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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-SIO_2 PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO POLIMÉRICO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM.

MAURO ANDRÉ DRESCH

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

ORIENTADORA:

DRA. ELISABETE INÁCIO SANTIAGO

SÃO PAULO
2009

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-SIO_2 PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO POLIMÉRICO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM.

MAURO ANDRÉ DRESCH

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

ORIENTADORA:

DRA. ELISABETE INÁCIO SANTIAGO

SÃO PAULO
2009

Dedicado aos meus pais, Eliseu Dresch (*in memoriam*) e Elveni Teresa Dresch

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria imensamente de agradecer a Dra. Elisabete Inácio Santiago pela orientação, tanto no laboratório quanto pessoalmente, pela confiança depositada em mim, amizade dedicada ao longo do transcorrer deste trabalho, manutenção da infra-estrutura necessária do laboratório e dedicação na análise dos resultados obtidos, contribuindo enormemente para a minha formação profissional.

Ao Dr. Ailton José Terezo, pela iniciação científica, que acarretou na minha inserção ao mundo científico.

Ao Dr. Fabio Coral Fonseca pela ajuda em minha orientação, disponibilidade de equipamentos, confiança e ajuda na interpretação de resultados, além do espelho a ser seguido por mim como profissional.

Agradeço também enormemente a Roberta Alvarenga Isidoro, pelo companheirismo tanto no laboratório quanto em sala de aula, e pela alegria em que sempre fez agradável sua presença, garantindo um ótimo ambiente para todos.

Ao Dr. Marcelo Linardi pela liderança e manutenção da infra-estrutura do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN, garantindo a todos as condições laborativas necessárias.

A Dra. Eliana M. Aricó pelo auxílio nas medidas de espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR) e termogravimetria (TG).

Ao Dr. Dionísio Fortunato da Silva, pela amizade e companheirismo no futebol e nos fins de semanas no laboratório em busca de interpretações corretas de resultados e elucidação de problemas pertinentes tanto ao meu quanto ao teu trabalho, valeu Dio.

A Dra. Adriana Napoleão Geraldes pela excelente companhia e bom humor presente sempre no laboratório.

Aos colegas Gustavo Doubek e Rafael Bonifácio pela parceria em projetos paralelos, sempre buscando soluções para problemas frente à tecnologia de células a combustível.

Aos amigos do CCCH: Almir de Oliveira Neto, Antônio, Bruno, Clayton, Edgar, Eliana Godói, Eric Robalinho, Estevam Spinacé, Marcelo do Carmo, Marcelo Tusi, Marta, Michele, Natália, Ricardo Piasentin, Ricardo (Ricardinho), Roberto, Rudy, Shayenne, Thaís e Vilmária.

Aos meus colegas da República Pedrita que formaram a minha família em São Paulo, valeu pelas festas, companhia e risos sempre atrapalhando os vizinhos.

A mulher que me fez mais completo e realizado pessoalmente, me estimulando a seguir minha doutrina profissional, alinhada com minha vida pessoal que será construída daqui pra frente ao seu lado, Viviane, obrigado por estar junto a mim e por deixar eu te amar.

Aos meus pais, Eliseu Dresch (*In Memorian*) e Elveni Teresa Dresch, que nunca colocaram objeção alguma aos meus anseios pessoais e profissionais me propiciando uma maravilhosa formação.

E aos meus irmãos Marcio Amauri Dresch e Julia Sinara Dresch pela infância maravilhosa e companheirismo até os dias de hoje.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS ..... **i**
LISTA DE FIGURAS ..... **ii**

RESUMO ..... **v**
ABSTRACT ..... **vi**

1. INTRODUÇÃO **1**
1.1 Eletrólito Nafion 4
1.2 Mecanismos de condução protônica do Nafion 9
1.3 Células a Combustível PEM em Altas Temperaturas 11
1.4 Eletrólitos Orgânico-Inorgânicos 14
1.5 Membranas Nafion-SiO_2 15
1.6 Avaliação de eletrólitos Nafion-SiO_2 em células PEM de altas 18
temperaturas 18

2. OBJETIVO **21**

3. EXPERIMENTAL **22**
3.1 Preparo dos Híbridos Nafion-SiO_2 22
3.2 Caracterização dos Híbridos Nafion-SiO_2 24
3.2.1 Gravimetria 24
3.2.2 Absorção de Água 25
3.2.3 Energia dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 26
3.2.4 Termogravimetria (TG) 26
3.2.5 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) 27
3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) 27
3.2.7 Condutividade Iônica 28

3.2.8 Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS) 28
3.2.9 Testes em Células a Combustível 30

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 32
4.1 Incorporação de SiO_2 e Absorção de água dos Híbridos Nafion-SiO_2 32
4.2 Caracterização físico-química das membranas híbridas Nafion-SiO_2 38
4.2.1 Espectrometria de Infravermelho (FT-IR) 38
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDX) 42
4.2.3 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura (TG-DSC) 48
4.2.4 Espalhamentos de Raios X a baixos Ângulos (SAXS) 53
4.2.5 Condutividade elétrica 61
4.3 Caracterização Eletroquímica 67
4.3.1 Curvas de Polarização 67

5. CONCLUSÕES 88

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: *Coeficiente de absorção em massa em membranas Nafion 115 dos distintos alcoóis utilizados como solventes em ambiente sol-gel* 35

Tabela 2: *Grau de incorporação de SiO_2 em membranas Nafion 115 em função do solvente e concentração do precursor (TEOS) e correspondentes valores de absorção de água* 37

Tabela 3: *Principais bandas de absorção na região do infravermelho do Nafion e da sílica* 39

Tabela 4: *Razão S:Si em diferentes pontos da seção transversal de diferentes híbridos Nafion-SiO_2* 48

Tabela 5: *Variação da Temperatura de Transição Vítrea (Tg) dos híbridos Nafion-SiO_2 em função do percentual de sílica* 53

Tabela 6: *Variação da distância entre centros de agregados iônicos de membranas Nafion 115 em função da umidade relativa* 56

Tabela 7: *Variação da distância concêntrica dos agregados iônicos do Nafion 115 e híbridos sintetizados em diferentes solventes em função da absorção de água* 61

Tabela 8: *Variação da condutividade iônica do Nafion 115 e híbridos em função da temperatura e valor da energia de ativação dos híbridos* 63

Tabela 9: *Resistências dos eletrólitos Nafion-SiO_2 preparados em metanol na região de queda ôhmica em função da temperatura* 70

Tabela 10: *Resistências dos eletrólitos Nafion-SiO_2 preparados em iso-propanol na região de queda ôhmica em função da temperatura* 77

Tabela 11: *Resistências dos eletrólitos Nafion-SiO_2 preparados em etanol na região de queda ôhmica em função da temperatura* 83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: *Curva de polarização de uma célula a combustível PEM unitária que utiliza Nafion 212 (50 µm) como eletrólito a 80ºC e 3 atm de pressão* 3

Figura 2: *Estrutura ionomérica do Nafion* 5

Figura 3: *Representação morfológica do Nafion segundo o modelo de micelas invertidas proposta por Gierke* 6

Figura 4: *Representação morfológica do Nafion de acordo com o modelo de estruturas lamelares* 7

Figura 5: *Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion* 10

Figura 6: *Esquema de síntese de híbridos Nafion-SiO_2.* 23

Figura 7: *Esquema de dilatação dos agregados hidrofílicos do Nafion em função da umidificação.* 36

Figura 8: *Espectros de FT-IR de membranas Nafion 115 e de sílica sintetizada por sol-gel em meio de metanol* 38

Figura 9: *Espectros de FT-IR de membranas Nafion 115 e do híbrido N115_2,0Iso* 39

Figura 10: *Espectros de FT-IR do híbrido N115_2,0Iso e da sílica sintetizada por sol-gel em meio de metanol* 40

Figura 11: *Espectros de FT-IR de membranas Nafion 115, híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados em metanol com diferentes concentrações de sílica e sílica sintetizada por sol-gel em meio de metanol.* 42

Figura 12: *Imagens da seção transversal de membrana Nafion 115 obtidas por (a) MEV e (b) mapeamento de enxofre por EDX* 43

Figura 13: *Micrografia dos híbridos (a) N115_0,7Met e (b) N115_2,0Iso obtida por MEV* 44

Figura 14: *Imagens de mapeamentos obtidos por EDX da seção transversal do híbrido N115_0,7Met (a) mapeamento de enxofre (b) mapeamento de silício e (c) mapeamento de enxofre e silício* 45

Figura 15: *Imagens de mapeamentos obtidos por EDX da seção transversal do híbrido N115_2,0Iso (a) mapeamento de enxofre (b) mapeamento de silício e (c) mapeamento de enxofre e silício* 46

Figura 16: *Espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos a) N115_0,7Met e b) N115_2,0Iso* 47

Figura 17: *Análise termogravimétrica do Nafion 115 e híbridos (eixo à esquerda) e derivada da perda de massa de água em relação à temperatura (eixo à direita)* 50

Figura 18: *Análises de calorimetria diferencial de varredura de membranas Nafion 115 e híbridos* 52

Figura 19: *Espectros de SAXS para membranas Nafion 115 secas, úmidas e em diferentes estágios de umidificação* 55

Figura 20: *Espectros de SAXS para membranas Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados nos diversos solventes em estado seco* 57

Figura 21: *Espectros de SAXS para o híbrido N115_0,7Met em diferentes estágios de hidratação* 59

Figura 22: *Espectros de SAXS para membranas úmidas de Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados com diferentes solventes* 60

Figura 23: *Gráfico tipo Arrhenius para membrana Nafion 115 em RH = 100%* 62

Figura 24: *Gráfico tipo Arrhenius em RH = 100% para membrana Nafion 115 e híbridos sintetizados em diferentes solventes* 62

Figura 25: *Gráfico tipo Arrhenius em RH = 100% para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em metanol* 65

Figura 26: *Gráfico tipo Arrhenius em RH = 100% para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em 2,0 mol.L^{-1} em função do solvente* 66

Figura 27: *Curvas de polarização e potência de célula PEM composta por eletrólito Nafion 115 a (▫) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 67

Figura 28: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_0,7Met e (b) N115_1,0Met a (▫) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 68

Figura 29: *Curvas de polarização e potência mais relevantes para o híbrido N115_0,7Met em comparação ao Nafion a 80 ºC* 70

Figura 30: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_1,5Met e (b) N115_2,0Met a (▫) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 72

Figura 31: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em metanol em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%* ... 74

Figura 32: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_0,7Iso e (b) N115_1,0Iso a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 75

Figura 33: *Curvas de polarização e potência mais relevantes para o híbrido N115_0,7Iso em comparação ao Nafion a 80 ºC* 76

Figura 34: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_1,5Iso e (b) N115_2,0Iso a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 78

Figura 35: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em iso-propanol em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%* 79

Figura 36: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_0,7Et e (b) N115_2,0Et a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 81

Figura 37: *Curvas de polarização e potência mais relevantes para o híbrido N115_0,Et em comparação ao Nafion a 80 ºC* 82

Figura 38: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_1,5Et e (b) N115_2,0Et a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%* 83

Figura 39: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em etanol em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%* 85

Figura 40: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados na concentração de precursor de 0,7 mol.L^{-1} utilizando diferentes solventes em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%* 86

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-SIO_2 PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITO POLIMÉRICO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o efeito dos parâmetros de síntese na resposta de polarização de híbridos Nafion-SiO_2 como eletrólitos em células a combustível poliméricas (PEMFC) em elevadas temperaturas (até 130 °C). A fase inorgânica foi adicionada à matriz polimérica com o objetivo de aumentar a retenção de água na membrana em elevadas temperaturas (acima de 100 °C); melhorar as propriedades mecânicas do Nafion e favorecer cineticamente as reações eletródicas. As membranas foram preparadas a partir da incorporação *'in-situ'* de sílica em membranas comerciais de Nafion por rota sol-gel acompanhada de catálise ácida. Os parâmetros de síntese, tais como: concentração do catalisador ácido, natureza do solvente, temperatura e tempo de reação e concentração do precursor de silício (Tetraetil-Ortosilicato – TEOS) foram avaliados em função do grau de incorporação e resposta de polarização. Os híbridos Nafion-SiO_2 foram física e quimicamente caracterizados por gravimetria, termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS). Por fim, os híbridos sintetizados foram avaliados diretamente como eletrólitos em células PEM unitárias alimentadas com hidrogênio (H_2) e oxigênio (O_2) no intervalo de temperatura de 80 ºC a 130 ºC e a 130 ºC em condições de umidade relativa reduzida (75 e 50%). Resumidamente, o desempenho dos híbridos se mostrou fortemente dependente dos parâmetros de síntese, principalmente, o tipo de álcool utilizado e concentração inicial de TEOS.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HYBRID MEMBRANE NAFION-SIO_2 FOR APPLICATION AS POLYMER ELECTROLYTE IN PEM FUEL CELL.

ABSTRACT

In this work, the effect of sol-gel synthesis parameters on the preparation and polarization response of Nafion-SiO_2 hybrids as electrolytes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) operating at high temperatures (130 ^{o}C) was evaluated. The inorganic phase was incorporated in a Nafion matrix with the following purposes: to improve the Nafion water uptake at high temperatures (> 100 ^{o}C); to increase the mechanical strength of Nafion and; to accelerate the electrode reactions. The hybrids were prepared by an *in-situ* incorporation of silica into commercial Nafion membranes using an acid-catalyzed sol-gel route. The effects of synthesis parameters, such as catalyst concentration, sol-gel solvent, temperature and time of both hydrolysis and condensation reactions, and silicon precursor concentration (Tetraethylorthosilicate – TEOS), were evaluated as a function on the incorporation degree and polarization response. Nafion-SiO_2 hybrids were characterized by gravimetry, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy and X-ray dispersive energy (SEM-EDS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and X-ray small angle scattering (SAXS). The hybrids were tested as electrolyte in single H_2/O_2 fuel cells in the temperature range of 80 – 130 ^{o}C and at 130 ^{o}C and reduced relative humidity (75% and 50%). Summarily, the hybrid performance showed to be strongly dependent on the synthesis parameters, mainly, the type of alcohol and the TEOS concentration.

1. INTRODUÇÃO

Células a combustível são conversores de energia química em energia elétrica e térmica de forma direta. Estes dispositivos se apresentam como candidatos ao suprimento de parte da demanda do consumo de energia em dispositivos estacionários e móveis (veiculares) por apresentarem alta eficiência energética, elevada densidade de potência e por serem ambientalmente amigáveis, quando comparado às atuais fontes energéticas[1].

Existem cinco diferentes tipos de células a combustível classificadas em função do eletrólito e temperatura de operação: células a combustível de membrana de troca protônica (**PEMFC** – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível alcalina (**AFC** – *Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de carbonato fundido (**MCFC** – *Molten Carbonate Fuel Cell*), célula a combustível de ácido fosfórico (**PAFC** – *Phosphoric Acid Fuel Cell*), e célula a combustível de óxido sólido (**SOFC** – *Solide Oxide Fuel Cell*).[2]

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as Células a Combustível **PEMFC,** ou simplesmente células a combustível PEM, se destacam pela facilidade de operação, robustez, alta estabilidade e densidade de potência, além da versatilidade de combustíveis que podem ser utilizados[3,4].

O dispositivo básico de uma célula a combustível PEM é constituído pelo conjunto eletrodos-membrana, conhecido como MEA (do inglês *Membrane Electrode Assembly*), composto por 2 eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito polimérico[5]. Os eletrodos são constituídos de

duas componentes (camadas) distintas: difusora e catalisadora. A camada difusora tem por objetivo melhor distribuir por todo o eletrodo o combustível e o oxidante, enquanto que a camada catalisadora é efetivamente responsável pelas reações eletrocatalíticas da célula.

Os materiais constituintes da camada catalisadora são dependentes do tipo de combustível utilizado pela célula, podendo ser baseados em nanoestruturas de metais nobres, geralmente platina (Pt), e suas ligas ou co-catalisadores formados por fases segregadas de Pt e metais oxofílicos. A camada catalisadora pode ser suportada na camada difusora ou aplicada diretamente sobre a membrana polimérica, dependendo do sistema utilizado[6].

O eletrólito de uma célula PEM atua como condutor iônico (prótons) e como barreira física, cuja finalidade é evitar o contato direto entre o combustível e o oxigênio[2]. Dentre os eletrólitos trocadores de prótons disponíveis, as membranas de Nafion são as mais utilizadas e se destacam por oferecer alta estabilidade química e mecânica, alta condutividade protônica quando hidratadas, além de apresentarem baixa permeabilidade aos gases reagentes (H_2 e O_2), evitando dessa forma o consumo não-faradáico do combustível[7,8].

O funcionamento de células PEM ocorre a partir da alimentação externa e contínua de um combustível, usualmente hidrogênio (H_2), e um oxidante (O_2). No ânodo, ocorre a reação de oxidação do combustível (H_2), gerando prótons e elétrons. Os elétrons são transportados por um circuito externo do ânodo para o cátodo, enquanto os prótons são transportados até o cátodo através do eletrólito. No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio, com o envolvimento dos prótons e elétrons provenientes do ânodo, formando água e calor. Ambas as reações, oxidação do hidrogênio (ROH) e redução do oxigênio (RRO), ocorrem na interface eletrodo/eletrólito[3], cuja

reação eletroquímica global de formação da água apresenta potencial reversível de 1,23V.

A avaliação do desempenho de células a combustível PEM ocorre por meio do deslocamento do potencial em função da corrente elétrica gerada, visualizada por meio de uma curva característica da corrente (*I*) *vs* potencial (*E*), também chamada de Curva de Polarização. A Figura 1 apresenta uma típica curva de polarização de uma célula a combustível PEM onde estão destacados os 3 processos distintos de perdas de polarização envolvidos: polarização por ativação *(i)*, polarização por queda ôhmica *(ii)* e polarização por transporte de massa *(iii)*[3].

A polarização por ativação está relacionada à cinética das reações de eletrodo, principalmente à lenta reação de redução de oxigênio (RRO) no cátodo, levando a uma queda exponencial de potencial em baixas correntes *(i)* devido à barreira de ativação.

