

# Preparação e Caracterização de Compósitos de Náfion com Adição de Ácidos Sólidos para Células a Combustível

Giovana Victoria dos Santos e Bruno Ribeiro de Matos  
Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares- IPEN

## INTRODUÇÃO

As células a combustível de eletrólito polimérico (PEFC) são dispositivos eletroquímicos que transformam energia química em energia elétrica em forma de corrente contínua [1]. Apesar dos avanços obtidos nos estudos de células a combustível, um dos principais obstáculos é aperfeiçoamento dos eletrólitos condutores de prótons em média e alta temperatura [2]. Dentre os materiais estudados, eletrólitos compósitos têm sido apontados como promissores para aumentar a condutividade protônica e, conseqüentemente, aumentar o desempenho da PEFC. O hidrogenossulfato de cério ( $\text{CsHSO}_4$ ) foi destacado por possuir uma alta condutividade iônica ( $> 10^{-2} \sigma / \text{S.cm}^{-1}$ ) em elevadas temperaturas de transição da fase superprotônica ( $T_c = 141^\circ\text{C}$ ) [3]. O ionômero perfluorado Náfion, de alta resistência química e mecânica, foi utilizado como matriz polimérica para a incorporação da fase  $\text{CsHSO}_4$  formando os eletrólitos compósitos [2]. Neste contexto, ao adicionar à membrana Náfion partículas de  $\text{CsHSO}_4$  pelo método de conformação por moldagem (casting), seria possível aumentar a absorção de água em elevadas temperaturas e, conseqüentemente, aumentar a condutividade do eletrólito [4].

## OBJETIVO

O objetivo deste presente trabalho foi produzir compósitos condutores de prótons a fim de melhorar o funcionamento e desempenho das células a combustível PEFC em temperatura média/alta.

## METODOLOGIA

As sínteses de formação dos compósitos foram feitas por meio de evaporação/precipitação in situ de partículas de hidrogenossulfato de cério, utilizando o Náfion como matriz polimérica e o dimetilsulfóxido (DMSO) [4]. Utilizou-se o código NCSP para diferenciar os compósitos que foram

preparados com o Náfion 115, 25 mL de  $\text{CsHSO}_4$  e 30 mL de DMSO em temperaturas que variavam entre 140 e 160 °C. A amostra NCSP 1 possui 24%, a 2, 34,18%, a 9, 53,76% e a 10, 47,90% de  $\text{CsHSO}_4$ . As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de impedância [5]. Nas análises realizadas no FT-IR utilizou-se o espectrômetro Nicolet FT-IR 6700 com acessório ATR (Attenuated Total Reflectance) para medidas com cristais de ZnSe nas regiões de 4500 à 650 [6]. A medida de condutividade em temperaturas entre 60°C e 240°C, com uma tensão de perturbação de 100 mV em uma frequência de 30 MHz a 100 Hz, realizada por meio do Solartron 1260, determinou quanto os compósitos conduziam em determinada temperatura [6]. Através da espectroscopia de infravermelho (FT-IR) identificaram-se as frequências de vibração das amostras, sendo possível diferenciar os grupos funcionais presentes.

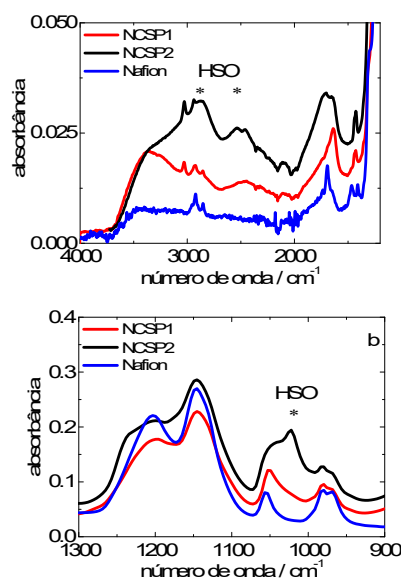
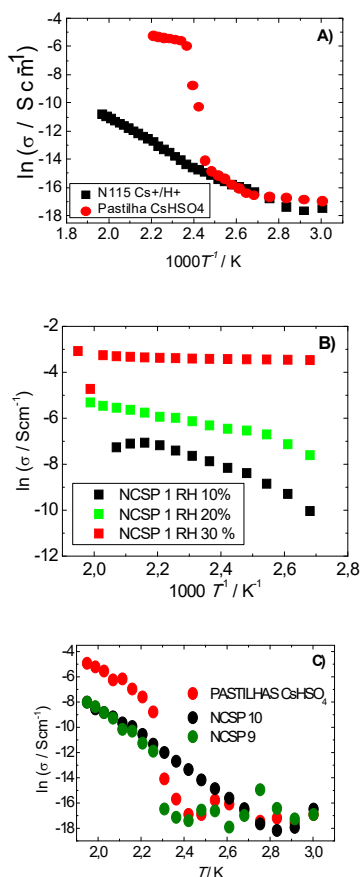


