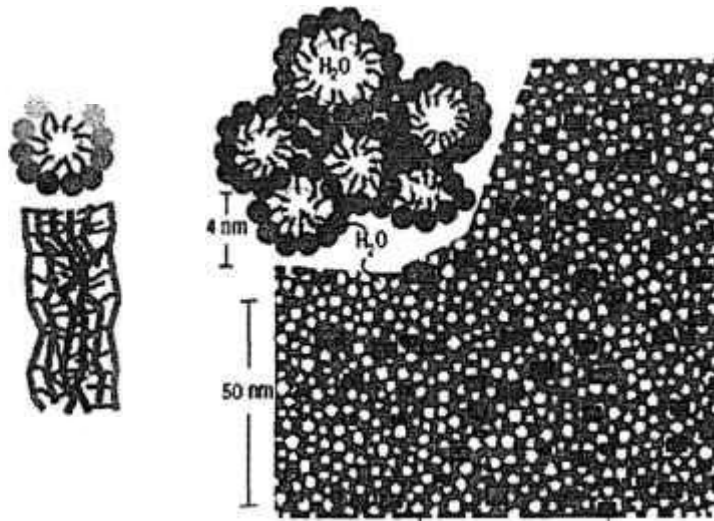


Figura 1.8 – Representação da morfologia de micelas cilíndricas invertidas do Nafion. A ilustração da esquerda mostra o cilindro e sua seção transversal, e a da direita mostra em pontos brancos a parte hidrofílica, os pontos cinza a parte hidrofóbica e os pontos pretos representam os cristalitos do Nafion [38].

De acordo com este modelo, a morfologia do Nafion nestas condições é de uma estrutura micelar invertida de cilindros conectados. Os modelos recentes serviram para os estudos realizados neste trabalho de mestrado, de maneira a entender a função da fase inorgânica que é adicionada a matriz polimérica. O desenvolvimento dos compósitos acompanha o desenvolvimento do Nafion. As novas características determinadas com estes modelos para o Nafion servem de apoio para as caracterizações dos compósitos. O

entendimento da estrutura do Nafion serviu de base para entender os mecanismos de condução protônica efetivos que ocorrem na membrana hidratada, e esta característica possui grande importância para as aplicações eletroquímicas deste eletrólito.

#### 1.4.4 Mecanismos de transporte elétrico do Nafion

A água percola através do Nafion e confere a este material um eficiente transporte elétrico. A energia de ativação do transporte elétrico no Nafion é a mesma energia de ativação observada da condução de prótons na água [40,41]. Adicionalmente, o coeficiente de difusão da água no Nafion é apenas uma ordem de grandeza inferior que o coeficiente de difusão da água na água [42]. Para entender melhor esta característica do Nafion, a energia de ativação ao transporte elétrico e o coeficiente de difusão da água devem ser tratados separadamente.

O transporte protônico ocorre, essencialmente, por meio de dois mecanismos: mecanismo veicular e mecanismo de Grotthuss (migração protônica) [43,44,45]. O mecanismo veicular é a migração de espécies iônicas através do movimento translacional [43]. O próton migra por meio de um veículo ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), onde a contra-difusão de veículos não protonados ( $\text{H}_2\text{O}$ ) permite o transporte líquido de prótons. No mecanismo de Grotthuss, o próton migra de um veículo a outro por pontes de hidrogênio, através de um processo de reorganização das moléculas de água do ambiente vizinho. A ponte de hidrogênio é uma ligação direcional fraca [45], sua energia é da ordem de  $\sim 0,1 - 0,6$  eV. Isso faz com que essa ligação seja ajustável ao seu ambiente e fortemente sensível a flutuações térmicas [44]. Em baixas temperaturas a estrutura da água é formada, na sua maioria, por pontes de hidrogênio; portanto, o mecanismo de Grotthuss é favorecido garantindo uma baixa energia de ativação ao transporte elétrico (0,1 eV) [43]. Enquanto que em temperaturas mais elevadas, próximas a temperatura de ebulição da água, ocorre flutuações na estrutura da água de maneira que as pontes são quebradas e o movimento translacional é predominante, ocorrendo nesse estágio o mecanismo veicular [43,44].

No Nafion a energia de ativação para o transporte protônico possui valores muito próximos a 0,1 eV o que indica que a condutividade elétrica obedece o mecanismo de Grotthuss [43,46]. Os *clusters* iônicos no Nafion possuem dimensões de  $\sim 4$  nm e a água confinada nestes poros é de dois tipos: água estrutural fortemente ligada nos grupos sulfônicos e água estrutural localizada no centro do poro rodeada por moléculas de água. Os *clusters* no Nafion possuem em torno de  $\sim 1000$  moléculas de água, segundo o modelo da

micela invertida [17], a qual é suficiente para favorecer o mecanismo de Grotthuss. Esta característica explica a baixa energia de ativação.

O coeficiente de difusão da água no Nafion, analisado pela técnica de Ressonância Nuclear Magnética (NMR), é de  $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , enquanto que o coeficiente de difusão intramolecular da água é de  $\sim 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  [42]. Com o modelo mais recente do Nafion [38] foi possível estabelecer as propriedades deste polímero em relação à sua morfologia. A diminuição de uma ordem de grandeza no coeficiente de difusão da água no Nafion é devido à estrutura de cilindros paralelos conectados que favorece um alto coeficiente de difusão e um alto coeficiente eletro-osmótico. Os polímeros convencionais exibem um coeficiente de difusão da água uma ordem de grandeza menor que o do Nafion, e estes polímeros possuem uma estrutura desordenada que não favorece a difusão de espécies no material [38].

### 1.5 Eletrólitos Compósitos

Pelas propriedades estruturais do Nafion, que permitem uma alta condução protônica em função da água absorvida, a primeira alternativa a ser sugerida para o aumento da temperatura de operação da célula seria o aumento da pressão. Pressões acima de 3 bar garantem a umidificação da membrana em temperaturas mais elevadas, aumentando a temperatura de ebulição da água de 100 °C para 134 °C. No entanto, a pressurização é indesejada pelo gasto de energia para alimentar os compressores, além de aumentar a complexidade do empilhamento de células [12,47]. Adicionalmente, as propriedades mecânicas do polímero somente variam sob altas pressões (>1000 bar) [48], enquanto que em pressões ordinárias, geralmente usadas em células a combustível, as propriedades mecânicas não são alteradas significativamente, fazendo com que o aumento da temperatura favoreça a degradação das membranas poliméricas. Portanto, os eletrólitos da célula a combustível devem, preferencialmente, apresentar mudanças estruturais, com a finalidade de reduzir a resistência ao transporte elétrico e de melhorar as propriedades mecânicas [7].

A resistência elétrica de um filme varia linearmente com a espessura e com a resistividade. Para reduzir a resistência elétrica pode-se atuar nas suas propriedades extrínsecas, por exemplo, reduzindo a espessura (no caso de uma membrana) ou nos seus parâmetros intrínsecos, reduzindo a resistividade elétrica [49,50]. Na célula a combustível PEM a redução da espessura do eletrólito causa uma maior taxa de reações entre o hidrogênio e oxigênio que se difundiram para o interior do eletrólito, causando um menor desempenho da

célula. Desta forma, a alternativa mais viável para melhorar o desempenho desses materiais, é modificar as suas propriedades intrínsecas. Neste sentido, pesquisas sobre membranas poliméricas capazes de manter a condutividade iônica em altas temperaturas vêm sendo desenvolvidas. Estas podem ser divididas em duas categorias: a) a busca por materiais que sejam bons condutores protônicos em altas temperaturas sem a presença de água em sua estrutura; e b) a busca por materiais que retenham a água na estrutura do polímero em temperaturas mais elevadas [7,13].

Mesmo com diversas pesquisas visando o desenvolvimento de polímeros condutores de prótons que resistam a altas temperaturas, como SPEEK (Polietiletercetona) [51] e PBI (Polibenzimidazola) [52,53], os polímeros perfluorados, como o Nafion, ainda possuem as melhores características para a operação em células a combustível tipo PEM [51,52]. Neste contexto, visando aumentar a resistência mecânica e a condutividade elétrica em altas temperaturas do Nafion, uma alternativa promissora é a adição de um material inorgânico neste polímero, formando um material compósito [10,54,55].

As características desejáveis do material inorgânico adicionado à matriz polimérica são:

- elevada área de superfície específica com característica higroscópica;
- reduzida permeabilidade de combustível;
- grupos funcionais capazes de contribuir com a condução de prótons;
- aumentar a resistência mecânica do polímero;
- baixa concentração para não interromper a percolação dos *clusters*.

Diversos materiais cerâmicos têm sido incorporados em membranas Nafion com este objetivo, dentre estes podem-se destacar: sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) [53-72]. Os resultados indicam que a composição do óxido, distribuição de tamanho de partícula, fração volumétrica, e propriedades físico-químicas das superfícies dos óxidos são fatores determinantes que afetam o desempenho da PEM em altas temperaturas ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ) e/ou baixa umidade relativa [55,59,60]. Diversas pesquisas relacionam a titânia e a sua capacidade de adsorção e dissociação de água em aplicações como tratamento de água e a fotoeletrolise da água [56]. Devido a essa propriedade de retenção de água a titânia foi o material escolhido neste estudo para ser o material inorgânico que será incorporado na matriz Nafion, formando um eletrólito compósito.

De maneira geral, a principal característica das partículas inorgânicas que afeta o desempenho dos eletrólitos compósitos em alta temperatura de operação e em baixas umidades relativas é a área de superfície específica do óxido [65,59,64]. A adição da segunda fase inorgânica tem como principal objetivo aumentar a capacidade de retenção de água das membranas. Devido à adsorção de água na superfície da partícula, uma maior área de superfície específica contribuiria com mais sítios por unidade de volume, ou seja, maximizaria a interação polímero-partícula, contribuindo para a redução da resistividade elétrica do Nafion [12,54,57,58].

Foi observado que o aumento da área de superfície específica das partículas inorgânicas afeta a resposta dos compósitos aplicados em células PEM em altas temperaturas [10,54,55,57,62]. No entanto, o efeito da área de superfície específica das partículas nas propriedades do polímero tem sido pouco relatado. Os trabalhos que mostraram análises para avaliar as mudanças causadas pela adição de uma segunda fase apresentam divergências sobre os efeitos das propriedades da fase inorgânica nas propriedades mecânicas e elétricas do Nafion [8,61].

### 1.5.1 Influência da partícula hidrofílica

Com mostrado na seção 1.5, o Nafion possui dois domínios característicos dos materiais ioméricos: o domínio hidrofóbico, responsável pelas propriedades mecânicas do filme, e o domínio hidrofílico, responsável pelas propriedades de absorção de água e condutividade elétrica. O princípio que motivou a pesquisa de materiais compósitos para aplicação em células a combustível PEM de temperaturas elevadas foi que a adição de partículas hidrofílicas auxiliaria as propriedades de transporte elétrico do Nafion mantendo o polímero umidificado.

A adição de 3% em massa de titânia aumentou a capacidade de absorção de água de 20 para 29% [57]. Esta característica foi usada para explicar o ganho de desempenho de  $160 \text{ mWcm}^{-2}$  em 0,56 V na operação da células a 110 °C ( $P = 4 \text{ atm}$ ) utilizando hidrogênio e ar como reagentes [57]. A contribuição da segunda fase está no aumento da capacidade de absorção de água, este resultado pode ser explicado pela presença de partículas hidrofílicas no Nafion capazes de atuar nas propriedades de absorção de água das membranas. Adicionalmente, foi relatado que um dos efeitos no desempenho do Nafion em elevadas temperaturas está relacionado a melhora nas propriedades mecânicas do Nafion com a adição

de cerâmica [58]. Apesar de estudos sobre compósitos formados a partir das fases polímero-cerâmica mostrarem que as propriedades mecânicas dos polímeros são melhoradas [62,63], não foi mostrada nenhuma análise que comprove a melhora das propriedades mecânicas do Nafion com a adição das partículas na matriz polimérica.

### 1.5.2 Influência do potencial zeta de superfície

Outros estudos revelaram que os eletrólitos compósitos possuem bom desempenho em altas temperaturas e, principalmente, em baixas umidades relativas [55,59,60]. Para explicar este resultado, foi invocada a influência do potencial zeta de superfície da partícula inorgânica como relação direta com o desempenho destes materiais em baixa umidade relativa. É bem conhecido que as partículas inorgânicas com superfícies ácidas ou básicas adsorvem íons na superfície em meio aquoso [69]. Devido à anisotropia de forças insaturadas das superfícies dos óxidos, estas tendem a minimizar a energia de superfície com a adsorção de íons, os quais serão contrabalançados com os contra-íons na solução. A partir das medidas de potencial zeta, realizadas para as partículas de titânia obtida por diferentes métodos de síntese, foi comprovado que as partículas com maior potencial zeta de superfície obtiveram melhores resultados em células a combustível. Um aumento no potencial zeta de 23 mV para 45 mV foi responsável pelo ganho de desempenho de  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  para  $200 \text{ mAcm}^{-2}$  (a 600 mV) em 26% de umidade relativa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  [55].

A cadeia lateral, ramificação perfluorada, do Nafion possui grupos ácidos. Na operação da célula a combustível em condições de 100% de umidade relativa (RH), os prótons são dissociados dos grupos ácidos, e este fenômeno garante a condutividade de prótons ao longo da membrana. Em baixas umidades relativas, a baixa quantidade de água no eletrólito faz com que os íons tendam a se associar. Alguns trabalhos relatam que esse efeito passa a ser menos pronunciado utilizando eletrólitos compósitos [59,60]. A hipótese sugerida para explicar esse efeito é que ao adicionar uma partícula com superfície ácida no Nafion, esta partícula tende a adsorver prótons. A partícula positivamente carregada contrabalancearia os grupos negativos no Nafion, permitindo a migração livre de prótons no interior da membrana. Da mesma forma que a hidrofobicidade das partículas, as caracterizações realizadas na fase cerâmica, que evidenciam o possível efeito do potencial zeta, não são suficientes para explicar o ganho de desempenho obtido utilizando estes eletrólitos compósitos. Outras variáveis podem ter um papel importante nestes materiais.

Recentemente, foi publicada a evidência de distribuição heterogênea das partículas cerâmicas em compósitos formados a partir de partículas de zircônia e do polímero Nafion fabricados por conformação [60]. A aglomeração de partículas observada, em determinadas regiões nos compósitos, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é um indicativo do baixo grau de dispersão das partículas no material. Esta característica sugere que as partículas não interagem com o polímero de forma a garantir uma dispersão homogênea. A distribuição heterogênea de partículas é resultado da ausência de forças atuantes na superfície da partícula que garantem a dispersão.

### 1.5.3 Influência das propriedades mecânicas

A expectativa de que a partícula hidrofílica forneça sítios para formar pontes de hidrogênio e uma maior retenção de água em maiores temperaturas não foi observada em alguns trabalhos [47,61,62]. Através da comparação do compósito formado de Nafion+ZrO<sub>2</sub> e do polímero Nafion, foi observado que o compósito possui uma maior capacidade de absorção de água que o Nafion [63]. No entanto, a condutividade elétrica medida em 90 °C e 120 °C em 40% de umidade relativa para os materiais compósitos foi similar a condutividade do Nafion nestas condições. Este efeito contradiz o senso de que a partícula contribui diretamente no transporte elétrico do material, e isso induz a outra abordagem. Foi citada em alguns trabalhos a hipótese de que as propriedades mecânicas têm um papel fundamental no desempenho desses compósitos em altas temperaturas. Entretanto, não foram demonstrados resultados experimentais diretos que confirmem esta análise [61].

A comprovação da hipótese das propriedades mecânicas serem o principal efeito observado nos dados medidos para os compósitos foi realizada por meio da técnica dinâmico-mecânica (DMA), na qual é observado que a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) aumenta para os polímeros com adição de óxidos do tipo, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, sendo o efeito mais pronunciado relacionado às partículas de zircônia [62]. A presença de partículas de zircônia na estrutura do Nafion aumentou a temperatura de transição vítrea do polímero de 110 °C para aproximadamente 140 °C enquanto que a sílica e titânia possuem um aumento de ~ 20 °C na T<sub>g</sub> do Nafion. De acordo com esses resultados, foi argumentado que o aumento da temperatura de transição vítrea explica o melhor desempenho dos compósitos formados com a adição de zircônia em altas temperaturas de operação. Além disso, foi destacada a necessidade

de se obter um filme com temperatura de transição vítrea acima da temperatura de operação da célula.

Para entender o papel da fase inorgânica no Nafion, é necessário definir a região na estrutura do polímero em que a partícula está localizada. Como apresentado na seção 1.5, o Nafion possui uma região hidrofílica e outra hidrofóbica. As partículas até aqui relatadas são hidrofílicas, portanto o efeito esperado é que, por afinidade, a partícula se localize na região mais hidrofílica. Uma tentativa de obter informações sobre a localização da partícula na estrutura do Nafion foi realizada através da técnica de fluorescência [64]. Foi revelado, a partir desta técnica, que a partícula inorgânica está situada próxima aos sítios hidrofílicos. Apesar dessa interação com o polímero, a concentração geralmente utilizada é de ~ 5% em massa, acima deste valor os compósitos podem apresentar distribuição heterogênea de partículas.

#### 1.5.4 Influência da acidez e área superficial das partículas

Um dos efeitos recentemente publicado acerca das propriedades das partículas vem do fato de que uma maior área de superfície específica promove maior quantidade de sítios por partícula para a adsorção de água na superfície [54,65]. Estes resultados reportados estão apresentados na tabela 1.1 e indicam que um aumento da área de superfície específica de  $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  tem um papel considerável no desempenho das células a combustível. Esse incremento de  $35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  na área de superfície é responsável pelo aumento da densidade de potência de  $200 \text{ mWcm}^{-2}$  para  $330 \text{ mWcm}^{-2}$  na operação da célula a  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ . O aumento na área de superfície específica observado está relacionado à porosidade controlada pelo método de síntese. Desta forma, outro resultado observado neste trabalho é que a capacidade de retenção de água dos compósitos está fortemente ligada às propriedades físico-químicas e morfológicas das partículas [54]. É importante ressaltar que os dados apresentados na tabela 1.1 são relativos à operação da célula a combustível em que o combustível utilizado foi o metanol (DAFC). A interpretação dos resultados de células utilizando o metanol como combustível assume uma grande complexidade, devido à permeabilidade de álcool na membrana ser muito maior do que no caso do hidrogênio [16]. O álcool permeia a membrana polimérica não somente pelos sítios hidrofílicos, mas também pelo domínio hidrofóbico da matriz polimérica [16,78].

Tabela 1.1 – Correlação do desempenho da célula com as propriedades das partículas de titânia [54].

Densidade de potência (mWcm <sup>-2</sup> )*	ASS** (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro do Poro (nm)
330	115	3,5
310	105	3,2
200	85	2,7

\* máxima densidade de potência obtida em 0,5 V. Densidade de potência medida a 145 °C com 2,5 bar de pressão relativa utilizando metanol como combustível na concentração de 2 molL<sup>-1</sup>.

\*\* Área de superfície específica.

Além das propriedades da área de superfície específica das partículas, tem sido investigada a influência da acidez da superfície [66,67]. Partículas com a superfície mais ácida promovem menor energia de ativação ao transporte elétrico [67]. Através da análise das partículas inorgânicas por meio da técnica de infravermelho, as propriedades físico-químicas de superfície foram correlacionadas com a capacidade de retenção de água dos eletrólitos compósitos [67]. Foi argumentado que as propriedades de retenção de água em altas temperaturas são estritamente relacionadas à capacidade da partícula de adsorver água na superfície através de uma forte interação com os grupos hidroxilas na superfície do óxido e, conseqüentemente, a formação de pontes de hidrogênio. Tal interação é aumentada no caso de superfícies mais ácidas como no caso da sílica [66,68].

Tabela 1.2 – Correlação do desempenho da célula com a acidez da superfície [66].

Partícula	Densidade de potência (mWcm <sup>-2</sup> )*	pH da mistura**	ASS (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	350	4,75	324
ZrO <sub>2</sub>	300	5,35	96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	8,2	152

\* densidade de potência medida a 145 °C com 2,5 bar de pressão relativa utilizando metanol como combustível na concentração de 2 molL<sup>-1</sup>.

\*\* a mistura consiste de 0,5 g de partículas em 0,1L de água.

A tabela 1.2 apresenta os dados relatados da influência da acidez das partículas inorgânicas nas repostas medidas de célula a combustível. Nesta tabela, há um ganho de densidade de potência em torno de  $130 \text{ mWcm}^{-2}$  com o aumento da acidez da partícula. Esse ganho é bastante similar ao encontrado na tabela 1.1, no qual a relação da densidade potência máxima é dependente apenas da área de superfície específica. No entanto, a área de superfície observada na tabela 1.2 aumentou de  $96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $324 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e um ganho de apenas  $50 \text{ mWcm}^{-2}$  foi observado.

As tabelas 1.1 e 1.2 mostram que a correlação do desempenho da célula em função somente das propriedades das partículas não fornece informações suficientes para permitir a seleção de novos materiais que atuem como eletrólitos em temperaturas elevadas. Além disso, outras características devem ser levadas em consideração neste estudo. A diferente acidez de superfície das partículas listadas reflete a anisotropia de superfície quando a partícula está em meio aquoso, a qual é relacionada com o potencial zeta de superfície [69]. Diferentes potenciais zeta das partículas ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) resultam em distribuições de partículas homogêneas ou heterogêneas, dependendo do meio em que estão inseridas. A interação da superfície da partícula com os grupos ácidos do Nafion pode acarretar diferentes dispersões. A distribuição das partículas no polímero pode afetar decisivamente as respostas obtidas de desempenho da célula PEM [60]. Além disso, neste estudo [60], os dados medidos referente ao compósito (partícula + polímero) mostram que a adição de partículas inorgânicas com diferentes áreas e acidez de superfície não promovem mudanças evidentes no coeficiente de difusão da água em relação ao polímero obtido por conformação [66,70]. Isto indica que o mecanismo de transporte de água é o mesmo e, conseqüentemente, o mecanismo de transporte elétrico é o mecanismo de Grotthuss. Adicionalmente, através da análise de SAXS foi possível verificar que a presença de partículas inorgânicas aumenta o diâmetro dos *clusters* [70]. Essas mudanças nas propriedades morfológicas e elétricas são indispensáveis na correlação das propriedades do compósito com o desempenho em células a combustível.

Apesar dos grandes esforços dedicados ao estudo de eletrólitos compósitos para aplicação em células do tipo PEM, o papel exato da segunda fase inorgânica é ainda assunto de debate, e diversos estudos discutem se a interação entre a fase inorgânica e as cadeias sulfônicas do polímero ou a área de superfície específica da partícula é o fator mais relevante para a melhora do desempenho da PEM [71,72].

## 1.6 Objetivo

É objetivo deste trabalho a investigação de eletrólitos compósitos de Nafion com adição de  $\text{TiO}_2$ . Serão estudadas diferentes concentrações relativas da fase inorgânica e serão utilizados óxidos de titânio com diferentes áreas de superfície específica e morfologia para avaliar o efeito destas propriedades nas características físicas das membranas compósito e no desempenho de células a combustível tipo PEM, operando em altas temperaturas ( $\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ ) e em condições de umidade relativa reduzida ( $\text{RH} \leq 100\%$ ).

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação da Membrana

As membranas foram preparadas a partir da solução de Nafion<sup>®</sup> 5% em massa da DuPont. O solvente utilizado na preparação dos filmes poliméricos foi o dimetilsulfóxido (DMSO, Aldrich, PA). A fase inorgânica estudada foi obtida de três origens: a) dióxido de titânio P25 (TP25); b) dióxido de titânio nanocristalino mesoporoso (TMP) e c) nanotubos derivados de dióxido de titânio (TNT). A tabela 2.1 mostra as principais características morfológicas, relevantes para este estudo, dos diferentes materiais inorgânicos usados.

Tabela 2.1 – Características morfológicas das partículas dos dióxidos de titânio.

Partícula	Sigla	Fase Cristalina	Área de superfície específica ( $m^2 g^{-1}$ )	Diâmetro médio das partículas (nm)	Diâmetro médio do poro (nm)
TiO <sub>2</sub> P25 Degussa	TP25	80% anatase	50	25	-
TiO <sub>2</sub> mesoporosa	TMP	Anatase	115	5-20	3,5
Nanotubos	TNT	H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	200-400*	7-10	3-5**

\*faixa de valores usualmente relatada para este material [75,76].

\*\*diâmetro interno do nanotubo.