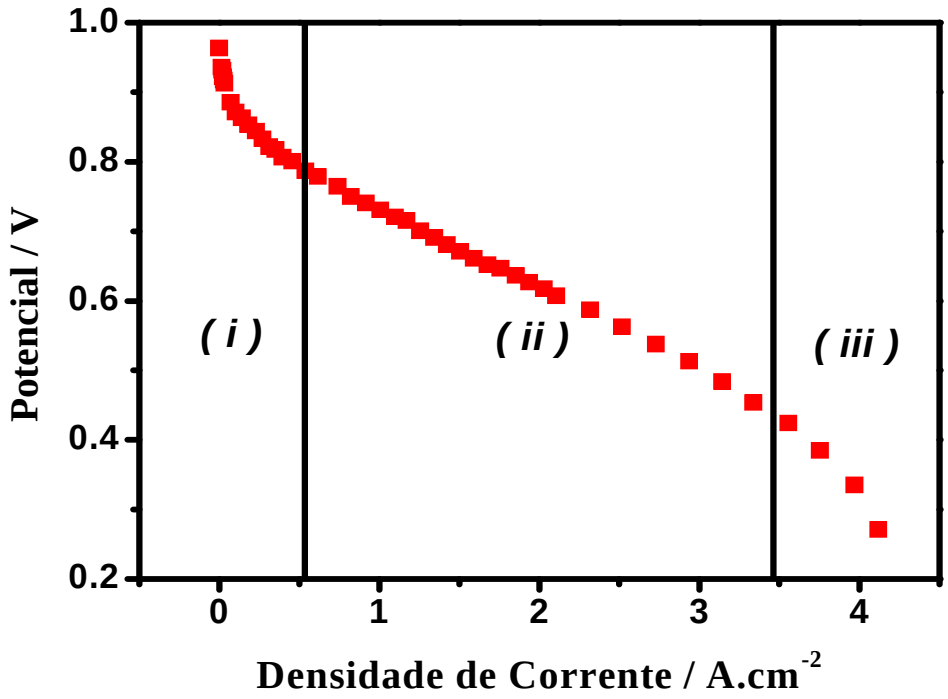


Figura 1: *Curva de polarização de uma célula a combustível PEM unitária que utiliza Nafion 212 (50 µm) como eletrólito a 80ºC e 3 atm de pressão*

Em maiores densidade de correntes *(ii)*, o aumento do fluxo protônico do ânodo ao cátodo dá origem a uma polarização ocasionada pelas resistências impostas pelos componentes da célula, tais como o eletrólito e as placas bipolares. Majoritariamente, o eletrólito é o responsável por essa resistência, e por ser governada pela lei de Ohm, observa-se uma queda linear do potencial em função da corrente, denominada assim como polarização por queda ôhmica.

Finalmente, em altas densidades de correntes *(iii)* ocorre o esgotamento das espécies reagentes na interface eletrodo/eletrólito decorrente da diferença entre as velocidades de transporte de elétrons e reagentes. Tendo em vista que a velocidade do transporte de massa é muito menor que a velocidade das reações, um esgotamento de espécies reagentes é observado, originando um brusco deslocamento do potencial. Esta perda de polarização é conhecida por limitação por transporte de massa[3].

1.1 Eletrólito Nafion

O ionômero Nafion foi desenvolvido pela DuPont no final da década de 1960, com o objetivo de ser utilizado como eletrólito na indústria de Cloro/Soda. Entretanto, devido as suas propriedades de condução iônica, estabilidade tanto em meio oxidante quanto em meio redutor, sua utilização tem sido estendida e aplicada em células PEM[8].

O Nafion é um polímero ionomérico constituído de um “esqueleto” de tetrafluoretileno (TFE), com radicais laterais éter vinila perfluorados com grupos sulfônicos ácidos terminais, conforme apresentado na Figura 2.

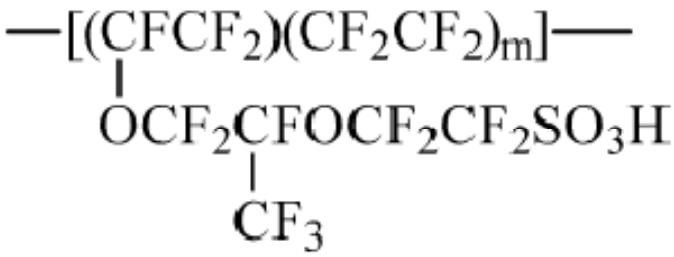


Figura 2: *Estrutura ionomérica do Nafion*

O peso equivalente (PE) do Nafion é estimado em função da massa do polímero seco por mol de grupos sulfônicos. A expressão que representa seu peso equivalente, com a unidade monomérica variável, é a seguinte:

$$\mathbf{PE = 100m + 446} \qquad \mathbf{(1)}$$

sendo, *m* a quantidade de carbonos entre os grupos laterais do TFE, cujos valores podem variar entre 6 e 14. Exemplificando, para *m* igual a 6, o peso equivalente desde polímero é de 1100 $g.mol^{-1}$, como em geral é especificado pelo fabricante[9].

A estrutura química do Nafion é resultado da incorporação de grupamentos iônicos em polímeros apolares e devido a sua estrutura, o Nafion apresenta duas regiões distintas: uma região hidrofóbica inerente à estrutura apolar do polímero composta de grupamentos de TFE, e uma região hidrofílica inerente aos grupos laterais sulfonados inseridos à matriz polimérica. Devido às regiões hidrofílicas, o Nafion apresenta capacidade de absorção de grandes quantidades de água, onde diferentes condições de umidificação alteram significativamente suas propriedades de condução protônica, resistência elétrica e mecânica[10].

Com base em resultados experimentais vários modelos têm sido propostos com o intuito de elucidar a morfologia e a forma como o transporte protônico ocorre em células a combustível. Basicamente, todos os modelos foram propostos a partir de análises de absorção de água, espalhamento de

raios X em baixos ângulos (SAXS) e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS). De uma maneira geral, os trabalhos relatam a morfologia do Nafion como sendo formada por grupamentos polares sulfônicos dispostos na forma de agregados iônicos (*clusters polares)* ou canais hidrofílicos dispersos pela matriz hidrofóbica do PTFE, mas diferem quanto à interpretação de como estes agregados estão conectados.

Gierke et al.[9] relatam a morfologia do Nafion como sendo composta por uma rede de micelas invertidas polares, com os grupos sulfônicos dispostos em agregados iônicos interligados por canais de difusão polares (Figura 3a). Estas redes micelares formam, segundo este modelo, uma rede tridimensional de agregados iônicos percolados (Figura 3b) que explicaria a alta condutividade apresentada por este polímero.

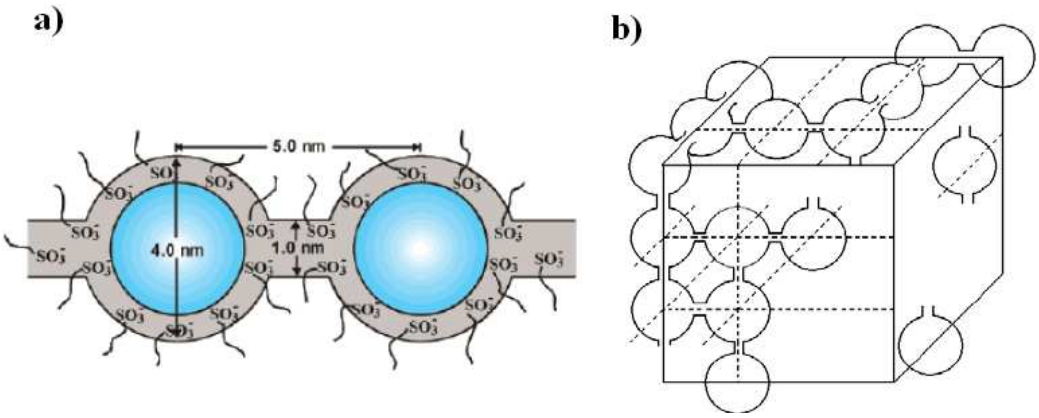


Figura 3: *Representação morfológica do Nafion segundo o modelo de micelas invertidas proposta por Gierke. Adaptado da ref.[9]*

O diâmetro médio dos agregados segundo este modelo foi estimado, com base na deformação elástica do material e valores de condutividade iônica em função do grau de hidratação, em 4 nm para os agregados e de 1nm para os canais de difusão.

Outro modelo que tenta explicar a condução protônica do Nafion em função da sua morfologia consiste na formação de estruturas lamelares[11]. Neste contexto, as cadeias de TFE estão dispostas paralelamente, formando

um canal de difusão único, conforme exemplificado na Figura 4a. Estes canais hidrofílicos são equiparáveis às micelas invertidas propostas inicialmente por Gierke et al.[9], porém sem a interconexão proposta pelos canais de difusão.

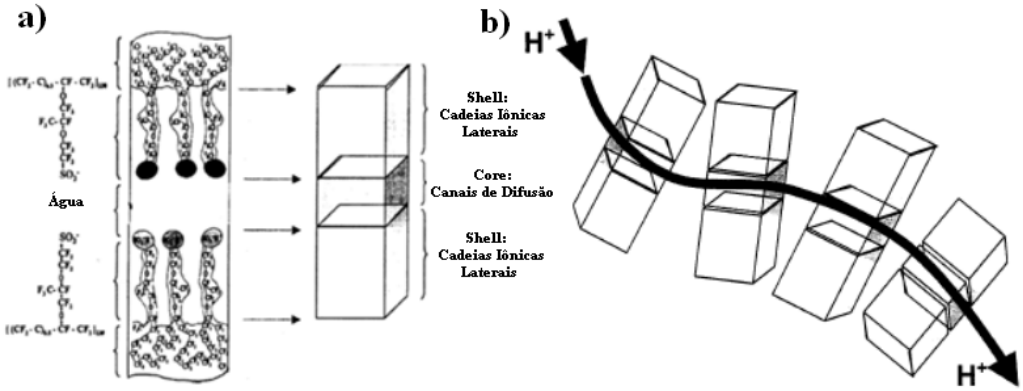


Figura 4: *Representação morfológica do Nafion de acordo com o modelo de estruturas lamelares. Adaptado da ref.[11]*

Este modelo é também entendido como uma estrutura core-shell, pois a disposição dos canais promove regiões secas e úmidas bem definidas, cujos grupamentos laterais agrupados de forma paralela formam canais hidrofílicos responsáveis pela condução protônica (Figura 4b).

O diâmetro médio dos canais hidrofílicos sofre alterações significativas em função da hidratação, passando de aproximadamente 1,5 nm em estado seco para aproximadamente 5 nm com 50% de água em volume[12]. Análises de USAXS (espalhamento de raios X em ultra baixo ângulos) mostraram as heterogeneidades do Nafion na região entre 1 e 1.000 nm, dessa forma, o polímero se apresenta disposto por agregados iônicos cilíndricos ou alongados, paralelos entre si com diâmetro de ~4 nm, com regiões distintas de cristalito e agregados iônicos hidrofílicos[13].

Com a dissolução do Nafion foi possível avaliar o comportamento do polímero em diversos níveis de hidratação[14,15]. Análises de SAXS e SANS a

partir de dispersões de Nafion em solventes polares mostraram uma separação de fase soluto-solvente, formando uma dispersão coloidal. A correlação deste comportamento com os dados obtidos do polímero seco possibilitou a evolução dos modelos morfológicos do Nafion, desde agregados isolados, agregados percolados, até a formação de redes de bastões conectados. Mudanças morfológicas ocorrem exclusivamente pela variação do percentual de água (solvente) na membrana, onde a partir desses dados foi possível presumir o seu comportamento nas condições de operação em células a combustível.

Como eletrólito de células a combustível, o Nafion apresenta uma variação percentual de água entre 20 e 30 % em massa e, nessas condições, as membranas Nafion apresentam uma estrutura composta por micelas invertidas com diâmetro dos agregados iônicos de ~4 nm, interconectadas por cilindros de água dispersos na matriz polimérica, não ficando evidenciado porém, a existência ou não dos canais de ligação propostos por Gierke[15].

O modelo de Gierke ainda é referência entre a comunidade científica, mesmo tendo divergência por parte de vários autores[16,17]. Muito embora essa interpretação seja bastante difundida, o modelo é falho, uma vez que a formação da rede tridimensional descrita não é compatível com a anisotropia observada para o Nafion. Por outro lado, a deformação anisotrópica do Nafion sugere a morfologia tipo core-shell. Apesar dos avanços quanto à interpretação da morfologia do Nafion, o assunto ainda é tema de debate[14,16,17].

Com os modelos propostos acerca da morfologia do Nafion, o único consenso está relacionado à existência de agregados iônicos hidrofílicos dispersos sobre regiões hidrofóbicas que é caracterizada por um “template” de teflon[13]. Os agregados iônicos formados pelas terminações sulfônicas dos grupamentos laterais do ionômero estariam dispersos aleatoriamente sobre a região hidrofóbica. Em geral, o diâmetro médio dos agregados é de 4 nm

quando hidratados, mas sofre forte influência da quantidade de água e/ou solvente absorvido pelo polímero.

1.2 Mecanismos de condução protônica do Nafion

Durante a operação de uma célula PEM, os prótons originados no ânodo são transportados ao cátodo através do eletrólito. Esse transporte protônico, em células PEM utilizando membranas Nafion como eletrólito, pode ocorrer por dois mecanismos distintos: o mecanismo de Grotthuss e o mecanismo veicular[18,19].

No mecanismo de Grotthuss, os prótons se deslocam pelo eletrólito através de uma série de moléculas de água, via ligações de hidrogênio e, no caso específico de transporte protônico em Nafion em células PEM, sob efeito de um campo elétrico. De uma forma simplificada, este fenômeno pode ser visualizado como se os prótons fossem transportados de uma molécula de água para outra com concomitante reorganização das moléculas de água vizinhas[20]. De acordo com o mecanismo veicular, o movimento iônico ocorre por um arraste eletro-osmótico, similar ao processo de difusão molecular. Dessa forma, o íon é transportado junto com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador nas suas diversas formas ácidas (H_3O^+, $H_5O_2^{+,}$ e $H_9O_4^+$), do ânodo ao cátodo por gradientes de concentração iônica[18], sofrendo grandes flutuações em função das condições de umidificação do eletrólito[21].

Os processos de transporte protônico podem ser influenciados pelo gerenciamento de água em células PEM quando em operação, uma vez que os mecanismos de transporte de prótons em Nafion são fortemente dependentes de transportadores de água. Os principais processos de gerenciamento de água

são: (*i*) arraste eletro-osmótico e (*ii*) difusão reversa, conforme ilustrado na Figura 5.

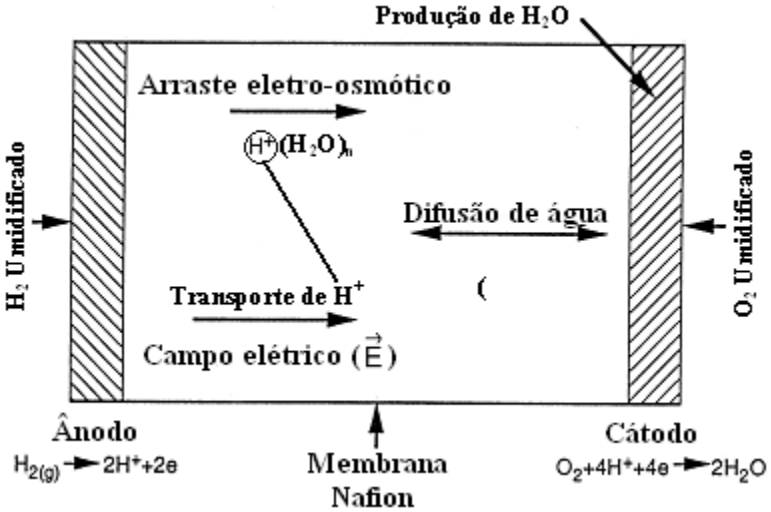


Figura 5: *Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion. Adaptado da ref.[27]*

No arraste eletro-osmótico, as moléculas de água são arrastadas do ânodo ao cátodo juntamente com a água produzida na RRO ocasionando um acúmulo de água (encharcamento) na interface eletrodo-eletrólito do cátodo. Por outro lado, regiões desidratadas circundantes ao ânodo são formadas, proporcionando uma difusão reversa de veículos não protonados (H_2O) do cátodo ao ânodo por gradiente de concentração de água no interior da membrana[22,23,24]. Esse processo de gerenciamento de água melhora as condições de umidificação no interior da membrana, diminuindo as diferenças de umidificação próximo aos eletrodos, permitindo o transporte contínuo de prótons.

A espessura do eletrólito é outro fator crucial que também pode afetar o desempenho de células PEM. Uma estratégia comum para o aumento do desempenho é o uso de eletrólitos mais finos na confecção do MEA[23]. A espessura do eletrólito interfere diretamente na competição entre o arraste eletro-osmótico e a difusão reversa[22], uma vez que tais processos são

fortemente dependentes da espessura da membrana[24], sendo menos significativos em membranas mais finas (< 50 µm). Em membranas mais espessas (> 150 µm), o arraste eletro-osmótico e a difusão reversa são desfavorecidos, principalmente em altas densidades de corrente[25].

As propriedades intrínsecas dos eletrólitos, como a condutividade, independem da sua espessura, sendo determinadas pela composição da microestrutura do ionômero polimérico, bem como as suas propriedades de absorção de água[22]. Por outro lado, o aumento da espessura do eletrólito aumenta o caminho do transporte protônico diminuindo a sua condutância. Desta maneira, o uso de eletrólitos menos espessos aumenta o desempenho de células PEM por diminuir o caminho do transporte protônico, diminuindo o efeito de queda ôhmica, além de auxiliar os processos de gerenciamento de água[26,27]. Entretanto, o uso de eletrólitos pouco espessos favorece o cruzamento de hidrogênio e oxigênio de forma direta (*crossover*), o que ocasiona a diminuição do potencial da célula e um consumo não-faradáico do combustível. Neste sentido um equilíbrio entre a espessura e condutância, favorecendo a condução protônica de modo satisfatório e impedindo o cruzamento direto de reagentes, é fundamental para o aprimoramento tecnológico de operação em células PEM[23].

1.3 Células a Combustível PEM em Altas Temperaturas

A temperatura usual de operação de uma célula PEM é em torno de 80 ºC. Entretanto, o aumento desta temperatura é desejado, uma vez que os processos eletródicos são cineticamente favorecidos em maiores temperaturas (até 150 ºC)[28].

As reações de eletrodo são ativadas termicamente, ou seja, o aumento da temperatura de operação acelera as reações eletródicas, diminuindo as

perdas das polarizações por ativação. Esse efeito é mais significativo em células PEM quando se trata da RRO, considerada a etapa limitante de velocidade dentre as reações de eletrodo, apresentando em condições de baixas temperaturas de operação (~80 ºC), sobrepotenciais na ordem de 0,3 – 0,4V[29,30,31].

Outra importante questão na temperatura de operação de uma célula PEM em relação à cinética dos eletrodos é o aumento na tolerância ao monóxido de carbono (CO) presente no hidrogênio[4]. O CO, quando presente mesmo em pequenas quantidades (acima de 10 ppm), é fortemente adsorvido nos sítios catalíticos da Pt, utilizada como eletrocatalisador. Nesse caso, os sítios de Pt sofrem um bloqueio impedindo a adsorção e, consequentemente, a oxidação de hidrogênio. Como resultado do envenenamento por CO, uma redução drástica no desempenho do eletrocatalisador é observada, tornando inviável a utilização de hidrogênio proveniente da reforma de combustíveis carbonáceos, ou ainda, o uso direto de alcoóis como combustível, uma vez que o CO seria gerado como subproduto[32].

Para minimizar os efeitos de envenenamento por CO nos sítios eletrocatalíticos da Pt duas frentes de estudos são traçadas: *i)* a busca por eletrocatalisadores mais tolerantes ao CO, baseados em Pt e metais de transição com propriedades oxofílicas[32,33,34], e *ii)* o aumento da temperatura de operação da célula, que de uma maneira geral, favorece todas as reações eletródicas, inclusive a reação de oxidação de CO a CO_2[35,36].

Durante o funcionamento das células PEM, o arraste eletro-osmótico juntamente com a água produzida pela RRO causam acúmulo de água (encharcamento) nas regiões circundantes ao cátodo, bloqueando os sítios ativos do eletrocatalisador para a adsorção de O_2. A elevação da temperatura atua no aumento da difusividade da água no interior do eletrólito (difusão reversa), melhorando assim o gerenciamento de água na célula a combustível,

principalmente em elevadas correntes, diminuindo os efeitos de limitação por transporte de massa[36].