Figura 1 – (a) FTIR dos compósitos NCSP1 e NCSP 2 e do Náfion puro. (b) região da "impressão digital", onde podem-se ver os grupos HSO.

As análises no FTIR comprovam que os grupos funcionais das amostras medidas, havia grupos

de Náfion e do CsHSO<sub>4</sub>. Como foi visto na literatura, pode-se observar na figura 1 que no intervalo entre 2000 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup> do comprimento de onda, que mostra as bandas das pontes de hidrogênio existentes nos grupos HSO nos cristais de CsHSO<sub>4</sub>. O Náfion apresenta a banda de 1200 cm<sup>-1</sup> comum em todas as curvas. Nos intervalos entre 1100 a 900 denominado de fingerprint (“impressão digital”), é atribuído ao estiramento dos grupos HSO, característicos da fase dos cristais de CsHSO<sub>4</sub>. Ou seja, na figura 1b pode-se provar que houve a incorporação do ácido sólido na membrana de Náfion. As medidas de condutividade protônica realizadas são mostradas em gráfico de Arrhenius como mostrado na Figura 2. Para comparação, uma membrana de Náfion 115 pura e uma pastilha do pó de CSP foram medidas em função da temperatura. Devido o transporte ser facilitado pela presença da água, pode-se afirmar que conforme o aumento da umidade relativa (RH) da amostra, melhor é seu desempenho em relação às pastilhas do CSP.



**Figura 2** – (a) medida de condutividade da membrana de Náfion 115 puro e da pastilha do condutor superprotônico (CSP). (b) medida de condutividade da umidade relativa (RH) em 10%, 20% e 30%. (c) medida de condutividade dos compostos NCS9 e NCS10 e da pastilha.

Na figura 2b é possível observar que a condutividade é melhor em 30%, podendo chegar em  $4,5 \times 10^{-2} \sigma / \text{S cm}^{-1}$ . Em 60 °C a condutividade do Náfion e do CSP está por volta de  $3,89 \times 10^{-7} \sigma / \text{S cm}^{-1}$ , porém conforme a temperatura vai se elevando, mostra um excelente melhora na condutividade, em que o Náfion chega a  $0,0072 \sigma / \text{S cm}^{-1}$  e o condutor superprotônico em  $0,0053 \sigma / \text{S cm}^{-1}$ . A Figura 2c mostra o gráfico de Arrhenius para a condutividade dos compostos fabricados.

A adição de partículas CSP promoveu um aumento pronunciado da condutividade protônica do Náfion. Quando houve um aumento de temperatura, a transição de fase também obteve aumento de condutividade, onde na temperatura inicial (60°C) está por volta de  $6,87 \times 10^{-8} \sigma / \text{S cm}^{-1}$  e em temperaturas mais elevadas (240°C)  $3,35 \times 10^{-4} \sigma / \text{S cm}^{-1}$ . A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que os compostos de Náfion com partículas de CsHSO<sub>4</sub> são promissores e estão prontos para os testes em célula à combustível.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados concluiu-se que os compostos de Náfion com partículas de ácido sólido do CsHSO<sub>4</sub> têm um grande potencial para melhorar o desempenho das células a combustível do tipo PEM e DMEFC em elevadas temperaturas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SHARMA, Surbhi; POLLET, Bruno G. *Journal of Power Sources*, v. 208, p. 96-119, 2012.
- [2] UDA, Tetsuya; BOYSEN, Dane A.; HAILE, Sossina M. *Solid State Ionics*, v. 176, n. 1-2, p. 127-133, 2005.
- [3] ADJEMIAN, K. T. et al. *J. Electrochem. Soc.*, v. 149, n. 3, p. A256-A261, 2002.
- [4] STUART, Barbara. John Wiley & Sons, Inc., 2005
- [5] MATOS, Bruno Ribeiro de. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/ PIBIC