O dióxido de titânio P25 é produzido hidroliticamente através da síntese em fase gasosa na faixa de 500 °C a 800 °C. Cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>), tetracloreto de silício (SiCl<sub>4</sub>) e tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>) são evaporados a 250 °C, 100 °C e 200 °C respectivamente. Após essa evaporação, esses gases são arrastados com um gás inerte (N<sub>2</sub>) para a câmara de mistura. Nesta câmara são adicionados hidrogênio e ar seco. A síntese ocorre através da queima em chama dos gases descritos em uma câmara de queima. Após a síntese o dióxido de titânio é separado por filtragem [73].

A titânia mesoporosa foi preparada por sol-gel a partir da reação do composto NMe<sub>2</sub>-Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (*dimethyltitanatrane*) na presença de agregados micelares, que atuam como agentes suporte, seguido de tratamento térmico a 450 °C por 6h [74].

Nanotubos de titânia foram produzidos por uma variação do método hidrotérmico [75]. A síntese dos nanotubos foi realizada a partir do refluxo de uma solução aquosa de

NaOH ( $10 \text{ molL}^{-1}$ ) e o pó de  $\text{TiO}_2$  (Sigma Aldrich, 99% anatase) por 24 h em um recipiente Pyrex. A pasta resultante foi lavada e neutralizada com solução de HCl ( $1 \text{ molL}^{-1}$ ), e seca posteriormente [76]. Na figura 2.1 são reproduzidas imagens das três nanopartículas estudadas obtidas nas referências indicadas.



Figura 2.1 Imagens de microscopia eletrônica das partículas estudadas: a) TP25 (Ref. [77], FE-SEM, barra 50 nm); b) TMP (Ref. [54], FE-SEM, barra 200nm); e c) TNT (Ref. [75], TEM, barras 50 nm e 10 nm).

As membranas poliméricas e os compósitos Nafion +  $\text{TiO}_2$  foram preparados por conformação por evaporação em molde (*casting*). A conformação consiste na formação de filmes a partir da evaporação de solventes orgânicos. Este processo já foi estudado para o polímero Nafion, e foi estabelecida a necessidade de utilização de solventes de alto ponto de ebulição, como o dimetilsulfóxido (DMSO), para a confecção das membranas [78,79]. Esses solventes atuam como plastificantes e possibilitam o processamento do filme em alta temperatura, fornecendo energia térmica suficiente para obter uma morfologia semelhante à da membrana comercial [80]. Para a preparação dos filmes poliméricos e compósitos foi utilizada a seqüência experimental apresentada na figura 2.2.

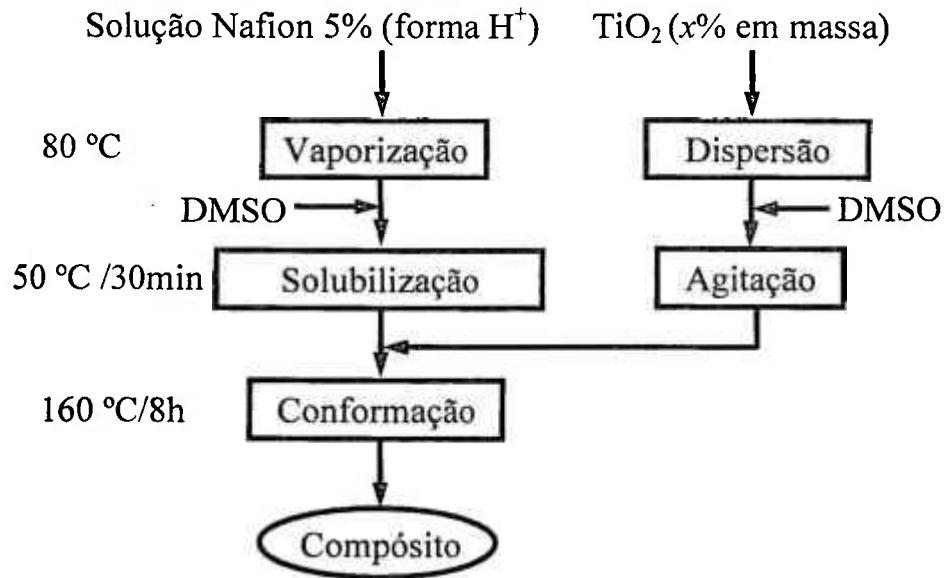


Figura 2.2 – Diagrama esquemático da seqüência experimental de preparação das membranas.

A solução comercial de Nafion é constituída de 5% em massa de polímero disperso em uma solução de água/álcool (1:1). Devido à necessidade de um solvente de alto ponto de ebulição, a solução água/álcool foi substituída através da evaporação desta solução e re-solubilização do polímero em DMSO. Para tanto, a solução de Nafion foi evaporada a 80 °C, em um béquer, até se obter um resíduo viscoso. A seguir, o resíduo foi redissolvido em solvente orgânico (DMSO), obtendo novamente uma solução de 5% em massa de Nafion. A solução foi mantida sob agitação por 24 h. Esta solução foi utilizada na confecção dos filmes poliméricos de Nafion sem adição de titânia, denominados neste trabalho de Ncast ( $x = 0\%$ ), e de membranas compósito Nafion + TiO<sub>2</sub>.

Os compósitos Nafion + TiO<sub>2</sub> foram preparados nas composições  $x = 2,5, 5,0, 10$  e  $15\%$  em massa de titânia. Para a preparação dos compósitos, além da solução de Nafion obtida pelo procedimento descrito acima, dispersões de titânia com a porcentagem em massa  $x$  desejada foram preparadas usando DMSO como solvente. As dispersões de titânia foram mantidas por 1 h em banho ultra-sônico e 1 h sob agitação mecânica para formar dispersões homogêneas. Em seguida, a solução de Nafion e as dispersões de titânia foram misturadas e mantidas sob agitação mecânica por 24 h.

A conformação dos filmes foi feita pela deposição das dispersões de TiO<sub>2</sub> e Nafion em molde de alumínio para a evaporação em forno resistivo. A evaporação foi realizada

seqüencialmente em três temperaturas: 80 °C, 120 °C e 160 °C, com patamar de 2 h em cada temperatura.

Neste estudo, além das amostras fabricadas, a membrana comercial Nafion 115, obtida na forma de filme com espessura nominal de 127 µm, foi investigada. Esta amostra seguiu os mesmos procedimentos experimentais das membranas fabricadas e serviu como referência para as propriedades estudadas. Estes procedimentos serão descritos a seguir.

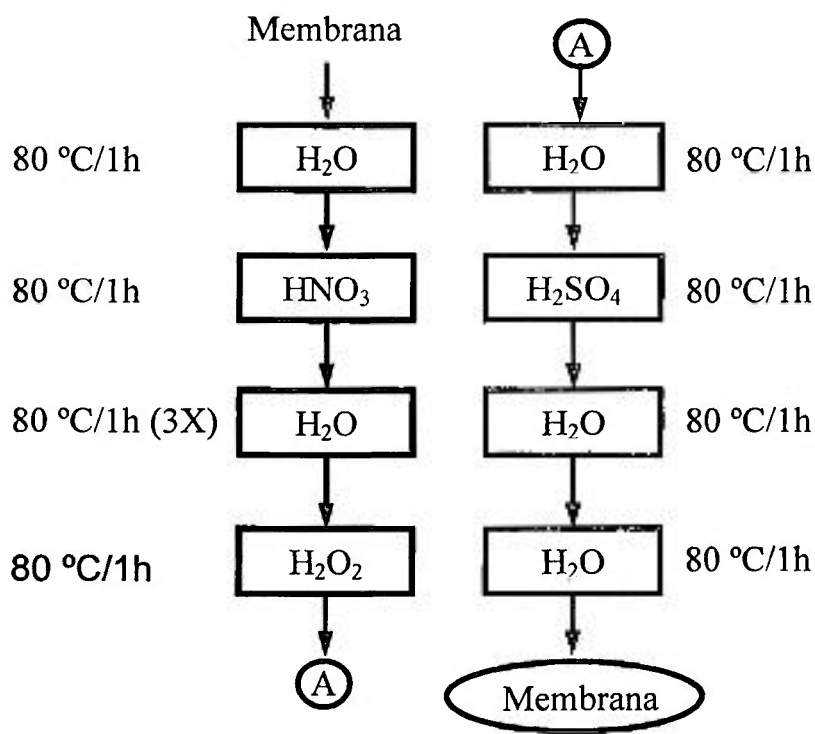


Figura 2.3 – Diagrama de blocos da seqüência experimental para a limpeza e ativação dos eletrólitos poliméricos e compósitos.

Depois de confeccionadas, as membranas foram tratadas para a eliminação de impurezas orgânicas e ativação dos grupos sulfônicos. O método de limpeza das amostras é ilustrado na figura 2.3. O tratamento das membranas consiste essencialmente em manter a membrana a 80 °C por 1h em uma solução de reagente (ácido ou peróxido) para remoção de impurezas.

Primeiramente, as membranas foram tratadas com água pura (>15 MΩ, Millipore) para a limpeza de impurezas superficiais e diluição do solvente residual contido nas membranas. Em seguida, as membranas foram tratadas com HNO<sub>3</sub> na concentração de

7 mol.L<sup>-1</sup> e em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3% em volume) para a limpeza de impurezas orgânicas. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi utilizado para a ativação dos grupos sulfônicos, confirmando a forma ácida (H<sup>+</sup>) dos eletrólitos. Entre as etapas de tratamentos com ácidos e peróxido de hidrogênio, sucessivas lavagens com água foram realizadas para a remoção do excesso dos reagentes utilizados. Por fim, as membranas foram tratadas com água pura (Millipore) até se obter pH = 7 da água.

## 2.2 Caracterização das membranas

Os filmes confeccionados por conformação possuem dimensões de 80 x 80 mm<sup>2</sup> e espessura de ~ 100 µm. A partir destes filmes foram cortadas, com lâmina especial de aço inox, amostras para as diversas caracterizações realizadas neste estudo. Amostras com dimensões de 50 x 50 mm<sup>2</sup> foram usadas para testes em células unitárias e amostras de 30 x 10 mm<sup>2</sup> para as demais caracterizações, apresentadas a seguir.

### 2.2.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR)

Na análise de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) foi utilizado o espectrômetro Nicolet FTIR 6700, com acessório ATR (*Attenuated Total Reflectance*) para as medidas de refletância total atenuada com cristal de ZnSe na região de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>. Em cada medição foram colhidos 128 espectros. As amostras foram analisadas com umidade relativa e temperatura ambientes.

Para as análises com controle de umidade relativa, as membranas foram tratadas com hidróxido de lítio em 80 °C por 1 h. Esse tratamento troca a forma ácida da membrana (H<sup>+</sup>) para a forma iônica (Li<sup>+</sup>). A forma iônica garante uma maior magnitude de polarização dos grupos em que este íon está associado, produzindo um maior deslocamento das bandas nos espectros [81]. Para medir os espectros de infravermelho em função da quantidade de água absorvida pela membrana, primeiramente a água do polímero foi evaporada em estufa a 110 °C por 24 h. Durante a análise, o polímero seco foi posicionado no dispositivo de refletância total atenuada. Logo após a medida do polímero seco, a membrana absorveu a água do ambiente (RH ~ 50%) gradativamente e neste período foram realizadas três medidas sequenciais dos espectros de infravermelho em função da hidratação do ionômero que foram chamadas de 1º, 2º e 3º medidas.

### 2.2.2 Absorção de água

A massa das membranas foi medida em balança analítica (Kern 770). A massa umedecida e a massa seca da membrana foram obtidas para estimar a capacidade de absorção de água das membranas ( $\Delta M$ ), a partir da expressão:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{m_u - m_s}{m_s} 100 \quad , \quad (2.1)$$

onde  $\Delta M$  é a capacidade de absorção de água,  $m_u$  é a massa umedecida da membrana e  $m_s$  é a massa seca. A massa seca ( $m_s$ ) foi obtida após tratamento térmico da amostra em estufa a 110 °C por 3 h. Em seguida, as amostras foram aquecidas em água a 80 °C por 1 h, e pesadas para obtenção da massa úmida ( $m_u$ ). As medidas de  $m_u$  e  $m_s$  foram utilizadas para o cálculo de grandezas como a densidade aparente e o peso equivalente das amostras, descritas a seguir.

### 2.2.3 Densidade aparente

A densidade aparente das membranas foi calculada a partir da seguinte expressão [82]:

$$\rho = \frac{m_s}{\frac{m_i}{\rho_{H_2O}}} + \rho_{ar} \quad , \quad (2.2)$$

onde  $\rho$  é a densidade da amostra,  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água,  $\rho_{ar}$  é a densidade do ar e  $m_i$  é a massa imersa da amostra. Os valores de densidade da água e do ar, para uma dada temperatura, foram obtidos a partir de dados tabelados [83].

### 2.2.4 Peso equivalente

O princípio usado para estimar o peso equivalente foi a titulação de neutralização (ácido-base) para a determinação da quantidade de íons  $H^+$  (número de mols de grupos ácidos) do Nafion trocados na solução. Na figura 2.4 é apresentada a seqüência experimental para a obtenção dos parâmetros para o cálculo do peso equivalente ( $PE$ ).

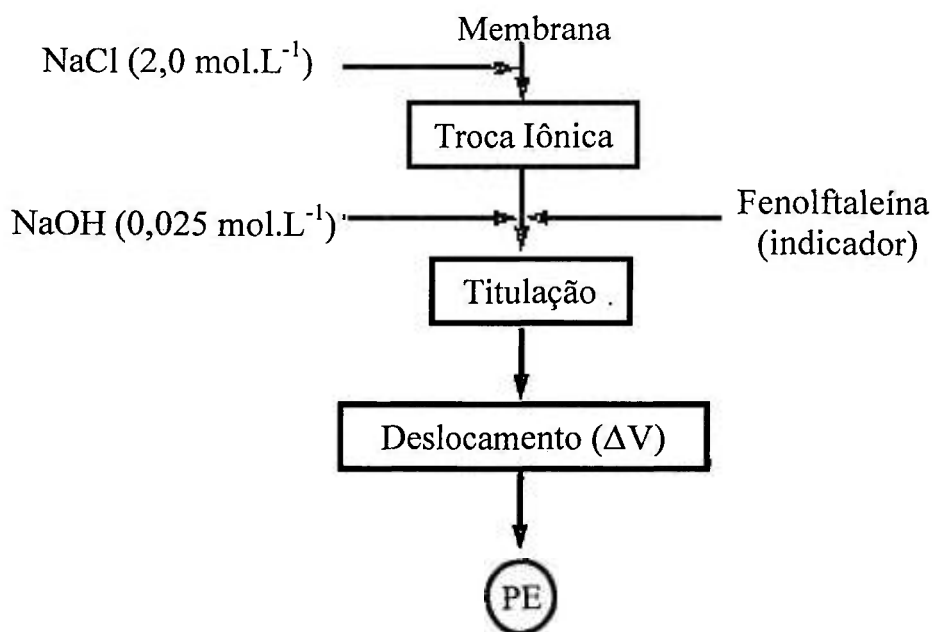


Figura 2.4 – Diagrama esquemático da seqüência experimental para a determinação do deslocamento volumétrico para o cálculo do peso equivalente das membranas fabricadas.

Para proporcionar a troca iônica total de  $H^+$  para  $Na^+$ , a membrana na forma ácida foi imersa em uma solução saturada de cloreto de sódio ( $NaCl$ ,  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Após a troca iônica, a solução aquosa que agora possui íons  $H^+$ , foi titulada com base ( $NaOH$ ,  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ), na presença de indicador fenolftaleína, até que a solução atinja o ponto de viragem de incolor para rosa. Na bureta foi observada a quantidade de solução utilizada na titulação. O deslocamento volumétrico ( $\Delta V$ ) observado na bureta foi utilizado na seguinte expressão para calcular o peso equivalente ( $PE$ ):

$$PE = \frac{m_s}{[NaOH]\Delta V} \quad (2.3)$$

### 2.2.5 Análise termogravimétrica

As amostras fabricadas foram analisadas por termogravimetria (Setaram LabSys) para avaliar a capacidade de retenção de água em função da temperatura. Filmes dos compósitos com dimensões de  $\sim 30 \times 5 \text{ mm}^2$  previamente saturadas com água, de maneira análoga ao descrito para as medidas de massa úmida, foram posicionadas em cadinho de alumina e

inseridos na balança termogravimétrica. Utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min no intervalo de 25 °C e 155 °C, foi observada a perda de massa correspondente à perda de água da membrana como função da temperatura sob fluxo de ar sintético (umidade relativa informada pelo fornecedor < 3 %).

Após a análise de perda de água descrita, as amostras foram reaquecidas a uma taxa de 10 °C/min na faixa de 25 °C a 600 °C, sob o fluxo de ar sintético para a análise de degradação térmica.

#### 2.2.6 Condutividade elétrica

Para a determinação da condutividade elétrica das membranas foi construída uma câmara de medidas. Os componentes desta câmara são: eletrodos de platina, porta-amostras e suportes de fixação de Teflon<sup>®</sup>, termopar tipo K, anel de vedação, um béquer Pyrex, e terminais de conexão elétrica. Na Figura 2.5 são apresentadas imagens da montagem do conjunto.

A condutividade elétrica foi determinada por meio de medidas de espectroscopia de impedância. As membranas foram posicionadas nos portas-amostra com os contatos de platina e os terminais conectados a um analisador de frequência Solartron 1260. Para essa análise utilizou-se uma excitação ac de 100 mV na faixa de frequência de 30 MHz a 100 Hz, com dezesseis pontos por década de frequência. Os gráficos obtidos a partir desta técnica, representados no plano complexo, foram analisados e a resistência elétrica dos materiais foi obtida através da intersecção do arco observado com o eixo real. As medidas de impedância foram realizadas na faixa de temperatura de 25 °C a 90 °C. O aquecimento da câmara foi feito com uma fita de aquecimento resistivo posicionada em torno da parede externa do béquer da câmara de medidas e o controle da temperatura foi realizado regulando-se a tensão aplicada com um transformador variável (VARIAC).

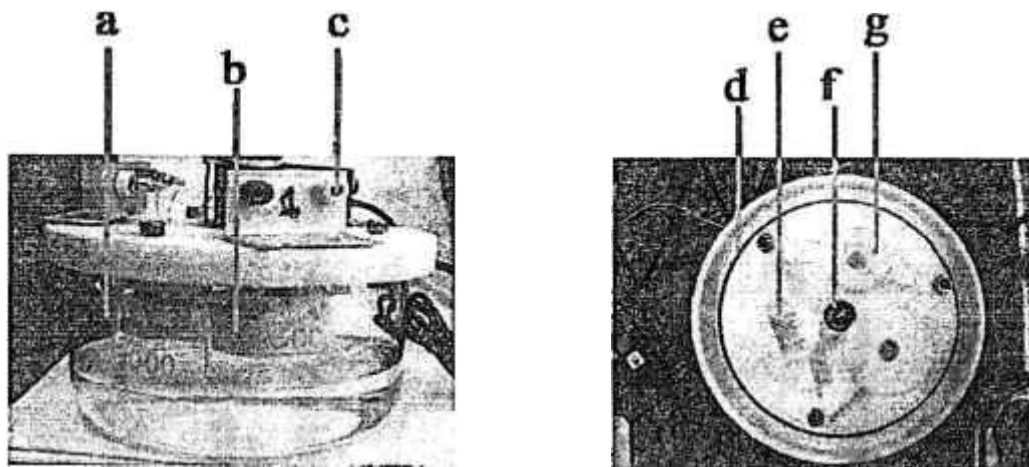


Figura 2.5 – Câmara porta-amostras para as medidas da condutividade elétrica: a) béquer; b) porta-amostras; c) terminais de conexão; d) anel de vedação; e) amostra; f) termopar; e g) eletrodos de platina.

### 2.2.7 Análise de calorimetria de varredura diferencial

As análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas nos polímeros e compósitos no equipamento Mettler/Toledo sob um taxa de aquecimento de 20 °C/min no intervalo de -50 °C a 200 °C para a determinação da temperatura de transição vítrea dos polímeros e compósitos.

Para a análise de cristalinidade dos polímeros, as amostras foram submetidas a aquecimento na faixa de 50 °C a 300 °C a uma taxa de 10 °C/min. A cristalinidade foi obtida através do cálculo da integral do pico endotérmico observado nos dados experimentais [94].

### 2.2.8 Microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva de raios X

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas com o intuito de avaliar a distribuição das partículas nos filmes compósitos. Para estas análises as amostras foram cortadas transversalmente por cisalhamento após o resfriamento em nitrogênio líquido. Após o corte, as amostras foram posicionadas nos porta-amostras do equipamento para observação da seção transversal (espessura). Foram realizados os mapeamentos dos elementos titânio e enxofre para avaliar a distribuição de partículas no filme através das medidas de EDX.

### 2.3 Teste em célula a combustível

Os eletrólitos fabricados foram testados em células a combustível unitárias por meio de medidas de curvas de polarização. Para realizar os testes em célula a combustível, conjuntos eletrodos-membrana (MEA – *Membrane Electrode Assembly*) foram fabricados. O MEA é constituído pelo eletrólito e pelos dois eletrodos de difusão gasosa (anodo e catodo) que contêm as camadas difusora e catalítica. Para a fabricação do MEA, eletrodos de difusão de gás foram formados por camada difusora e camada catalisadora independentes. A camada difusora foi preparada pela deposição por filtração em ambas as faces de um substrato de tecido de carbono (Etek) de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e emulsão de Teflon (PTFE – TE – 306 A, Dupont). A camada catalisadora foi formada pela deposição de uma mistura de eletrocatalisador (Pt/C, 20% Etek) e solução de Nafion sobre uma das faces da camada difusora para a formação do anodo e do catodo. Os conjuntos membrana-eletrodos, com área ativa de  $5,0 \text{ cm}^2$ , foram fabricados por meio da prensagem à quente do anodo e catodo nas membranas à temperatura de  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  e carga de  $1000 \text{ kgf.cm}^{-2}$  por 2 min.

Curvas de polarização (I-V) em estado estacionário de células a combustível unitárias foram obtidas galvanostaticamente, mantendo-se a célula a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e utilizando-se oxigênio saturado com água pura ( $>15 \text{ M}\Omega$ , Millipore) a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  e hidrogênio saturado em água pura a  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ . As curvas de polarização em função da temperatura das células foram obtidas seqüencialmente a  $T = 80, 100, 110, 120$  e  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para as  $T \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$  os umidificadores dos gases reagentes foram mantidos na mesma temperatura da célula. A pressão total de 3 atm no anodo e catodo foi aplicada em toda faixa de temperatura medida. A pressurização da célula garante que a água esteja no estado líquido (RH = 100%), permitindo a comparação dos eletrólitos compósitos na faixa de temperaturas medida. As medições em função da umidade relativa foram realizadas a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura, a umidade relativa foi controlada por meio da redução da temperatura dos umidificadores dos gases reagentes:  $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  para RH = 75% e  $T = 108 \text{ }^\circ\text{C}$  para RH = 50%. Os valores de umidade relativa descritos foram calculados baseados na temperatura da célula ( $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Quando a temperatura da célula e dos umidificadores é  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  a umidade relativa é 100% e a pressão de vapor da água é 2,67 atm. Ao diminuir a temperatura dos umidificadores mantendo a temperatura da célula em  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , a umidade relativa diminui de acordo com a relação a seguir:

$$RH = \frac{P_{v \text{ umidif.}}}{P_{v \text{ sat.}}} , \quad (2.4)$$

onde  $P_{v \text{ umidif.}}$  é a pressão de vapor da água do umidificador e  $P_{v \text{ sat.}}$  é a pressão de vapor da água de saturação (pressão de vapor da água da célula).

Previamente a cada temperatura de medida de polarização, foi realizada a estabilização de todo o sistema durante  $\sim 30$  min, logo em seguida a célula foi condicionada sob polarização a 0,7 V por 2 h, com o objetivo de alcançar a condição de estado estacionário, no qual não há evolução das curvas corrente-tensão ( $I-V$ ) em função do tempo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização das membranas

##### 3.1.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho

A análise do Nafion por meio de espectros vibracionais na região do infravermelho fornece informações sobre as características químicas e morfológicas deste polímero. O Nafion comercial (Nafion 115), o Nafion produzido por conformação (Ncast) e os compósitos com adição de  $\text{TiO}_2$  (TP25 e TNT, respectivamente) foram analisados utilizando a técnica de FT-IR sob condições de umidade relativa ambiente para a caracterização química e, em condições controladas de RH, para a caracterização morfológica das amostras.