O aumento de temperatura de operação de células PEM tem um papel importante no gerenciamento de calor destes dispositivos, uma vez que as reações eletródicas são exotérmicas. Cerca de 40 a 50% da energia produzida por células PEM se dá na forma de calor[37], sendo necessário o uso de sistemas periféricos de resfriamento, cujo objetivo é evitar o sobreaquecimento da célula e, consequentemente, a distribuição heterogênea do calor. O funcionamento de células PEM em temperaturas mais elevadas auxilia na rejeição de calor, podendo resultar em conjuntos de células a combustível que não necessitam desses sistemas periféricos de resfriamento[37,38].

Contudo, o uso células PEM em altas temperaturas não é possível com a utilização dos atuais eletrólitos Nafion. O aumento da temperatura de operação para valores superiores a 100 ºC causa a desidratação das membranas sulfonadas, provocando uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito. Adicionalmente à desidratação do eletrólito, o aumento da temperatura tem reflexo direto nas propriedades mecânicas do Nafion. O Nafion possui temperatura de transição vítrea (Tg) em ~110 ºC quando a Tg é verificada em amostras secas, dessa forma, acima desta temperatura as cadeias poliméricas perdem estabilidade mecânica e estrutural[18].

Devido a problemática exposta acima, tendo o Nafion como limitante no aumento da temperatura de operação de células PEM, a substituição e/ou otimização das propriedades dos atuais eletrólitos se faz necessária para atender a viabilidade comercial destes dispositivos em elevadas temperaturas[31].

1.4 Eletrólitos Orgânico-Inorgânicos

Como proposta de otimização das atuais membranas Nafion para a utilização como eletrólitos de células PEM operantes em elevadas temperaturas se apresentam as membranas orgânico-inorgânicas[39,40,41]. Membranas orgânico-inorgânicas são eletrólitos formados a partir da inserção de uma fase inorgânica, geralmente óxidos higroscópicos, tais como TiO_2[42,43,44], SiO_2[45,46,47] e ZrO_2[48] no interior da matriz polimérica do eletrólito (Nafion). A manutenção da umidade, mesmo em condições extremas, é garantida devido às características higroscópicas dos óxidos inseridos na matriz polimérica, sem o comprometimento significativo da condutividade iônica inerente ao Nafion.

As membranas orgânico-inorgânicas podem ser produzidas de duas maneiras distintas, formando membranas conhecidas como "*compósitas*" ou "*híbridas*"[39]. A síntese de membranas compósitas ocorre pelo processo de moldagem (*casting)*. Nesta metodologia, uma mistura da solução polimérica (geralmente uma solução de Nafion) e óxidos previamente preparados é formada, cujos filmes são então produzidos a partir da evaporação dos solventes[49]. Por outro lado, a síntese de membranas orgânico-inorgânicas híbridas ocorre pela incorporação "*in-situ*" da fase inorgânica em membranas comerciais via rotas sol-gel[50].

A metodologia de preparo de membranas orgânico-inorgânicas compósitas é de fácil controle da composição da fase inorgânica. Entretanto, pode encontrar dificuldades quanto à homogeneidade da dispersão da fase inorgânica ao longo da matriz polimérica, resultando na segregação da fase óxida na seção transversal do compósito formado. Além disso, disparidades entre o diâmetro médio dos óxidos comerciais com o diâmetro dos agregados hidrofílicos da matriz polimérica do Nafion dificulta a interação entre os óxidos e os agregados iônicos da matriz polimérica[49].

A síntese de membranas híbridas possibilita a formação de nanoparticulados dispersos homogênea e diretamente nos agregados hidrofílicos do Nafion, uma vez que as reações sol-gel, particularmente a reação de hidrólise, ocorrem preferencialmente em meio aquoso. Considerando que a fase inorgânica encontra-se majoritariamente nos agregados iônicos, espera-se uma maior interação entre a matriz polimérica e o óxido inserido[39,50]. Contudo, esta metodologia apresenta difícil controle da composição da fase inorgânica e baixa estabilidade dos óxidos inseridos. A instabilidade da fase inorgânica decorre da incompleta reação de condensação, uma vez que com o intuito de se manter as propriedades morfológicas e/ou estruturais da matriz polimérica, a condensação dos nanoparticulados de SiO_2 deve ocorrer em baixas temperaturas (<110 ºC).

1.5 Membranas Nafion-SiO_2

Dentre os óxidos estudados para a formação de membranas orgânico-inorgânicas, as membranas contendo dióxido de silício (SiO_2) conciliam uma alta capacidade de absorção de água com a possibilidade de síntese em escala nanométrica da partícula inorgânica, coerente com os agregados hidrofílicos do Nafion.

Diversos estudos têm sido realizados envolvendo a caracterização e os parâmetros de síntese destes eletrólitos visando a aplicação em células PEM em elevadas temperaturas, tanto na forma de membranas compósitas quanto híbridas[43,44,45,46,50]. A elevada capacidade de absorção de água da sílica possibilita a utilização dessas membranas sob condições de baixas umidades relativas e/ou sem umidificação externa, como resultado das características hidrofílicas da componente inorgânica inserida.

Em geral, a incorporação de óxidos em baixas quantidades (até 20 % em massa) não proporciona alterações significativas nos mecanismos de condução protônica do Nafion. Tal comportamento indica que o Nafion permanece como fase predominantemente responsável pela condução protônica. Por outro lado, as membranas orgânico-inorgânicas podem se apresentar mais condutoras, fato atribuído à maior capacidade de absorção de água, quando a fase higroscópica é inserida[51].

A síntese de particulados de sílica por meio de reações sol-gel é bem descrita na literatura, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, formando particulados estáveis com diversas composições morfológicas após o tratamento térmico em altas temperaturas (>400 ºC)[52,53]. A síntese de SiO_2 por reações sol-gel em baixas temperaturas geralmente resulta em fases hidróxidas instáveis, devido a incompleta reação de condensação do sol precursor.

Neste contexto, a síntese de membranas orgânico-inorgânicas pela incorporação "*in-situ*" de SiO_2 em matrizes de Nafion é problemática, uma vez que tratamentos térmicos em altas temperaturas são inviáveis quando Nafion é utilizado como matriz polimérica. Além da temperatura de tratamento térmico, outros parâmetros de síntese, tais como, a natureza do álcool empregado no meio sol-gel, concentração do precursor inorgânico, concentração do catalisador, além da temperatura reacional influenciam diretamente o tamanho médio e morfologia das partículas[54].

A síntese de membranas híbridas Nafion-SiO_2 por rota sol-gel foi inicialmente proposta e amplamente estudada por Mauritz et al.[50,55,56,57,58]. Este processo é baseado na imersão de membranas comerciais de Nafion em precursores alcoólicos de silício, tais como o tetraetilortosilicato (TEOS) e o dietoxidimetilsilano (DEDMS). As reações de hidrólise e condensação são promovidas pela adição de água, e soluções catalisadoras (ácidas ou básicas), conforme indicadas nas reações [1] e [2].

$$\mathbf{Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH} \qquad \mathbf{[1]}$$

$$\mathbf{4Si(OH)_4 \rightarrow (OH)_3Si–O–Si(OH)_3 + H_2O} \qquad \mathbf{[2]}$$

Embora a formação dos nanoparticulados ocorra preferencialmente nos agregados hidrofílicos da matriz polimérica, a estabilidade da fase inorgânica sintetizada em baixas temperaturas é comprometida. A presença de fases hidróxidas, tais como $Si(OH)_4$, resultantes da incompleta reação de condensação (reação 2), são passíveis de lixiviação.

A distribuição de silício, quando não eliminadas previamente as fases instáveis e superficiais de silício, é heterogênea, com uma maior concentração da fase inorgânica na superfície dos híbridos[59]. Após tratamento ácido, imprescindível para ativação dos grupos sulfônicos do Nafion, essas fases são lixiviadas e a distribuição das partículas encontra-se mais homogênea[46].

A estabilidade dos híbridos Nafion-SiO_2 preparados pela metodologia de Mauritz foi testada pela imersão das membranas em banhos de água quente. A lixiviação de particulados superficiais foi evidenciada, entretanto, grande percentual de sílica em seu interior foi mantido, indicando que a fase inorgânica, quando estável, está fortemente ligada à matriz polimérica[60].

Watanabe et al.[43,45] prepararam híbridos baseados em Nafion-TiO_2 e Nafion-SiO_2 pela metodologia proposta por Mauritz e observaram que os nanoparticulados lixiviam da membrana quando submetidos a tratamentos em meio ácido, justamente devido a presença de fases hidróxidas no interior do híbrido. Os autores observaram ainda que o percentual da fase hidróxida é significativamente reduzido quando a síntese dos particulados ocorre na presença de catalisadores das reações sol-gel e com o aumento da temperatura (~70 ºC), pois favorece a reação de condensação dos precursores de SiO_2.

Resultados obtidos por microscopia de força atômica (AFM) demonstraram que as membranas de Nafion apresentam características distintas quando imersas em diferentes alcoóis, apresentando topografia mais rugosa quando na presença de metanol e mais lisa em iso-propanol. Tal observação sugere que a incorporação de sílica em membranas de Nafion é dependente do solvente (álcool) utilizado no ambiente sol-gel[61,62].

Considerando que os vários parâmetros de síntese na rota sol-gel são determinantes para a formação de sílica com propriedades morfológicas específicas, é de se esperar que esses parâmetros também influenciem a síntese dos híbridos Nafion-SiO_2 e, consequentemente, a resposta eletroquímica desses eletrólitos em células PEM em altas temperaturas. Particularmente em relação ao Nafion, algumas características são fundamentais para a incorporação efetiva da fase inorgânica: (*i*) tamanho das partículas de óxido compatível com os agregados iônicos (~4 nm), (*ii*) grau de incorporação suficiente para absorção de quantidades suficientes de água, sem o comprometimento da condutividade do Nafion, e (*iii*) estabilidade da fase inorgânica na matriz polimérica.

Nesse contexto, a avaliação dos parâmetros de síntese dos híbridos Nafion-SiO_2 é determinante na síntese de híbridos estáveis e ativos como eletrólitos de células PEM em elevadas temperaturas de operação.

1.6 Avaliação de eletrólitos Nafion-SiO_2 em células PEM de altas temperaturas

Apesar de vasto material bibliográfico acerca da síntese e caracterização de eletrólitos Nafion-SiO_2, poucos artigos relatam resultados obtidos por meio do levantamento de curvas de polarização destes híbridos. Ainda neste sentido, não existe uma parametrização na forma de obtenção dos

resultados, dificultando a avaliação de forma direta entre os resultados obtidos por diversos autores e as distintas metodologias de síntese.

Shukla et al[63] estudaram híbridos Nafion-SiO_2 preparados em membranas Nafion-1135 e verificaram que a inserção de sílica por rota sol-gel não altera substancialmente a condutividade dos híbridos em relação ao Nafion. Por outro lado, os híbridos que apresentam maiores percentuais de absorção de água contribuem para a condutividade protônica quando utilizados como eletrólitos de células PEM. Analisando os híbridos Nafion-SiO_2 como eletrólitos de células PEM, os autores observaram um desempenho 30% superior dos híbridos Nafion-SiO_2 (10% em massa) frente ao Nafion a 60 ºC com 100% de umidificação e pressão atmosférica. Este incremento no desempenho foi atribuído ao aumento dos percentuais de absorção de água, decorrente da inserção da componente higroscópica, o que auxilia na condutividade protônica da membrana. Ainda com base nesse trabalho, os autores verificaram que a 100 ºC e sob baixas condições de umidificação, os híbridos com maiores percentuais de sílica incorporada apresentaram desempenho até 5 vezes superiores ao Nafion nas mesmas condições de operação, porém com resultados inferiores aos obtidos pelo Nafion em condições de completa umidificação[63].

Adjemian et. al.[35] estudaram a estabilidade de membranas Nafion-SiO_2 operando a 130 ºC, com 100% de umidificação e pressão de 3 atm. Os autores verificaram uma perda de desempenho de 5% dos híbridos após 50 horas ininterruptas de operação. Por outro lado, o desempenho de membranas Nafion 115 não modificadas operantes nas mesmas condições apresentou perda total de desempenho após uma hora de operação. Este resultado foi atribuído ao maior grau de absorção/retenção de água em elevadas temperaturas e à estabilidade mecânica proporcionada ao eletrólito com a inserção da sílica.

Watanabe et. al.[45] avaliaram o desempenho de membranas híbridas Nafion-SiO_2, sintetizadas em matriz de Nafion 212 e observaram melhora significativa no desempenho dos híbridos frente ao Nafion a 80 ºC com gases umidificados em temperatura ambiente. Este resultado foi atribuído à melhora na difusão reversa nos eletrólitos híbridos devido a presença da fase higroscópica. Entretanto, o desempenho obtido para os híbridos nestas condições de operação foi inferior ao desempenho do Nafion a 80 ºC e com 100% de umidificação.

Apesar dos vários estudos envolvendo a síntese de membranas híbridas Nafion-SiO_2, a avaliação em células a combustível unitárias em altas temperaturas destes materiais é inexistente quando se trata da influência dos parâmetros de síntese empregados.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência dos parâmetros de síntese, via rota sol-gel, de membranas híbridas Nafion-SiO_2 e avaliar tais membranas como eletrólitos poliméricos em células a combustível unitárias alimentadas com hidrogênio (H_2) no intervalo de temperaturas de 80 ºC a 130ºC, e em condições de umidade relativa reduzida (75 e 50%).

3. EXPERIMENTAL

3.1 Preparo dos Híbridos Nafion-SiO_2

Os híbridos foram sintetizados utilizando membranas comerciais de Nafion 115 (H^+, DuPont) como matriz polimérica. Primeiramente as membranas passaram por um processo de tratamento em peróxido de hidrogênio 3% a 80 ºC, com o objetivo de eliminar possíveis impurezas orgânicas, seguido de uma série de banhos em água ultra-pura a 80 ºC, para eliminar os traços de H_2O_2. Em seguida, as membranas de Nafion foram submetidas a um tratamento em solução de ácido sulfúrico 0,5 $mol.L^{-1}$ a 80 ºC/1h para a obtenção da forma ácida do polímero, sendo posteriormente, exaustivamente lavadas com água ultra-pura 80 ºC para eliminação dos resíduos ácidos.

Previamente à incorporação da sílica, as membranas foram secas em estufa a vácuo a 105 ^oC durante 24h para a determinação de sua massa seca. Em seguida, as membranas de Nafion foram acondicionadas em solvente (metanol, etanol e iso-propanol) por 30 minutos e posteriormente foi adicionado o precursor de silício (tetraetil ortosilicato, 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, pela adição de ácido nítrico (0,5 $mol.L^{-1}$, Aldrich). Os híbridos sintetizados foram tratados termicamente a 95 ºC por 24 h para

promover a reação de condensação e, consequentemente, a formação da fase inorgânica (reação 2).

Após a incorporação da fase inorgânica na membrana, o híbrido foi tratado em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol.L^{-1} a 80 ºC por uma hora, seguido de sucessivos banhos de água ultra-pura, nas mesmas condições descritas anteriormente, para eliminar partículas superficiais e fases hidróxidas passíveis de lixiviação do interior da membrana. A Figura 6 mostra um esquema do processo de síntese de híbridos Nafion-SiO_2 pela metodologia sol-gel empregada.

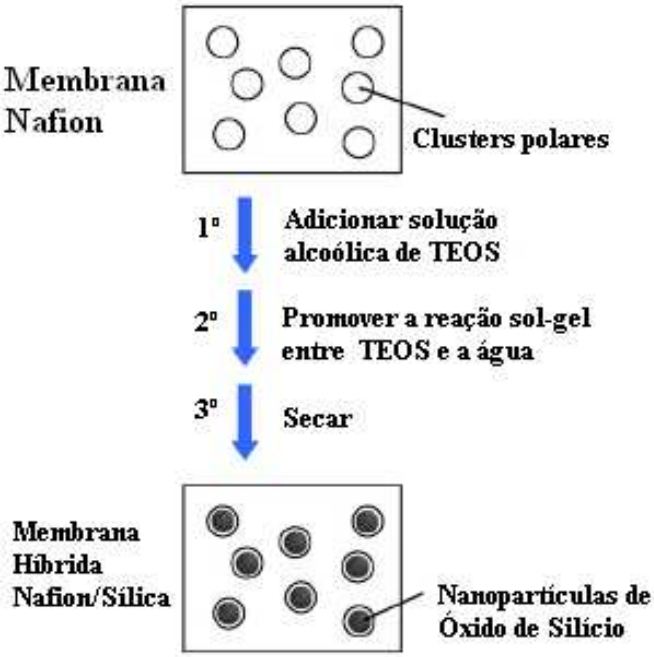


Figura 6: *Esquema de síntese de híbridos Nafion-SiO_2. Adaptado da ref.[64]*

Como variáveis no processo de síntese foram avaliados: o solvente (álcool) utilizado em meio sol-gel, a concentração do precursor de silício (TEOS), o catalisador ácido da reação de hidrólise, o tempo e a temperatura de formação do gel de sílica (reação de hidrólise), e o tempo e a temperatura de formação do óxido (reação de condensação).

A nomenclatura dos híbridos sintetizados neste trabalho foi atribuída em função da membrana utilizada como matriz polimérica, da concentração de TEOS, em $mol.L^{-1}$, do precursor de silício TEOS e do solvente usado no processo sol-gel. Dessa forma os híbridos sintetizados com membranas Nafion 115 como matriz polimérica terão a nomenclatura com o prefixo "N115", os que foram sintetizados com a concentração do precursor de 0,7 $mol.L^{-1}$ terão como afixo "0,7", seguidos das iniciais do solvente usado. Exemplificando, o híbrido sintetizado usando a matriz polimérica de Nafion 115 com a concentração do precursor de silício de 0,7 $mol.L^{-1}$ e como solvente METANOL serão chamados de "N115_0,7MET".

3.2 Caracterização dos Híbridos Nafion-SiO_2

As caracterizações física, química e eletroquímica, tanto das membranas Nafion quanto dos híbridos Nafion-SiO_2, foram realizadas no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) e no Centro de Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN. A avaliação da morfologia das membranas foram estudadas por Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrontron (LNLS).

3.2.1 Gravimetria

As membranas não modificadas na forma ácida foram previamente tratadas a 105ºC sob vácuo por 24 h, para se obter a massa inicial (balança analítica, Kern 770). Após a incorporação da fase inorgânica e tratamento químico dos híbridos para a eliminação de partículas instáveis e superficiais, o híbrido foi novamente seco e a sua massa novamente determinada. O

percentual de incorporação de SiO_2 foi obtido pela diferença entre a massa inicial e a final, dividido pela massa da membrana inicial, de acordo com a equação abaixo:

$$\%_{SiO_2} = \frac{M_F - M_i}{M_i} \times 100 \qquad (2)$$

sendo, $\%_{SiO_2}$ o percentual de sílica incorporada no híbrido; M_F a massa do híbrido Nafion-SiO_2 e M_i a massa da membrana de Nafion seca.

3.2.2 Absorção de Água

O coeficiente de absorção de água foi estimado pela razão entre a diferença das massas úmida e seca e a massa seca do híbrido, de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta M = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \qquad (3)$$

sendo, ΔM o coeficiente de absorção de água; M_u a massa da amostra úmida e; M_s a massa da amostra seca.

