



**XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**  
**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS**  
**NAFION-SiO<sub>2</sub> COMO ELETRÓLITO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**  
**DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS EM ALTAS TEMPERATURAS**

M. A. Dresch<sup>1</sup> (PG), R. A. Isidoro<sup>1</sup> (PG), M. Linardi<sup>1</sup> (PQ), F. C. Fonseca<sup>1</sup> (PQ),  
E. I. Santiago<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Centro de Células a Combustível e Hidrogênio – CCCH,  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP  
Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo/SP, Brasil.

*RESUMO: Eletrólitos poliméricos para células a combustível de alta temperatura de operação tem despertado interesse, pois viabilizam o uso de combustíveis fósseis, auxiliam na catálise das reações eletroquímicas e melhoram o gerenciamento de água no interior do eletrólito. Eletrólitos poliméricos baseados em membranas híbridas Nafion-SiO<sub>2</sub> apresentam-se como alternativa para o uso em altas temperaturas de operação devido às propriedades higroscópicas da sílica, possibilitando a manutenção da umidade no interior do eletrólito polimérico. A síntese dos híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> proposta neste trabalho se dá por reações do tipo sol-gel diretamente nos clusters hidrofílicos de membranas comerciais Nafion. Os parâmetros de síntese, como concentração do precursor de silício, solvente usado em ambiente sol-gel e natureza e concentração do catalisador são estudados e otimizados neste trabalho. Os híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> são avaliados como eletrólitos em células a combustível unitárias em altas temperaturas de operação (130°C) e em umidades relativas reduzidas.*

*Palavras-Chave: Nanopartículas, Eletrólito Polimérico, Células a Combustível, Membranas Híbridas.*

## **INTRODUÇÃO**

As células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) vêm atraindo grande interesse como dispositivos de produção de energia, por apresentarem versatilidade quando ao seu uso por não depender diretamente de fontes fósseis e emitirem baixa concentração de poluentes<sup>[1]</sup>. As PEMFC são conversoras diretas de energia química em energia elétrica e térmica, compostas basicamente por dois eletrodos (ânodo e cátodo) separados por um eletrólito polimérico. Seu funcionamento ocorre através da oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo. No ânodo são gerados prótons e elétrons, os elétrons são transportados por um circuito externo resultando numa corrente elétrica, os prótons são transportados através do eletrólito até o cátodo, onde ocorre a redução do oxigênio, formando água.

O eletrólito usado normalmente são as membranas Nafion, que se destacam por oferecerem alta estabilidade e alta condutividade protônica quando hidratadas. Entretanto, as membranas Nafion apresentam restrições quanto à temperatura de operação, limitada em 85°C pela necessidade da presença de água na membrana onde ocorre a condução protônica<sup>[2]</sup>. O aumento da temperatura contribui para o aumento da cinética das reações eletroquímicas, possibilitando ainda o uso de hidrogênio proveniente de fontes fósseis contendo monóxido de carbono (CO), poderoso inibidor de catalisadores a base de platina. Assim, a busca por membranas condutoras protônicas em temperaturas elevadas (~130°C) é um desafio tecnológico presente ao desenvolvimento de novos materiais usados como eletrólitos nestas células a combustível.

As membranas híbridas apresentam-se como alternativa para o uso como eletrólitos em células PEMFC a altas temperaturas. Estas membranas são compostas por uma fase inorgânica higroscópica dispersa em uma matriz polimérica. A fase inorgânica pode atuar na retenção de água em temperaturas elevadas e no gerenciamento de água, garantindo uma umidificação homogênea mesmo a temperaturas elevadas. As membranas híbridas, produzidas pela incorporação *in-situ* da fase inorgânica em membranas comerciais por reações sol-gel, se destacam por possibilitar a síntese dos óxidos homogeneamente distribuída pela membrana. Por meio desta técnica as nanopartículas se localizam preferencialmente nos “clusters” hidrofílicos da matriz polimérica, propiciando uma maximização de interações físico-químicas entre a membrana polimérica e a fase inorgânica.

Devido às propriedades higroscópicas da sílica, híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> se apresentam como opção para síntese de eletrólitos poliméricos híbridos. A preparação dos híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> ocorre através da imersão de membranas Nafion em soluções precursoras de silício, seguida das reações de hidrólise e condensação dos precursores, formando partículas diretamente nos agregados hidrofílicos do Nafion.