As principais bandas características do Nafion são associadas à sua cadeia principal formada por ligações  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ , à água contida na estrutura do polímero, às ramificações que contém ligações éteres  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  e aos grupos sulfônicos  $-\text{SO}_3^-$  em que o portador de carga  $\text{H}^+$  está associado. As posições no espectro das principais bandas de absorção de energia do Nafion na região do infravermelho são encontradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Principais bandas de absorção características do Nafion [16,84,85].

Posição da banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação	Denominação
980	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	Estiramento simétrico
1060	$-\text{SO}_3^-$	Estiramento simétrico
1620	$\text{H}_2\text{O}$	Deformação angular
2360	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Estiramento

Os espectros de FT-IR do Nafion produzido por conformação (Ncast), dos compósitos formados com a adição de titânia Degussa P25 (TP25) e do Nafion 115 são apresentados na figura 3.1. A comparação entre o espectro do Ncast em relação ao espectro do Nafion 115 é mostrada na figura 3.1(a). Os espectros dos dois materiais são similares, e as bandas características do Nafion são observadas em ambos os espectros. Isto indica que o processo de conformação do filme em alta temperatura não comprometeu a integridade das cadeias poliméricas, das ramificações e dos grupos sulfônicos, responsáveis pela morfologia, propriedades mecânicas e elétricas do eletrólito.

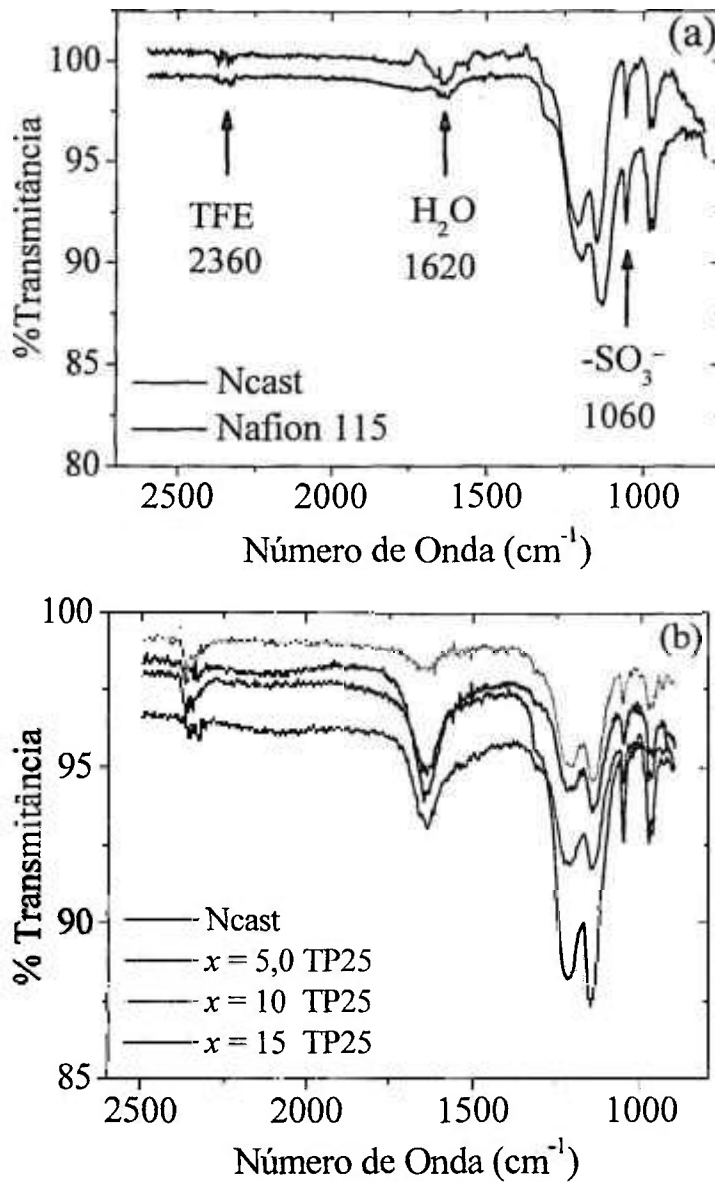


Figura 3.1 – Espectros na região do infravermelho das membranas fabricadas: a) comparação do espectro do Nafion 115 com o Nafion fabricado por conformação (Ncast); b) compósitos com  $x = 0$ ; 5,0; 10 e 15 % em massa de titânia TP25.

Por meio da comparação de espectros conhecidos [86] do solvente utilizado no processo de conformação (DMSO), foi observado que as bandas características do DMSO não são evidentes nos espectros medidos, sugerindo que não há resíduos de solvente nas membranas fabricadas.

A figura 3.1(b) apresenta os espectros no infravermelho para as três concentrações dos compósitos com titânia TP25. Novamente, as bandas características do Nafion estão presentes, indicando nenhuma deterioração causada pela adição do material inorgânico.

Para as análises apresentadas na figura 3.1 não houve controle da umidade relativa. Portanto, as diferenças de intensidade observadas nas regiões atribuídas à água ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) devem estar relacionadas com diferentes quantidades de água absorvida pelos filmes.

Já foi relatado que a posição da banda de absorção do modo vibracional dos grupos sulfônicos varia em função da quantidade de água absorvida pelo filme [81]. Os contra-íons ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , etc) se associam (ou desassociam) dos grupos sulfônicos dependendo da quantidade de moléculas de água presentes na estrutura do ionômero [81]. Por exemplo, a banda em  $1060\text{ cm}^{-1}$  (tab. 3.1) indica que os contra-íons se encontram em um estado totalmente dissociados, no qual um mínimo de cinco moléculas de água por grupo sulfônico é suficiente para completar o processo de hidratação iônica [16,81]. Esta relação é uma evidência da dependência da condutividade iônica do eletrólito com a hidratação [23].

Na figura 3.2 são mostrados os espectros de FT-IR das membranas na forma  $\text{Li}^+$ . Nestas medidas, as membranas previamente secas foram medidas em função do tempo de exposição às condições de umidade relativa (RH) ambientes. Nesta figura são mostradas as regiões referentes às bandas da água [fig. 3.2 (a), (c), (e)] e aos grupos sulfônicos [fig. 3.2 (b), (d), (f)] para o Nafion 115, Ncast e o compósito  $x = 10\%$  TNT (nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ), respectivamente. A banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo vibracional de deformação angular da água (tabela 3.1), confirma a existência de água de hidratação absorvida pelos grupos sulfônicos do ionômero [87]. O aumento da quantidade de água absorvida do ambiente pelo filme é caracterizado pelo aumento da intensidade da banda de absorção em  $1620\text{ cm}^{-1}$  (figura 3.2). Pode-se perceber que a banda correspondente aos grupos sulfônicos se desloca para maiores frequências com o aumento da hidratação. É interessante notar que, além do deslocamento observado, ocorre uma diminuição da largura a meia altura da banda em  $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  com o grau de hidratação. O ionômero possui agregados iônicos (*clusters*), os quais, no estado seco, possuem diâmetro de  $15\text{ \AA}$  [36]. A proximidade dos grupos iônicos no *cluster* pode causar a polarização desses grupos pelo campo eletrostático dos seus contra-íons e íons adjacentes. Este efeito é causado pela polarização do dipolo S-O decorrente do forte campo eletrostático dos íons  $\text{Li}^+$  no agregado iônico [81,88].

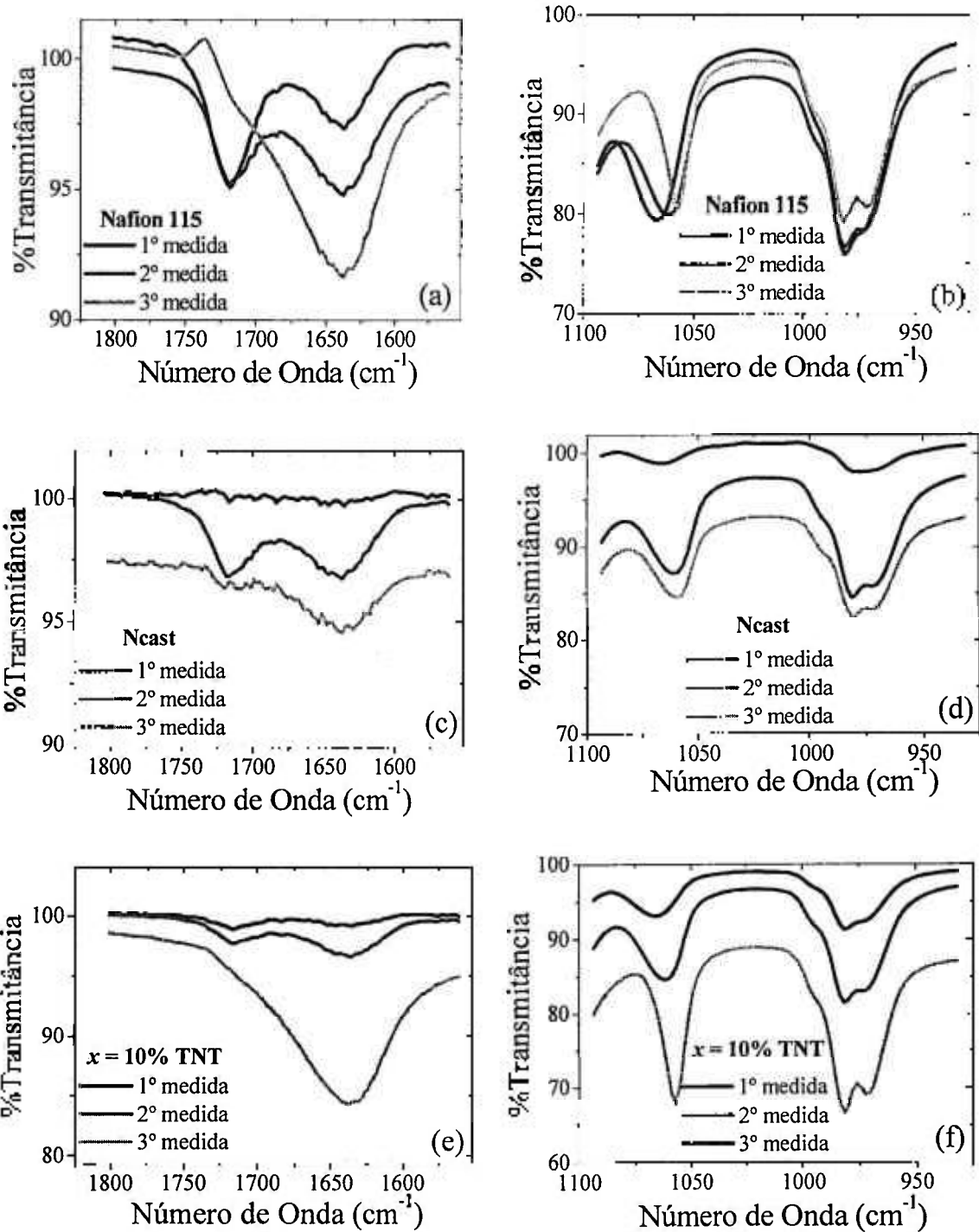


Figura 3.2 – Espectros no infravermelho da banda de absorção de água; da banda de absorção dos grupos sulfônicos na região de  $1060\text{ cm}^{-1}$ ; e das ligações éteres entre  $1000$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , para o Nafion (a) e (b), Ncast (c) e (d) e o compósito  $x = 10\%$  TNT (e) e (f).

O processo de hidratação causa a dissociação iônica e a blindagem dos grupos sulfônicos contra a polarização causada pela presença de íons  $\text{Li}^+$ , fazendo com que a largura a meia altura apresente uma distribuição mais estreita. A variação da largura a meia altura descrita previamente é uma evidência da existência dos agregados iônicos tanto nos polímeros como nos compósitos. Este resultado está de acordo com outros trabalhos já publicados, que mostram, através da análise de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), que a formação dos *clusters* é também observada em membranas compósito [70,61].

Os *clusters* não são constituídos apenas de grupos iônicos e água, mas também parte das cadeias laterais contendo os grupos éteres [16,88,89]. As bandas de absorção na região entre 1000 a 950  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento simétrico das ligações éteres encontradas nas cadeias laterais do Nafion [88]. Essa região é mostrada na figura 3.2(b), (d) e (f), onde é evidente que o aumento da hidratação produz um aumento na intensidade relativa do pico de menor número de onda (965  $\text{cm}^{-1}$ ) em relação ao pico em 980  $\text{cm}^{-1}$ . Essa relação tem sido explorada a fim de se conhecer a qual banda é atribuída à ligação éter correspondente na composição química do Nafion [88]. O desdobramento observado nesta região está relacionado com a localização de cada uma das ligações éteres na morfologia do Nafion. O aumento em intensidade da banda de 965  $\text{cm}^{-1}$  em relação à de 980  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da hidratação é associado com a polarização do grupo éter mais próximo aos grupos sulfônicos. Essa característica morfológica é observada em todos os espectros medidos (fig. 3.2(b), (d) e (f)). Portanto, tanto as características químicas quanto as morfológicas dos eletrólitos são mantidas nas amostras fabricadas por conformação e com adição do material inorgânico.

A análise de FT-IR é eficaz na caracterização da composição molecular das cadeias poliméricas, como por exemplo, a cristalinidade e a capacidade de retenção de água, e permite avaliar as propriedades morfológicas considerando as regiões que são sensíveis à presença de água na estrutura do polímero. Entretanto, esta técnica fornece poucas informações sobre as propriedades físicas dos filmes. Desta forma, outras técnicas de caracterização são necessárias para avaliar as possíveis mudanças nas propriedades da matriz polimérica.

### 3.1.2 Caracterização física das amostras

A tabela 3.2 apresenta algumas propriedades físicas das três séries de membranas fabricadas com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (TP25, TMP e TNT). Para efeito de comparação, estas

propriedades foram determinadas para filmes comerciais de Nafion 115 e os resultados são listados na tabela 3.2. A capacidade de absorção de água das membranas ( $\Delta M$ ), correlacionadas com o peso equivalente ( $PE$ ), traz informações relevantes sobre a influência da adição da fase inorgânica na matriz polimérica.

Tabela 3.2 – Valores de absorção de água ( $\Delta M$ ), peso equivalente ( $PE$ ), densidade aparente ( $\rho$ ), densidade teórica ( $\rho_T$ ), espessura média ( $l$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) das membranas fabricadas por conformação e Nafion 115.\*

Membrana	$\Delta M$ (%)	$PE$ [ $\text{gmol}^{-1}$ ]	$\rho$ [ $\text{gcm}^{-3}$ ]	$\rho_T^{**}$ [ $\text{gcm}^{-3}$ ]	$l^{***}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ a 30 °C [ $\text{S.cm}^{-1}$ ]
Nafion 115	34	1070	1,97	1,965	127	0,09
Ncast	42	941	1,96	1,965	106	0,12
2,5 TP25	38	991	1,99	1,97	103	0,10
5,0 TP25	38	1006	1,99	1,99	115	0,09
10 TP25	34	1053	1,96	2,05	102	0,09
15 TP25	34	1104	1,93	2,11	114	0,07
2,5 TMP	39	922	1,99	1,97	112	0,10
5,0 TMP	39	975	1,97	1,99	100	0,09
10 TMP	37	1021	1,98	2,05	112	-
15 TMP	36	1137	1,90	2,11	115	0,06
2,5TNT	43	974	1,98	1,97	-	0,09
5,0TNT	44	977	1,99	1,99	100	0,09
10 TNT	56	998	2,02	2,05	103	0,11
15 TNT	61	1051	1,99	2,11	-	0,09

\*Os dados determinados para o Nafion 115 são mostrados para comparação. Dados relatados para o Nafion 115:  $\rho = 1,965 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\sigma = 0,089 \text{ S.cm}^{-1}$  a 25 °C e  $PE = 1100 \text{ g.mol}^{-1}$  [90].

\*\*A densidade teórica foi obtida por meio da regra das misturas usando o valor teórico da densidade da titânia ( $\rho_{\text{TiO}_2} = 3,95 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

\*\*\*O desvio padrão dos valores de  $l$  é de  $\pm 5 \mu\text{m}$ , os valores de  $\Delta M$ ,  $PE$  e  $\rho$  possuem incerteza de  $\sim 5\%$  e os valores de condutividade estão associadas a um erro experimental de  $\sim 10\%$ .

Os dados experimentais, referentes à membrana comercial Nafion 115 e à membrana produzida por conformação (Ncast), são semelhantes àqueles encontrados em artigos e nas especificações do Nafion da DuPont [90,91,92].

Os valores da densidade das membranas Nafion 115 e Ncast são muito próximos e estão de acordo com os valores já publicados para este polímero [82,91]. As densidades dos compósitos assumem valores próximos ao do teórico determinado por meio da regra das misturas. Como esperado, a densidade aparente dos compósitos aumenta com a concentração de titânia. No entanto, para concentrações de  $x = 15\%$ , há uma queda da densidade medida em relação à densidade teórica. Essa queda nos valores de densidade pode estar relacionada à formação de bolhas durante a evaporação dos filmes com altas concentrações da fase inorgânica.

Os dados mostrados na tabela 3.2 mostram que a membrana Ncast absorve maior quantidade de água ( $\Delta M = 42\%$ ) que a membrana comercial ( $\Delta M = 34\%$ ). A capacidade de absorção de água das membranas está diretamente relacionada com o equilíbrio entre: a) a pressão osmótica que conduz a diluição das espécies iônicas; b) a energia de interface polímero-água; e c) a deformação elástica das cadeias poliméricas que aumenta de maneira a acomodar os grupos iônicos na interface polímero-água [36]. Os dois primeiros (a e b) estão associados à constante de dissociação do grupo iônico, a qual é a mesma para os dois polímeros estudados. Portanto, a principal diferença entre a capacidade de absorção de água do ionômero comercial e o fabricado (Ncast) está associada à deformação elástica das cadeias poliméricas. A morfologia das membranas comerciais é diferente das membranas produzidas por conformação [78]. A membrana produzida por conformação possui menor cristalinidade devido ao método de fabricação [36,95]. A cristalinidade atua como ligações-cruzadas, limitando a expansão e garantindo a estabilidade mecânica do filme [95]. Para o agregado iônico expandir e absorver água, a expansão deve superar a energia elástica das cadeias poliméricas, sendo essa energia maior quando o material possui maior número de cristalitos [19].

O peso equivalente ( $PE$ ), mostrado na tabela 3.2, reflete a diferença de cristalinidade das amostras. O  $PE$ , definido na seção 1.5, representa a massa, em gramas, do polímero seco que neutraliza um equivalente de base. Esta definição mostra que o  $PE$  indica a concentração iônica da amostra, ou seja, para o caso do Nafion, reflete a quantidade de ramificações. As ramificações em polímeros impedem a cristalização da amostra, pois não permitem a acomodação das cadeias em uma rede tridimensional [93]. O peso equivalente do Nafion 115

está em acordo com as especificações do fabricante [90,92], porém o Ncast possui um menor  $PE$ , resultante do processo de fabricação [80]. A redução do peso equivalente de  $1070 \text{ gmol}^{-1}$  do Nafion 115 para  $940 \text{ gmol}^{-1}$  do Ncast indica que o Nafion 115 possui um menor número de ramificações, desta forma, este polímero possui maior número de regiões que podem ser submetidas à cristalização.

A redução da cristalinidade das membranas fabricadas permite uma maior absorção de água, no entanto, resulta em uma menor resistência mecânica. Por outro lado, uma fração elevada de cristalitos diminui a capacidade de absorção de água dos polímeros e, conseqüentemente, reduz a condutividade elétrica destes materiais [79,80]. Desta forma, a caracterização da cristalinidade nos materiais produzidos por conformação se torna relevante para entender as diferentes respostas obtidas nas caracterizações apresentadas na tabela 3.2. Entretanto, a relação entre o  $PE$  e  $\Delta M$  é indireta, fazendo-se necessário a caracterização da cristalinidade por outra técnica.

A cristalinidade dos ionômeros pode ser analisada por meio da técnica de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) [94]. Na figura 3.3 são apresentadas as curvas de DSC para as amostras poliméricas.

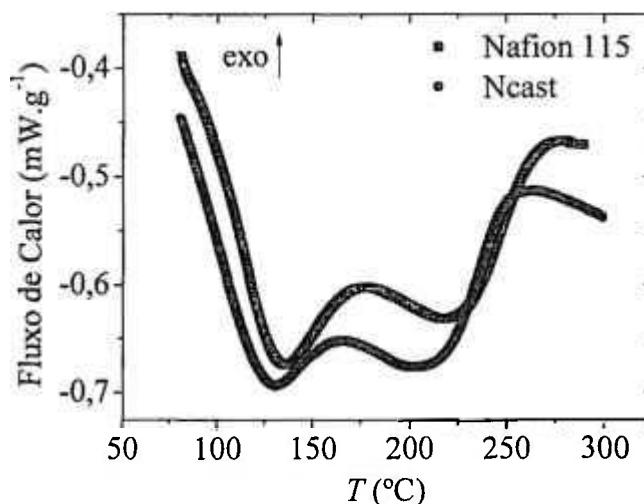


Figura 3.3 – Análise de calorimetria diferencial de varredura para o Nafion 115 e o Ncast.

As curvas medidas para os dois polímeros estudados são semelhantes, apresentando dois picos endotérmicos. O primeiro pico observado em  $T \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$  é associado à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos grupos sulfônicos do polímero [15]. O segundo pico em

$T \sim 210$  °C está relacionado com o grau de cristalinidade das amostras [95]. O polímero Ncast possui de  $T_g \sim 120$  °C, a qual é cerca de 10 °C inferior ao polímero comercial Nafion 115. Esta diferença está relacionada com o grau de cristalinidade das amostras. A cristalinidade diminui a mobilidade das cadeias poliméricas fazendo com que a transição vítrea ocorra em maiores temperaturas [96]. A área do segundo pico calculada para o Nafion 115 ( $\sim 6$  cal.g<sup>-1</sup>) indica o seu correspondente grau de cristalinidade, esse valor é maior que o calculado para o Ncast ( $\sim 5$  cal.g<sup>-1</sup>). Tal redução observada para os polímeros produzidos por conformação pode explicar os diferentes valores de capacidade de absorção de água e condutividade elétrica listados na tabela 3.2 [94,97].

A figura 3.4 mostra a dependência da absorção de água com a concentração da fase inorgânica apresentada na tabela 3.2 para os três tipos de titânia estudados. Os compósitos TP25 e titânia mesoporosa (TMP) exibem um comportamento de absorção de água bastante semelhante aos encontrados em outros compósitos similares [57,58]. Com o aumento da concentração de titânia de  $x = 2,5$  a 15% há uma pequena redução de  $\Delta M$ . Nesta faixa de concentração, a redução de  $\Delta M$  é de 38% para 34% e de 39% para 36% para os compósitos TP25 e TMP, respectivamente. Por outro lado, a adição de nanotubos resultou em um aumento pronunciado da absorção de água com o aumento da concentração da segunda fase. Esse aumento representa uma variação de  $\Delta M = 43\%$  ( $x = 2,5\%$ ) para  $\Delta M = 61\%$  ( $x = 15\%$ ).

A redução de  $\Delta M$  para as amostra de TP25 e TMP pode estar relacionada com o *PE*. O peso equivalente observado na tabela 3.2 aumenta com a concentração de titânia. O aumento da concentração de titânia de  $x = 0$  para  $x = 15\%$  resultou em um aumento do peso equivalente de 163 gmol<sup>-1</sup> para o TP25, 196 gmol<sup>-1</sup> para o TMP e de 110 gmol<sup>-1</sup> para os compósitos com adição de nanotubos. É importante notar que o *PE* é uma característica intrínseca dos polímeros e, em princípio a adição de um material inorgânico não deveria alterar o seu valor [16,23]. Este resultado necessita de análises adicionais para se definir a exata relação entre o peso equivalente e a concentração da fase inorgânica. Uma possível explicação para o comportamento observado da capacidade de absorção de água dos compósitos, é que as partículas de titânia (TP25 e TMP) podem diminuir a capacidade de deformação das moléculas do polímero inibindo a absorção de água. Por outro lado, os nanotubos adicionados ao Nafion modificam o comportamento de  $\Delta M$  de maneira diferente. Foi determinado, pela técnica de difração de raios X, que os nanotubos de titânia possuem íons residuais superficiais (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>), resultante do processo de síntese [98]. Os íons presentes na estrutura dos nanotubos

de titânia e sua elevada área superficial contribuem para que uma maior quantidade de água entre em equilíbrio com a membrana (fig. 3.4).