A massa seca da amostra foi obtida após tratamento térmico a 105ºC por 24 h sob vácuo e a massa úmida da amostra foi obtida após ambientação em água a 80 ºC por 1 h.

3.2.3 Energia dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Imagem e Microscopia do Instituto de Geociências da USP, em um microscópio eletrônico LEO modelo 440i, equipado com um espectrômetro OXFORD com detector de estado sólido Si(Li) e o feixe de varredura de elétrons a 12 kV. Estas análises tiveram como objetivo avaliar a homogeneidade na distribuição da fase inorgânica na seção transversal das amostras por meio do mapeamento de silício e enxofre pela razão atômica entre esses elementos (razão S:Si). Para tanto, as amostras foram cortadas transversalmente pelo cisalhamento das membranas após seu resfriamento em nitrogênio líquido e posicionadas de maneira a se observar a seção transversal da membrana, ou seja, a sua espessura.

3.2.4 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas com o intuito de se avaliar a capacidade de retenção de água em função da temperatura, bem como a temperatura de liberação de água dos híbridos e do Nafion comercial. Estes testes foram realizados sob atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 5 ºC.min^{-1}, no intervalo de temperatura de 25 ºC – 250 ºC em um equipamento Setaram Labsys™.

As amostras foram previamente ambientadas em água ultra-pura em temperatura ambiente por 24h para absorção de água, sendo em seguida secas em papel toalha para remoção do excesso de água antes de submetidas às análises.

Cabe ressaltar que devido ao fato dos híbridos serem materiais fluorados, a análise termogravimétrica não pôde ser realizada até a completa deterioração da amostra, já que ocorre liberação de fragmentos fluorados em temperaturas superiores a 300 ºC podendo, dessa forma, contaminar o equipamento.

3.2.5 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea tanto do Nafion quanto dos híbridos Nafion-SiO_2 foi determinada por análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC). A taxa de aquecimento das análises foi de 20 ºC/min variando a temperatura de -50 ºC a 220 ºC em atmosfera de nitrogênio em um equipamento DSC 822 Mettler–Toledo.

3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Foram realizadas análises por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) com o objetivo de identificar as fases de sílica formadas e/ou avaliar a integridade química da matriz polimérica.

As análises por FT-IR foram realizadas por meio de refletância total atenuada, utilizando o acessório ATR (*Atenuated Total Reflectance*), em cristal de ZnSe na região de 4000 a 650 cm^{-1}. Em cada medição foram colhidos 256 espectros em um espectrômetro Nicolet FTIR 670, equipado com um detector DTGS-KBr. As amostras foram analisadas em temperatura ambiente após terem sido secas a 105ºC/24h.

3.2.7 Condutividade Iônica

Para a determinação da condutividade elétrica das membranas foi construída uma câmara de medidas em aço inox composta por 2 compartimentos interligados: *i)* compartimento inferior: que consiste em um reservatório de água e; *ii)* compartimento superior: que consiste no porta amostra. Ambos os compartimentos, inferior e superior, são dotados de controladores de temperatura independentes que possibilita variar a temperatura, mantendo ou variando o grau de umidificação da amostra por meio da diferença de pressão de vapor de água saturada entre os compartimentos.

As membranas foram posicionadas no compartimento superior com os eletrodos de aço inox em contato com a seção transversal das amostras. A condutividade iônica dos híbridos foi então analisada por meio de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em um analisador de frequência ZAHNER Elektrik, modelo IM6. Para a realização das medidas foi utilizada uma excitação de 100 mV numa faixa de frequência de 100Hz a 1MHz, variando a temperatura das amostras de 30 ºC a 130 ºC e mantendo a umidade relativa em 100%. Os gráficos obtidos a partir desta técnica, representados no plano complexo, foram analisados e a resistência iônica dos materiais foi determinada na intersecção do arco com o eixo real.

3.2.8 Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS)

Análises de Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS) foram realizadas em amostras secas, úmidas e em diferentes graus de

hidratação para membranas Nafion e híbridos Nafion-SiO_2 com o intuito de se avaliar a evolução da morfologia em diferentes membranas.

No caso específico dos híbridos, a técnica auxiliou na análise da influência da inserção de sílica na morfologia do Nafion. Nesse sentido, é possível inferir se ocorrem interações das partículas com os agregados iônicos do Nafion.

Os padrões de SAXS foram obtidos por meio do espalhamento de feixe monocromático causado pelas heterogeneidades, em escala nanométrica, das amostras. O comprimento de onda, λ, do feixe de raios X utilizado foi de 1,488 Å. O detector foi posicionado a 1 m da amostra. Nestas condições foi possível medir o espalhamento de raios X na faixa angular de 2θ = ~0,12º a 2θ = ~2,5º, sendo θ o ângulo de espalhamento. Primeiramente foram realizados experimentos com o porta-amostra vazio, com a finalidade de subtrair o espalhamento do equipamento dos resultados obtidos das amostras. Logo, esses resultados foram normalizados pela espessura de cada amostra por meio da relação entre intensidade transmitida e incidente (I_{trans}/I_o). Para obter os resultados de espalhamento de raios X em baixos ângulos em membranas hidratadas, as amostras foram posicionadas nos porta-amostras e sobrepostas com mica (material "transparente" ao feixe de raios X). A sobreposição garantiu que durante as medidas não houvesse perda significativa de água. As medidas das amostras secas foram obtidas sem a sobreposição da mica. Essa montagem permitiu que o vácuo dinâmico realizado durante o experimento atuasse diretamente na amostra, auxiliando na secagem da mesma.

3.2.9 Testes em Células a Combustível

Para as medidas de polarização em células a combustível unitárias, 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 (*no wet proofing*, Etek) de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e emulsão de Teflon (PTFE – TE-306A, DuPont). A camada catalisadora foi formada pela deposição quantitativa (pintura) de uma mistura de eletrocatalisador (Pt/C, 20% Etek) e solução de Nafion (1,1 mg de Nafion seco .cm^{-2}) sobre uma das faces da camada difusora para a formação do ânodo e cátodo com carga de Pt de 0,4 $mg.cm^{-2}$.

Os conjuntos membrana-eletrodos (área geométrica de 5,0 cm^2) foram preparados por meio de prensagem a quente de ânodo e cátodo às membranas comerciais ou híbridas a temperatura de 125 ºC e 1000 $kgf.cm^{-2}$ durante 2 min. Curvas de polarização em estado estacionário em células a combustível unitárias foram obtidas galvanostaticamente, mantendo a célula a 80 ºC e utilizando-se oxigênio saturado com água ultra-pura (> 15 MΩ, Millipore) a 85 ºC e hidrogênio saturado em água ultra-pura a 95 ºC.

As curvas de polarização em função da temperatura da célula foram obtidas a 100, 110, 120 e 130 ºC, com os umidificadores mantidos sob a mesma temperatura da célula e pressão absoluta total de 3 atm no ânodo e cátodo. Para as medidas de polarização em função da umidade relativa, as temperaturas dos umidificadores foram determinadas, de modo que as umidades relativas de 100, 75 e 50% fossem obtidas, de acordo com a relação a seguir:

$$RH \cong \frac{Pv}{Pvsat.} \times 100\%^{[65]} \quad (4)$$

sendo, RH umidade relativa, Pv a pressão de vapor da água na temperatura dos umidificadores e $Pvsat.$ a pressão de vapor da água na temperatura da célula (Pressão de vapor de saturação).

Exemplificando, quando a temperatura da célula for 130 ºC (pressão de vapor da água a 130 ºC é 2,60 atm) e a temperatura dos umidificadores também for 130 ºC, a umidade relativa da célula será 100%. Quando a temperatura da célula for de 130 ºC e a temperatura dos umidificadores for 120 ºC, na qual a pressão de vapor é 1,95 atm, a umidade relativa na célula será de 75%. Finalmente, para a obtenção de umidade relativa na célula de 50%, a temperatura dos umidificadores foi mantida em 108 ºC (pressão de vapor de 1,3 atm).

Anteriormente às medidas de polarização, o sistema foi condicionado em 0,7 V por 2 h, com o objetivo de se alcançar a condição de estado estacionário.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Incorporação de SiO_2 e Absorção de água dos Híbridos Nafion-SiO_2

Todas as variáveis no processo de síntese foram previamente testadas e otimizadas. De acordo com metodologia proposta por Mauritz[57,58,59] o tempo de imersão da membrana Nafion em soluções alcoólicas precursoras origina diferentes percentuais de incorporação de SiO_2 em função do intumescimento do precursor TEOS pela membrana. Para o processo de síntese proposto neste trabalho, a primeira variável testada foi o tempo de imersão da membrana na solução alcoólica precursora no sentido de garantir a total permeabilidade do precursor TEOS no seio da membrana. O tempo ótimo de imersão na solução alcoólica foi avaliado em função do grau de incorporação de sílica na membrana. Dados obtidos por gravimetria mostraram que o tempo de 30 minutos de imersão das membranas nas soluções alcoólicas precursoras é suficiente para atingir a máxima absorção do precursor de silício e, consequentemente, o limite de incorporação de sílica para uma determinada concentração de TEOS.

Watanabe et. al.[45] prepararam membranas híbridas de Nafion-SiO_2 por meio da metodologia de Mauritz e relataram que a temperatura exerce um papel fundamental no processo de polimerização dos géis de sílica na matriz de Nafion, onde concluem que 70 ºC/10 min é suficiente para a síntese de híbridos homogêneos de Nafion-SiO_2. No presente estudo, foram avaliados diferentes temperaturas e tempos de síntese em função do grau de

incorporação. Para tanto, as membranas de Nafion foram acondicionadas em metanol e a concentração de TEOS foi fixada em 0,7 $mol.L^{-1}$. A reação de hidrólise foi promovida no intervalo de temperatura de 25 ºC – 100 ºC. A temperatura e tempo reacional de hidrólise ótima observada para a síntese de híbridos Nafion-SiO_2 foi de 50 ºC/30 minutos em frasco hermeticamente fechado.

A temperatura da reação de condensação também foi otimizada. Nesse sentido, as amostras após a reação de hidrólise foram mantidas em estufa no intervalo de temperatura e tempo de 50 ºC – 100 ºC e 3 h – 24 h, respectivamente. Mais uma vez, a resposta de temperatura de condensação foi avaliada em função do grau de incorporação após sucessivas lavagens em ácido sulfúrico e água. A temperatura e o tempo ótimos da reação de condensação foram 95 ºC e 24 h, respectivamente.

Outro parâmetro fundamental de síntese avaliado foi o catalisador. Mauritz et al[59] propõe a utilização de catalisadores ácidos ou básicos na síntese de híbridos para um melhor controle cinético da reação de hidrólise. Nesse trabalho optou-se pela catálise ácida por se tratar do mesmo ambiente de operação em células PEM, utilizando assim ácido nítrico como catalisador. O efeito da concentração de ácido nítrico no grau de incorporação de sílica na formação de híbridos foi estudado. Para tanto, demais parâmetros, tais como: concentração de TEOS, solvente, temperatura e tempo da reação de hidrólise e condensação foram mantidos constantes e a concentração de ácido nítrico foi analisada no intervalo de 0,25 $mol.L^{-1}$ a 2,0 $mol.L^{-1}$. Dados gravimétricos mostraram que o maior grau de incorporação de sílica foi observado para os híbridos preparados em solução de ácido nítrico na concentração de 0,5 $mol.L^{-1}$, sendo esta concentração de ácido utilizada em todas as sínteses de híbridos Nafion-SiO_2.

Após estes parâmetros otimizados, a natureza do álcool empregado no ambiente sol-gel bem como a concentração do precursor (TEOS) foram intensamente estudados.

A concentração do precursor TEOS e o solvente alcoólico usado no ambiente sol-gel exercem influências importantes no percentual de SiO_2 incorporado pela membrana, e consequentemente, na capacidade de absorção de água do híbrido. Em particular, a escolha do solvente utilizado em ambiente sol-gel é de extrema importância, visto que a membrana Nafion apresenta diferentes coeficientes de intumescimento para diferentes alcoóis. Assim, o solvente permite uma maior penetração do precursor nos poros da membrana e a concentração do precursor dita a quantidade de fase inorgânica inserida na matriz polimérica. Nesse sentido, ambos parâmetros, solvente e concentração de TEOS são fundamentais para produção de híbridos com bom grau de incorporação de sílica, com garantia da presença da fase inorgânica nos agregados iônicos do Nafion.

Inicialmente, com o intuito de correlacionar os percentuais de incorporação de sílica pelas membranas Nafion com o solvente utilizado em ambiente sol-gel, foi realizado um ensaio de absorção dos alcoóis, utilizados como solvente, pelas membranas Nafion. Para isso, as membranas Nafion 115, previamente tratadas, foram secas a vácuo a 105ºC por 24 horas e a sua massa determinada por gravimetria. Em seguida, estas membranas foram imersas nos diferentes alcoóis analisados (metanol, etanol e iso-propanol) por 1 h em temperatura ambiente para absorção dos solventes. Os coeficientes de absorção em massa dos solventes foram calculados utilizando a Equação (2) (página 23) e são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: *Coeficiente de absorção em massa em membranas Nafion 115 dos distintos alcoóis utilizados como solventes em ambiente sol-gel**

Membrana	Álcool	Absorção de Álcool (%)
Nafion 115	Metanol	73
	Etanol	92
	Iso-Propanol	97

(*) Os resultados apresentados são médias obtidas de 3 amostras e apresentam incertezas de ~10% associados a erros experimentais.

As membranas de Nafion apresentam elevado coeficiente de absorção de água (~30%), decorrente da dilatação dos agregados iônicos e, consequente, compressão da região hidrofóbica do Nafion, conforme ilustrado na Figura 7. Dessa forma, a condutividade iônica do Nafion pode variar em função da quantidade de água absorvida em seus agregados hidrofílicos[12]. Assim como a água, a absorção de grandes quantidades de alcoóis pode também promover alterações nas propriedades do Nafion[67].

O Nafion apresenta um alto percentual de absorção dos alcoóis analisados, sendo o maior percentual de absorção atribuído ao iso-propanol com absorção máxima de 97% em massa frente aos 73% absorvidos pelo metanol. Essa diferença indica que o iso-propanol, quando absorvido pelo Nafion comprime o esqueleto de PTFE e dilata os agregados hidrofílicos com mais intensidade em relação aos demais alcoóis. Essa característica de intumescimento do Nafion na presença de iso-propanol deve favorecer a incorporação de uma maior quantidade de precursor de silício e, consequentemente, do próprio óxido.

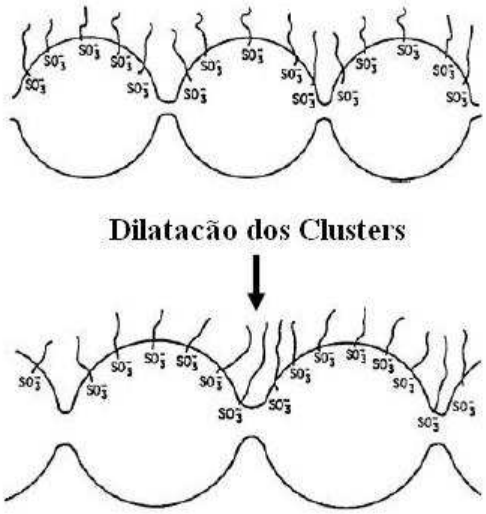


Figura 7: *Esquema de dilatação dos agregados hidrofílicos do Nafion em função da umidificação. Adaptado da ref.[17]*

Com relação à síntese de híbridos Nafion-SiO_2, a concentração de TEOS e o solvente usado no ambiente sol-gel foram avaliados concomitantemente. A Tabela 2 apresenta o grau de incorporação de SiO_2 em membranas Nafion 115 em função do solvente e da concentração de TEOS, além do grau de absorção de água dos híbridos. Para efeito de comparação, o grau de absorção de água para o Nafion também é apresentado. Os valores obtidos de incorporação de sílica mostram uma tendência de aumento da concentração da fase inorgânica com o aumento da concentração do precursor TEOS, sendo os híbridos sintetizados em meio de iso-propanol os que apresentam os maiores percentuais de incorporação de SiO_2. Esse resultado é coerente com os dados de absorção do iso-propanol apresentado na Tabela 1, na qual pode-se observar um maior grau de intumescimento do Nafion na presença desse álcool. Dessa forma, a maior incorporação de sílica para uma dada concentração de TEOS é justificada pela maior penetração do precursor na membrana Nafion em função do solvente utilizado.

Tabela 2: *Grau de incorporação de SiO_2 em membranas Nafion 115 em função do solvente e concentração do precursor (TEOS) e correspondentes valores de absorção de água**

Solvente	Concentração do precursor ($mol.L^{-1}$)	Nomenclatura do Híbrido	Incorporação de SiO_2 (% m/m)	Absorção de Água (%)
Nafion 115	.....	.....	.....	29
Metanol	0,7	N115_0,7Met	4	38
Metanol	1,0	N115_1,0Met	4,5	39
Metanol	1,5	N115_1,5Met	10	34
Metanol	2,0	N115_2,0Met	12	38
Etanol	0,7	N115_0,7Et	3	45
Etanol	1,0	N115_1,0Et	6	48
Etanol	1,5	N115_1,5Et	12	42
Etanol	2,0	N115_2,0Et	13	43
Iso-Propanol	0,7	N115_0,7Iso	6,5	38
Iso-Propanol	1,0	N115_1,0Iso	7,4	47
Iso-Propanol	1,5	N115_1,5Iso	11	43
Iso-Propanol	2,0	N115_2,0Iso	13	41

(*) *Os resultados apresentados são médias de 3 amostras e apresentam incertezas de ~5% associados a erros experimentais.*

Os dados obtidos na Tabela 2 revelam ainda um máximo de absorção de água para os híbridos sintetizados com a concentração de TEOS em 1,0 $mol.L^{-1}$, independentemente do solvente usado na síntese.

Os valores de absorção de água obtidos para os híbridos Nafion-SiO_2 são maiores que para o Nafion puro, demonstrando que a inserção da fase inorgânica auxilia na capacidade de absorção de água pela membrana. Os maiores valores de absorção de água foram encontrados para as membranas sintetizadas em etanol, independentemente do grau de incorporação de sílica, o que indica que não há uma correlação linear entre grau de incorporação e grau de absorção de água.

4.2 Caracterização físico-química das membranas híbridas Nafion-SiO_2

4.2.1 Espectrometria de Infravermelho (FT-IR)

A espectrometria de FT-IR foi utilizada com o intuito de identificar qualitativamente as fases de sílica formadas e avaliar a estrutura dos híbridos frente ao Nafion não modificado, uma vez que técnicas de caracterização, como difração de raios X, não são aplicáveis à sílica. A Figura 8 apresenta os espectros de FT-IR obtidos para membranas de Nafion 115 e para pós de sílica preparados por sol-gel em meio de metanol. A Tabela 3 apresenta as principais bandas características para os 2 materiais.