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

A concentração de silício, o solvente usado, o tempo e a temperatura das reações sol-gel são fatores que influenciam a estabilidade e a distribuição de sílica no interior da membrana. Estudos mostram que os nanoparticulados podem lixiviar da membrana quando submetidos a tratamentos em meio ácido, fato justificado pela formação de fases hidróxidas instáveis resultantes da incompleta condensação dos precursores<sup>[3]</sup>. O tamanho e a distribuição de partículas de SiO<sub>2</sub> são influenciados pela concentração do alcoóxido, concentração do catalisador, tempo e temperatura de reação, além da natureza do solvente.

Este trabalho tem como objetivo a incorporação de SiO<sub>2</sub> em membranas comerciais Nafion, formando híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub>, para a utilização como eletrólitos em células PEMFC a altas temperaturas bem como a otimização dos parâmetros de síntese, visando à efetiva incorporação de nanopartículas estáveis de SiO<sub>2</sub> na matriz polimérica de Nafion.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> foram sintetizados usando membranas comerciais Nafion 115 (na forma ácida, 127 µm de espessura) como matriz polimérica. As membranas foram tratadas em solução de peróxido de hidrogênio a 80°C/1h, seguido de sucessivos banhos em água ultra-pura para eliminar impurezas, e foram secas a 105°C/24h sob vácuo para obtenção de sua massa seca. Em seguida, as membranas foram acondicionadas em solvente por 30 minutos e, posteriormente, foi adicionado o precursor de silício (Tetraetil Ortossilicato, TEOS, Aldrich). A mistura TEOS-Solvente-Membrana foi mantida por 30 minutos em frasco hermeticamente fechado. A seguir, foi promovida a reação de hidrólise do TEOS, via catálise ácida. Os híbridos sintetizados foram acondicionados sob vácuo para a completa estabilização e condensação da fase inorgânica. Após a incorporação de SiO<sub>2</sub> pela membrana, o híbrido foi tratado em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> a 80°C/1h, seguido de sucessivos banhos em água ultra-pura a 80°C/1h para a eliminação de partículas superficiais e fases hidróxidas não estáveis passíveis de lixiviação.

Foram usados como solvente 3 (três) alcoóis distintos: etanol, metanol e iso-propanol. A concentração do precursor de silício TEOS foi variada entre 0,7mol.L<sup>-1</sup> e 2,0mol.L<sup>-1</sup>, e como catalisador da reação de hidrólise foi utilizado solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. O tempo e a temperatura de ambiente sol-gel foram fixados em 50°C por 30 minutos, o tempo e as temperaturas de condensação e de estabilização dos óxidos-hidróxidos formados foi de 95°C por 24 horas para todos os solventes e concentrações de TEOS estudadas.

Os híbridos foram caracterizados por: *i*) gravimetria, para se determinar o percentual em massa de sílica inserida; *ii*) análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), com o intuito de avaliar a distribuição dos nanoparticulados na membrana; e *iii*) Retenção de Água, para a determinação da capacidade de absorção de água dos híbridos. As membranas foram montadas e avaliadas como eletrólitos em células a combustível PEMFC. As células foram alimentadas com H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> no ânodo e cátodo respectivamente, nas temperaturas de 80°C a 130°C sobre pressão constante de 3 atm com umidade relativa de 100%, e a 130°C sobre condições de umidade relativa reduzida (75% e 50%). Foram usados eletrodos de difusão de gás Elat, e catalisador a base de Platina, com carga de metal de 0,4mg.cm<sup>-2</sup> no ânodo e cátodo. Os conjuntos eletrodos-membrana, com área geométrica catalítica de 5,0 cm<sup>2</sup>, foram preparados por meio de prensagem a quente a 125 °C e 1000 kgf.cm<sup>-2</sup> durante 2 minutos

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta uma série de curvas de polarização de diferentes células unitárias, usando diferentes eletrólitos, em diferentes temperaturas e condições de umidade relativa. A avaliação dos valores de densidade de corrente para potenciais em 0,7V mostra que o desempenho das células a combustível que utiliza Nafion (Fig. 1 a) como eletrólito é invariante até 120°C. Acima dessa temperatura, o desempenho diminui, sendo agravado em condições de umidade relativa reduzida (75 e 50%). A diminuição em desempenho pode ser melhor visualizada por meio das curvas de potência (eixo Y a direita). Este comportamento está relacionado ao aumento do sobrepotencial de queda ôhmica, decorrente do processo de perda de água, ocasionando a diminuição da condutividade iônica do polímero.