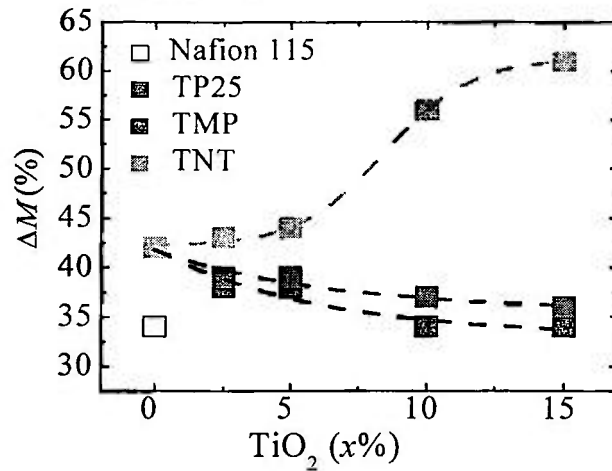


Figura 3.4 – Dependência da absorção de água ( $\Delta M$ ) com a composição relativa de  $\text{TiO}_2$  para as amostras das séries TP25, TMP, TNT e Nafion 115.

### 3.1.3 Análise Termogravimétrica

Além da medida de absorção de água ( $\Delta M$ ), a capacidade de retenção de água de membranas previamente saturadas foi analisada por meio de medidas termogravimétricas. As figuras 3.5 e 3.7 mostram a perda de massa de água ( $\Delta m$ ) em função do aumento da temperatura dos polímeros e dos compósitos, respectivamente. As derivadas da curva de retenção de água em relação a  $T$  são mostradas para algumas composições com a finalidade de avaliar a temperatura em que ocorre a máxima perda de água das amostras.

A figura 3.5 mostra que, nas condições experimentais da análise termogravimétrica, as membranas perdem a água absorvida até  $\sim 150^\circ\text{C}$ . Pode-se perceber que o Nafion 115 possui capacidade de retenção de água superior que o Ncast. Essa diferença pode ser avaliada por meio do mínimo da derivada  $d\Delta m/dT$  que ocorre em  $T \sim 80^\circ\text{C}$  para o Ncast e  $T \sim 90^\circ\text{C}$  para o Nafion 115. Os dados mostrados na tabela 3.1 mostram que o Ncast possui menor peso equivalente que o Nafion 115. O menor peso equivalente evidencia que as amostras de Ncast possuem mais íons na sua estrutura. A membrana com maior quantidade de íons pode absorver maior quantidade de água para neutralizar as cargas dipolares desses grupos iônicos. Porém, o polímero com menor concentração iônica possui maior retenção de água do que o Ncast. Estudos relatados mostram que as propriedades da água absorvida estão relacionadas com a morfologia das membranas poliméricas [99]. No interior das micelas invertidas, a água

próxima à superfície dos *clusters* é mais fortemente ligada do que a água nas regiões centrais do *cluster*. Por outro lado, a água no centro dos *clusters* possui características similares àquelas da água interagindo entre si, ou seja, a qual não está confinada em estruturas nanoporosas [100]. Desta forma, uma morfologia de *cluster* que possuir uma maior fração de moléculas de água fortemente ligada deve favorecer a evaporação em maiores temperaturas.

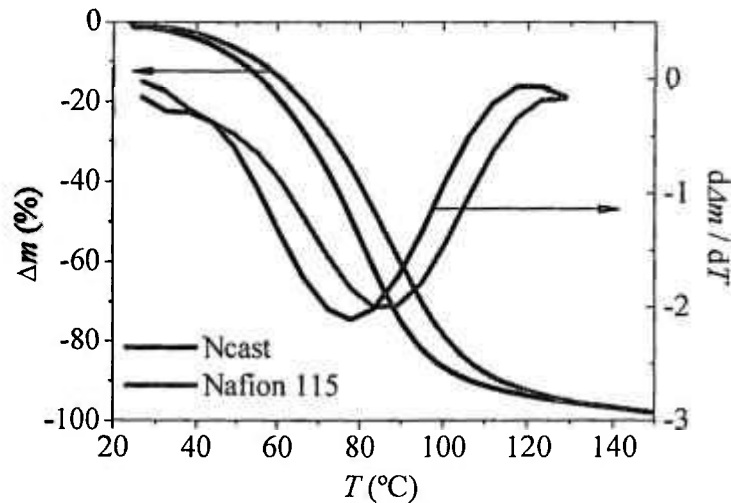


Figura 3.5 – Análise termogravimétrica do Nafion (esquerda) e derivada da perda de massa de água em relação à temperatura (direita).

Estudos anteriores, realizados por meio de análise de SAXS, possibilitaram a determinação de um parâmetro importante sobre a evolução morfológica do Nafion [36]. A análise das medidas de SAXS, com o controle de *RH*, mostrou que o diâmetro do *cluster* aumenta com a hidratação. Quanto mais moléculas de água são absorvidas pelo *cluster*, mais grupos sulfônicos são reorientados e acomodados na interface polímero-água, de maneira que a interface polímero-água por grupo sulfônico permanece constante com a hidratação como mostrado na figura 3.6.

As membranas comerciais possuem uma maior cristalinidade, e os cristalitos impedem uma maior absorção de água, mantendo as dimensões dos *clusters*. Por outro lado, a membrana Ncast, com menor número de cristalitos, apresenta maior absorção de água, aumentando o tamanho dos *clusters* e diminuindo seu número [20,35]. Este efeito pode levar a absorção de água mais fracamente ligada no interior do *cluster*, acarretando em uma maior taxa de evaporação [100].



Figura 3.6 – Esquema da expansão morfológica do Nafion hidratado [20,36].

As curvas de perda de massa relativas aos compósitos mostram que o compósito TP25 exibe curvas de retenção de água próximas à da membrana Ncast em toda a faixa de concentração estudada (figura 3.7). No entanto, a composição de 5% em massa obteve o melhor resultado. O ponto de mínimo observado na derivada da perda de água em relação à temperatura mostrada na figura 3.7(a) para a concentração de  $x = 5\%$  está localizado em  $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e este valor é  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  maior que a temperatura de máxima perda de massa do Ncast. A composição de  $x = 2,5\%$  do compósito TMP apresenta um pequeno ganho na retenção de água comparado ao TP25 com uma temperatura de evaporação da água de  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partícula P25 da Degussa não é porosa e possui uma área de superfície específica menor ( $50\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) comparado à titânia mesoporosa ( $115\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). No entanto, não se observa uma relação entre a área de superfície específica das partículas e a capacidade de retenção de água para os compósitos TP25 e TMP. Por outro lado, um comportamento diferente é observado para os compósitos TNT. As membranas constituídas de nanotubos de titânia retiveram uma maior quantidade de água. Apesar dos compósitos TP25 e TMP não apresentarem uma clara relação da perda de água com a área de superfície da titânia, o comportamento dos compósitos TNT com relação à capacidade de retenção da água pode estar relacionada com a alta área de superfície específica dos nanotubos ( $200\text{ a }400\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), com a morfologia tubular e com os grupos iônicos encontrados na superfície [75]. Estes resultados mostram que a retenção de água dos compósitos em maiores temperaturas não está relacionada apenas à superfície hidrofílica e a alta área de superfície das partículas, mas, possivelmente, com a morfologia das partículas.

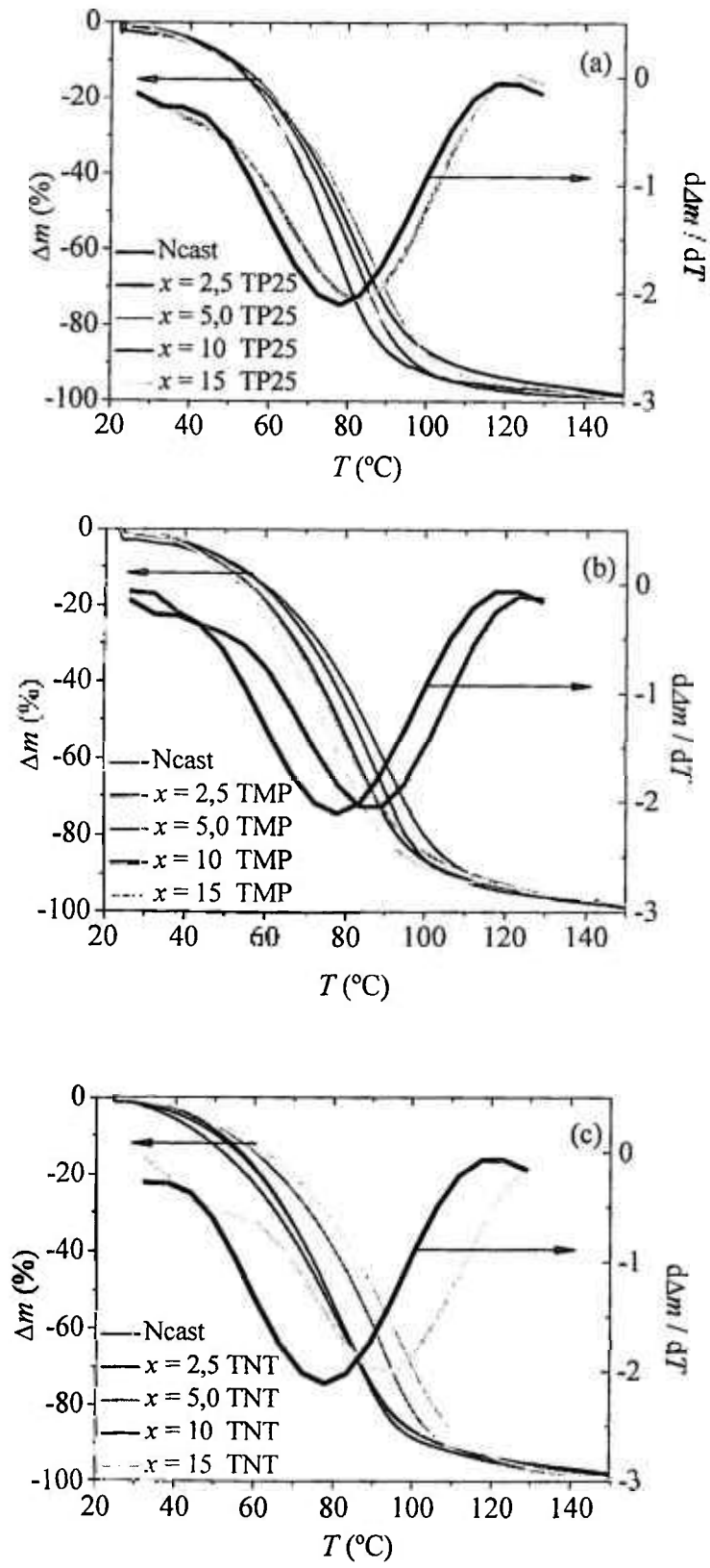


Figura 3.7 – Análise termogravimétrica (eixo y da esquerda) e as respectivas derivadas ( $d\Delta m/dT$ , eixo y da direita) para os compósitos a) TP25; b) TMP; e c) TNT.

### 3.1.4 Medidas de condutividade elétrica

A condutividade elétrica é um parâmetro essencial neste estudo, pois este trabalho consiste em modificar o polímero Nafion atuando diretamente nesta propriedade. No entanto, não se busca aumentar a condutividade elétrica em baixas temperaturas, porque nestas condições o Nafion é considerado bom condutor protônico [44]. O maior desafio está em igualar ou aumentar a condutividade elétrica do Nafion em temperaturas elevadas ( $\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

A análise da condutividade elétrica (iônica) das amostras foi realizada por meio de medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura. A análise da condutividade elétrica desses eletrólitos permite estudar o mecanismo de transporte elétrico. A figura 3.8 apresenta os diagramas de espectroscopia de impedância para a amostra Ncast e o compósito TP25  $x = 5\%$ . A partir dos dados experimentais, pode ser determinada a dependência da resistência elétrica como função da temperatura.

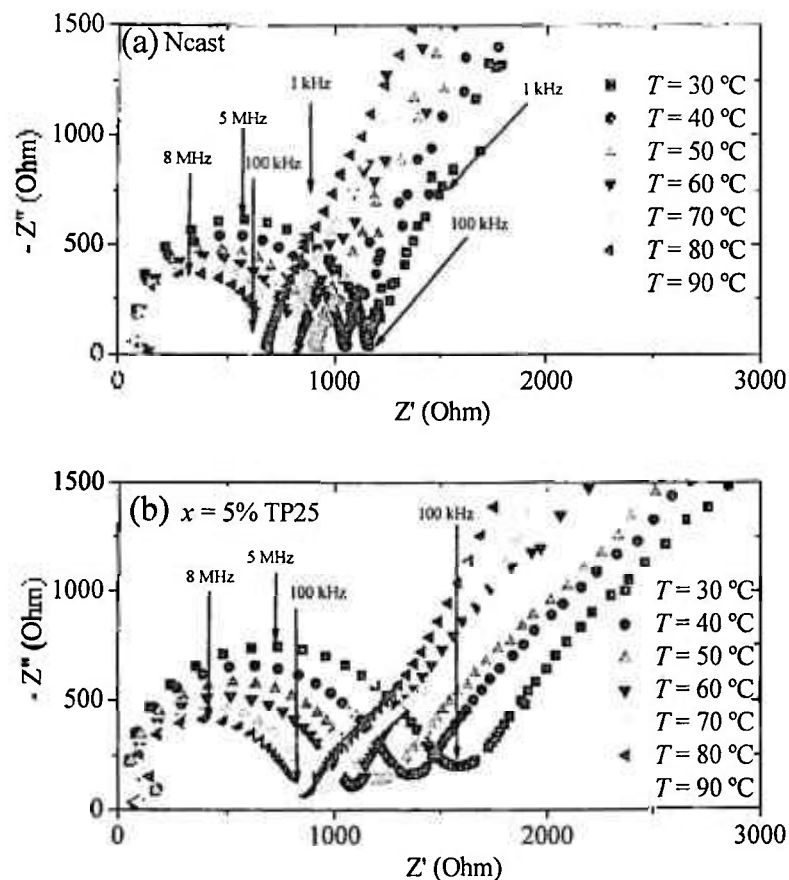


Figura 3.8 – Espectros de impedância eletroquímica medidos em diversas temperaturas do a) Ncast e b) do compósito TP25.

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas previamente com a câmara porta-amostra em circuito aberto (sem amostra) e circuito fechado para avaliar a contribuição do aparato de medida nos dados obtidos. Por meio destas análises foi possível verificar que a contribuição capacitiva, observada nos espectros da figura 3.8, é uma característica do dispositivo de medidas.

Para a análise dos eletrólitos, primeiramente, foi realizada uma variação da amplitude de perturbação ac de 10 mV até 200 mV. Desta maneira, foi possível avaliar que na região de altas frequências ( $f > 10$  kHz), os dados medidos são independentes da amplitude de perturbação, caracterizando esta região como a de resistência ôhmica e associada às propriedades do eletrólito. Desta forma, a resistência elétrica das amostras pode ser determinada pelo intercepto do arco de alta frequência com o eixo real do plano complexo. Na figura 3.8 pode-se perceber que a resistência das amostras diminui gradativamente com o aumento da temperatura. Esta característica pode ser melhor observada nas figuras 3.9 e 3.10, onde estão apresentados gráficos tipo Arrhenius construídos com os dados obtidos da figura 3.8 para as amostras estudadas.

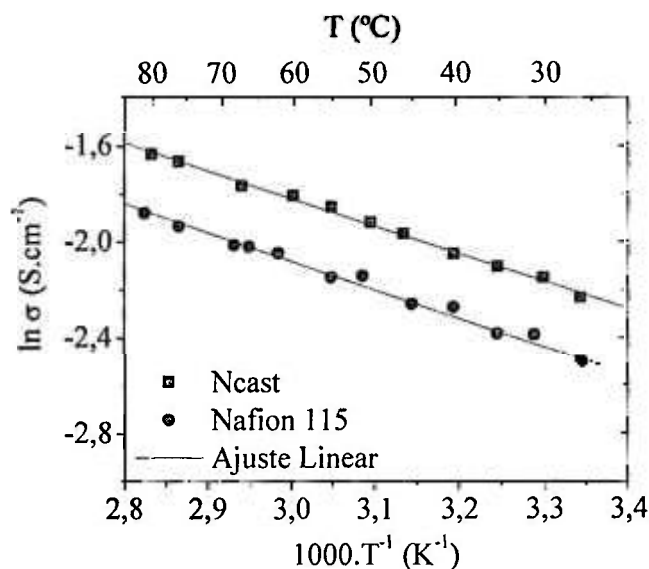


Figura 3.9 - Gráfico de Arrhenius das membranas em RH = 100% comparando o Nafion 115 com o Ncast.

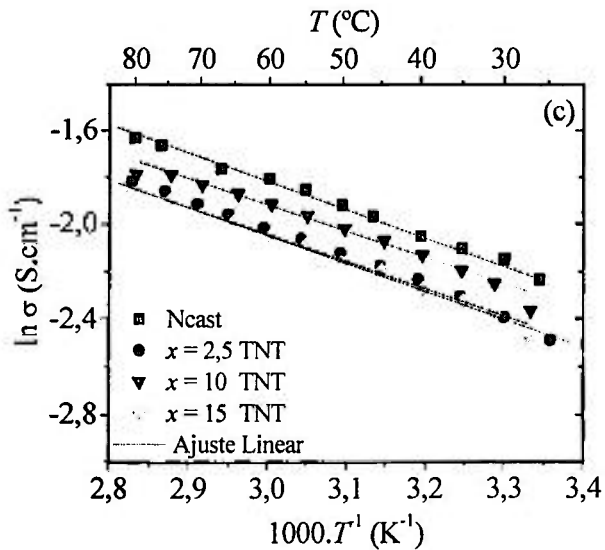
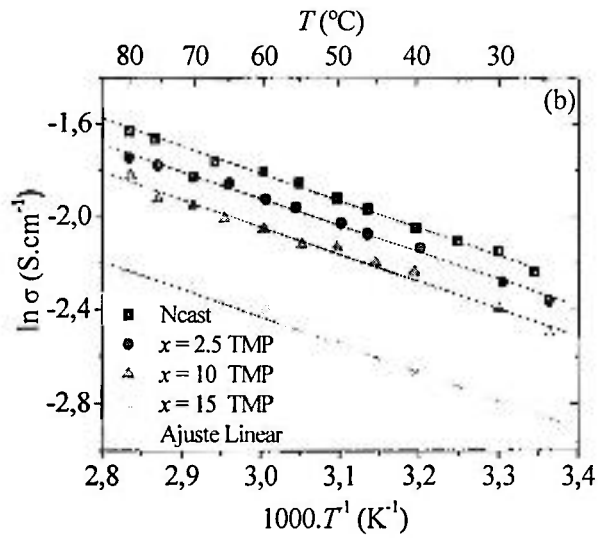
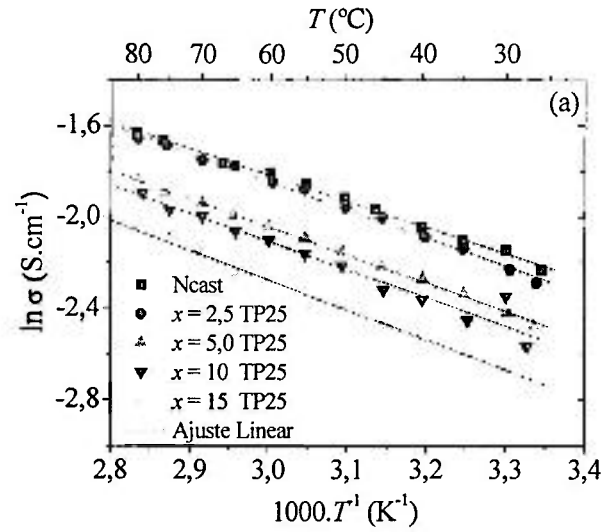


Figura 3.10 – Gráficos de Arrhenius das membranas em RH = 100%: a) compósitos TP25; b) compósitos TMP; e c) compósitos TNT. As retas representam os ajustes lineares.

A maior condutividade elétrica ( $\sigma$ ) a 30 °C do eletrólito Ncast em relação ao Nafion 115 apresentada na tabela 3.2 é confirmada em toda a faixa de temperatura estudada, exibindo um comportamento elétrico do tipo Arrhenius. A inclinação das retas ajustadas é essencialmente igual, indicando que o mecanismo de transporte elétrico é o mesmo para os polímeros estudados. O valor calculado da energia de ativação do transporte iônico é de 0,1 eV e está em excelente acordo com dados relatados [41]. Este valor define o mecanismo de transporte de Grotthuss característico do Nafion [43].

Os valores medidos de  $\sigma$  do Nafion 115, mostrados na tabela 3.2, estão em bom acordo com os valores relatados para este eletrólito polimérico [52,101]. A membrana Ncast possui condutividade elétrica superior à do Nafion 115,  $\sigma = 0,12$  e  $0,09 \text{ Scm}^{-1}$ , respectivamente. Esta diferença pode ser explicada pelo fato do Ncast absorver mais água. A maior absorção de água das membranas produzidas por conformação diminui o caminho livre médio para a condução protônica, causada pela presença de cristalitos na membrana comercial [36].

Os dados apresentados na tabela 3.2 mostram que a condutividade das amostras diminui com o aumento da concentração da fase inorgânica. Para os compósitos formados a partir da adição de TP25 e TMP essa diminuição é de  $\sim 0,03 \text{ S.cm}^{-1}$  na faixa de concentração de  $x = 2,5\%$  a  $x = 15\%$ . Os compósitos formados com nanotubos não apresentam diferenças significativas de  $\sigma$  nas composições estudadas, e mesmo a altas concentrações relativas ( $x \geq 10\%$ ) possuem condutividade elétrica mais próximas às do Nafion ( $x = 0\%$ ). Esta característica é mais evidente na figura 3.11.

A dependência de  $\sigma$  com a temperatura dos compósitos exibe comportamento similar ao dos polímeros. Adicionalmente, os compósitos apresentam uma dependência da condutividade com a concentração de titânia. As energias de ativação para o transporte iônico calculados para os compósitos são as mesmas ( $\sim 0,1 \text{ eV}$ ), indicando que o mecanismo de transporte elétrico no Nafion não é influenciado significativamente pela fase inorgânica.

Na figura 3.11 é apresentada a dependência de  $\sigma$  com a concentração da fase inorgânica para os compósitos TP25, TMP e TNT. O comportamento dos compósitos TP25 e TMP é similar. Com o aumento da concentração é observada uma redução na condutividade elétrica para as três temperaturas mostradas. A dependência de  $\sigma$  com  $x\%$  sugere que não houve quebra da percolação dos *clusters* na matriz polimérica.

O comportamento dos compósitos formados com nanotubos é bastante distinto. Ao acrescentar 2,5% em massa de TNT nas amostras a condutividade diminui mais

acentuadamente comparada aos dados do TP25 e TMP na mesma concentração. No entanto, ao adicionar a fase inorgânica acima deste valor, a condutividade elétrica não é reduzida e se mantém praticamente constante até  $x = 15\%$ .

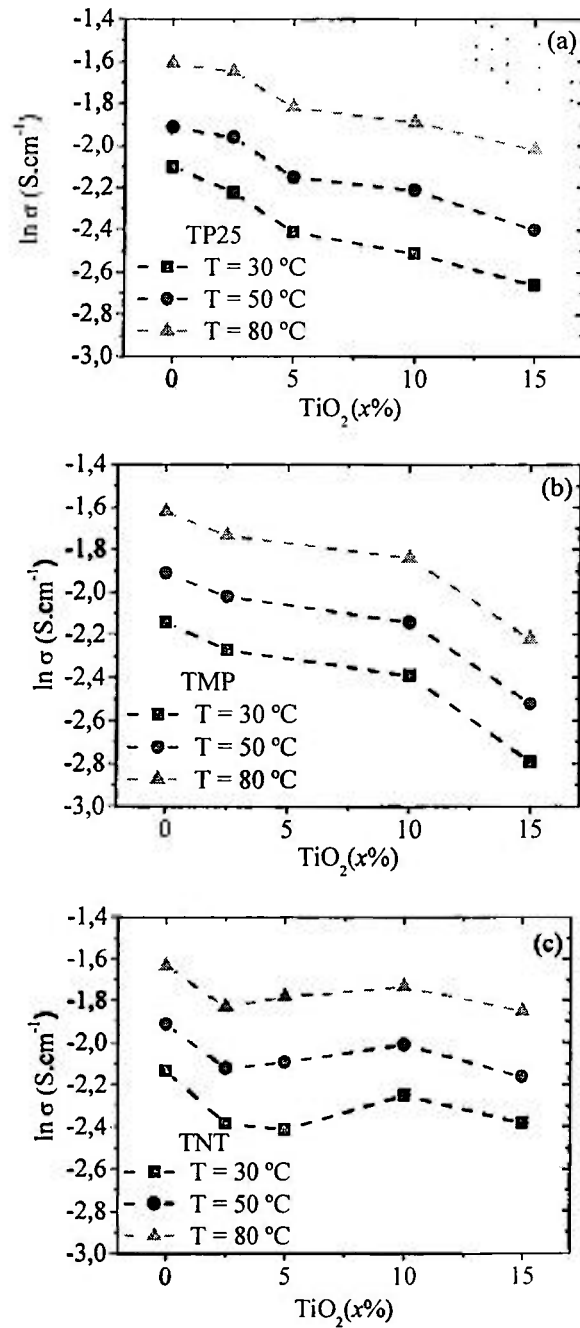


Figura 3.11 – Dependência da condutividade elétrica com a concentração de titânia em  $T = 30, 50$  e  $80$  °C para os compostos a) TP25; b) TMP; e c) TNT.