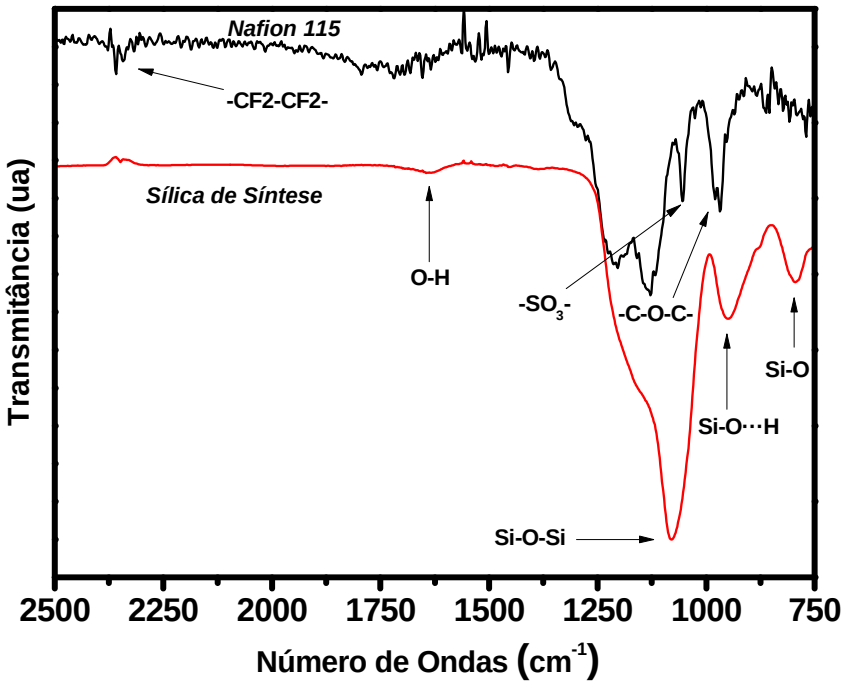


Figura 8: *Espectros de FT-IR de membranas Nafion 115 e de sílica sintetizada por sol-gel em meio de metanol*

Tabela 3: *Principais bandas de absorção na região do infravermelho do Nafion e da sílica*

Banda da Sílica	Banda do Nafion	Ligação	Denominação[66]
------	2360	$-CF_2-CF_2-$	Estiramento Assimétrico
------	966	-C-O-C-	Estiramento Simétrico
------	1052	$-SO_3-$	Estiramento Simétrico
795	------	Si-O	Estiramento Assimétrico
948	------	Si-O···H	Estiramento Assimétrico
1080	------	Si-O-Si	Deformação Angular
1640	------	O-H	Estiramento Simétrico

A Figura 9 apresenta os espectros de FT-IR de membranas Nafion 115 comercial e do híbrido N115_2,0Iso. De fato, não são observadas significativas mudanças no espectro do híbrido em relação ao espectro do Nafion, tendo o híbrido o mesmo perfil de FT-IR do Nafion comercial. Entretanto, algumas bandas características de sílica são evidentes no espectro do híbrido Nafion-SiO_2. Dentre estas, pode-se destacar as bandas em 795 cm^{-1} e 948 cm^{-1} que estão relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O e Si-O···H da sílica, bem como as bandas em 1050 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} relacionadas à deformação angular e deformação linear das ligações Si-O-Si[45], respectivamente.

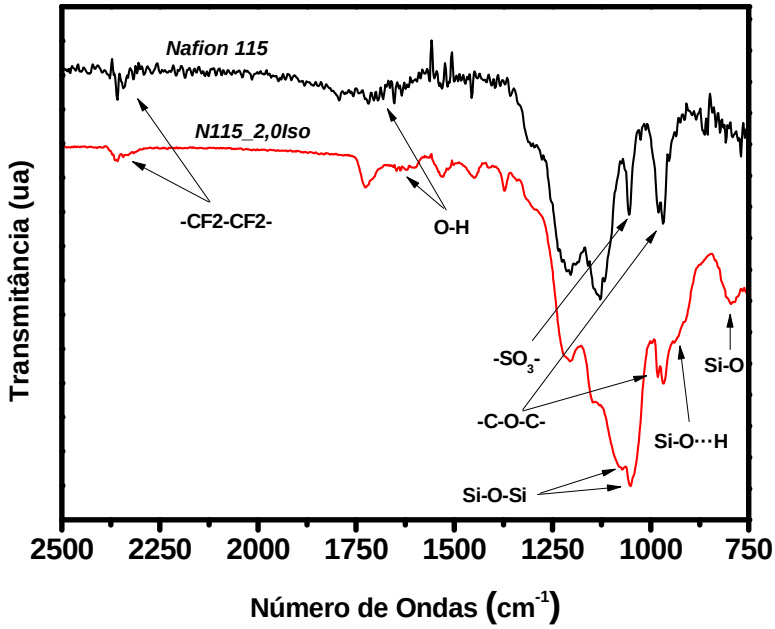


Figura 9: *Espectros de FT-IR de membranas Nafion 115 e do híbrido N115_2,0Iso*

As bandas de estiramento assimétrico e deformação angular da sílica presentes em 948 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} nos espectros dos híbridos não são observadas no espectro para os pós de sílica. Isso ocorre porque estas bandas se sobrepõem, formando uma única região de absorção em 1080 cm^{-1}, como apresentado na Figura 8.

A banda em 1052 cm^{-1} apresentada no espectro de FT-IR do Nafion, relacionada ao estiramento simétrico das ligações $-SO_3-$ dos grupamentos terminais laterais do Nafion, não é visualizada no espectro do híbrido N115_2,0Iso. Este fato decorre da sobreposição de bandas entre 1050 cm^{-1} e 1070 cm^{-1}, referentes as ligações Si-O-Si, que apresentam maior intensidade.

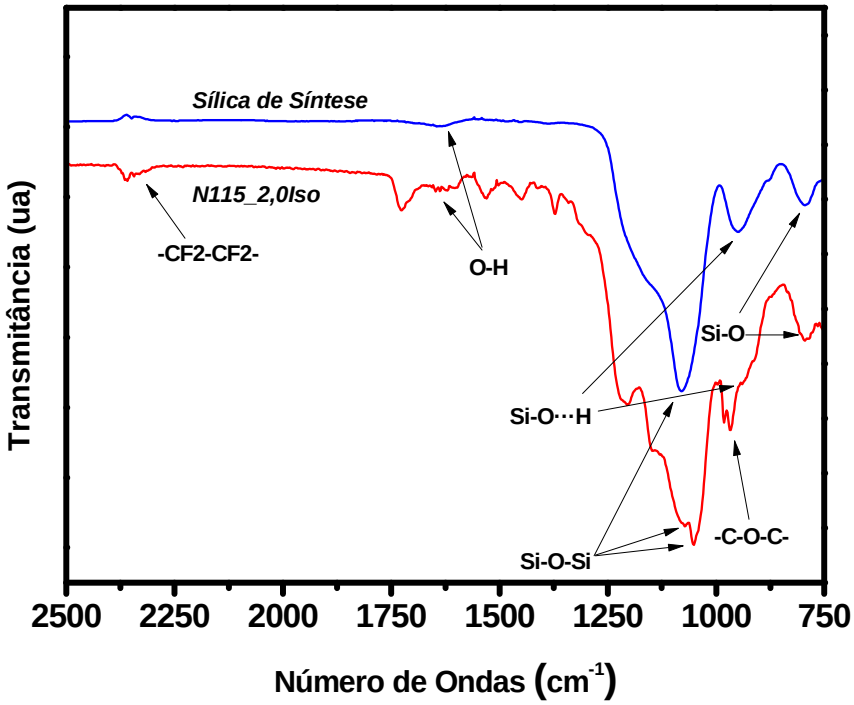


Figura 10: *Espectros de FT-IR do híbrido N115_2,0Iso e da sílica sintetizada por sol-gel em meio de metanol*

A Figura 10 apresenta espectros na região do infravermelho do híbrido N115_2,0Iso e de pós de sílica sintetizada por rota sol-gel em metanol. Como discutido anteriormente, todas as bandas características da sílica são encontradas e identificadas no híbrido Nafion-SiO_2. A banda em 1640 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da ligação O-H está presente em ambos os

espectros, indicando que a sílica incorporada no híbrido apresenta uma componente óxido-hidróxido, resultado da incompleta reação de condensação dos sóis de sílica durante a síntese do híbrido Nafion-SiO_2. Os espectros dos híbridos sintetizados em iso-propanol e em metanol mostram semelhanças entre si, indicando que o solvente não interfere nas propriedades estruturais da sílica.

Uma comparação entre os espectros de FT-IR do Nafion 115 comercial e dos híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados em meio de metanol com diferentes concentrações do precursor TEOS, juntamente com o espectro da sílica formada em ambiente sol-gel, é apresentada na Figura 11. O aumento do grau de incorporação de sílica (observado para os híbridos obtidos com maiores concentrações de TEOS) resulta na maior intensidade das bandas características de sílica, como uma indicação do aumento de quantidade da fase inorgânica do híbrido, conforme verificado no item 4.1. A banda da sílica em 795cm^{-1} é observada nas membranas Nafion-SiO_2 sintetizadas a partir da concentração de 1,5 $mol.L^{-1}$ do precursor. Os espectros de FT-IR dos híbridos Nafion-SiO_2 são reflexos da somatória dos espectros do Nafion e da sílica, sendo as bandas de sílica mais facilmente identificadas quando presente em maior quantidade no híbrido.

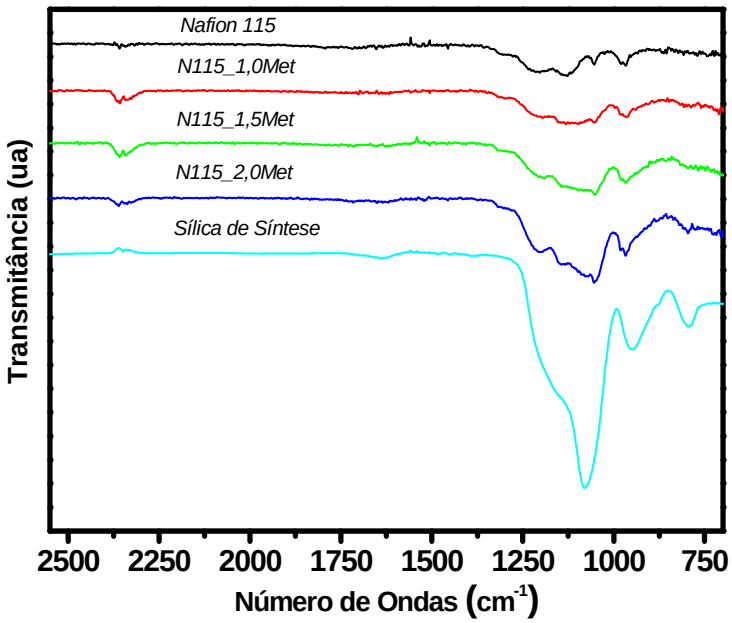


Figura 11: *Espectros de FT-IR de membranas Nafion 115, híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados em metanol com diferentes concentrações de sílica e sílica sintetizada por sol-gel em meio de metanol.*

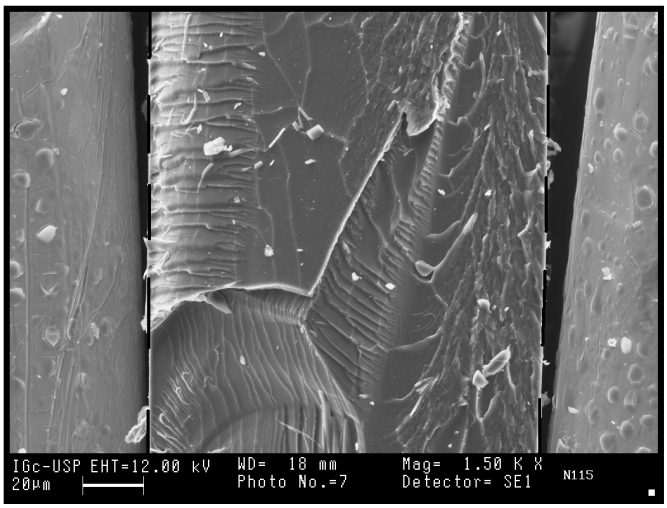
A técnica de FT-IR é eficaz na caracterização da composição molecular de polímeros, permitindo avaliar propriedades químicas em regiões específicas da estrutura do polímero. Por outro lado, fornece poucas informações acerca das propriedades físicas dos filmes, tornando necessária a combinação com outras técnicas de caracterização que possibilitem avaliar as possíveis mudanças nas propriedades morfológicas/estruturais da matriz polimérica.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de Raios X

Para avaliar a distribuição das partículas de sílica ao longo da espessura dos híbridos foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de energia dispersiva de raios X (EDX) na secção transversal das membranas. A Figura 12 apresenta uma micrografia, obtida por MEV, e um

mapeamento de enxofre, obtido por EDX, da secção transversal de uma membrana Nafion 115.

a)



b)

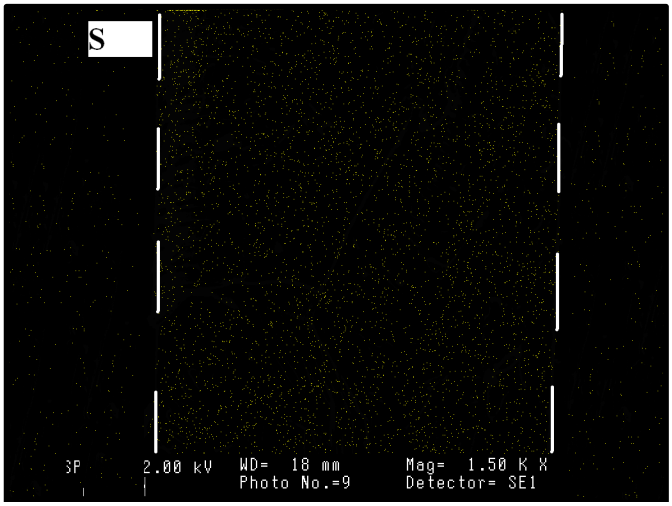
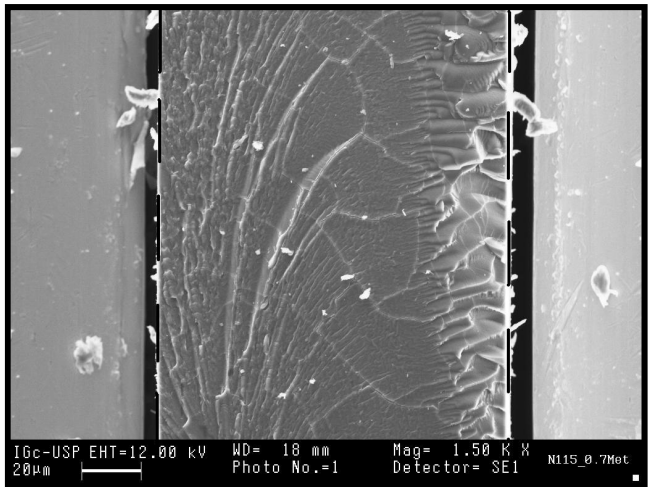


Figura 12: *Imagens da seção transversal de membrana Nafion 115 obtidas por (a) MEV e (b) mapeamento de enxofre por EDX*

Na Figura 12a é possível observar que a membrana de Nafion é aparentemente homogênea ao longo da sua seção transversal. As ranhuras observadas nas imagens do MEV são ocasionadas pelo cisalhamento da seção transversal da membrana. O mapeamento de enxofre (Figura 12b) mostra que o elemento é bem distribuído na membrana, indicando que os agregados iônicos do Nafion, nos quais estão as terminações sulfônicas, se encontram distribuídos aleatoriamente pela membrana.

A Figura 13 apresenta a micrografia dos híbridos N115_0,7Met e N115_2,0Iso. Assim como no Nafion, detalhes referentes a morfologia desses materiais não são detectados por técnicas de baixa magnificação, como por exemplo o MEV, e por isso nessas condições ambos, Nafion e híbrido, apresentam características muito parecidas.

a)



b)

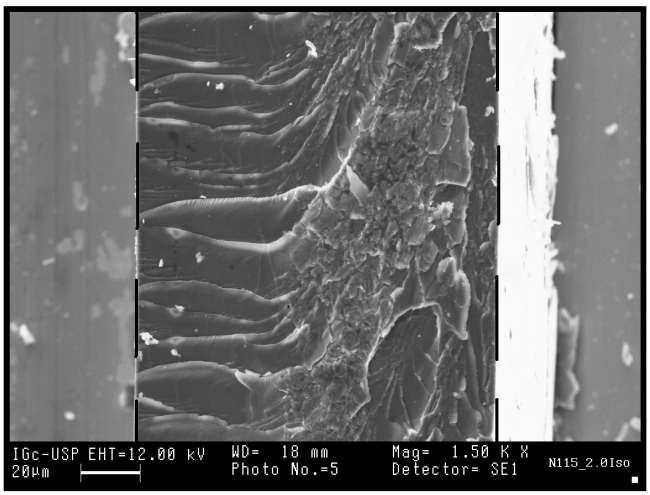
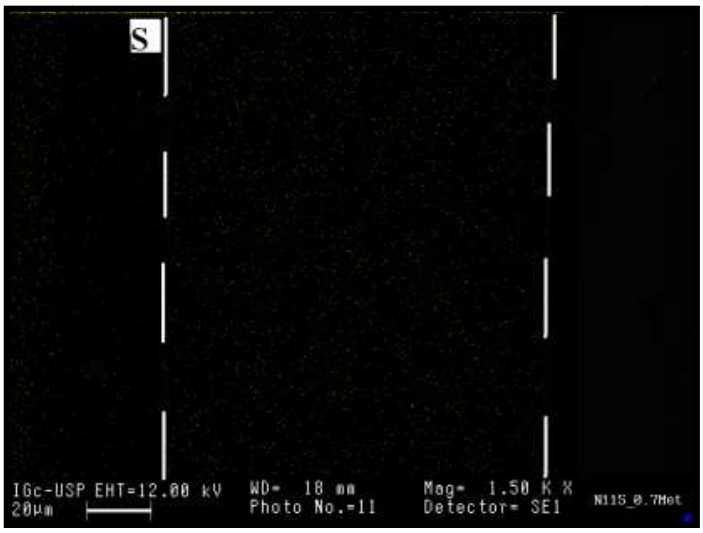


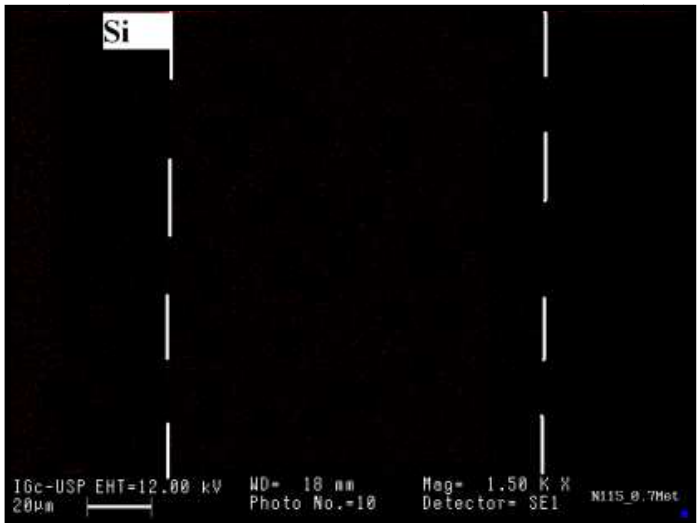
Figura 13: *Micrografia dos híbridos (a) N115_0,7Met e (b) N115_2,0Iso obtida por MEV*

Nas Figuras 14 e 15 são apresentados os mapeamentos obtidos por EDX de enxofre (S), silício (Si) e ambos elementos (S-Si) dos híbridos N115_0,7Met e N115_2,0Iso, respectivamente.

a)



b)



c)