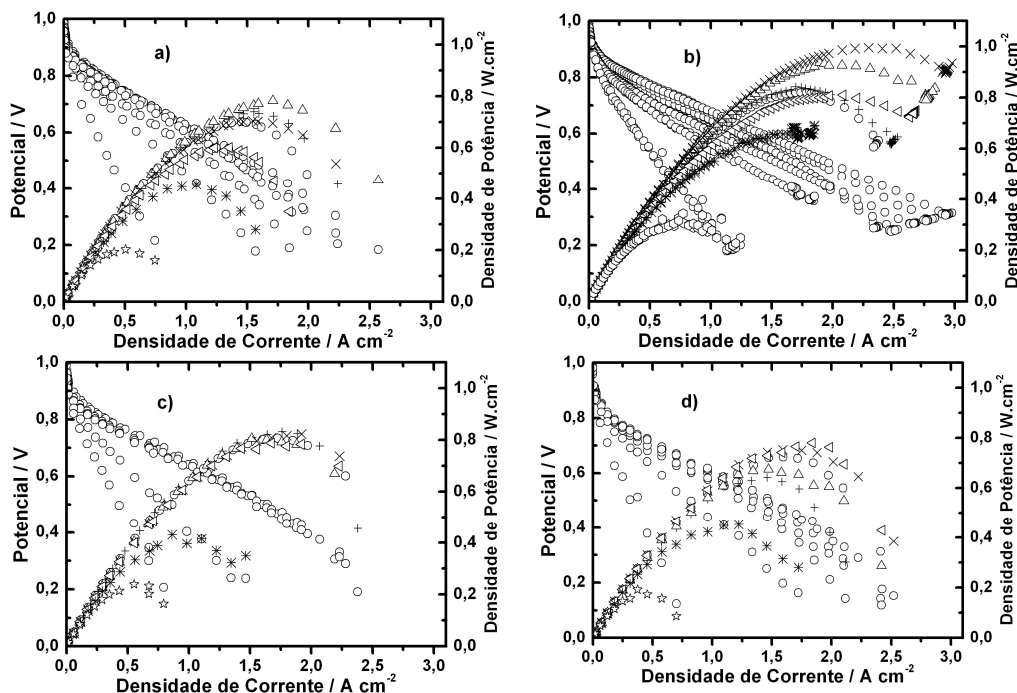
A Figura 1 (b) apresenta um conjunto de curvas de polarização e curvas de densidades de potência para eletrólito híbrido Nafion-SiO<sub>2</sub> sintetizado usando TEOS na concentração 0,7Mol.L<sup>-1</sup>, e iso-propanol como solvente, (Híbrido 0,7Iso), que resultou em um percentual em massa de sílica de 6,5%, determinado por gravimetria. Observa-se um incremento de desempenho com o aumento da temperatura de operação, chegando a potência máxima de 1W.cm<sup>-2</sup> alcançada a 120°C. Tal aumento corresponde a 20% quando comparado ao Nafion a 80°C, o que indica que a sílica, favorece a condução prótonica em altas temperaturas pela retenção da umidade na membrana.

São apresentados nas Figuras 1 (c) e (d) curvas de polarização de células a combustível unitárias usando como eletrólitos híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de sílica, sintetizadas em metanol. A Figura 1 (c) mostra um conjunto de curvas de polarização de uma célula usando eletrólito híbrido Nafion-SiO<sub>2</sub> sintetizado usando TEOS na concentração 0,7Mol.L<sup>-1</sup>, em metanol (Híbrido 0,7Met), obtendo um percentual em



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

massa de sílica de 4%. Com o aumento da temperatura o híbrido Nafion-SiO<sub>2</sub> 0,7Met apresenta uma melhora no desempenho até 120°C em comparação à medida a 80°C. A 130°C, o comportamento de polarização é mantido, diferentemente do Nafion (Fig. 1 a), cujo desempenho decresce significativamente nessa temperatura.