A redução da condutividade elétrica observada para os compósitos TP25 e TMP com altas concentrações da fase inorgânica é relativamente pequena e está relacionada com a adição de uma fase inorgânica isolante na matriz condutora e com a absorção de água das amostras. Na primeira, a adição gradativa da segunda fase pode reduzir a condutividade elétrica do eletrólito causada pela fração volumétrica ocupada por partículas isolantes de titânia. Na segunda, os valores de absorção de água apresentados na figura 3.4 mostram que a adição da fase inorgânica causa a redução da capacidade de absorção de água das amostras de TP25 e TMP. A partir da análise de FT-IR (fig. 3.2) pode-se perceber que a associação (ou dissociação) dos íons é uma função do grau de hidratação. Deve-se considerar que, a fração volumétrica das amostras com  $x = 15\%$  de titânia corresponde a  $\sim 10 \text{ vol } \%$  e esta fração volumétrica é relativamente baixa para causar a quebra efetiva da percolação dos *clusters* iônicos, porém é suficiente para reduzir a condutividade elétrica das amostras. Esses dados explicam o efeito da fase inorgânica no Nafion para as partículas TP25 e TMP e podem ser utilizados para explicar os resultados obtidos com a adição de nanotubos de titânia. Por meio de espectroscopia de impedância foi verificado que os nanotubos de titânia possuem condutividade protônica [98]. Apesar de os nanotubos apresentarem condutividade elétrica apreciável, a condutividade da matriz (Nafion) é superior. Desta forma, as partículas de nanotubos adicionadas ao Nafion podem ser consideradas isolantes [64] e os resultados de condutividade elétrica, mostrados na figura 3.11 e na tabela 3.2, estão relacionados à maior capacidade de absorção de água. Esta menor dependência de  $\sigma$  com  $x\%$  e a maior capacidade de absorção de água do compósito TNT será refletida nos testes de célula unitária.

### 3.1.5 Caracterização microestrutural

Recentemente, foi mostrado que os compósitos do tipo Nafion-óxido, com concentrações acima de 5% em massa de partículas de cerâmica produzidos por conformação possuem distribuição heterogênea de partículas inorgânicas [60]. Durante a preparação dos compósitos pelo método de conformação, as partículas em suspensão tendem a sedimentar por ação da gravidade em direção ao fundo do molde. Para avaliar a distribuição das partículas na composição ao longo da espessura do filme, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise por energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas na secção transversal dos filmes.

A figura 3.12 apresenta a micrografia do polímero Ncast obtida por MEV.

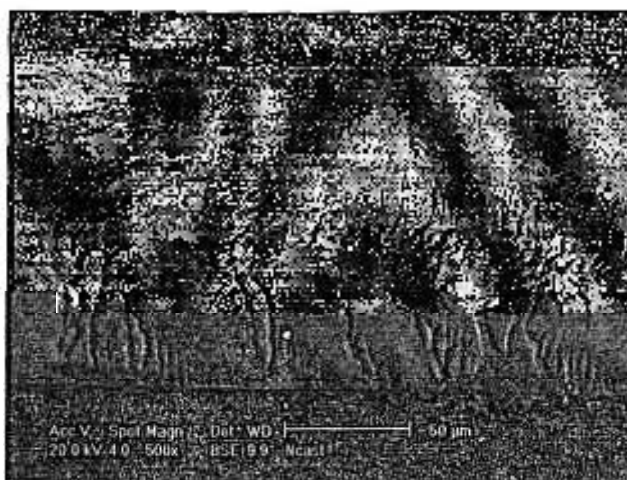


Figura 3.12 - Micrografia da seção transversal da amostra polimérica (Ncast) obtida por MEV.

Pode-se observar que o Ncast é homogêneo ao longo da espessura e as ranhuras observadas na amostra são causadas pelo corte da secção do filme. Na figura 3.13 são mostradas as micrografias do compósito TNT na concentração de  $x = 5\%$  e do compósito TP25 em  $x = 10\%$  obtidas por MEV e os respectivos mapeamentos de titânio obtidos por EDX. Nas micrografias da figura 3.13(a) e (c) a camada mais clara localizada na parte inferior da seção transversal do filme corresponde a fase segregada de titânia, como revelado pela análise de EDX [figura 3.13(b) e (d)]. As imagens da figura 3.13 mostram que as partículas de titânia são detectadas ao longo da espessura da membrana, mas, estão distribuídas heterogeneamente ao longo do filme. A partir da análise de MEV foi mostrado que os valores que correspondem a fração da espessura da fase cerâmica do filme relatados são de  $\sim 15\%$  para os compósitos com concentração de  $x = 10\%$  de titânia [55]. Este valor está próximo dos valores obtidos neste estudo para o TMP na mesma concentração de titânia.

Na figura 3.14 as imagens dos compósitos são apresentadas para os três tipos de partículas estudadas nas concentrações de  $x = 5$  e  $10\%$ . As espessuras características observadas nas imagens foram estimadas e listadas na tabela 3.3.

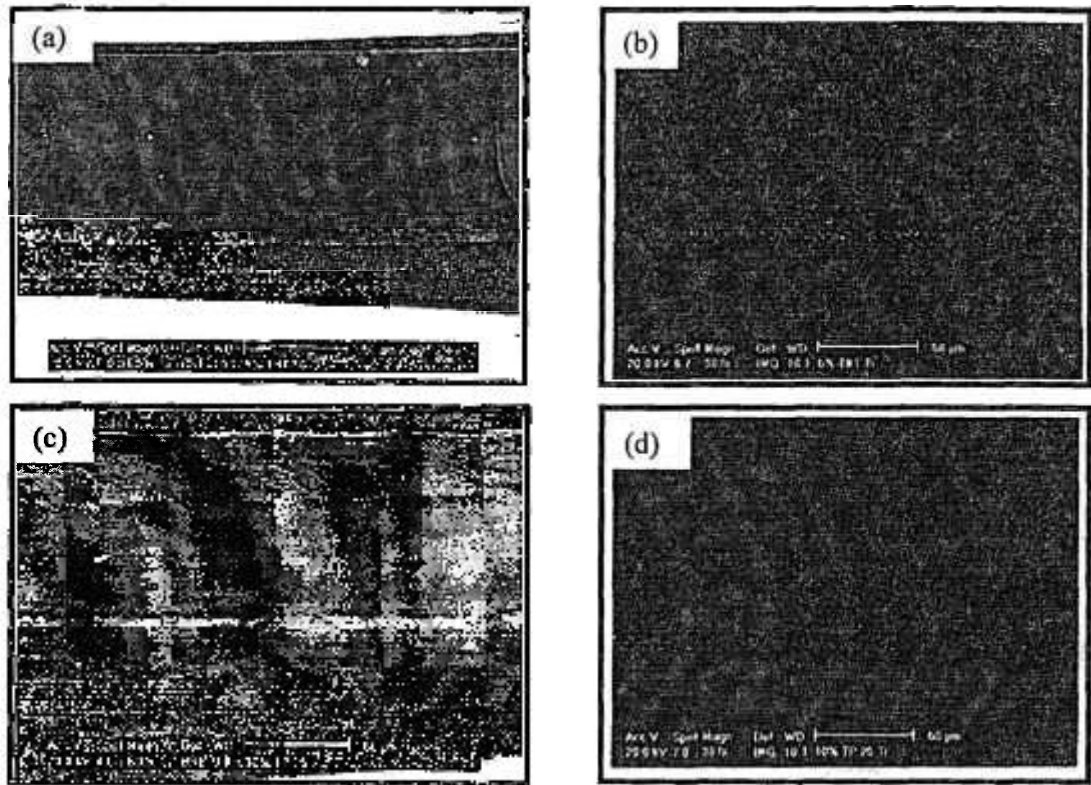


Figura 3.13 – Imagens da seção transversal das amostras obtidas por micrografias eletrônicas (a) e (c) e mapeamento de titânio obtido por EDX (b) e (d) para a concentração de 5% em massa.

Qualitativamente pode-se perceber através da figura 3.14 que os três tipos de compósitos estudados apresentam heterogeneidade na composição. Na concentração de  $x = 5\%$  de titânia é observada uma segregação das fases, a qual corresponde ao lado do fundo do molde onde são confeccionadas as amostras. Além disso, é interessante notar que ao aumentar a concentração de titânia de 5 para 10% a espessura da camada fase cerâmica segregada aumenta. Esse aumento é mais evidente para as amostras de TMP e TNT. Para uma comparação mais quantitativa destes dados, a tabela 3.3 foi construída mostrando os valores estimados da espessura da camada da fase cerâmica.

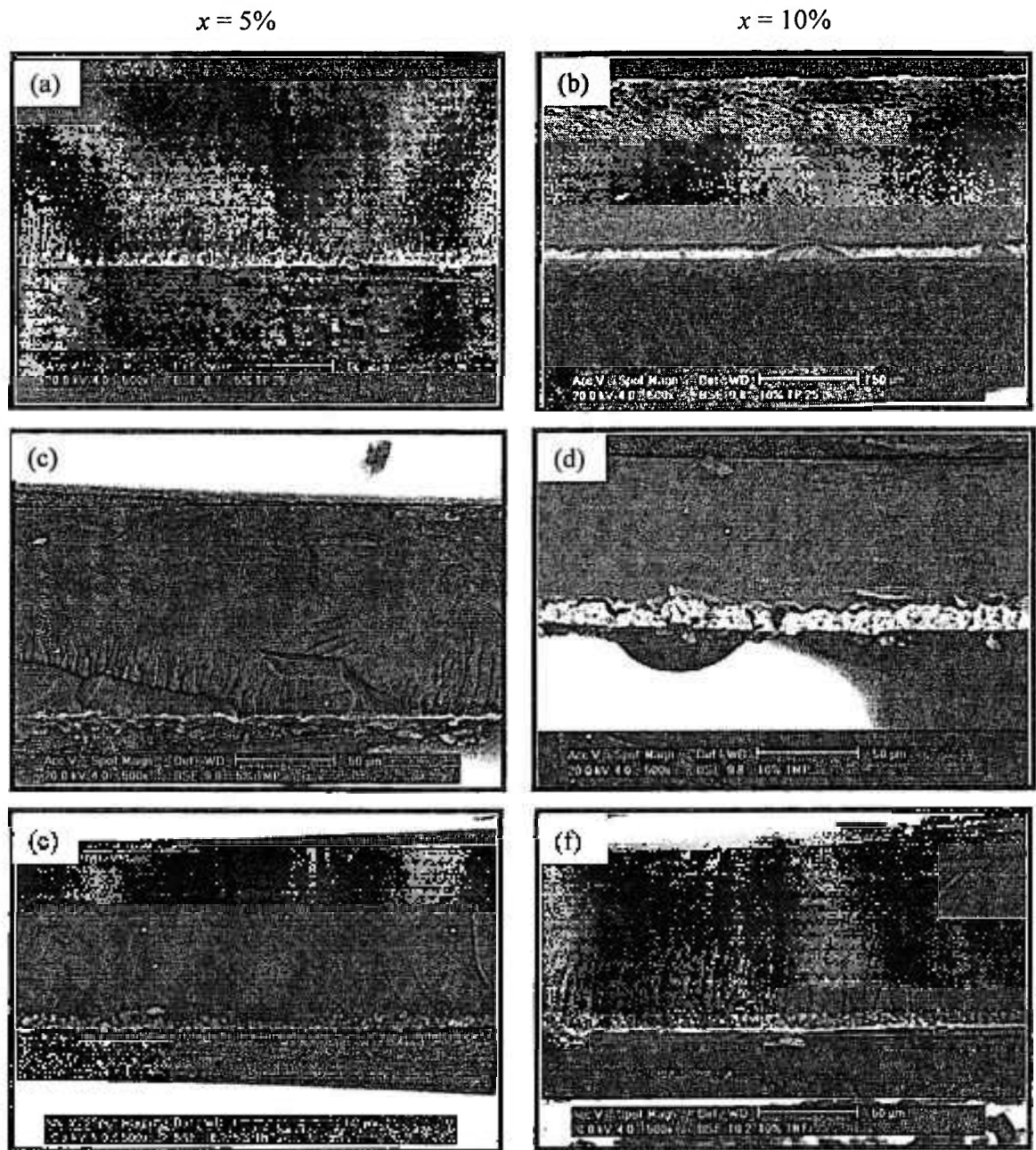


Figura 3.14 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da secção transversal dos compostos com  $x = 5\%$  e  $10\%$  de TP25 (a) e (b), TMP (c) e (d) e TNT (e) e (f) obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Os dados na tabela 3.3 mostram que os compostos com baixas concentrações de material cerâmico ( $x = 5\%$ ) possuem a camada da segunda fase mais fina. Como será mostrado nos testes de célula a combustível na seção 3.2 deste capítulo, as camadas dos compostos com  $x \leq 5\%$  não influenciam significativamente as respostas medidas em células unitária.

Tabela 3.3 – Valores estimados da espessura da camada da fase cerâmica observadas na análise de microscopia eletrônica de varredura.

Filme	Espessura da fase cerâmica ( $\mu\text{m}$ )	Espessura total do filme ( $\mu\text{m}$ )	Fração da fase cerâmica (%)
$x = 5\%$ TP25	6	103	6
$x = 10\%$ TP25	8	91	9
$x = 5\%$ TMP	4	106	4
$x = 10\%$ TMP	12	88	14
$x = 5\%$ TNT	5	97	5
$x = 10\%$ TNT	9	86	10

As partículas utilizadas possuem diferentes formas e áreas de superfície específica. Ambos são parâmetros que influenciam as dispersões das partículas das suspensões que são utilizadas na preparação dos filmes. A tabela 3.3 mostra que as três partículas de titânia se concentram em um lado da membrana e formam espessuras semelhantes para as amostras de 5%, as quais medem 6, 4 e 5  $\mu\text{m}$  para os compósitos TP25, TMP e TNT, respectivamente. No entanto, ao aumentar a concentração para  $x = 10\%$ , a espessura da camada cerâmica aumenta mais pronunciadamente para o compósito TMP. O compósito TNT possui a segunda maior espessura e o TP25 é o mais homogêneo nesta concentração.

De fato, as suspensões de nanotubos durante o processo de conformação foram as mais difíceis de serem dispersas em ultrassom, resultando nos compósitos com, aparentemente, maior heterogeneidade da concentração de partículas ao longo da espessura. Esta característica pode resultar em diferentes comportamentos da célula unitária dependendo do lado que se posiciona o lado concentrado de titânia na célula, como será mostrado adiante nas medidas de célula a combustível.

Devido à forte afinidade da região hidrofílica, ou seja, à atração entre os dipolos dos *clusters*, possivelmente as nanopartículas adicionadas não interagem diretamente com os grupos sulfônicos do Nafion. As dimensões dos agregados iônicos medidos do Nafion são de  $\sim 4$  nm, que é inferior aos diâmetros médios das partículas estudadas. Essas diferenças nas dimensões podem provocar impedimento físico que previne as partículas cerâmicas de interagirem com os grupos sulfônicos. Essa hipótese é sugerida pelos dados apresentados de

FT-IR, que mostraram que a estrutura das ligações químicas do Nafion não é alterada com a adição dos compostos inorgânicos.

### 3.1.6 Estabilidade térmica

Devido às altas temperaturas ( $\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que os eletrólitos são submetidos quando usados em célula a combustível, a análise termogravimétrica (TGA) pode trazer informações sobre a estabilidade dos compósitos. A figura 3.15 mostra os gráficos de perda de massa em função da temperatura para o polímero Ncast (a) e os compósitos com  $x = 10\%$  (b). Ambos os polímeros exibem comportamento similar com o início da perda de massa em  $T \sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$  [62]. Entretanto, a degradação térmica observada para o Nafion 115 ocorre em temperaturas mais elevadas ( $T \sim 325\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Na faixa de temperatura entre  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  a curva de degradação térmica apresenta um ombro, que precede outra perda significativa de massa na faixa de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando ocorre a degradação completa. Foi relatado, por meio de análise de TGA acoplada a um espectrômetro de massa, que a primeira perda de massa ( $T \sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) corresponde à degradação dos grupos sulfônicos do Nafion, e a segunda ( $T \sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) à degradação das cadeias laterais ( $\text{CFO}^+$ ) e do esqueleto polimérico ( $\text{C}_3\text{F}_5^+$ ) [64].

Na figura 3.15(b) estão apresentadas as curvas de degradação térmica para os compósitos. Estas amostras apresentaram os mesmos processos de degradação do Nafion. Entretanto, a perda de massa atribuída aos grupos sulfônicos é melhor definida e ocorre em temperaturas menores. A temperatura do processo de degradação dos grupos sulfônicos, dos compósitos TMP e TNT ocorreu em  $\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o compósito TP25 em  $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O segundo processo de degradação, atribuído à perda das cadeias laterais e esqueleto polimérico ocorreu em faixa de temperatura similar para os três compósitos estudados, iniciando a  $\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$  e completando-se a  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

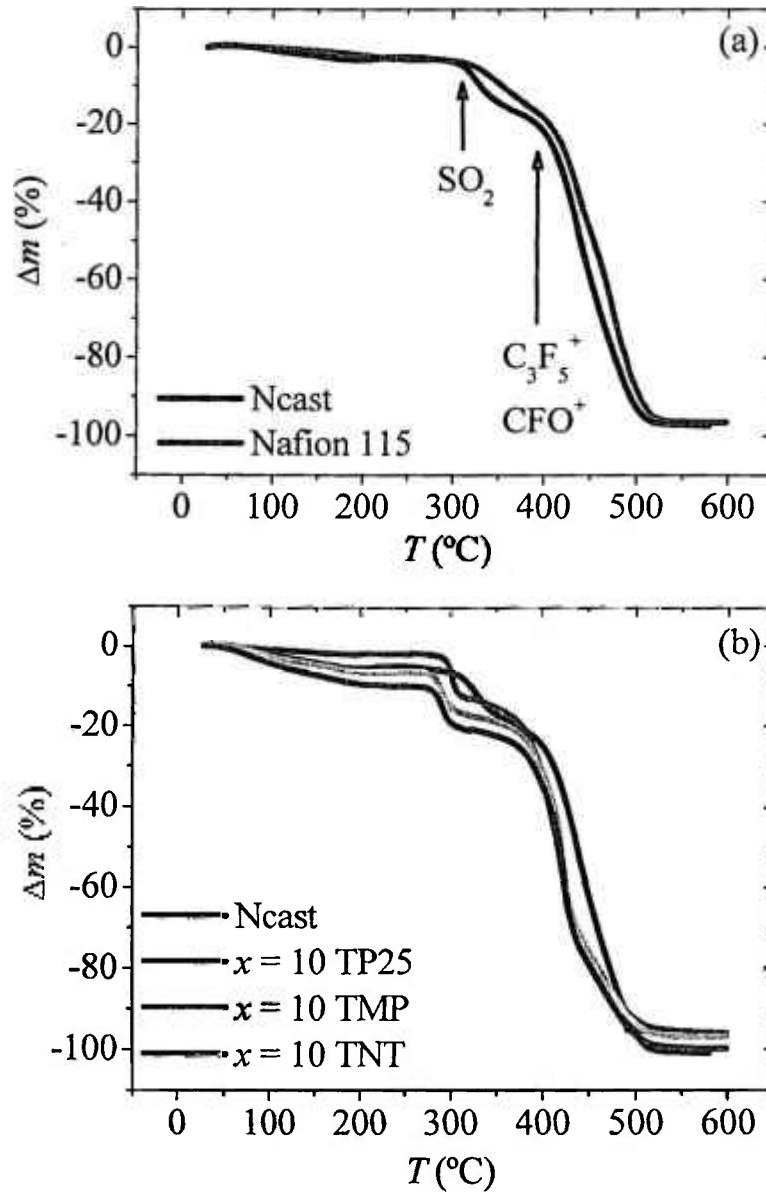


Figura 3.15 – Análise termogravimétrica do (a) polímero Ncast; e (b) dos compostos TP25, TMP e TNT na concentração de  $x = 10\%$ .

A redução da temperatura de degradação dos grupos sulfônicos observada na amostra de Nafion- $x\%$   $\text{TiO}_2$  foi associada ao efeito catalítico da titânia [64]. Como a modificação das curvas de TGA das membranas compostas em relação ao Nafion é mais significativa na região de degradação dos grupos  $-\text{SO}_3^-$ , foi argumentado que a titânia interage com os grupos sulfônicos do Nafion e, portanto, se localiza nas regiões hidrofílicas do polímero [64]. No presente estudo tal argumentação é possivelmente inválida, pois o tamanho médio das partículas/aglomerados de  $\text{TiO}_2$  são maiores que as dimensões estimadas para os *clusters*

iônicos (~ 4nm) [38]. Entretanto, análises mais detalhadas são necessárias para estabelecer a localização das partículas inorgânicas e sua eventual interação com os grupos constituintes da estrutura do Nafion.

É importante destacar que, mesmo com a diminuição da temperatura de degradação dos compósitos com titânia para  $T \sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ , essa temperatura é suficientemente mais alta que a  $T$  de operação das células a combustível (~ 130 °C). No entanto, há outras propriedades do Nafion que podem impedir a elevação da temperatura de operação para ~ 130 °C. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do Nafion é de ~ 110 °C e a operação da célula acima desta temperatura é influenciada por este parâmetro. Para  $T > T_g$  ocorre a transição relativa ao desordenamento dos grupos sulfônicos e à perda da estabilidade morfológica do Nafion [15], resultando em menor condutividade iônica.

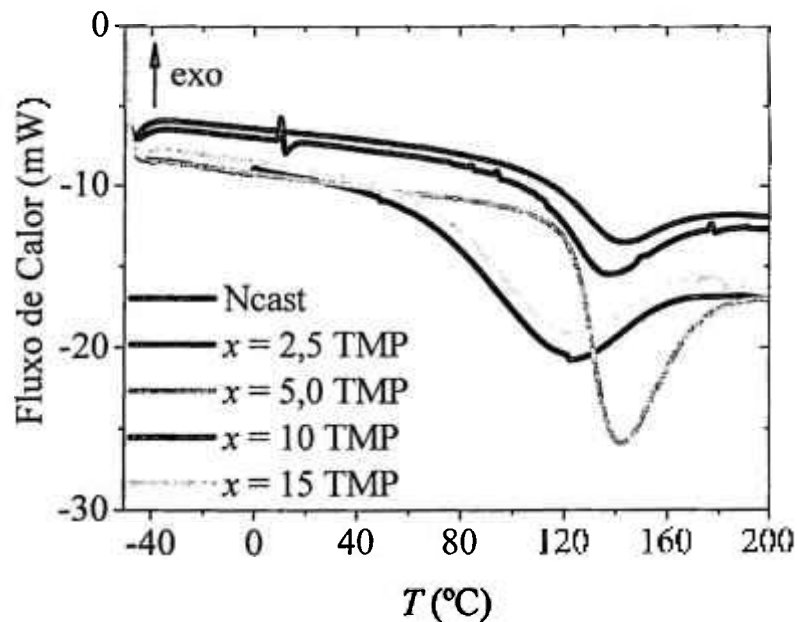


Figura 3.16 – Análise de calorimetria diferencial de varredura das amostras compósitas TMP.

Para avaliar mais detalhadamente as propriedades térmicas dos compósitos foram realizadas análises de DSC. Na figura 3.16 são apresentados os resultados para o compósito TMP. A  $T_g$  do Ncast, determinada pelo pico endotérmico a ~ 110 °C, está em bom acordo com os dados disponíveis [15,16], e a adição de  $\text{TiO}_2$  provoca um evidente aumento de ~ 20 °C na  $T_g$ , observado pelo deslocamento para maiores  $T$  do pico endotérmico dos compósitos TMP.