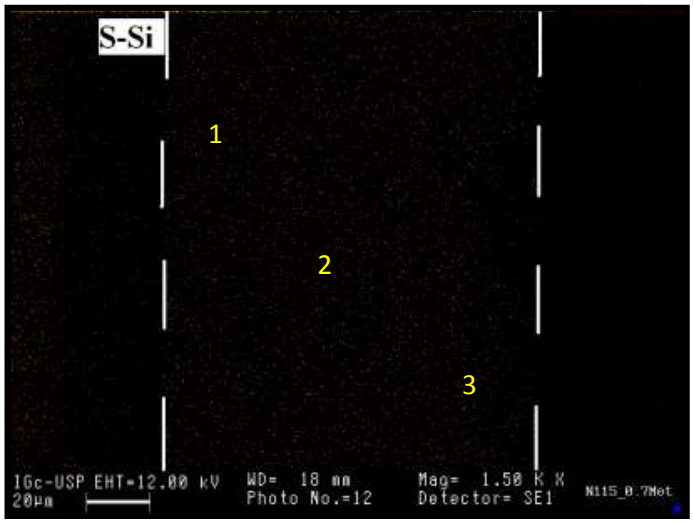
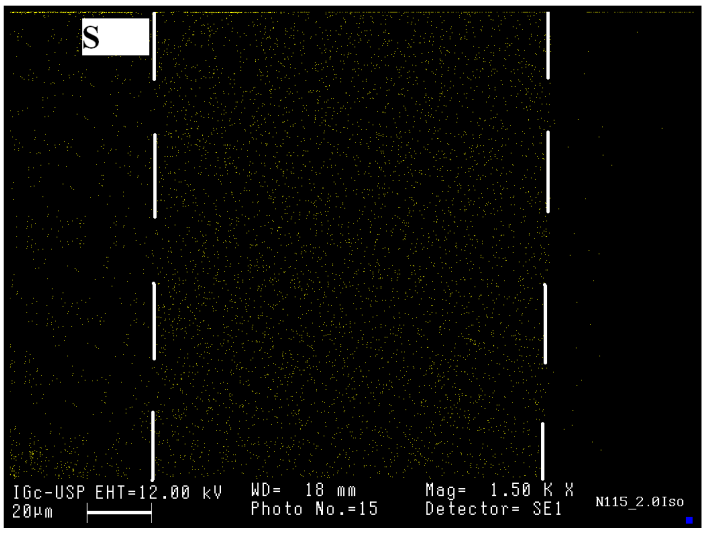
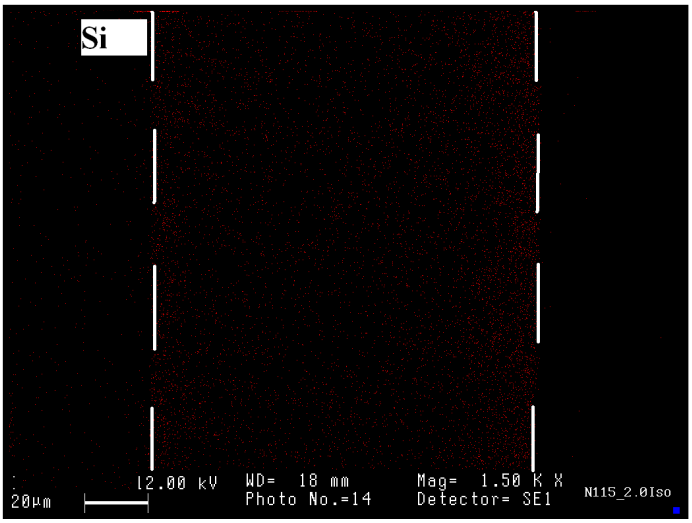


Figura 14: *Imagens de mapeamentos obtidos por EDX da seção transversal do híbrido N115_0,7Met (a) mapeamento de enxofre (b) mapeamento de silício e (c) mapeamento de enxofre e silício*

a)



b)



c)

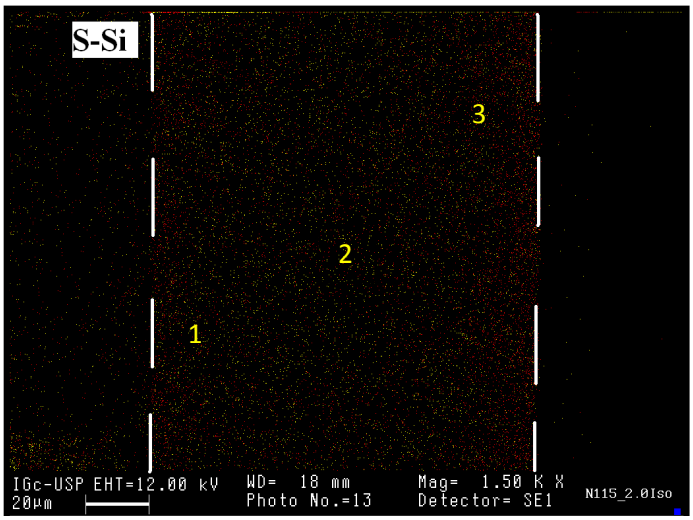


Figura 15: *Imagens de mapeamentos obtidos por EDX da seção transversal do híbrido N115_2,0Iso (a) mapeamento de enxofre (b) mapeamento de silício e (c) mapeamento de enxofre e silício*

Os mapeamentos de enxofre (Figuras 14a e 15a) para os híbridos, assim como para o Nafion, apresentam uma distribuição homogênea do elemento ao longo da espessura. Os mapeamentos de silício (Figuras 14b e 15b) mostram que as nanopartículas de SiO_2 também se encontram homogeneamente dispersas ao longo da espessura da membrana. Como esperado, a sílica encontra-se muito próxima aos sítios de enxofre, ou seja, aos agregados iônicos, não havendo indicação de segregação das partículas. Este resultado sugere que as reações de hidrólise do precursor TEOS, durante a formação dos híbridos, ocorrem diretamente nos agregados iônicos, devido à forte afinidade do alcoóxido com água. Esse efeito fica mais evidente nas Figuras 14c e 15c que apresentam os mapeamentos de enxofre e silício para os híbridos N115_0,7Met e N115_2,0Iso, respectivamente.

A Figura 16 apresenta os espectros de EDX dos híbridos analisados, cujos picos correspondentes aos elementos silício e enxofre foram quantificados. A razão S:Si para os híbridos em diferentes regiões, detalhadas nas Figuras 14c e 15c, é apresentada na Tabela 3, mostrando que mesmo em diferentes regiões da membrana, a razão S:Si é praticamente constante.

a) b)

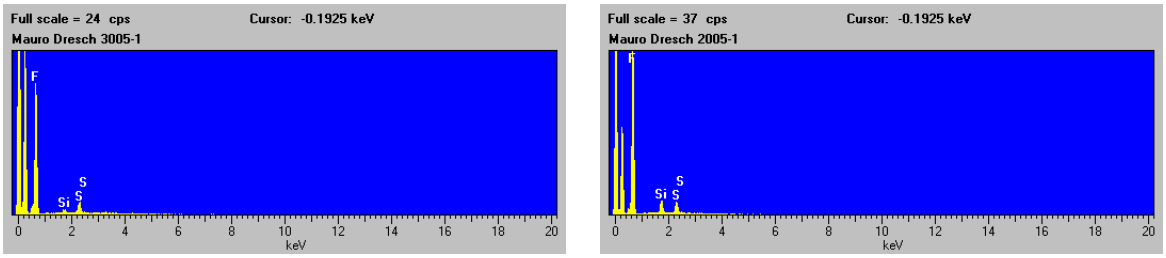


Figura 16: *Espectros de energia dispersiva de raios X dos híbridos a) N115_0,7Met e b) N115_2,0Iso*

Tabela 4: *Razão S:Si em diferentes regiões da seção transversal de diferentes híbridos Nafion-SiO_2 (Figuras 14c e 15c)*

Híbrido N115_0,7Met			
Região	1	2	3
Razão S:Si	5,02	4,35	5,6
Híbrido N115_2,0Iso			
Região	1	2	3
Razão S:Si	4,01	3,7	3,6

Nesse contexto é importante salientar que a distribuição dos agregados hidrofílicos ocorre de maneira aleatória, mas com distribuição homogênea. Por isso, pequenas variações pontuais na razão S:Si são resultados da própria distribuição molecular do Nafion.

4.2.3 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura (TG-DSC)

A produção de híbridos foi motivada pela incorporação de SiO_2 nos agregados iônicos da matriz polimérica de Nafion, uma vez que a reação de hidrólise do precursor TEOS para a formação de SiO_2 ocorre preferencialmente nos agregados iônicos, onde a água está presente. Nesse sentido, espera-se melhorar as propriedades de condução do Nafion em elevadas temperaturas (acima de 100 ºC) devido às características higroscópicas da sílica. Os resultados obtidos com as análises gravimétricas evidenciaram que os híbridos apresentam maiores percentuais de absorção de água que o Nafion, indicando claramente que a sílica, quando incorporada ao Nafion, atua diretamente na absorção de elevados percentuais de água. Entretanto, mesmo com a maior absorção de água, é essencial avaliar a manutenção/retenção da água em função da temperatura nos híbridos Nafion-SiO_2.

A capacidade de retenção de água em função da temperatura foi analisada por meio de medidas termogravimétricas em membranas Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados com 0,7 mol.L^{-1} do precursor TEOS com os 3 diferentes alcoóis: metanol, etanol e iso-propanol. A Figura 17 mostra o comportamento de perda de massa, correspondente ao percentual de água absorvida, de membranas Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 hidratados em função da temperatura.

Todas as amostras analisadas na Figura 17 apresentam perda de água até temperatura de ~185 ºC. Alterações significativas nos perfis das curvas entre o Nafion e os híbridos Nafion-SiO_2 não são observadas, indicando que o Nafion é responsável, majoritariamente, pela absorção e retenção de água nos híbridos Nafion-SiO_2. De uma maneira geral, os dados de termogravimetria mostram 2 processos de perda de massa, sendo um processo de perda de água em ~95 ºC, procedido por outro processo de liberação de água, de menor intensidade, em ~175 ºC. O primeiro processo de liberação de água está associado à água absorvida no interior dos agregados iônicos dos polímeros e o segundo processo está associado à água presente próxima às regiões dos agregados iônicos, ou seja, a água responsável pelo transporte protônico[67].

Os processos de perda de água em função da temperatura das amostras podem ser melhor visualizados por meio da derivada das curvas de TG, ou seja, dΔm/dT (eixo Y à direita), apresentadas na Figura 17. O Nafion apresenta um pico de dΔm/dT em 67 ºC, enquanto que os híbridos N115_0,7MET e N115_0,7ISO apresentam o mínimo em 70,5 ºC e 71,5 ºC, respectivamente. O híbrido N115_0,7ET apresenta o mínimo da derivada em 66,5ºC. De maneira geral, o processo de perda de água nas membranas de Nafion e híbridos ocorre em temperaturas muito próximas, o que indica que a sílica não atua diretamente na retenção de água, ou seja, como mantenedora de umidade.

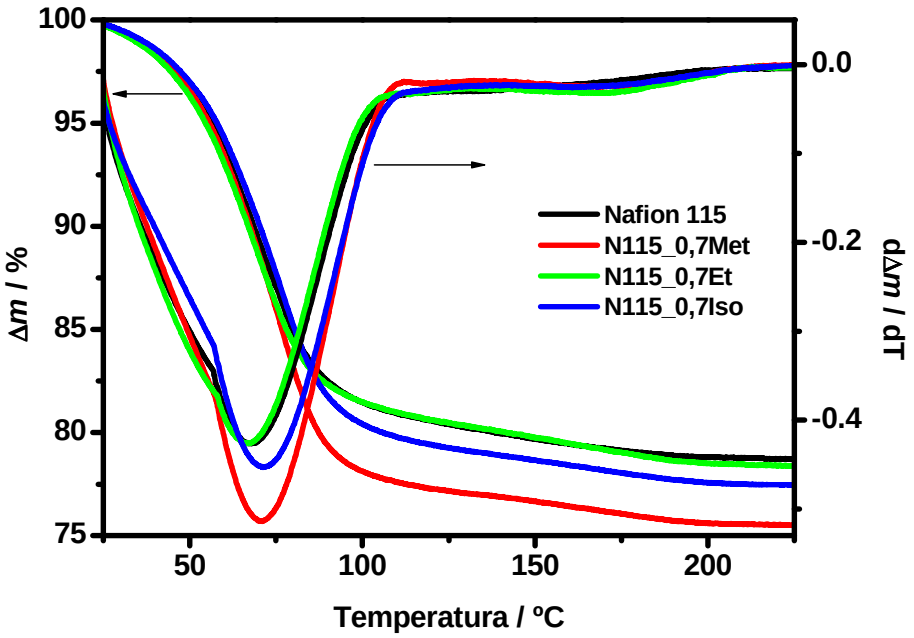


Figura 17: *Análise termogravimétrica do Nafion 115 e híbridos (eixo à esquerda) e derivada da perda de massa de água em relação à temperatura (eixo à direita)*

Outro processo de liberação de água para todas as amostras apresentadas na Figura 17 ocorre no intervalo de temperatura de 150 ºC a 175ºC, correspondente à água ligada ou aos grupamentos sulfônicos da matriz polimérica do Nafion ou à sílica inserida nos híbridos. Este processo de perda de água ocorre com menor intensidade, indicando pequena quantidade de água associadas à matriz polimérica para todas as amostras estudadas[67].

Por outro lado, o percentual de massa perdida em função da temperatura indica que a quantidade de água absorvida pelos híbridos é maior. O híbrido sintetizado em metanol apresentou uma maior perda total de água (~25% contra 20% para o Nafion puro), resultado da maior capacidade de absorção de água dos híbridos, em concordância com os dados de absorção de água (Tabela 2). É importante salientar que os valores percentuais de perda de massa apresentados na Figura 17 não estão condizentes com os percentuais obtidos com as análises de absorção de água, uma vez que as formas de obtenção dos dados são diferentes.

É importante ressaltar que as análises termogravimétricas foram realizadas no intervalo de temperatura que proporcionou apenas a desidratação, sem promover a degradação das amostras. A título de informação, a degradação térmica das membranas de Nafion ocorre em 2 intervalos de temperaturas distintos, sendo um primeiro processo de degradação no intervalo de 320 ºC a 380 ºC referente a degradação dos grupamentos laterais sulfônicos, procedido por outro processo de degradação em ~420 ºC, correspondente à degradação do esqueleto matricial de Teflon[68,69].

As temperaturas de transição vítrea (Tg) dos híbridos e do Nafion foram obtidas por meio de análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A Figura 18 apresenta as curvas de DSC para o Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados nos diferentes solventes testados. A membrana de Nafion, assim como os híbridos, apresenta um pico endotérmico bem definido, cuja temperatura do mínimo desse pico tem sido atribuída à temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero. A Tg de um material é conceituada como a temperatura na qual as cadeias poliméricas ganham mobilidade e o polímero passa de uma característica mais rígida (tal como um vidro) para uma característica mais plástica ou "borrachosa"[70]. O aumento da Tg indica um menor grau de liberdade das cadeias de PTFE, ocasionada pela compressão dessas cadeias devido as interações entre os grupamentos sulfônicos da matriz polimérica com a sílica nos híbridos Nafion-SiO_2[19]. Consequentemente, o aumento da Tg confere nos híbridos Nafion-SiO_2 maior estabilidade mecânica e térmica frente ao Nafion não modificado[19].

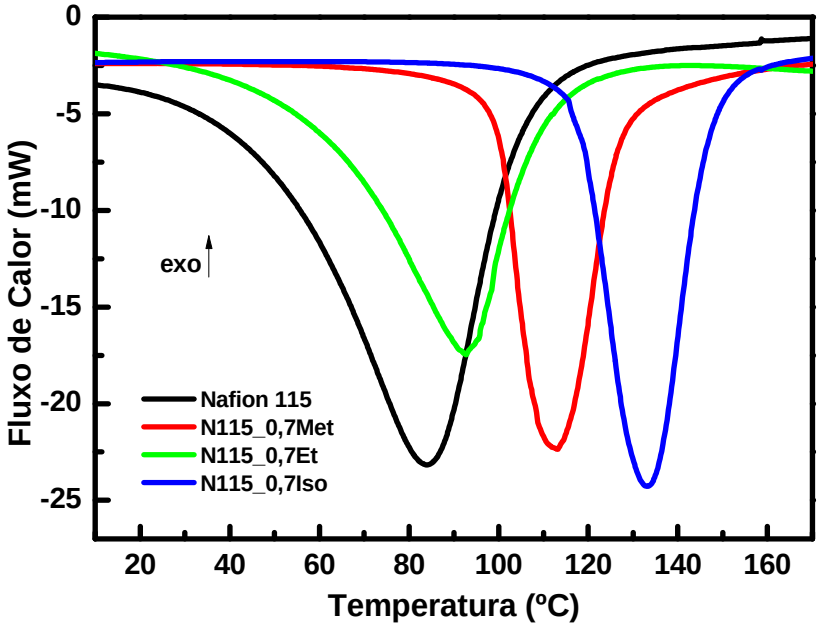


Figura 18: *Análises de calorimetria diferencial de varredura de membranas Nafion 115 e híbridos*

No caso do Nafion, a Tg está associada ao esqueleto de PTFE (fração cristalina) e, consequentemente, à estabilidade mecânica da membrana. O valor de Tg encontrado para o Nafion foi de 85 ºC, sendo relativamente menor em relação aos valores descritos na literatura devido às condições experimentais. Neste estudo, as análises de DSC foram obtidas em amostras úmidas, o que faz com que os valores de Tg sejam menores em relação aos valores relatados na literatura devido ao aumento no grau de liberdade dos grupamentos laterais do Nafion. Os híbridos apresentaram valores de Tg maiores que o Nafion, sendo a maior Tg evidenciada para o híbrido produzido em iso-propanol (133 ºC). A Tabela 5 mostra claramente a tendência de aumento da Tg com o aumento do grau de incorporação. Os diferentes valores de temperaturas de transição vítrea dos híbridos são justificados pelo percentual de sílica incorporada na matriz polimérica e, possivelmente, pela localização das partículas inorgânicas no interior do Nafion.

Tabela 5: *Variação da Temperatura de Transição Vítrea (Tg) dos híbridos Nafion-SiO_2 em função do percentual de sílica*

Membrana	Percentual de SiO_2 (%)	Temperatura de Transição Vítrea (Tg)
Nafion 115	....	84ºC
N115_0,7Et	3	92ºC
N115_0,7Met	4	112ºC
N115_0,7Iso	6,5	133ºC

Analisando os valores de Tg em relação aos percentuais de sílica nos híbridos Nafion-SiO_2 apresentados na Tabela 5 pode-se inferir que o aumento da temperatura de transição vítrea apresentada pelos híbridos é proporcional à quantidade de sílica incorporada à matriz polimérica, chegando a um aumento de 49 ºC, ou de 58%, para o híbrido sintetizado em iso-propanol em relação ao Nafion não modificado. Como o grau de incorporação de sílica em híbridos é fortemente dependente do solvente utilizado no ambiente sol-gel, é possível afirmar que a Tg é também um fator solvente-dependente nos híbridos Nafion-SiO_2.

