



Efeito da Relaxação do Polímero na Cristalinidade, Fase Iônica e Formação de Grupos Sulfônicos Anidridos no Nafion

Effect of the Polymer Relaxation on the Crystallinity, Ionic Phase and Sulfonic Anhydrides Formation of Nafion

B. R. Matos^(1,*), E. I. Santiago⁽¹⁾, B. Tosco⁽²⁾, J. F. Q. Rey⁽²⁾, J. S. da Silva⁽¹⁾,
U. Schade⁽³⁾, L. Puskar⁽³⁾, E. F. Aziz⁽³⁾, F. C. Fonseca⁽¹⁾

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo 05508000, Brazil.

² Universidade Federal do ABC, UFABC, Santo André 09219170, Brazil.

³ Helmholtz-Zentrum für Materialien, und Energie GmbH, HZB, 12489 Berlin, Germany.

Resumo: A relação entre as propriedades estruturais e elétricas de amostras de Nafion preparadas sob tratamento térmico em diferentes temperaturas ($220 > T > 100$ °C) foi investigada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA) e espectroscopia de impedância (IS). Os resultados combinados de FTIR, SAXS, DSC, DMA revelaram que o tratamento térmico em baixas umidades relativas altera a morfologia do Nafion irreversivelmente devido a três características principais: *i*) o rearranjo das ligações de hidrogênio; *ii*) o reordenamento da fase cristalina; e *iii*) a formação de grupos sulfônicos anidridos. No entanto, a formação dos grupos anidridos é revertida pela reacidificação da membrana em soluções ácidas. O aspecto mais importante da dinâmica dos três processos descritos é que tais alterações são aceleradas acima de uma temperatura crítica: a temperatura de término da transição α do Nafion ($T_{end\alpha} \sim 160$ °C). A transição α é atribuída ao enfraquecimento das interações eletrostáticas existentes entre os grupos sulfônicos do Nafion, que permitem a movimentação de longo alcance das cadeias poliméricas [1]. Este resultado indica que a maior dinâmica das cadeias do polímero em $T > T_{end\alpha}$ é o principal fator envolvido na modificação irreversível da morfologia do Nafion. As alterações da estrutura das ligações de hidrogênio afetaram negativamente as propriedades elétricas do Nafion. O aumento da temperatura de tratamento térmico reduz a condutividade protônica e aumenta a energia de ativação do transporte de cargas no Nafion. Tais resultados são relevantes para a preparação de conjuntos eletrodos-membrana (MEA) e para a operação de células a combustível de eletrólito polimérico (PEFC) em altas temperaturas [1].

Agradecimentos:

CAPES, CNPQ, FAPESP 2013/50151-5, 2014/09087-4 and 2014/50279-4), CNEN e LNLS.

Referências:

[1] A. C. C. Yang, R. Narimani, B. J. Frisken, S. Holdcroft, *J. Mem. Sci.* 469 (2014) 251.