### 3.2 Testes em células a combustível

A figura 3.17 apresenta curvas de polarização (I-V) típicas das células a combustível tipo PEM utilizando eletrólitos compósitos. As curvas de polarização apresentadas na figura 3.17 para os compósitos TP25 e TMP são relativas à análise da influência da distribuição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nas membranas. Foram realizadas medidas de I-V a 80 °C e 130 °C posicionando os MEA's de forma a ter o lado com maior concentração de  $\text{TiO}_2$  do eletrólito compósito em contato com o anodo (lado a) ou com o catodo (lado c). Duas concentrações  $x = 5\%$  e  $10\%$  foram analisadas do compósito TP25 [fig. 3.17(a) e (b)] e a concentração de  $x = 10\%$  de TMP foi avaliada em função da temperatura de operação da célula [figura 3.17(c) e (d)].

As curvas de polarização refletem as observações da microestrutura das amostras apresentadas na figura 3.11, nas quais foi observado que compósitos TP25 e com concentrações de  $\text{TiO}_2$   $x \leq 5\%$  são mais homogêneos, e o desempenho destes eletrólitos praticamente não depende do lado da amostra. Por outro lado, aumentando-se a concentração para  $x = 10\%$ , a maior espessura da camada segregada de  $\text{TiO}_2$  resulta em uma maior diferença de desempenho da célula dependendo do posicionamento da membrana [fig. 3.17(b)]. A 80 °C o lado c, lado com maior concentração de titânia voltada para o catodo, possui desempenho inferior que o lado a. Esta diferença no desempenho é observada na região da polarização por queda ôhmica. De acordo com os valores do coeficiente angular calculado na faixa de 0,5 V a 0,7 V, a resistência elétrica do eletrólito ( $R$ ) possui o valor de  $0,25 \Omega\text{cm}^{-2}$  e  $0,31 \Omega\text{cm}^{-2}$  para os lados a e c, respectivamente. A comparação das curvas em função da temperatura [figuras 3.17(c) e (d)] mostra que ao elevar a temperatura de operação de 80 °C para 130 °C as diferenças medidas resultam de fenômenos eletroquímicos observados nas regiões das curvas I-V atribuídas à polarização por queda ôhmica e à polarização por difusão.

Os valores dos coeficientes angulares calculados na faixa de 0,7 V a 0,5 V das curvas de polarização em 80 °C para o lado a e lado c da amostra de TMP [fig. 3.17(c) e (d)] são  $R = 0,27$  e  $0,38 \Omega\text{cm}^{-2}$ , respectivamente. A 130 °C esta diferença aumenta: o lado a mantém  $R \sim 0,27 \Omega\text{cm}^{-2}$  e o lado c aumenta a resistência ôhmica para  $\sim 0,43 \Omega\text{cm}^{-2}$ . Esta diferença indica que a polarização por queda ôhmica dos eletrólitos compósitos é menor quando o lado de maior concentração de titânia é voltado para o anodo. Entretanto, a maior diferença no

desempenho das amostras variando-se o lado mais concentrado da membrana é observada na região de maiores densidades de corrente, atribuída à polarização por difusão.

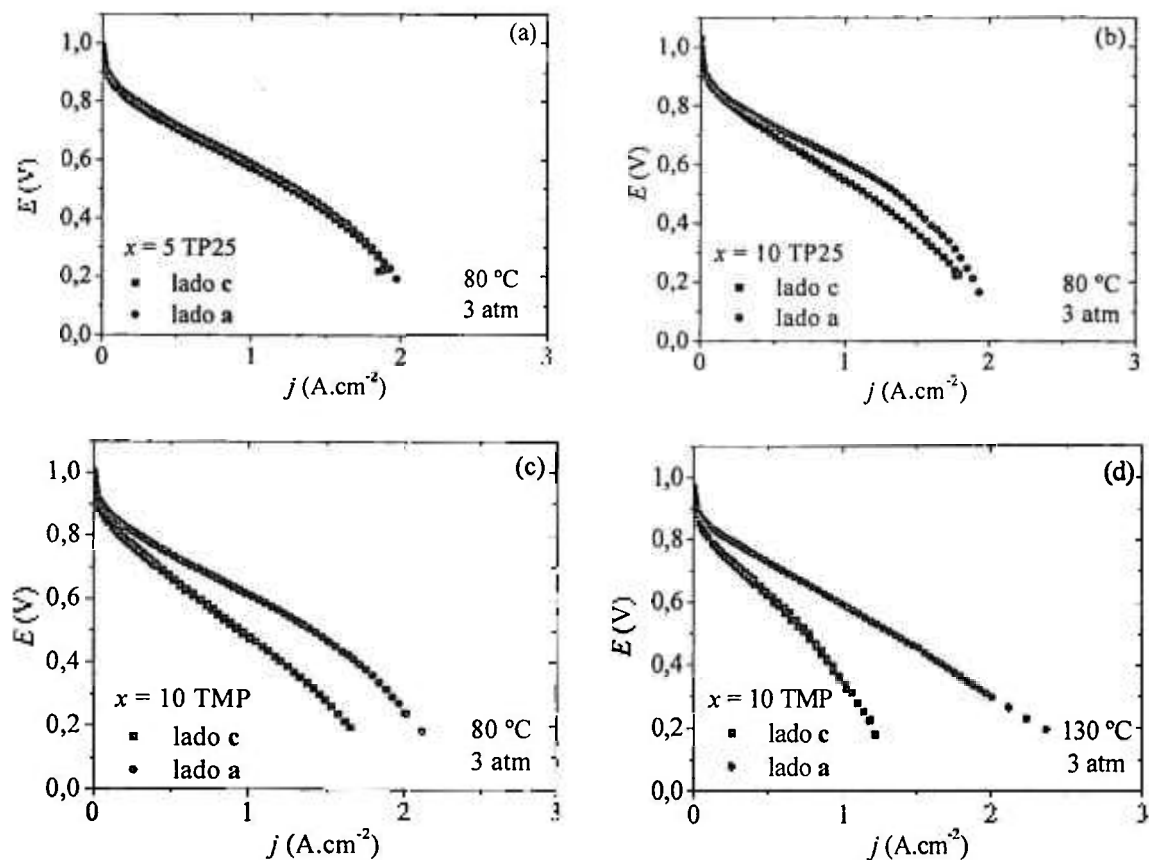


Figura 3.17 – Curvas de polarização das membranas com o lado de maior concentração de titânia posicionado no lado do anodo (lado a) e no do catodo (lado c) para o composto TP25 nas concentrações (a)  $x = 5\%$  e (b)  $x = 10\%$  medidas a 80 °C; e para o composto TMP na concentração de  $x = 10\%$  medida a 80 °C (c) e 130 °C (d).

A operação da célula realizada com pressurização de 3 atm garante a plena umidificação do MEA ( $RH = 100\%$ ) a 130 °C [47]. Desta forma, as diferenças das curvas de polarização devem ser tratadas considerando o gerenciamento de água como parâmetro importante que controla os processos eletroquímicos envolvidos. O gerenciamento de água de uma célula a combustível PEM depende de fatores como a difusão de espécies iônicas (arraste eletrosmótico) e difusão de espécies não iônicas (água) [99,102]. Na figura 3.18 é mostrado um esquema dos componentes de uma célula a combustível destacando os fatores que influenciam o gerenciamento de água na célula. Os gases hidrogênio e oxigênio são

previamente umidificados para a alimentação nos eletrodos da célula. Este procedimento auxilia na hidratação dos eletrodos e, principalmente, do eletrólito da célula. Na operação de uma célula a combustível, a corrente protônica através da membrana produz uma corrente eletro-osmótica de água na direção do fluxo de prótons que leva a uma redução de água no anodo e, conseqüentemente, um acúmulo de água no catodo [11,42]. Além da água transportada pelos gases reagentes e do transporte de água que ocorre através da membrana, água é produzida no catodo, resultado da reação eletroquímica global. O excesso de água acumulada no catodo, da célula causa o encharcamento deste eletrodo e limita a operação em altas densidades de corrente. Estas características no manejo de água são intrínsecas de uma célula a combustível. O acúmulo da água do catodo é amenizado pela contra-difusão de água na direção do anodo. Os resultados experimentais mostrados na figura 3.17 indicam que o lado c pode impedir a contra-difusão de água para o interior da membrana por dois efeitos: efeito barreira e efeito higroscópico. Este favorece a adsorção de água na superfície hidrofílica da titânia, e aquele atua como uma barreira física de  $\text{TiO}_2$  que pode dificultar a contra-difusão da água [102]. Estes são os possíveis efeitos que contribuem para o desempenho da célula, alterando, principalmente, o desempenho na região de altas correntes atribuídas a polarização por difusão.

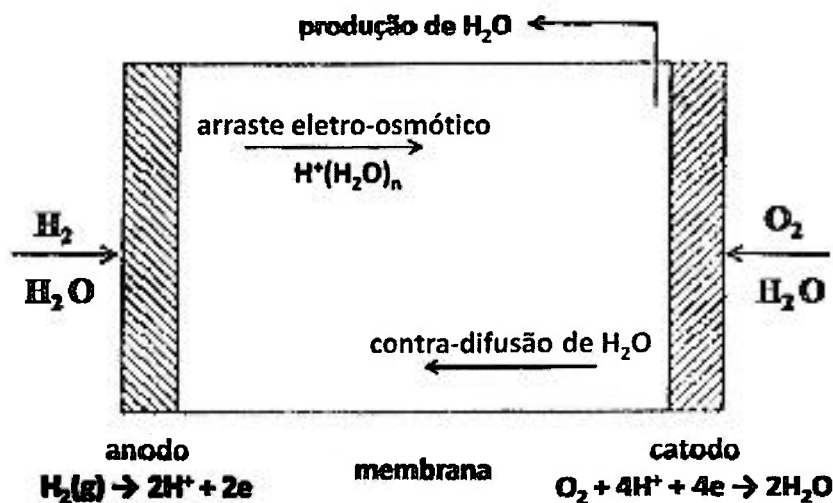


Figura 3.18 – Esquema do gerenciamento de água na membrana em operação em células a combustível [42].

É interessante notar que nas figuras 3.17(b) e (c) as curvas de polarização apresentadas para o compósito TMP são mais dependentes do lado da membrana. A diferença entre os

lados **a** e **c** na região de queda ôhmica equivale a  $0,06 \Omega\text{cm}^{-2}$  para o TP25 e  $0,11 \Omega\text{cm}^{-2}$  para o TMP na temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estes valores estão em acordo com as análises de MEV, que mostraram que para o compósito TMP a espessura da camada cerâmica é maior que no TP25.

A partir destas análises, o lado **a** com maiores concentrações de  $\text{TiO}_2$  no lado do anodo foi estabelecido para as medidas de polarização.

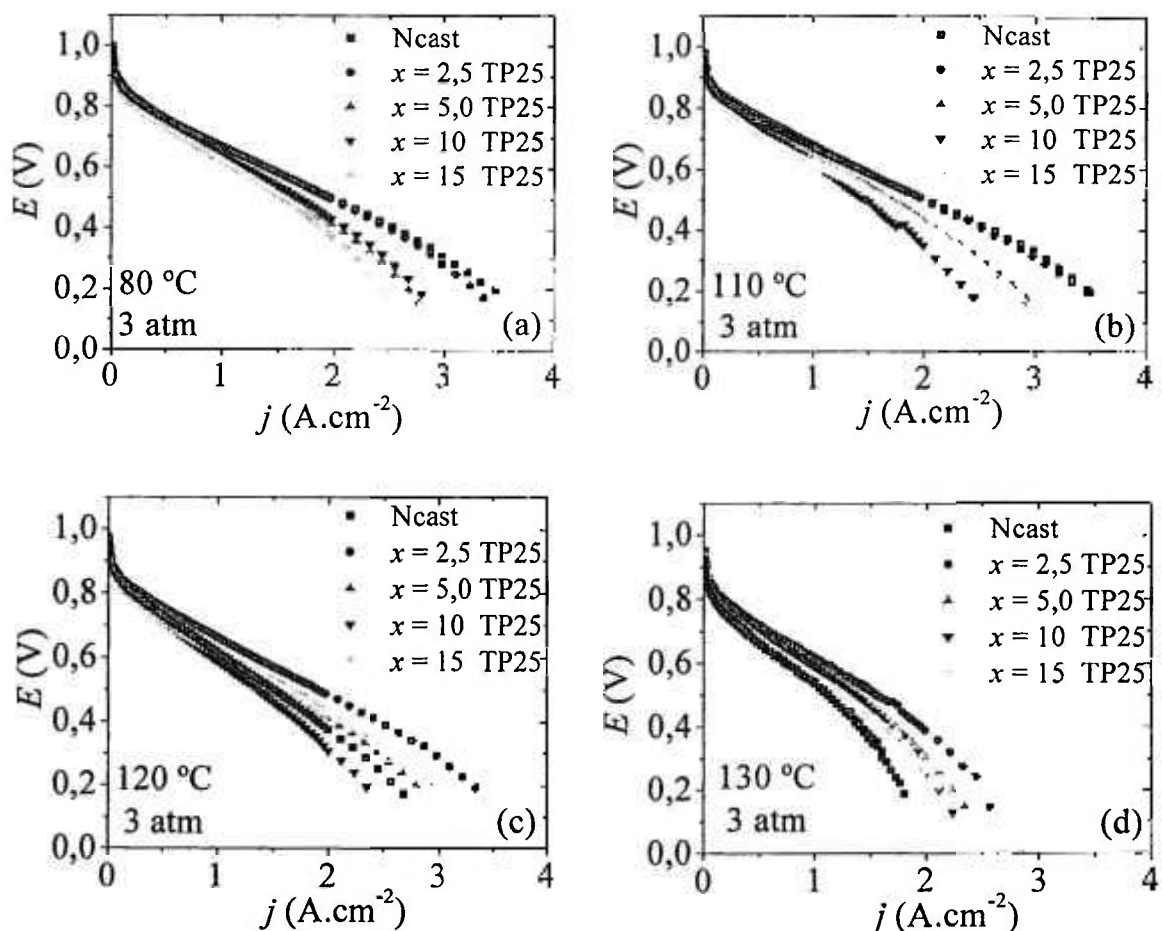


Figura 3.19 - Curvas de polarização em  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (a),  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (b),  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  (c) e  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  (d) a  $\text{RH} = 100\%$  e pressão total de 3 atm para o compósito TP25.

Nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21 são mostradas curvas de polarização medidas entre  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  para as três séries de materiais compósitos estudados. A análise das curvas apresentadas nestas figuras permite a comparação do desempenho das amostras. Desta forma, a partir destes dados experimentais são extraídos parâmetros relevantes para a comparação dos eletrólitos compósitos, como por exemplo, a densidade de corrente dos MEA's a  $0,6 \text{ V}$  em função da temperatura para as diferentes concentrações dos compósitos, mostrados na

figura 3.22, e os valores dos parâmetros ajustados de  $b$  (coeficiente de Tafel) e de  $R$  (resistência ôhmica do eletrólito) mostrados na figura 3.23.

É importante considerar que o processo de conformação dificulta o controle acurado da espessura dos filmes. As espessuras médias mostradas na tabela 3.2 mostram diferenças de cerca de  $\sim 10\%$  entre as amostras. No entanto, essa variação não interferiu significativamente nas curvas I-V das células unitárias mostradas nas figuras 3.19, 3.20 e 3.21.

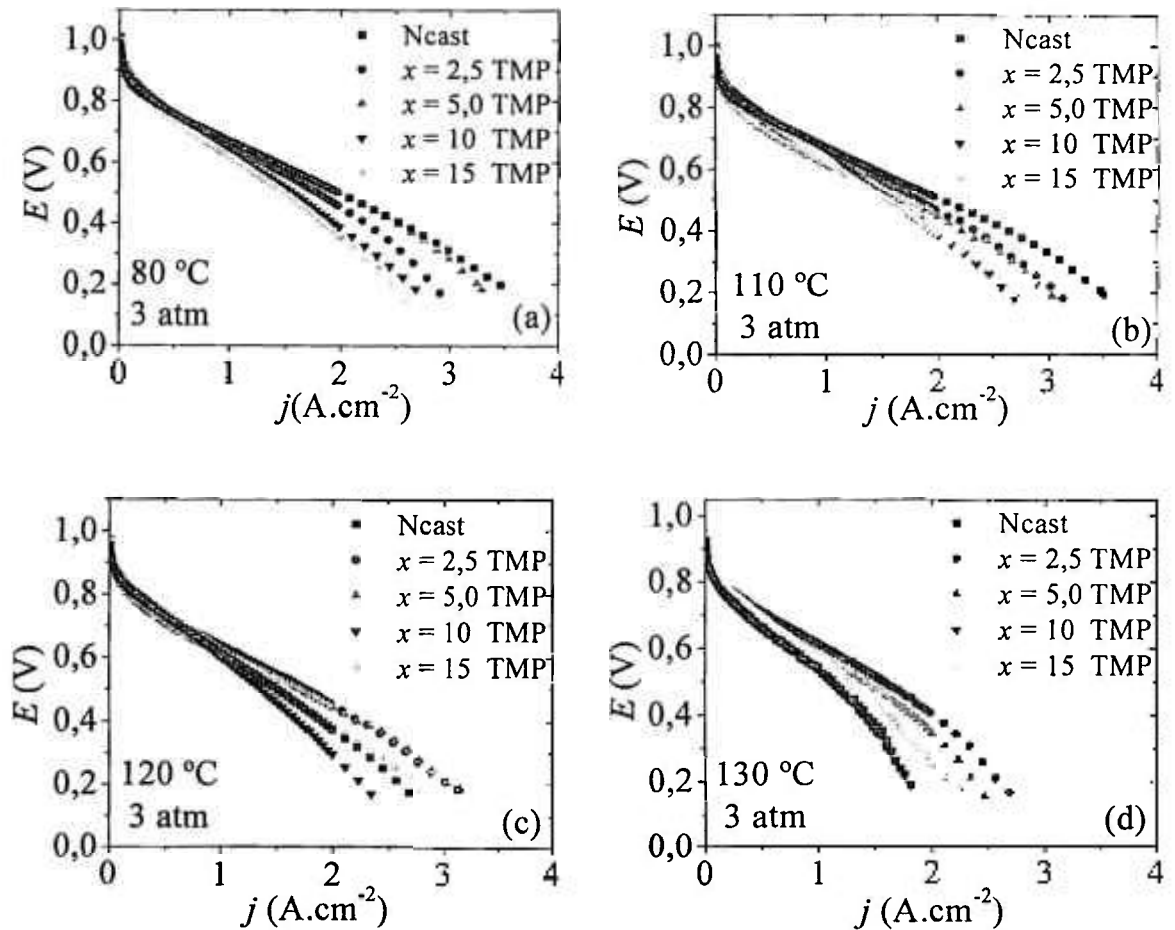
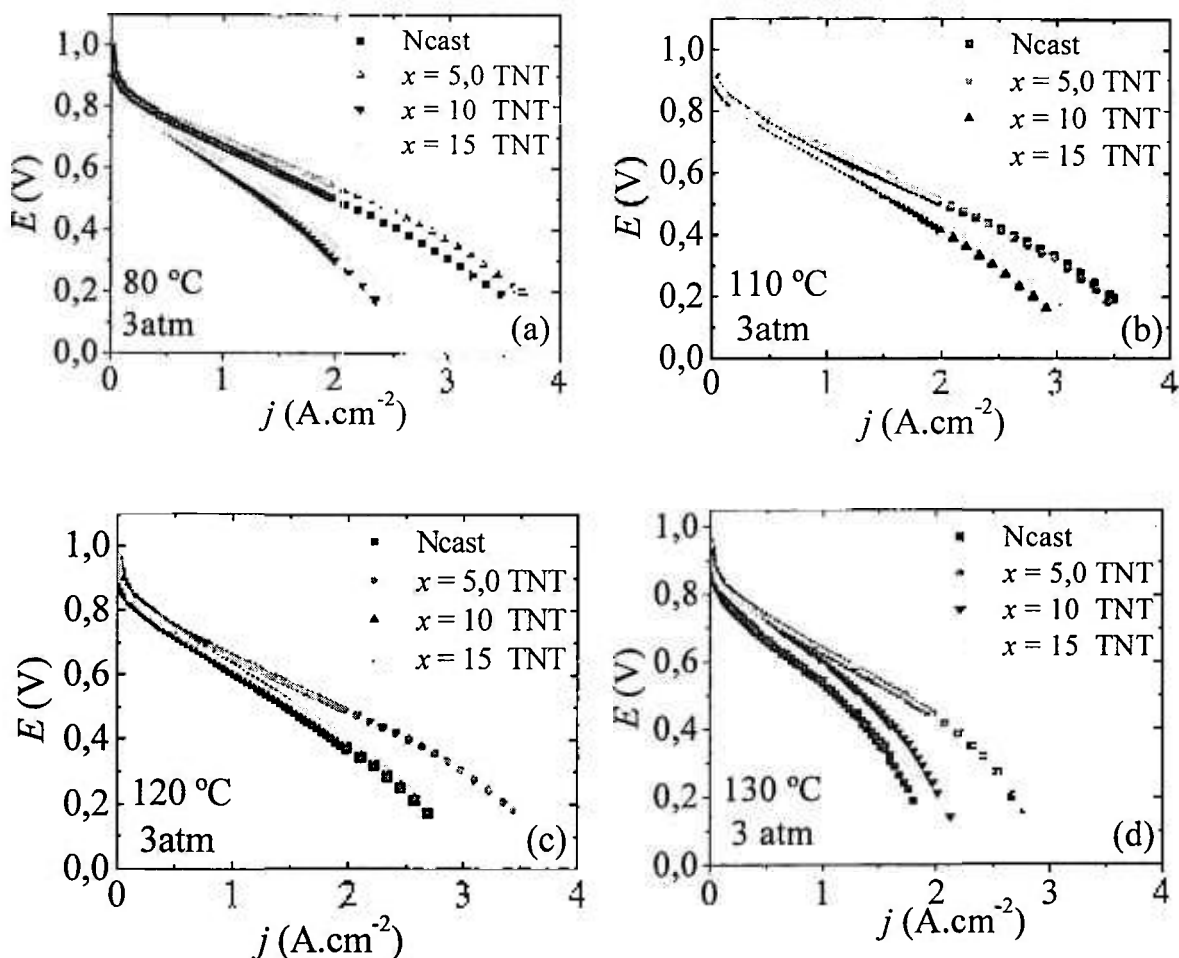


Figura 3.20 - Curvas de polarização em 80 °C (a), 110 °C (b), 120 °C (c) e 130 °C (d) a  $RH = 100\%$  e pressão total de 3 atm para o composto TMP.

Nas figuras 3.19 e 3.20 percebe-se que os compostos TP25 e TMP possuem comportamento eletroquímico similar. Para  $T < 110$  °C, a adição de titânia aumenta a resistência do eletrólito e esta característica pode ser observada nestas figuras pela diminuição do desempenho na região de queda ôhmica ou aumento da inclinação da região linear da curva com o aumento da concentração de titânia. Este efeito é mais pronunciado com

$x \geq 10\%$ . Além disso, o aumento da área de superfície específica de  $\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $\sim 115 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  não proporcionou mudanças no desempenho dos eletrólitos na faixa de temperatura estudada.



Figuras 3.21 – Curvas de polarização em 80 °C (a), 110 °C (b), 120 °C (c) e 130 °C (d) a  $RH = 100\%$  e pressão total de 3 atm para o compósito TNT.

Os compósitos TNT exibem um comportamento diferenciado dos demais compósitos com a adição de partículas de titânia (figura 3.21). O aumento da resistência com o aumento da concentração da fase inorgânica é menos pronunciado. Esta característica está em acordo com as medidas de condutividade elétrica apresentadas na figura 3.10.

O polímero Ncast exibe uma acentuada queda ôhmica em temperaturas  $> 110$  °C. Acima desta temperatura, a reduzida hidratação do eletrólito causa a rápida degradação do desempenho da célula. Além disso, a temperatura de  $T_g$  do Nafion é de  $\sim 110$  °C, o que

sugere que a degradação do desempenho da célula seja um balanço entre as propriedades de hidratação e as propriedades térmicas do eletrólito. No entanto, nos compósitos além dessas propriedades terem um papel importante no desempenho eletroquímico desses eletrólitos, a adição de uma fase isolante na matriz polimérica combinado com essas duas propriedades explicam o desempenho dos compósitos. Nos compósitos TP25 e TMP a hidratação do eletrólito não é alterada significativamente (figura 3.4). Portanto, os fatores que influenciam o desempenho são: a adição da fase isolante na matriz condutora, que diminui a condutividade elétrica do eletrólito (figura 3.10); e as propriedades térmicas do eletrólito (figura 3.16), que melhoram o desempenho em altas temperaturas em relação ao Nafion. Entretanto, os melhores resultados obtidos pelo compósito TNT estão relacionados com o balanço entre os três efeitos, de forma que a retenção de água observada desses nanotubos é a principal característica que garante seu bom desempenho em célula.