4.2.4 Espalhamentos de Raios X a baixos Ângulos (SAXS)

As alterações morfológicas da matriz de Nafion devido a incorporação da sílica foram analisadas por meio de medidas de Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulos (SAXS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrontron (LNLS). Com as medidas de SAXS foi possível avaliar a dilatação dos agregados iônicos como consequência da capacidade de absorção de água das membranas de Nafion ou híbridos Nafion-SiO_2, por meio do deslocamento do pico de interferência associado aos agregados hidrofílicos das membranas analisadas[71].

As análises de SAXS foram realizadas em diferentes condições de umidade relativa tanto para o Nafion quanto para os híbridos. Os espectros de

SAXS típicos para membranas Nafion são traçados como o logaritmo da intensidade *I* em função do vetor espalhamento *q* e apresentam 2 máximos de espalhamentos: um a menores ângulos associado à heterogeneidade da fase cristalina da matriz polimérica (PTFE), e um segundo máximo associado à fase amorfa, ou seja, aos agregados iônicos do Nafion[13].

A hidratação da membrana acarreta alterações no diâmetro dos agregados iônicos, provocando alterações em seus espectros de SAXS. O pico associado à fase cristalina não sofre significativas alterações em função da hidratação, devido a característica hidrofóbica do esqueleto de PTFE do Nafion. Entretanto, o espalhamento associado aos agregados iônicos é altamente influenciado pela quantidade de água absorvida pela membrana, ocasionando deslocamentos significativos tanto na região do gráfico correspondente ao vetor espalhamento quanto nos valores de intensidade dos picos.

A Figura 19 apresenta os espectros de espalhamento de SAXS para membranas Nafion 115 em estado seco, úmido e em diferentes umidades relativas (RHs). Pode-se notar que todas as curvas apresentam o mesmo perfil, porém com diferentes valores de intensidade e deslocamento dos valores de *q* em função da umidade relativa.

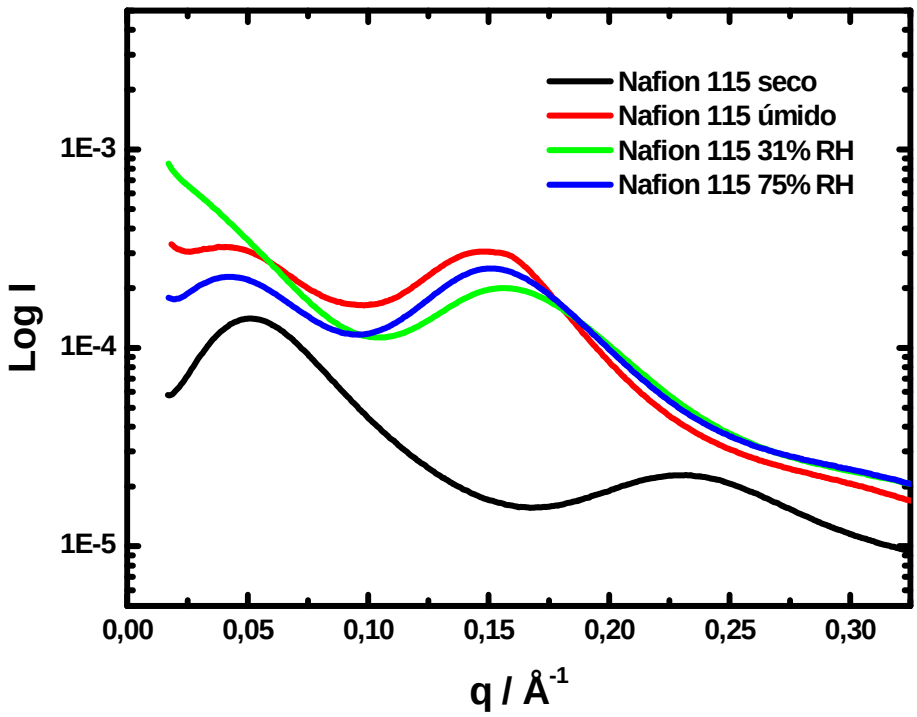


Figura 19: *Espectros de SAXS para membranas Nafion 115 secas, úmidas e em diferentes estágios de umidificação*

Quando as membranas se encontram úmidas, os agregados iônicos têm seus diâmetros médios aumentados, deslocando q para menores valores e vice-versa. A distância média entre os centos dos agregados iônicos vizinhos pode ser calculada de acordo com a equação abaixo:

$$D = \frac{2\pi}{q} \qquad (5)$$

sendo, D a distância entre os centros de agregados iônicos vizinhos e q o vetor espalhamento das curvas de SAXS.

A distância média entre os centros dos agregados iônicos de membranas Nafion 115 foi calculada em função da umidade relativa em que as amostras foram ambientadas, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: *Variação da distância entre centros de agregados iônicos de membranas Nafion 115 em função da umidade relativa*

Amostra e condição de umidade relativa	Valor de *q* (Å)	Distância concêntrica dos agregados iônicos (Å)
Nafion 115 – seca	0,2329	26,96
Nafion 115 – RH 31%	0,1561	40,29
Nafion 115 – RH 75%	0,1514	41,47
Nafion 115 – RH 100%	0,1493	42,06

A distância concêntrica entre os agregados iônicos do Nafion aumenta com o aumento da umidade relativa (de 26,96 Å em estado seco para 41,06 Å em estado úmido) em que as membranas ficaram expostas, devido à maior absorção de água pelo Nafion, o que gera uma maior expansão dos agregados iônicos. Para as membranas de Nafion 115, que absorvem 29% de água (Tabela 2), os dados mostram que a distância concêntrica entre seus agregados iônicos é aumentada em ~53% entre os estados seco e úmido. Esta distância média entre os centros dos agregados iônicos do Nafion em estado seco e úmido está em bom acordo com os resultados descritos por Gebbel[15].

Curvas de SAXS do Nafion em estado seco e dos híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados na concentração de 0,7 $mol.L^{-1}$ em diferentes alcoóis são apresentadas na Figura 20. O perfil entre as curvas das membranas híbridas e do Nafion 115 é semelhante, apresentando também valores máximos de espalhamento bastante similares em estado seco.

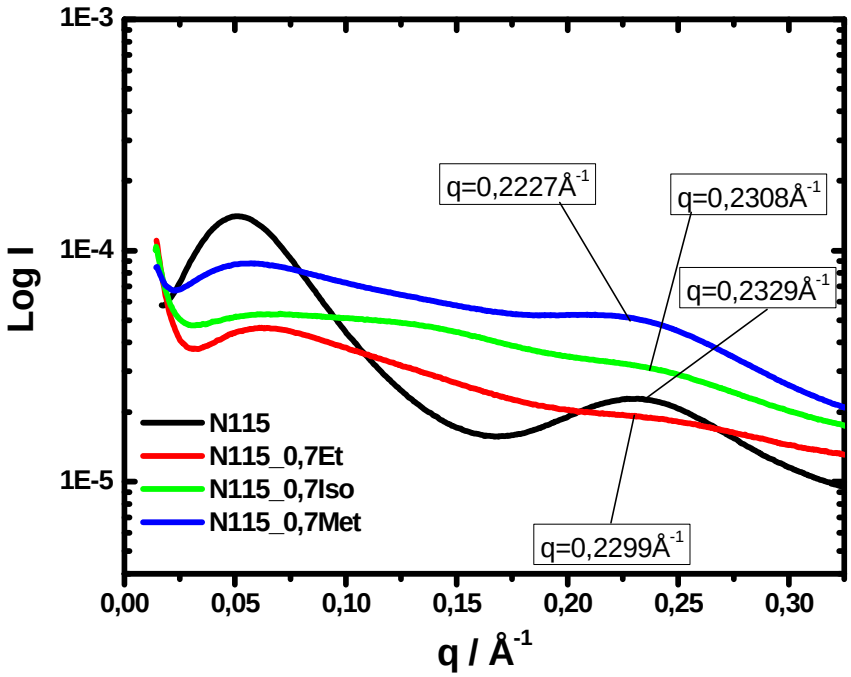


Figura 20: *Espectros de SAXS para membranas Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados nos diversos solventes em estado seco*

Os valores de *q* na máxima intensidade dos eletrólitos são semelhantes entre si. O cálculo da distância média entre os agregados iônicos mostra relativa invariância entre o Nafion e os híbridos. O Nafion apresenta 26,96 Å de distância entre centros iônicos, enquanto que o híbrido N115_0,7Met, que apresenta o maior deslocamento entre os híbridos em relação ao Nafion em estado seco, apresenta distância concêntrica dos agregados iônicos de 28,19 Å. De fato, em estado seco, não é observado significativa variação das distâncias dos agregados iônicos entre o Nafion e os híbridos, uma vez que o SiO_2 aumenta a capacidade de absorção de água das membranas e, por consequência, esse efeito somente é observado em membranas hidratadas. Em estado seco, tanto a fase cristalina, referente à cadeia de PTFE, quanto a fase amorfa, referente à fase iônica, apresentam-se inalteradas para os híbridos. A manutenção da cristalinidade do Nafion, quando na forma de híbridos, indica que a fase inorgânica não está predominantemente localizada nessa região.

A Figura 21 apresenta os padrões de espalhamento para o híbrido N115_0,7Met em função do grau de hidratação. É possível perceber o deslocamento dos dois máximos de espalhamento para menores ângulos com o aumento do grau de hidratação das amostras. Este deslocamento corresponde à expansão dos agregados iônicos com a hidratação, como resultado do aumento da distância entre os agregados, tal como apresentado pelo Nafion 115 (Figura 19). O aumento do grau de umidificação, indicado na forma de RH do meio, leva a um aumento do percentual de água absorvida pela membrana, deslocando o pico iônico para menores valores de *q*. Este deslocamento nos valores de *q* ocorre de maneira mais intensa para os híbridos em relação ao Nafion, quando a amostra está completamente umidificada.

Esse comportamento de expansão dos agregados iônicos em híbridos em função do grau de hidratação fica mais evidente quando calculadas as distâncias entre os agregados iônicos do híbrido N115_0,7Met em umidade relativa de 100%. A máxima intensidade do pico correspondente à fase amorfa do híbrido N115_0,7Met ocorre em q = 0,1117 Å, enquanto que para o Nafion q é igual a 0,1493 Å. Dessa forma, a distância entre os centros dos agregados iônicos do híbrido úmido é de 56,22 Å, resultado 33% superior à distância dos centros iônicos do Nafion 115 nas mesmas condições. Tal deslocamento indica que a fase inorgânica está majoritariamente na região amorfa do Nafion e, consequentemente, contribui efetivamente para a absorção de maiores quantidade de água, em concordância com os resultados obtidos por gravimetria (Tabela 2).

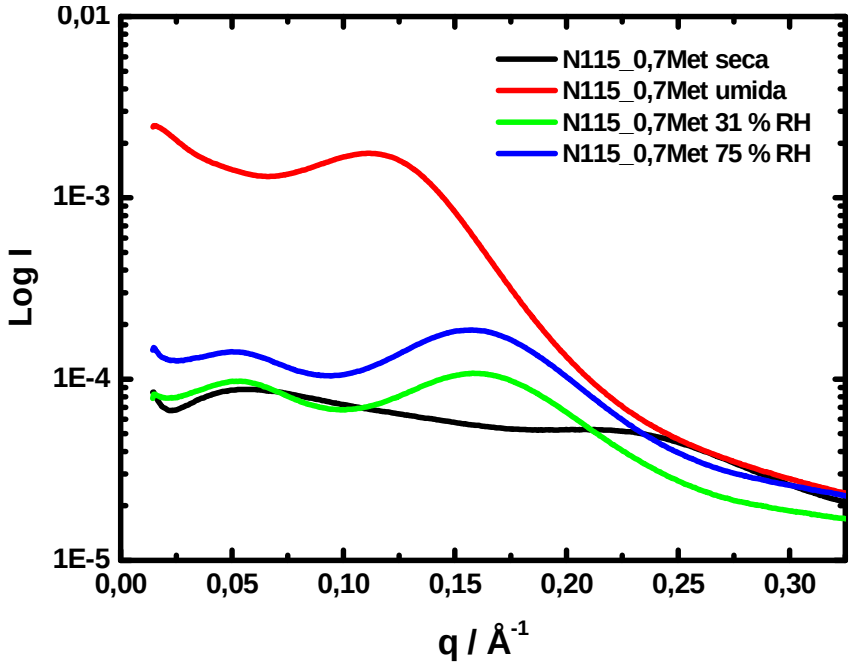


Figura 21: *Espectros de SAXS para o híbrido N115_0,7Met em diferentes estágios de hidratação*

Na Figura 22 é apresentada uma comparação entre os padrões de espalhamentos do Nafion e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados nos diferentes solventes testados em estado úmido. O deslocamento dos dois máximos de espalhamento para menores ângulos é presente e, basicamente, constante para os híbridos em relação ao Nafion, indicando que independentemente do solvente utilizado na síntese dos híbridos, a componente inorgânica inserida na formação do híbrido encontra-se majoritariamente na fase amorfa.

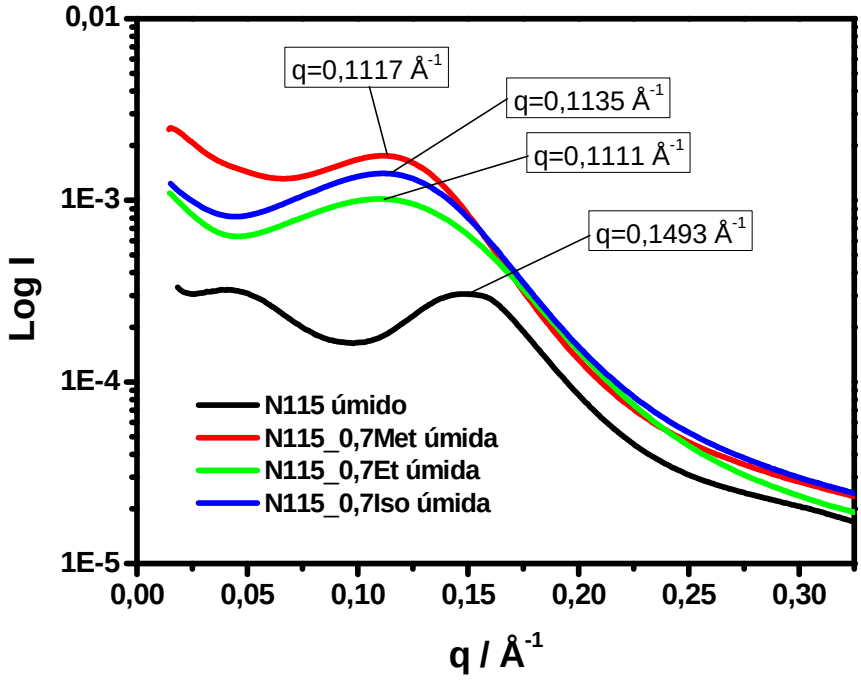


Figura 22: *Espectros de SAXS para membranas úmidas de Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados com diferentes solventes*

Uma comparação direta entre as distâncias médias dos centros iônicos dos híbridos em estado úmido em função da quantidade de água absorvida é apresentada na Tabela 7. Pode-se observar que o híbrido sintetizado em etanol apresenta maior capacidade de absorção de água quando umedecido, e consequentemente, maior distância entre os agregados iônicos. Ainda de acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, os híbridos sintetizados em metanol e iso-propanol apresentam a mesma capacidade absorção de água. Contudo, o híbrido sintetizado em iso-propanol apresenta maior distância entre os agregados iônicos, resultado que pode ser atribuído à maior incorporação de sílica neste híbrido em relação à amostra sintetizada em metanol. Este resultado demonstra que a variação entre as distâncias concêntricas dos agregados iônicos ocorre predominantemente em função da capacidade da amostra em absorver maiores percentuais de água não sendo, diretamente, função da quantidade de sílica inserida no híbrido.

Tabela 7: *Variação da distância concêntrica dos agregados iônicos do Nafion 115 e híbridos sintetizados em diferentes solventes em função da absorção de água*

Amostra	Absorção de água (%)	Valor de q (Å)	Distância Concêntrica (Å)
Nafion 115	29	0,1493	42,06
N115_0,7Met	38	0,1117	56,22
N115_0,7Et	45	0,1111	56,52
N115_0,7Iso	38	0,1135	55,33

4.2.5 Condutividade elétrica

Medidas de condutividade elétrica foram realizadas em Nafion e híbridos Nafion-SiO_2 por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. A condutividade iônica dos eletrólitos híbridos Nafion-SiO_2 é um parâmetro de extremo interesse neste trabalho, uma vez que a proposta deste estudo consiste na otimização do atual eletrólito (Nafion), sem o comprometimento de suas características fundamentais, principalmente, a condutividade iônica. Porém, é esperado que a inserção da sílica na formação do híbrido diminua a condutividade do híbrido, uma vez que a sílica pode atuar como uma componente isolante, comprometendo assim a condução do eletrólito formado.

A Figura 23 apresenta um comportamento típico de Arrhenius para a membrana Nafion 115. É verificado que a condutividade (σ) do Nafion aumenta em função da temperatura. Desse modo, a partir da inclinação da reta esboçada no gráfico de $\ln\sigma$ em função do inverso da temperatura, foi obtido o valor da energia de ativação de 0,11eV, resultado que se encontra em excelente acordo com dados relatados na literatura e sugere o mecanismo de Grotthuss como o processo de transporte de carga majoritário[18,72].

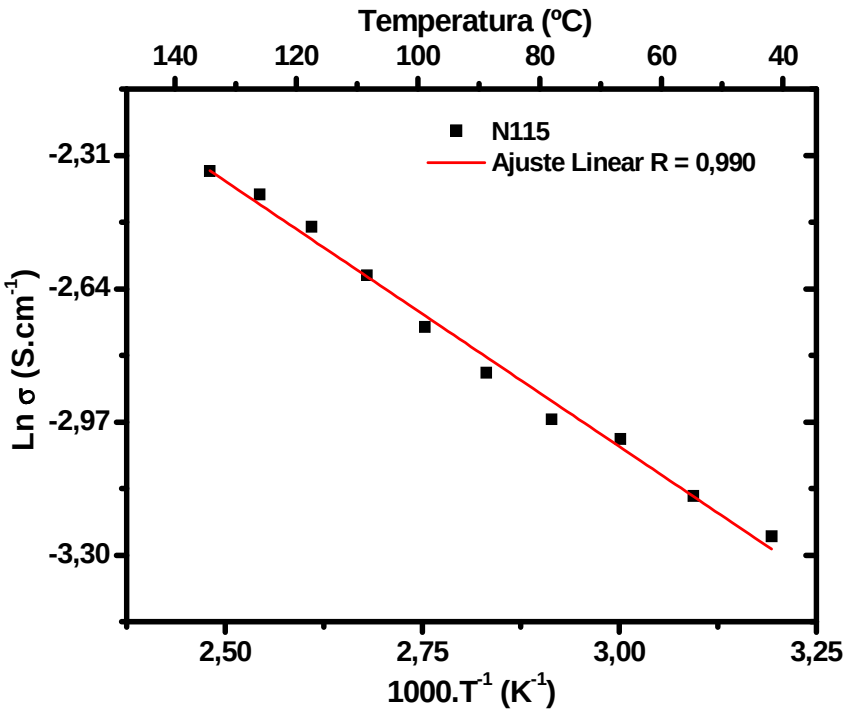


Figura 23: *Gráfico tipo Arrhenius para membrana Nafion 115 em RH= 100%*

A Figura 24 apresenta os gráficos de Arrhenius para híbridos obtidos em diferentes alcoóis e mesma concentração inicial de TEOS.