**Figura 1:** Curvas de polarização de células unitárias com suas respectivas curvas de potência: a) Nafion 115; b) Híbrido 0,7Iso; c) Híbrido 0,7Met; d) Híbrido 2,0Met, em diferentes temperaturas e condições de umidade relativa: (O) 80°C; (+) 100°C; (Δ) 110°C; (x) 120°C; (◁) 130°C; (\*) 130°C-RH 75%; (☆) 130°C-RH 50%.

Curvas de polarização de uma célula usando eletrólito Híbrido Nafion-SiO<sub>2</sub> sintetizado usando TEOS 2,0Mol.L<sup>-1</sup> em metanol (Híbrido 2,0Met), resultando em percentual de sílica de 12%, é apresentada na Figura 1 (d). O comportamento de polarização é bastante similar ao observado pela membrana Nafion não modificada. Esse resultado indica que não há um incremento de sobrepotencial de queda ôhmica devido ao alto grau de incorporação de sílica, porém, em relação ao Híbrido 0,7Met, há uma tendência de diminuição do desempenho, provavelmente associado a uma componente resistiva pela elevada quantidade de massa de sílica inserida.

## CONCLUSÕES

A metodologia de incorporação de SiO<sub>2</sub> em membranas Nafion comerciais por rota sol-gel foi otimizada possibilitando a síntese de híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub> com controle do percentual de SiO<sub>2</sub>. O uso de diferentes solventes mostrou distintas interações com a matriz polimérica, possibilitando diferentes gradientes de concentrações de SiO<sub>2</sub> para mesma quantidade de precursor.

As curvas de polarização mostraram que os eletrólitos híbridos Nafion-SiO<sub>2</sub>, melhoram o desempenho global de células a combustível, e apresentam um aumento significativo no desempenho a altas temperaturas, fornecendo valores de densidade de corrente final de 3A.cm<sup>-2</sup> e densidade de potência de 1W.cm<sup>-2</sup>.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem as agências de fomento CNPq, FINEP e FAPESP

## REFERÊNCIAS

- [<sup>1</sup>] PERRY, M.L.; FULLER T.F. Historical perspective of fuel cell technology in the 20th century *J. Electrochem. Soc.*, v. 149, p. S59, 2002.
- [<sup>2</sup>] MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, v. 104, p. 4535, 2004.
- [<sup>3</sup>] WATANABE, M.; HAGIHARA, H.; UCHIDA, H. Preparation of highly dispersed SiO<sub>2</sub> and Pt particles in Nafion<sup>®</sup> 112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells. *Electrochimica Acta*. v. 51, p. 3979, 2006.

e-mail: [madresch@ipen.br](mailto:madresch@ipen.br)



**XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE  
ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**19 a 23 de abril de 2009  
Fortaleza - CE - Brasil**

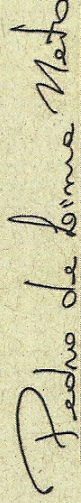
*Certificado*

Certificamos que **Mauro André Dresch** participou do XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica realizado de 19 a 23 de abril de 2009 em Fortaleza - CE - Brasil.

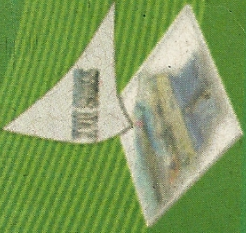


Auró A. Tanaka  
Coordenador da Comissão Científica

Fortaleza, 19 de abril de 2009



Pedro de Lima Neto  
Coordenador do XVII SIBEE



# XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

19 a 23 de abril de 2009  
Fortaleza - CE - Brasil

*Certificado*

Certificamos que o trabalho **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-SIO<sub>2</sub> COMO ELETRÓLITO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS EM ALTAS TEMPERATURAS** de autoria de **M. A. Dresch, R.A. Isidoro, M. Linardi, F.C. Fonseca, E.I. Santiago** foi apresentado durante o XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica realizado no período de 19 a 23 de abril de 2009, em Fortaleza - CE - Brasil.

*Auro A. Tanaka*  
Coordenador da Comissão Científica  
Fortaleza, 19 de abril de 2009

*Pedro de Lima Neto*  
Pedro de Lima Neto  
Coordenador do XVII SIBEE