De maneira geral, o melhor desempenho observado para os três tipos de compósitos é conseguido em baixas concentrações da fase inorgânica  $x \sim 5\%$ . Adicionalmente, as altas concentrações relativas das fases  $x \geq 10\%$  obtiveram resultados inferiores, porém menos sensíveis ao aumento de  $T$ , comparado ao Ncast. O potencial de operação de  $V = 0,6$  V é considerado um valor otimizado para a operação de células a combustível PEM que maximiza o desempenho do dispositivo com um mínimo desgaste de seus componentes [1]. Portanto, este valor foi fixado e o valor de densidade de corrente ( $j$ ) correspondente foi determinado em função da temperatura. A dependência de  $j$  a 0,6V com a temperatura para os compósitos estudados é mostrada na figura 3.22.

Percebe-se que o desempenho do Nafion (Ncast) a 0,6 V é o mais sensível à elevação da temperatura de operação da célula. Com o aumento de  $T$ , o desempenho aumenta, possui um máximo em  $\sim 100$  °C, e decresce para temperaturas mais altas. É importante considerar que a célula combustível em teste está operando com pressurização de 3 atm para manter a umidificação do MEA em 100%, e nestas condições a temperatura de evaporação da água passa a ser de  $\sim 134$  °C. O aumento do desempenho das células com o aumento da temperatura até  $\sim 110$  °C é devido ao caráter termicamente ativado dos processos de transporte na célula. O decréscimo do desempenho observado na figura 3.23 em temperaturas  $> 110$  °C pode ser entendido levando em consideração a alta taxa de evaporação da água no eletrólito nestas temperaturas. Portanto, o ponto de máximo observado na figura 3.22 em  $\sim 100$  °C é observado para os compósitos TP25, TMP e TNT e indica a temperatura de operação em que as células possuem seu maior desempenho devido a otimização dos

parâmetros de operação nas condições experimentais usados. Os dados em 0,6 V indicam que o máximo de  $j(T)$  é menos pronunciado para altas concentrações de  $\text{TiO}_2$ . No compósito TNT, o aumento do desempenho com a adição da fase inorgânica é mais evidente que os observados para os compósitos TP25 e TMP. Em 130 °C as amostras com adição de TP25, TMP e TNT exibem ganhos significativos de desempenho em relação ao polímero Nafion. No caso do TNT, a menor dependência da condutividade elétrica e o aumento da absorção de  $\text{H}_2\text{O}$  com a concentração de titânia exibida pelos eletrólitos compósitos [figura 3.11(c)] proporcionaram o melhor desempenho em células a combustível.

A equação 3.1 mostra a dependência do potencial da célula ( $E$ ) com a densidade de corrente ( $j$ ):

$$E = E^0 - b \cdot \log j - R \cdot j \quad , \quad (3.1)$$

onde  $E^0$  é o potencial de circuito aberto observado da célula,  $b$  é o coeficiente de Tafel e  $R$  a resistência do eletrólito. A expressão 3.1 define as regiões de polarização por ativação ( $b \cdot \log j$ ) e de polarização por queda ôhmica ( $Rj$ ) das curvas I-V de uma célula a combustível. O ajuste das curvas de polarização permite a determinação dos parâmetros  $b$  e  $R$ . As regiões ajustadas são mostradas nas figuras 3.23(a) e (b), respectivamente. Os valores de  $b$  e  $R$  calculados são mostrados em função da temperatura de operação da célula na figura 3.24.

O coeficiente de Tafel ( $b$ ) é mostrado na figura 3.23(a) em função da temperatura para o polímero Ncast. A partir da figura, pode-se observar que ao aumentar a temperatura de operação da célula de 80 °C para 130 °C há uma queda no coeficiente de Tafel de 67 para 62  $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ . Esta diferença de 5  $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  é pequena comparada à incerteza de  $\pm 2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  dos ajustes lineares. Os valores de coeficiente de Tafel relatados [64] são maiores ( $\sim 88 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ) que os observados na figura 3.23 para as mesmas condições de operação da célula ( $T = 80 \text{ °C}$ ,  $p = 3 \text{ atm}$ ). Porém, as condições de fabricação dos eletrodos e do eletrólito são diferentes das efetuadas neste estudo [64].

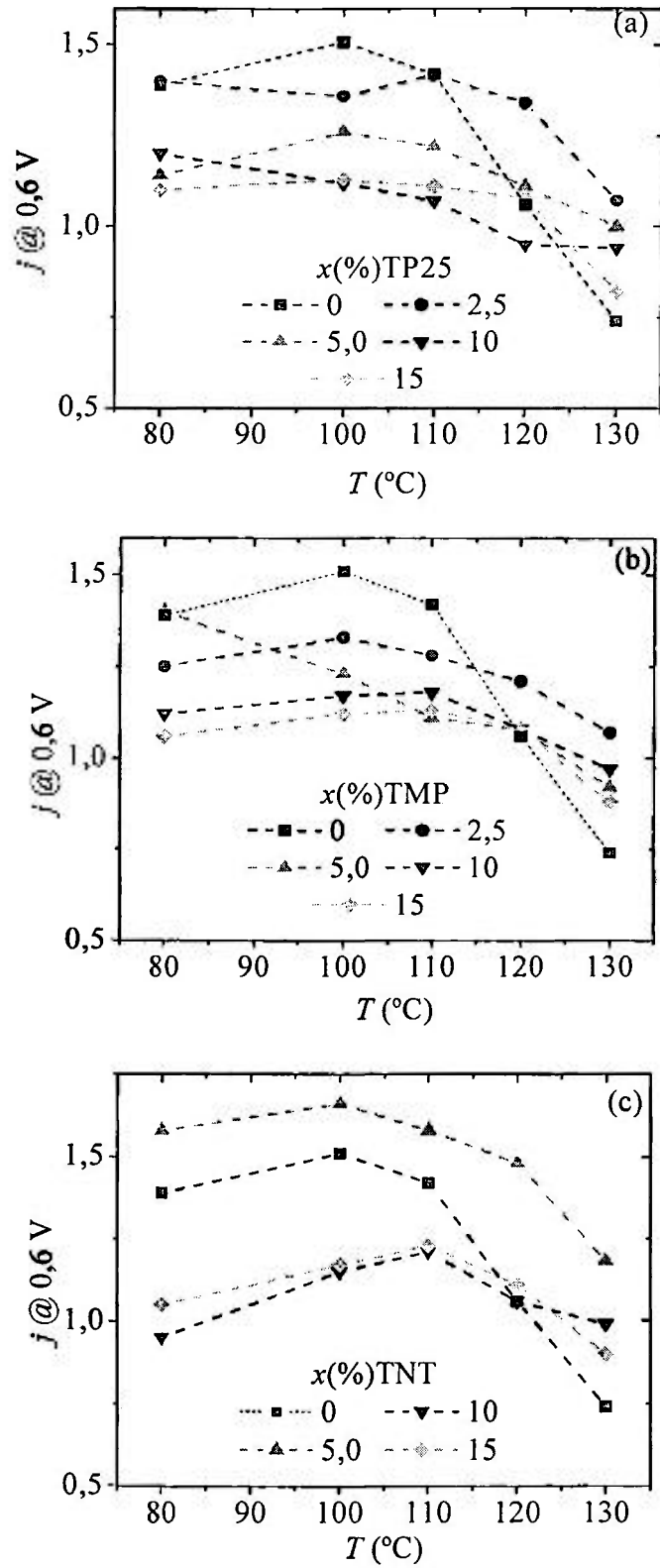


Figura 3.22 – Densidade de corrente a 0,6 V em função da temperatura de operação da célula unitária para os compósitos TP25 (a), TMP (b) e TNT (c).

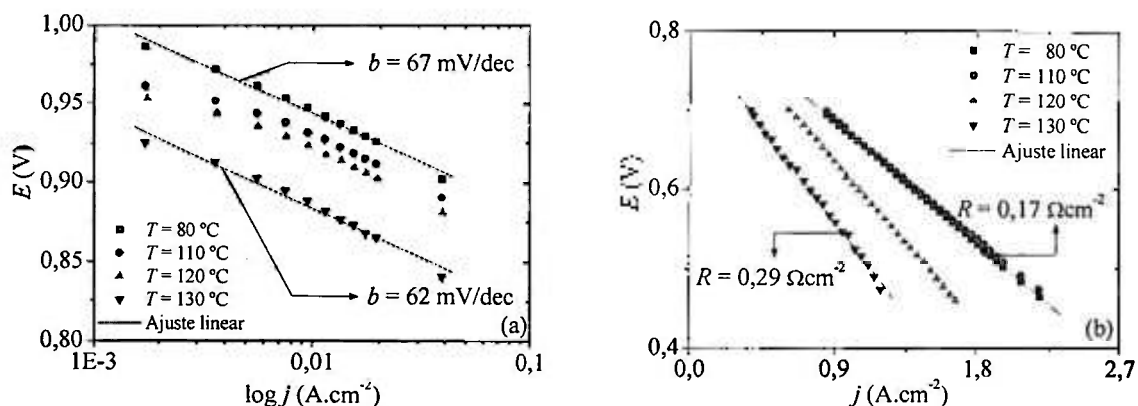


Figura 3.23 – Coeficiente de Tafel (a) e resistência elétrica (b) em função da temperatura para o polímero Ncast.

É bem conhecido que quando a transferência de carga no eletrodo for a etapa limitante da reação, pode ser observada uma mudança da inclinação da curva de Tafel. As reações de transferência de carga aumentam com o aumento da temperatura. Portanto, as variações observadas na região de polarização por ativação são relativas aos processos que ocorrem predominantemente nos eletrodos. Desta forma, não é possível afirmar que os valores de coeficiente de Tafel podem variar com mudanças realizadas nas propriedades intrínsecas do eletrólito. No entanto, com o intuito de investigação, as regiões de polarização por ativação foram avaliadas para as diversas concentrações dos compósitos. Nas figuras 3.24(a), (c) e (e) são mostradas as curvas na região de baixas densidades de corrente na escala logarítmica, e seus respectivos coeficientes angulares, em função da temperatura para as diversas concentrações dos compósitos TP25, TMP e TNT. Nas figuras 3.24(b), (d) e (f) são mostradas as resistências dos compósitos em função da concentração da fase inorgânica.

Não é observada uma dependência sistemática do coeficiente angular com a temperatura. De uma maneira geral, a inclinação aumenta com o aumento da fase inorgânica. Nos compósitos TP25 e TNT há uma queda inicial do coeficiente com o aumento da temperatura até  $\sim 110^\circ\text{C}$ . Para  $T > 110^\circ\text{C}$  os valores do coeficiente angular não apresentam variação pronunciada e, em alguns casos, há um pequeno aumento da sua dependência com a temperatura. No caso do compósito TMP não há dependência significativa de  $b$  com  $T$ , e os valores do coeficiente de Tafel para as diferentes concentrações se mantêm em  $\sim 70\text{mVdec}^{-1}$ .

Os resultados apresentados na figura 3.24(b), (d) e (f) para os compósitos TP25, TMP e TNT mostram que para concentração  $x < 0\%$  a resistência ôhmica é mais fortemente dependente da temperatura. De forma geral, o aumento de  $T$  causa o aumento dos valores de

R. Entretanto, os compósitos exibem um mínimo de  $R$  para concentrações próximas de  $x = 5\%$ . Aumentando-se o teor adicionado de  $\text{TiO}_2$  causa um aumento de  $R$ .

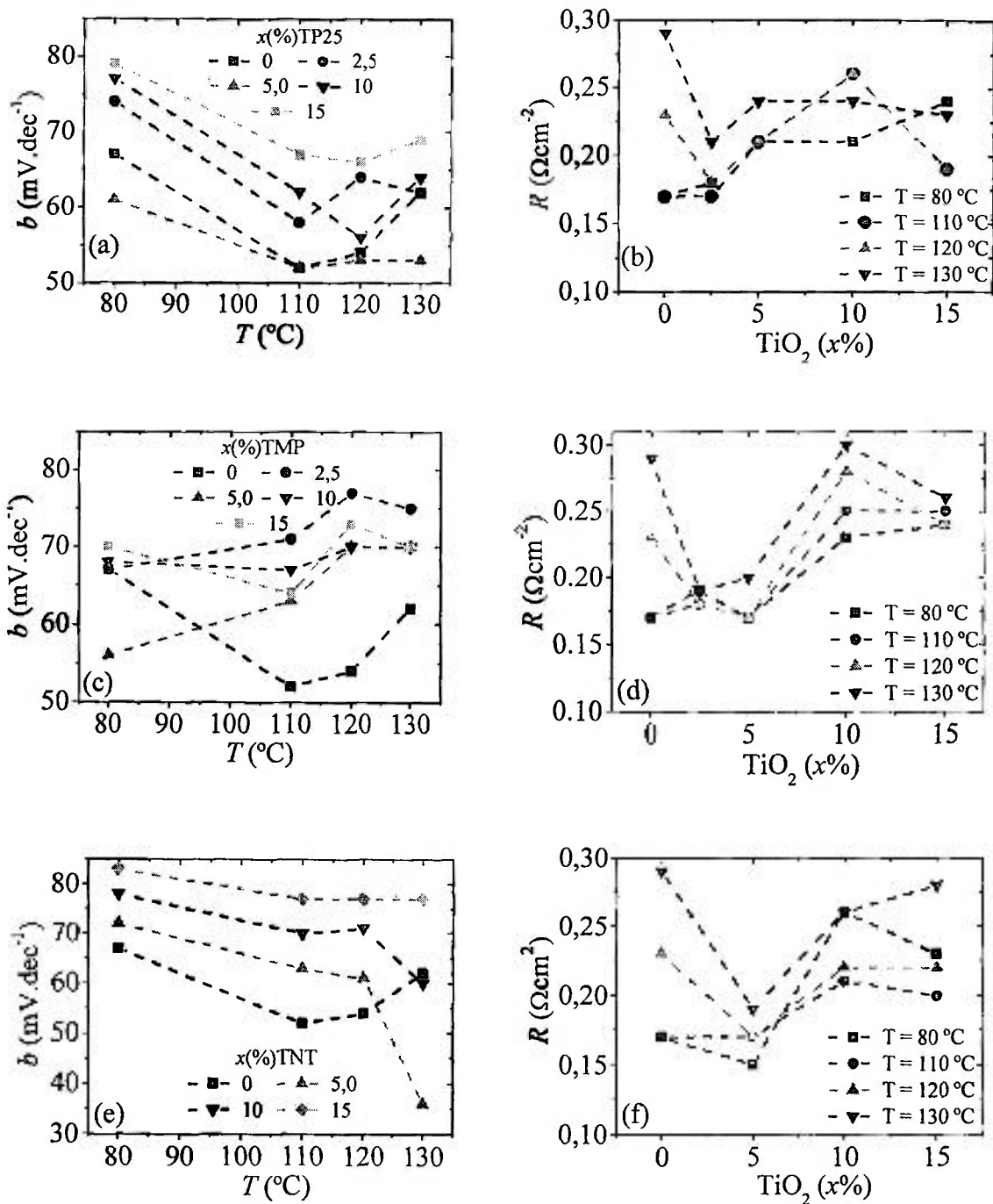


Figura 3.24 – Coeficiente de Tafel  $b$  em função da temperatura e a resistência ôhmica  $R$  do eletrólito em função da concentração da fase inorgânica para os compósitos TP25 (a) e (b), TMP (c) e (d) e TNT (e) e (f), respectivamente.

Este comportamento é diferente do observado na figura 3.11, que mostra os dados da condutividade elétrica em função da concentração de titânia medida por espectroscopia de impedância. Esta comparação indica que as diferenças nas respostas obtidas é resultado das diferentes condições a que os eletrólitos são submetidos durante as medidas pelas duas técnicas.

Uma comparação do desempenho dos compósitos, por meio de dados de curvas de polarização disponíveis na literatura, não é direta devido aos diversos parâmetros envolvidos na preparação de membrana, do MEA, das condições de operação das células a combustível. Existem diversos dados relatados para compósitos do tipo Nafion – óxido para a célula a combustível operando em temperaturas elevadas com diversas fases inorgânicas. No entanto, a maioria deles utiliza metanol como combustível. Para célula operando com hidrogênio poucos relatos são encontrados.

Na figura 3.25 é apresentada uma versão da figura 3.22(c), a qual mostra a dependência da densidade de corrente em 0,6 V como função da temperatura de operação da célula. Porém, na figura 3.25 foram incluídos dados extraídos de publicações que utilizaram condições experimentais e sistemas equivalentes para a avaliação de compósitos formados a partir da adição de  $\text{TiO}_2$ . Os desvios observados na magnitude dos valores de densidade de corrente são principalmente relacionados às diferentes espessuras das membranas preparadas por conformação. Embora, o ponto mais importante a ser considerado é que os compósitos formados a partir de nanotubos derivados de titânia exibem uma degradação de desempenho menos intensa com o aumento da temperatura em comparação ao Nafion não modificado e aos compósitos formados a partir de partículas de  $\text{TiO}_2$  previamente relatados.

Trabalhos recentes mostram que o desempenho de compósitos formados a partir de Nafion- $\text{TiO}_2$  é mais evidente quando a célula é operada em baixas umidades relativas [60]. A operação da célula em condições de baixa umidade relativa é desejada por apresentar vantagens como simplificar o gerenciamento de água da célula, e conseqüentemente reduzir a complexidade do sistema de umidificação do empilhamento de células. A operação da célula sob condições reduzidas de RH é realizada com o intuito de verificar se as partículas cerâmicas adicionadas ao eletrólito melhoram as condições de umidificação da membrana.

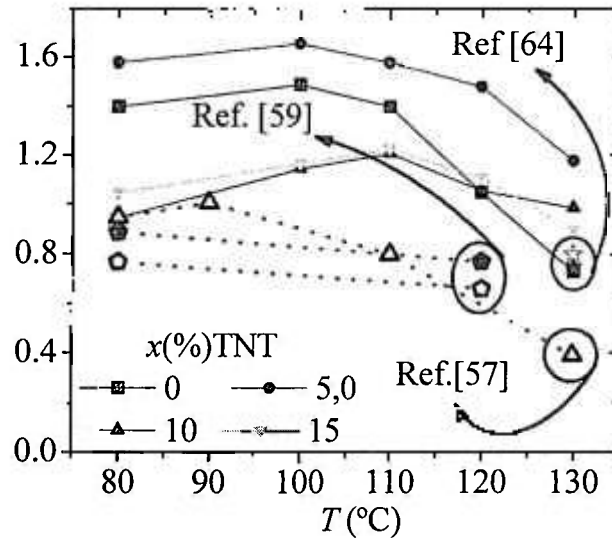


Figura 3.25 – Densidade de corrente a 0,6 V em função da temperatura de operação da célula unitária, para as amostras: TNT (conectados por linhas sólidas); Ref. [64] (rosa)  $x = 0$  (aberto) e 3% (sólido); Ref. [59] (vermelho)  $x = 0$  (aberto) e 10% (sólido); e Ref. [57] (verde)  $x = 3\%$ .

As medidas sob condições reduzidas de umidade relativa para as amostras Ncast e compósitos em função da concentração de titânia são apresentadas na figura 3.26. As curvas de polarização mostradas na figura 3.26(a) e (b) para o compósito TP25 mostram que na redução do RH de 75% para 50% se verifica uma perda acentuada do desempenho da célula. A figura 3.27 apresenta a variação da densidade de corrente em 0,6 V em função da umidade relativa medida a 130 °C. É observado que o eletrólito Nafion exibe uma queda acentuada na densidade de corrente com a redução da umidade relativa.

A adição de titânia promove uma maior estabilidade em umidades reduzidas, e as células com os eletrólitos compósitos mostram uma maior estabilidade de desempenho com a diminuição da umidade relativa em relação ao Nafion. No caso dos compósitos com TP25, esta estabilidade é mais aparente para baixas concentrações de  $TiO_2$ , e as amostras TMP apresentam melhora para altas concentrações da fase cerâmica. No caso do TNT as amostras com 5 e 15 % apresentaram uma melhora mais significativa da densidade de corrente em relação ao eletrólito polimérico quando a umidade relativa é reduzida. Os dados experimentais indicam que as amostras TP25 e TMP têm melhor desempenho em baixas umidades relativas, enquanto que o compósito TNT exibe um ganho de desempenho mais acentuado em altas temperaturas.

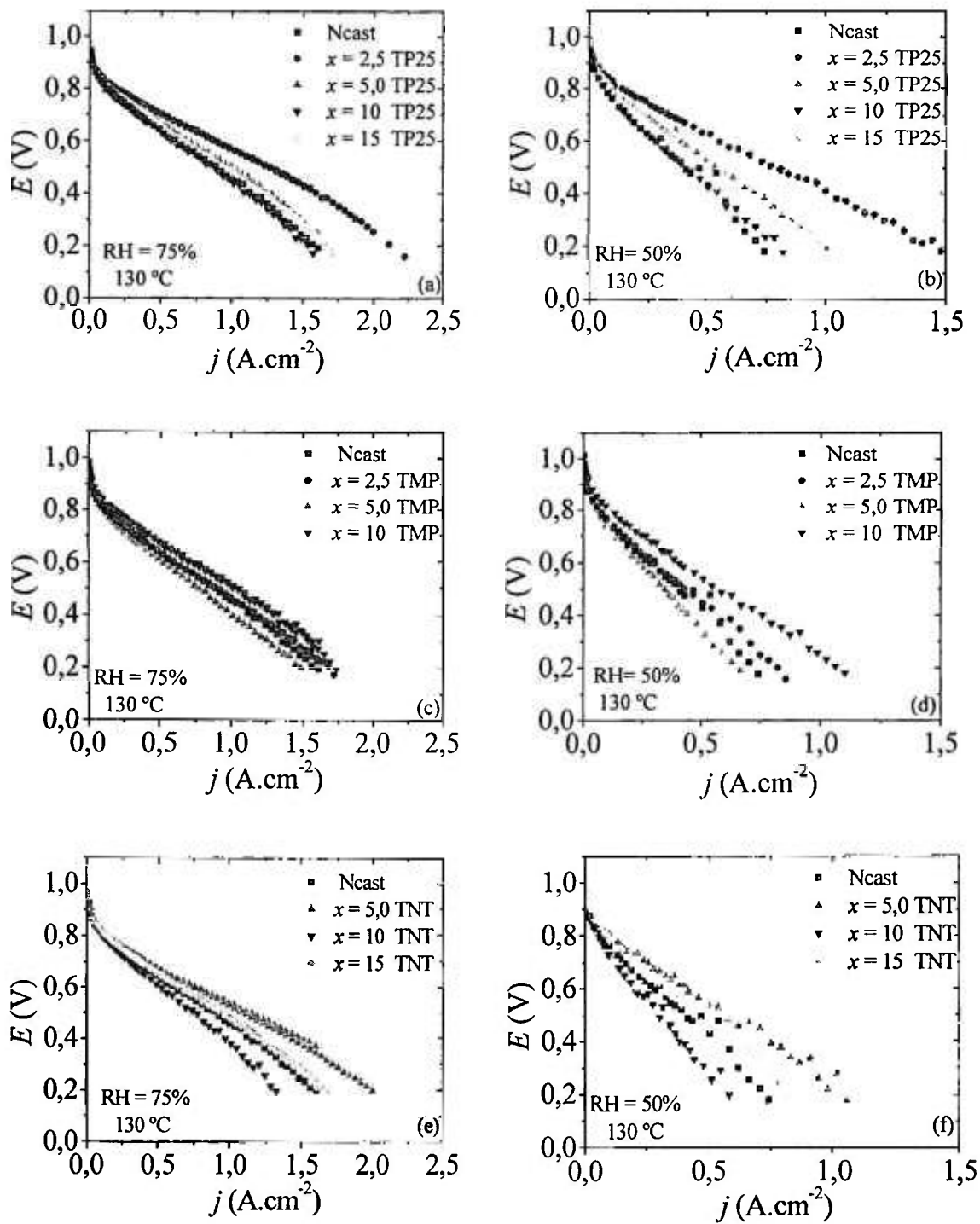


Figura 3.26 – Curvas de polarização em  $130\text{ }^\circ\text{C}$  a  $\text{RH} = 75\%$  e  $\text{RH} = 50\%$  com pressão total de 3 atm para os compostos: TP25 (a) e (b), TMP (c) e (d) e TNT (e) e (f).

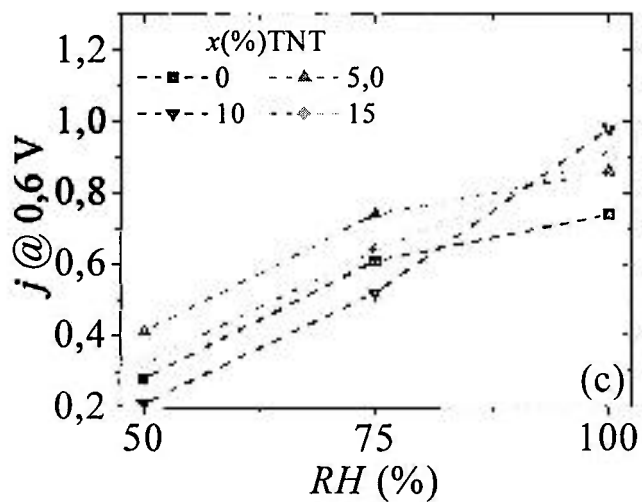
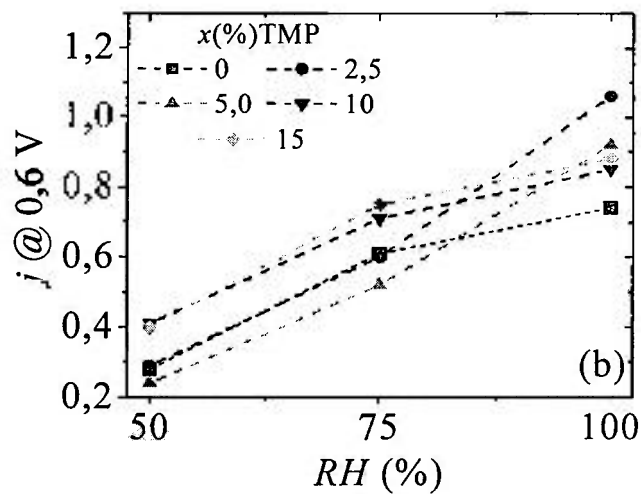
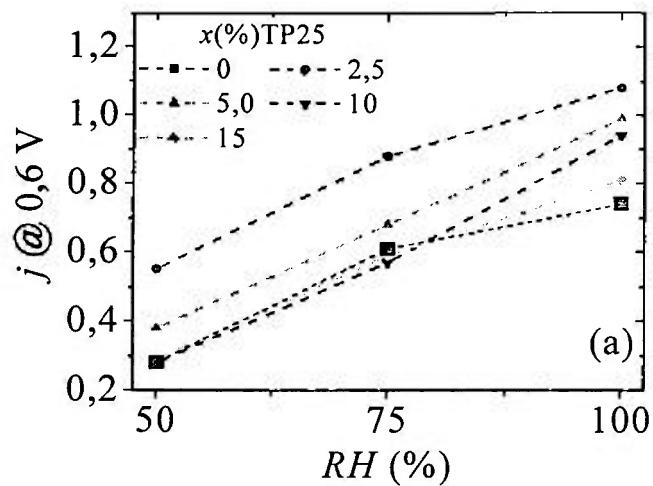


Figura 3.27 – Densidade da densidade de corrente a 0,6 V com a umidade relativa medida a 130 °C em células unitária usando os eletrólitos compósitos, TP25 (a); TMP (b); e TNT (c).

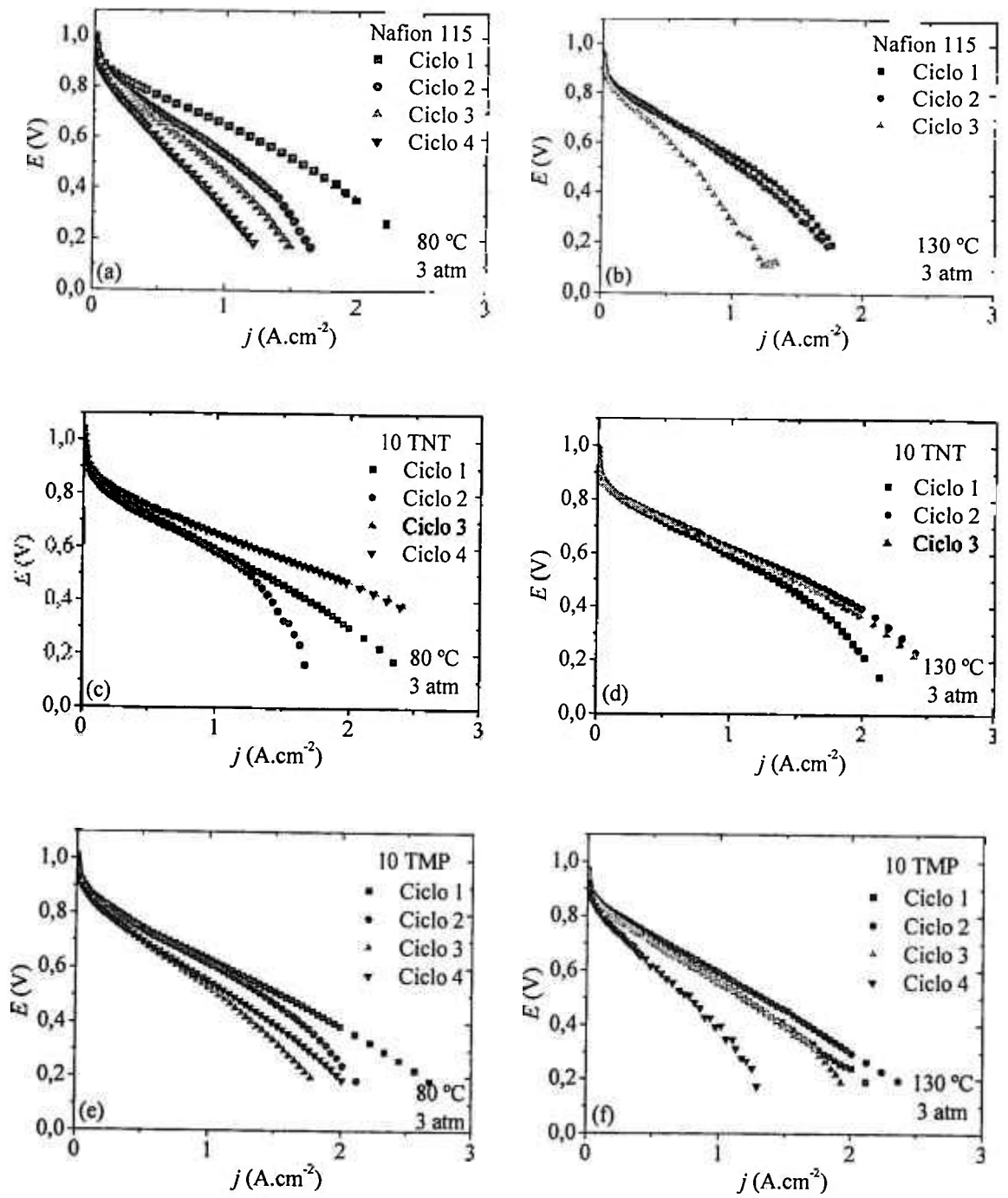


Figura 3.28 – Curvas de polarização de células unitárias operando em ciclos térmicos sucessivos entre 80 e 130 °C com eletrólito polimérico Nafion115 (a) e (b) e eletrólitos compostos TNT (c) e (d) e TMP (e) e (f).

Para aplicação de células a combustível operando em altas temperaturas, uma das mais importantes características que o eletrólito deve possuir é estabilidade térmica. Os compósitos devem possuir propriedades térmicas superiores aos materiais convencionais, como o Nafion. Porém, a temperatura de transição vítrea do polímero (110 °C) é inferior a temperatura de operação da célula empregada neste estudo (~ 130 °C). Estudos realizados para avaliar a estabilidade térmica mostram que durante a operação de células usando o Nafion em elevadas temperaturas há degradação do desempenho com o tempo de operação da célula [64]. No presente estudo, a estabilidade térmica foi avaliada testando os eletrólitos fabricados em sucessivos ciclos de medidas. Estes ciclos consistem em variar a temperatura de operação da célula de 80 °C a 130 °C sucessivamente, medindo I-V em ambas as temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados na figura 3.28. As curvas de polarização da figura 3.28(a) e (b) mostram que os ciclos sucessivos entre 80 °C e 130 °C causam uma rápida, gradual e acentuada queda no desempenho do Nafion 115. Foi observado que a prensagem a quente (~125 °C) do conjunto eletrodos-membrana causa a desidratação da membrana e resulta em uma maior resistência ôhmica do eletrólito quando operados em células a combustível a 80 °C [103]. Neste caso, o tratamento em alta temperatura ocasiona a formação de cristalitos na membrana, como observado por meio de análises de espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS) [80], associada a uma redução da condutividade elétrica do eletrólito [103]. Desta forma, a degradação observada da membrana nos ciclos térmicos pode ser associada a uma mudança da morfologia do polímero [104]. A elevação da temperatura a 130 °C a cada ciclo pode acarretar no aumento progressivo da fração de cristalitos [80] resultando na queda de desempenho medida.

Nas figuras 3.28 (c) a (f) são mostradas as curvas de polarização dos ciclos térmicos para os compósitos TNT (c) e (d) e TMP (e) e (f). Os compósitos TMP e TNT apresentam melhor desempenho comparado ao Nafion 115. Por meio dos sucessivos ciclos pode-se perceber que o desempenho do TMP decresce menos acentuadamente que o do Nafion 115 em 80 °C, e em elevadas temperaturas somente após o terceiro ciclo é observado uma queda acentuada no desempenho. Com base nos resultados de absorção e retenção de água estudados, o Nafion e o compósito TMP possuem menor absorção de água (figura 3.4). A melhor estabilidade térmica apresentada pelo compósito TMP em relação ao Nafion pode ser explicada com o auxílio da análise de DSC mostrada na figura 3.16, a qual se observa o aumento da temperatura de transição vítrea dos polímeros com a adição de nanopartículas. As partículas inorgânicas presentes na estrutura do polímero provavelmente diminuem a

mobilidade das cadeias poliméricas e o aumento na Tg garante maior estabilidade térmica para os compósitos operando em altas temperaturas na célula. Os nanotubos de titânia adicionados ao Nafion garantiram a operação da célula em temperaturas elevadas com maior estabilidade comparada aos resultados dos compósitos TMP e Nafion 115. Além disso, os compósitos TNT apresentaram um ganho de desempenho com os sucessivos ciclos medidos. Os nanotubos de titânia adicionados ao polímero garantem a estabilidade térmica por meio de duas características: maior temperatura de transição vítrea, observada em polímeros com adição de nanopartículas (figura 3.16), e maior capacidade de absorção e retenção de água mostrados nas figuras 3.4 e 3.7, respectivamente.

## 4 CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma metodologia adequada para preparação de eletrólitos compósitos Nafion-TiO<sub>2</sub> pelo método de conformação. As caracterizações físicas realizadas mostraram que:

- as membranas Nafion produzidas por conformação têm propriedades semelhante às membranas comerciais Nafion 115.
- nos compósitos formados pela adição de nanopartículas: i) a absorção de água não mostrou dependência significativa com a área de superfície na faixa de  $\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  a  $110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; ii) a adição da fase inorgânica diminui a condutividade elétrica dos compósitos; e iii) a temperatura de transição vítrea aumentou com a adição de titânia mesoporosa.
- os compósitos com nanotubos à base de titânia exibiram maior absorção de água e uma menor redução da condutividade iônica com a concentração da fase inorgânica, possivelmente devido: i) à elevada área superficial; ii) à morfologia tubular; iii) aos íons superficiais; e iv) à condutividade de prótons.

Estas propriedades se refletiram positivamente nos testes de células a combustível em função da temperatura e da umidade relativa. A adição de partículas inorgânicas melhora o desempenho dos eletrólitos em altas temperaturas e reduzida *RH*. Entretanto, os mecanismos envolvidos para os três tipos de materiais nanoestruturados estudados são distintos. No caso de nanopartículas, o efeito da absorção de água é limitado, e a diminuição mais intensa da condutividade iônica com a concentração de titânia sugere que o desempenho de células foi melhorado em altas temperaturas devido ao aumento da temperatura de transição vítrea. No caso dos nanotubos o ganho de desempenho é mais significativo, principalmente em altas temperaturas, provavelmente devido às propriedades mencionadas acima.

A estabilidade térmica de células a combustível usando Nafion é relativamente baixa, e o dispositivo degrada severamente em poucos ciclos térmicos até 130 °C. A adição da fase inorgânica ao Nafion contribuiu para uma melhor estabilidade térmica.

Os eletrólitos compósitos Nafion – TiO<sub>2</sub> são promissores para uso em células PEM operando a temperaturas de até 130 °C.

## REFERÊNCIAS

---

- [1] Ticianeli, E.A.; Gonzalez, E.R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*, Edusp, 2005, pp. 11-23.
- [2] Barbir, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press. 2005, pp. 456.
- [3] Crabtree, G.W.; Dresselhaus, M.S.; Buchanan, M.V. The Hydrogen Economy. *Phys. Today* 2004, 57, 39.
- [4] Appleby A.J.; Foulkes F.R. *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989.
- [5] Vielstich, W.; Lamm, A.; Gasteiger, H. *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Willey, 2003; vol. 1, pp. 142.
- [6] Grot, W. *Chem. Indus.* 1985, 647.
- [7] Shao, Y.; Yin, G.; Wang, Z.; Gao, Y. *J. Power Sources* 2007, 167, 235.
- [8] Alberti, G; Casciola, M. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 129-154.
- [9] Song, C.; Tang, Y.; Zhang, J.L.; Zhang J.; Wang, H.; Shen, J.; McDermid, S.; Li J.; Kozak, P. *Electrochim. Acta* 2007, 52, 2552.
- [10] Adjemian, K.T.; Lee, S.J.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A.B. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A256.
- [11] Zawodzinski, T.A.; Davey, J.; Valerio, J.; Gottesfeld, S. *Electrochim. Acta* 1995, 40, 297.
- [12] Li, Q.; He, R.; Jensen, J.O.; Bjerrum, N.J. *Chem Mater.* 2003, 15, 4896.
- [13] K.D. Kreuer, *Solid State Ionics* 2000, 136-137, 149.

- 
- [14] Song, Y.; Xu, H.; Wei, Y.; Kunz, H.R.; Bonville, L.J.; Fenton, J.M. *J. Power Sources* **2006**, *154*, 138.
- [15] Osborn, S.J.; Hassan, M.K.; Divoux, G.M.; Rhoades, D.W.; Mauritz, K.A.; Moore, R.B. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3886.
- [16] Eisenberg, A.; Yeager, H., Perfluorinated Ionomer Membranes. ACS Symposium Series 180. **1982**, pg. 487.
- [17] Hsu, W.Y.; Gierke, T.D. *J. Mem. Sci.* **1983**, *13*, 307
- [18] Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1309.
- [19] Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R.B. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098.
- [20] Tant, M.R.; Mauritz, K.A.; Wilkes, G.L. Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications. Chapman & Hall. **1997**, pg. 290.
- [21] Eisenberg, A. *Macromolecules* **1971**, *4*, 125.
- [22] Hodge, I.M.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1978**, *11*, 289.
- [23] Eisenberg, A.; Kim, J.S. Introduction to Ionomers. John Willey & Sons, **1998**; pg. 2.
- [24] Marx, C.L.; Caulfield, D.F.; Cooper, S.L. *Macromolecules* **1973**, *6*, 344.
- [25] Eisenberg, A. *Macromolecules* **1970**, *3*, 147.
- [26] Yeager, H.L.; Kipling, B. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1836.
- [27] Hsu, W.Y.; Gierke, T.D. *Macromolecules* **1982**, *15*, 101.

- 
- [28] Lopez, M.; Kipling, B.; Yeager, H.L. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 629.
- [29] Mauritz, K.A.; Moore, R.B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535.
- [30] Datye, V.K.; Taylor, P.L.; Hopfinger, A.J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1704
- [31] Gebel, G.; Aldebert, P.; Pineri, M. *Polymer* **1993**, *34*, 333
- [32] Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 133.
- [33] Rollet, A.L.; Diat, O.; Gebel, G. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 3033.
- [34] Loppinet, B.; Williams, C.E; Gebel, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1884
- [35] Gebel, G.; Lambard, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7914.
- [36] Gebel, G. *Polymer* **2000**, *41*, 5829
- [37] Rubatat, L.; Rollet, A.L.; Gebel, G.; Diat, O. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4050.
- [38] Schmdit-Rohr, K; Chen, Q. *Nature* **2008**, *7*, 75.
- [39] Thampan, T.; Malhotra, S.; Tang, H.; Datta, R. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3242.
- [40] Rieke, P.C.; Vanderborgh, N.E. *J. Mem. Sci.* **1987**, *32*, 313.
- [41] Gavach, C.; Pamboutzoglou, G.; Nedyalkov, M.; Pourcelly, G. *J. Mem. Sci.* **1989**, *46*, 37.
- [42] Zawodzinski, T.A.; Neeman, M.; Sillerud, L.O; Gottesfeld, S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6040.
- [43] Kreuer, K.D. *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 55.

- 
- [44] Kreuer, K.D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610.
- [45] Eikerling, M.; Kornyshev, A.A.; Kuznetsov, A.M.; Ulstrup, J.; Walbran, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3646.
- [46] Saito, M.; Hayamizu, K.; Okada, T. *J Phys Chem. B* **2005**, *109*, 3112.
- [47] Costamagna, P.; Yang, C.; Bocarsly, A.B.; Srinivasan, S. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1023-1033
- [48] Eisenberg, A. *Macromolecules* **1963**, *67*, 1333.
- [49] Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley. **2000**, pp. 9-27.
- [50] Feynman, R.F.; Leighton, R.B.; Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley. **1963**, pp 1-6.
- [51] Kopitzke, R.W.; Linkous, C.A.; Nelson, G.L. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *67*, 335.
- [52] Kreuer, K.D. *J. Mem. Sci.* **2001**, *185*, 29.
- [53] Kerres, J.A. *J. Mem. Sci.* **2001**, *185*, 3.
- [54] Baglio, V., Blasi, A.D., Aricó, A.S., Antonucci, V., Antonucci, P.L., Trakanprapai, C., Espósito, V., Licoccia, S., Traversa, E., *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1373.
- [55] Chalkova, E., Pague, M.B.; Fedkin, M.V.; Wesolowski, D.J.; Lvov, S.N. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1035.
- [56] Kataoka, S.; Gurau, M.C.; Albertorio, F.; Holden, M.A.; Lim, S.M.; Yang, R.D.; Cremer, P.S. *Langmuir* **2004**, *20*, 1662 - 1666.

---

[57] Saccà, A.; Carbone, A.; Passalacqua, E.; D'Epifanio, A.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Sala, E.; Traini, F.; Ornelas, R. *J. Power Sources* **2005**, *152*, 16.

[58] Saccà, A.; Gatto, I.; Carbone, A.; Pedicini, R.; Passalacqua, E. *J. Power Sources* **2006**, *163*, 47.

[59] Chalkova, E.; Fedkin, M.V.; Wesolowski, D.J.; Lvov, S.N. *J. Electrochem Soc.* **2005**, *152*, A1742.

[60] Chalkova, E.; Fedkin, M.V.; Komarnenl, S.; Lvov, S.N. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B288.

[61] Yang, C.; Srinivasan, S.; Bocarsly, A.B.; Tulyani, S.; Benziger, J.B. *J. Memb. Sci.* **2004**, *237*, 145.

[62] Jalani, N.H.; Dunn, K.; Datta, R. *Electrochim. Acta* **2005**, *51*, 553.

[63] Bauer, F.; Willert-Porada, M. *J. Mem. Sci.* **2004**, *233*, 141.

[64] Adjemian, K.T.; Dominey, R.; Krishnan, L.; Ota, H.; Majsztrik, P.; Zhang, T.; Mann, J.; Kirby, B.; Gatto, L.; Velo-Simpson, M.; Leahy, J.; Srinivasan, S.; Benziger, J.B.; Bocarsly, A.B. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2238.

[65] Baglio, V.; Aricò, A.S.; Di Blasi, A.; Antonucci, V.; Antonucci, P.L.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Fiory, S.R. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1241.

[66] Aricò, A.S.; Baglio, V.; Di Blasi, A.; Creti, P.; Antonucci, P.L.; Antonucci, V. *Solid State Ionics* **2003**, *161*, 251-263.

[67] Aricò, A.S.; Baglio, V.; Di Blasi, A.; Antonucci, V. *Electrochem. Comm.* **2003**, *5*, 862.

[68] Staiti, P.; Aricò, A.S.; Baglio, V.; Lufrano, F.; Passalacqua, E.; Antonucci, V. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 101.

- 
- [69] Oliveira, I.R.; Studart, A.R.; Pileggi, R.G.; Pandofelli, V.C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo. Fazendo Arte, **2000**. PP. 224.
- [70] Aricò, A.S.; Baglio, V.; Antonucci, V.; Nicotera, I.; Oliviero, C.; Coppola, L.; Antonucci, P.L. *J. Mem. Sci.* **2006**, *270*, 221.
- [71] Adjemian, K.T.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A.B. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 356.
- [72] Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Bauer, B. *J. Mem. Sci.* **2001**, *185*, 73.
- [73] Hartmann, W.; Mangold, H.; Kerner, D.. United States Patent. PI 5.451.390, **1995**.
- [74] Trakanprapai, C.; Esposito, V.; Licoccia, S.; Traversa, E. *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 36.
- [75] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir* **1998**, *14*, 3160.
- [76] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1307.
- [77] Mandzy, N.; Grulke, E.; Druffel, T. *Powder Technology* **2005**, *160*, 121.
- [78] Moore, R.B.; Martin, C.R. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2570.
- [79] Moore, R.B.; Martin, C.R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1334.
- [80] Gebel, G.; Aldebert, P.; Pineri, M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1425.
- [81] Lowry, S.R.; Mauritz, K.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4665.
- [82] Takamatsu, T.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *24*, 2221.

[83] Tokio, M.; Rosely, M.V.A. *Manual de Reagentes Soluções e Solventes*. Edgard Blucher. 1995, pp. 630.

[84] Heitner-Wirguin, C. *Polymer* 1979, 20, 371.

[85] Liang, Z.; Chen, W.; Liu, J.; Wang, S.; Zhou, Z.; Li, W.; Sun, G.; Xin, Q. *J. Mem. Sci.* 2004, 233, 39.

[86] Vechi, S.M.; *Respostas Dinâmicas da Polarizabilidade do Dimetilsulfóxido e Propriedades Estruturais e Dinâmicas de Misturas Metanol-Dimetilsulfóxido*. 2003. Dissertação (Mestrado). Unicamp, Campinas.

[87] Quezado, S.; Kwak, J.C.T.; Falk, M. *Can. J. Chem.* 1984, 62, 958.

[88] Cable, K.M.; Mauritz, K.A.; Moore, R.B. *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* 1995, 33, 1065.

[89] Yeager, H.L.; Steck, A. *J. Electrochem. Soc.* 1981, 128, 1880.

[90] Curtin, D.E.; Lousenberg, R.D.; Henry, T.J.; Tangeman, P.C.; Tisack, M.E. *J. Power Sources* 2004, 131, 41.

[91] Takamatsu, T.; Hashiyama, M.; Eisenberg, A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 24, 2199.

[92] DuPont™ Nafion® PFSA Membrane: N-115, N-117, NE-1110. Disponível em <<http://www.dupont.com/fuelcells/pdf/dfc101.pdf>>. Acesso em: 01 de Novembro de 2007.

[93] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press. 1953, pp. 672.

[94] Starkweather, H.W. *Macromolecules* 1982, 15, 320.

- 
- [95] Moore, R.B.; Martin, C.R. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3594.
- [96] Moore, R.B.; Cable, K.M.; Croley, T.L. *J. Mem. Sci.* **1992**, *75*, 7.
- [97] Starkweather, H.W.; Chang, J.J. *Macromolecules* **1982**, *15*, 752.
- [98] Kasuga, T. *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 141.
- [99] Ise, M.; Kreuer, K.D.; Maier, J. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 213.
- [100] Siu, A.; Schmeisser, J.; Holdcroft, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6072.
- [101] Sone, Y.; Ekdunge, P.; Simonsson, D. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.
- [102] Okada, T. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *465*, 1.
- [103] Freire, T.J.P.; Gonzalez, E. R. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *503*, 57.
- [104] Yeo, R.S. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 533.