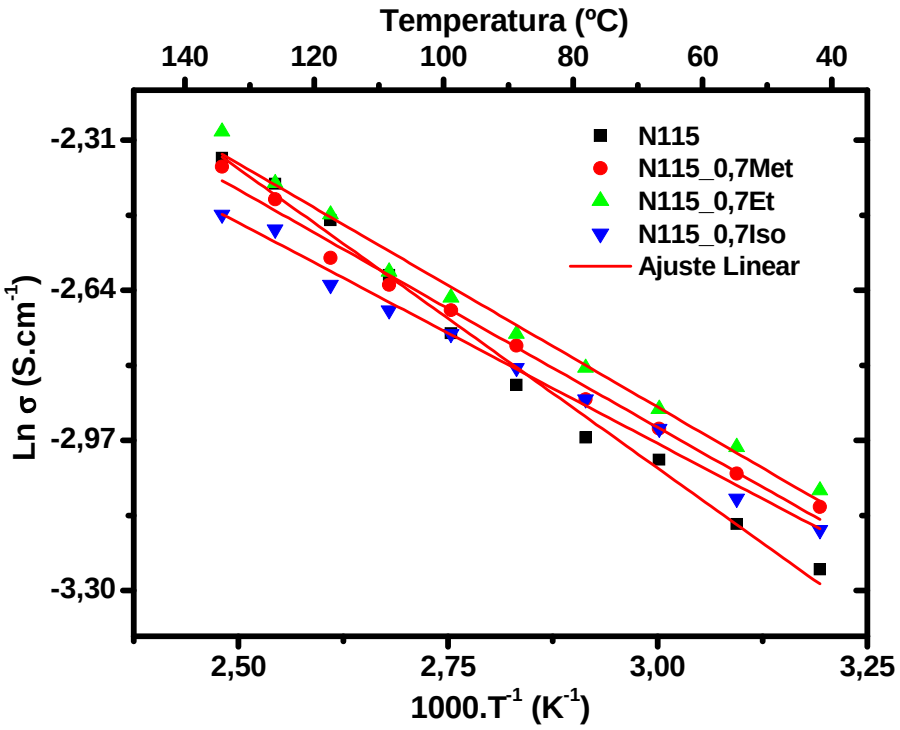


Figura 24: *Gráfico tipo Arrhenius em RH = 100% para membrana Nafion 115 e híbridos sintetizados em diferentes solvente*

As curvas de Arrhenius para os híbridos são paralelas entre si, no entanto, apresentam inclinações diferentes à apresentada pela membrana de Nafion. A energia de ativação destes híbridos é menor quando comparado ao Nafion (0,09 eV para os híbridos e 0,11 eV para o Nafion). Shukla et al[63] relatam que a sílica incorporada na matriz de Nafion, em pequenas quantidades, pode auxiliar a condução protônica em células PEM devido ao aumento no coeficiente de absorção de água e no número de portadores de carga, facilitando o transporte de íons, principalmente em elevadas temperaturas.

A Tabela 8 apresenta os valores de condutividade iônica do Nafion e híbridos a 50 ºC e a 130 ºC, onde pode-se observar claramente que a condutividade iônica aumenta em função da temperatura das amostras.

Tabela 8: *Variação da condutividade iônica do Nafion 115 e híbridos em função da temperatura e valor da energia de ativação dos híbridos*

Membrana	σ a 50 ºC ($S.cm^{-1}$)	σ a 130 ºC ($S.cm^{-1}$)	Energia de ativação até 100ºC (eV)
Nafion 115	**0,05**	**0,09**	0,11
N115_0,7Met	0,05	0,095	0,09
N115_1,0Met	0,04	0,085	0,1
N115_1,5Met	0,04	0,080	0,09
N115_2,0Met	0,03	0,075	0,09
N115_0,7Et	0,05	0,10	0,09
N115_1,0Et	0,04	0,09	0,1
N115_1,5Et	0,04	0,13	0,13
N115_2,0Et	0,04	0,09	0,08
N115_0,7Iso	0,04	0,10	0,1
N115_1,0Iso	0,04	0,09	0,09
N115_1,5Iso	0,04	0,09	0,11
N115_2,0Iso	0,04	0,07	0,1

(*) *Os resultados apresentam incertezas de ~10% associados a erros experimentais.*

A maior condutividade apresentada na Tabela 8 para as membranas híbridas sintetizadas com baixo percentual de sílica em elevada temperatura

pode ser explicada pela maior capacidade de absorção de água apresentada por estes híbridos em relação ao Nafion. Entretanto, observa-se uma tendência de diminuição da condutividade com o aumento do grau de incorporação de SiO_2 para os híbridos sintetizados com os mesmos solventes. O híbrido N115_0,7Iso a 130 ºC apresenta σ de 0,08 $S.cm^{-1}$, enquanto que o híbrido N115_2,0Iso apresenta σ de 0,07 $S.cm^{-1}$ nas mesmas condições. Este fato pode ser justificado pela maior presença da componente inorgânica nos híbridos (6,5% e 13%, respectivamente). Entretanto, os valores de condutividade para os híbridos com pequeno percentual de sílica se mantém relativamente constantes em relação ao Nafion.

Os dados apresentados na Tabela 8 mostram que a condutividade das membranas híbridas com baixo grau de incorporação de sílica não é efetivamente alterada nas condições experimentais aplicadas, contrariamente ao observado por Shukla. Por outro lado, a presença de maiores percentuais de sílica promove uma diminuição da condutividade, sobretudo, em membranas híbridas preparadas em iso-propanol.

A tendência de aumento da resistência iônica dos híbridos em função do percentual da componente inorgânica pode ser melhor visualizada na Figura 25, na qual são apresentados os gráficos de Arrhenius para híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados em metanol com diferentes percentuais de sílica.

É evidente a dependência da condutividade com o aumento do percentual de sílica no híbrido formado. Os híbridos N115_0,7Met e N115_1,0Met, que contém respectivamente 4,0% e 4,5% de sílica, apresentam condutividades praticamente inalteradas em relação ao Nafion. Por outro lado, o híbrido N115_1,5Met com 10% de sílica na matriz polimérica apresenta-se mais resistivo em todo o intervalo de temperatura estudado.

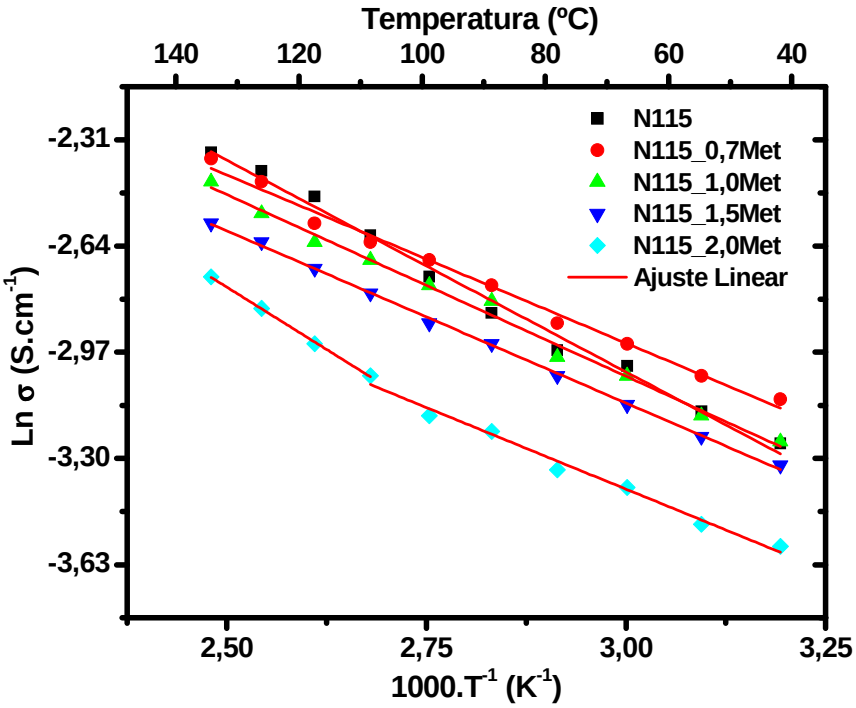


Figura 25: *Gráfico tipo Arrhenius em RH = 100% para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em metanol*

Além da dependência linear entre a condutividade e percentuais de sílica inserida, é possível notar que o mecanismo de condução protônica é diferenciado nos híbridos.

Os híbridos apresentam comportamento típico de Arrhenius, com aumento da condutividade em função da temperatura, entretanto, o híbrido N115_2,0Met apresenta duas inclinações distintas, indicando que o transporte protônico via mecanismo de Grotthuss não é o único processo atuante nesses híbridos. Uma primeira inclinação é visualizada no intervalo de temperatura de 40 ºC a 100 ºC e apresenta energia de ativação de 0,09 eV, sendo seguida por outra inclinação no intervalo de 100 ºC a 130 ºC com energia de ativação de 0,13 eV. Essa mudança de inclinação da curva de Arrhenius é visualizada para todos os híbridos sintetizados com elevados percentuais de sílica, independentemente do solvente, conforme observado na Figura 26.

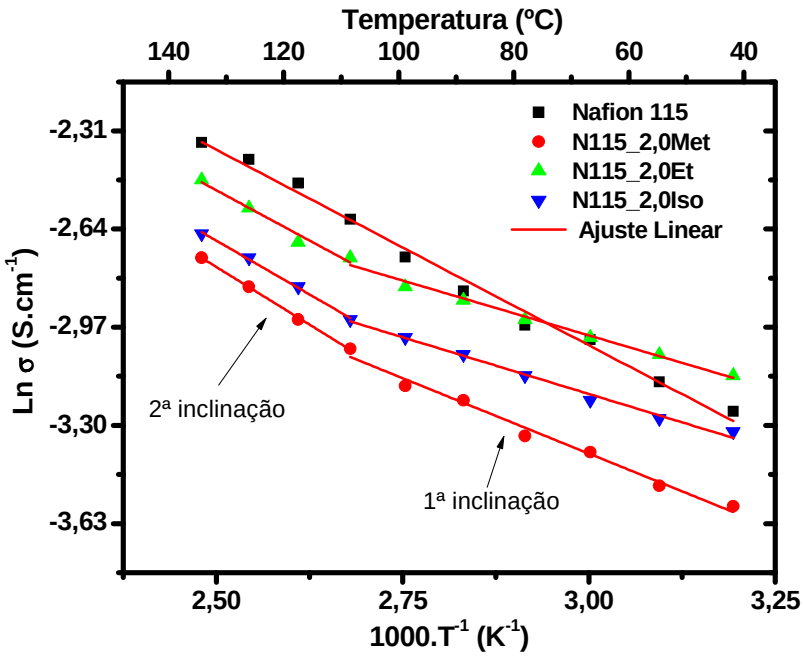


Figura 26: *Gráfico tipo Arrhenius em RH = 100% para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em 2,0 mol.L^{-1} em função do solvente*

A mudança na inclinação da curva de Arrhenius apresentada para os híbridos com elevado percentual de sílica é verificada no mesmo intervalo de temperatura para todas as amostras. Dessa maneira, é possível inferir que a condução protônica é alterada ou não seja dominada somente pelo mecanismo de Grotthuss a partir de 100 ºC, originando assim a nova inclinação. A energia de ativação para os híbridos é de ~0,9 eV até 100 ºC, valor em concordância com os valores obtidos das energias de ativação apresentada pelos demais híbridos, entretanto, a partir de 100 ºC, a nova inclinação apresenta energia de ativação de ~0,14 eV.

Esses resultados podem ser uma evidência que o mecanismo veicular é favorecido concomitantemente ao mecanismo de Grotthuss. Cabe ressaltar que experimentos adicionais são necessários e que somente dados de condutividade não são suficientes para comprovar tal suposição.

4.3 Caracterização Eletroquímica

4.3.1 Curvas de Polarização

A Figura 27 apresenta um conjunto de curvas de polarização e as respectivas curvas de densidades de potência em diferentes temperaturas (80 ºC – 130 ºC) e a 130 ºC e umidades relativas reduzidas (RH = 75% e RH = 50%) de uma célula a combustível usando como eletrólito Nafion 115. Estas curvas serão utilizadas como referência na avaliação do desempenho dos híbridos.

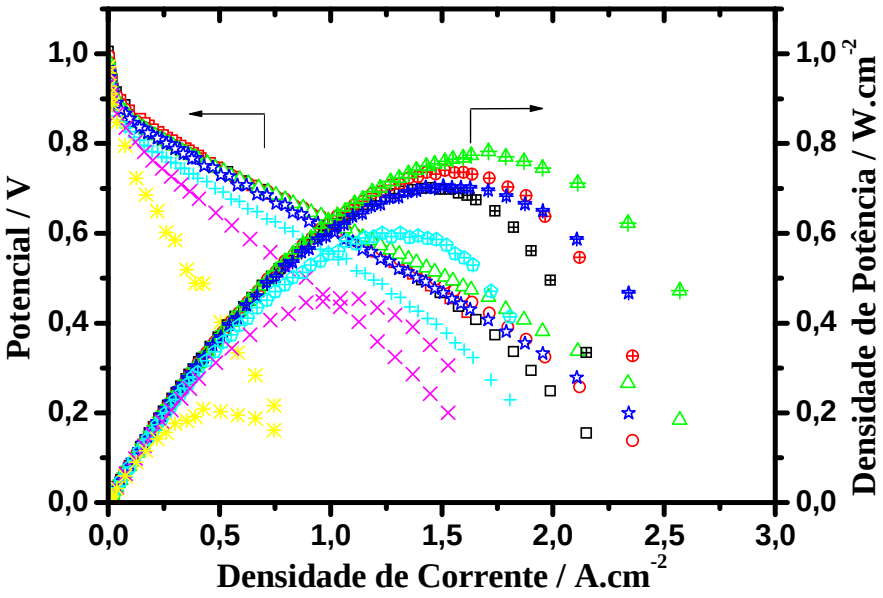


Figura 27: *Curvas de polarização e potência de célula PEM composta por eletrólito Nafion 115 a (▫) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

A partir dos valores de densidade de corrente, no potencial de 0,6 V, é possível observar que o desempenho das células unitárias PEM que utilizam Nafion puro como eletrólito é invariante até 120 ºC. Acima dessa temperatura, o desempenho diminui significativamente, sendo agravado em condições de umidade relativa reduzida. A diminuição no desempenho, nesse caso, pode ser melhor visualizada por meio das curvas de potência (eixo Y à

direita). Tal comportamento está diretamente relacionado ao aumento do sobrepotencial de queda ôhmica, decorrente do processo de perda de água e, consequentemente, da diminuição da condutividade iônica do polímero em altas temperaturas e condições desfavoráveis de umidificação. Ainda pela análise das curvas de densidade de potência, é possível identificar que a densidade máxima obtida para células a combustível, que utilizam Nafion como eletrólito, é de ~0,70 W.cm^{-2} para células operantes até 110 ºC.

A Figura 28 apresenta as curvas de polarização e de potência de células a combustível unitárias usando como eletrólitos os híbridos produzidos em metanol e concentrações de TEOS de 0,7 e 1,0 mol.L^{-1}.

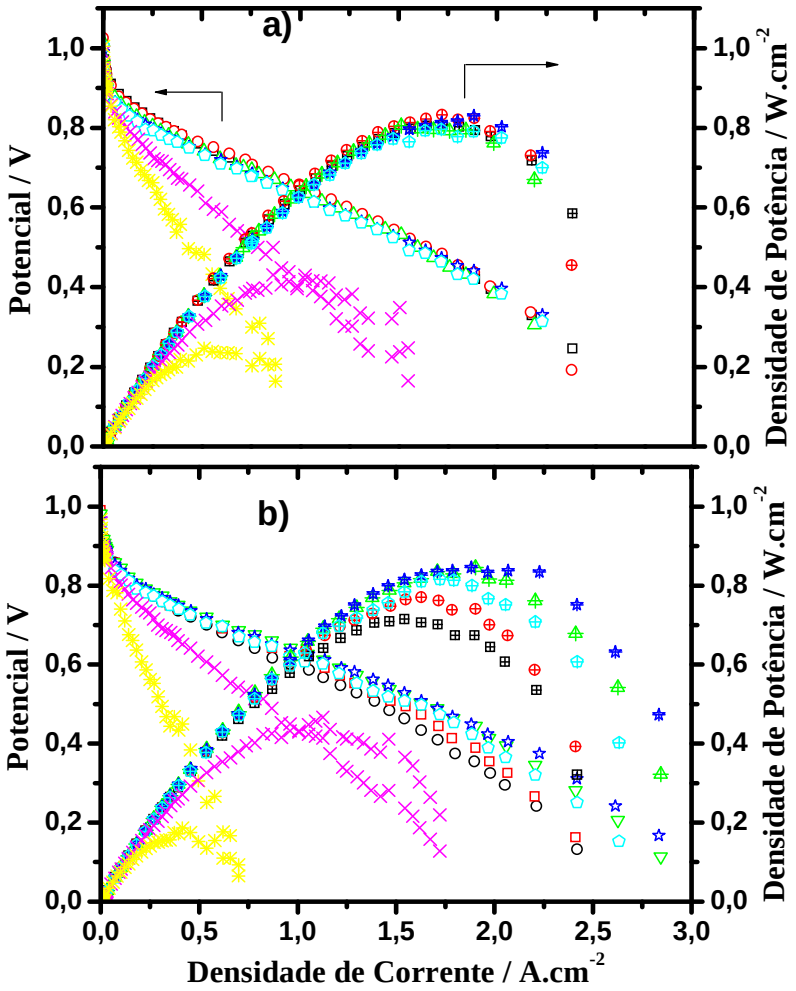


Figura 28: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_0,7Met e (b) N115_1,0Met a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

Como pode se observar na Figura 28a, o padrão de polarização dos híbridos Nafion-SiO_2, no intervalo de temperatura de 80 ºC a 120 ºC, é bastante similar ao observado pela membrana pura, porém os híbridos apresentam valores de densidades de potência máxima ~15% superiores ao observado para o Nafion. A Figura 28b mostra as curvas de polarização e potência para a membrana N115_1,0Met. Ao contrário da membrana N115_0,7Met,

observa-se uma tendência de melhora no desempenho com o aumento da temperatura (até 120 ºC). Estes resultados indicam que não há um incremento de sobrepotencial de queda ôhmica devido a presença da sílica com baixo grau de incorporação (até 4,5% de SiO_2), em concordância com os dados obtidos nas análises de condutividade iônica obtidas por EIS.

O resultado mais interessante nas respostas de polarização apresentadas neste conjunto de curvas foi obtido na temperatura de 130 ºC. O comportamento de polarização observado para os híbridos N115_0,7Met e N115_1,0Met a 130 ºC e RH=100% tende a ser mantido, ou seja, é o mesmo que para a membrana em operação a 80 ºC, diferentemente do Nafion, cujo desempenho decresce significativamente nessa temperatura, conforme detalhado na Figura 29. Esse comportamento deve estar relacionado à maior capacidade de absorção de água pelo híbrido, conforme observado na Tabela 2. Em termos de potência máxima, o ganho de desempenho a 130 ºC para o híbrido N115_0,7MET foi superior a 30%, enquanto que em termos de densidade de corrente a 0,6 V, o ganho foi de 40%, ambos em comparação ao Nafion a 80 ºC.

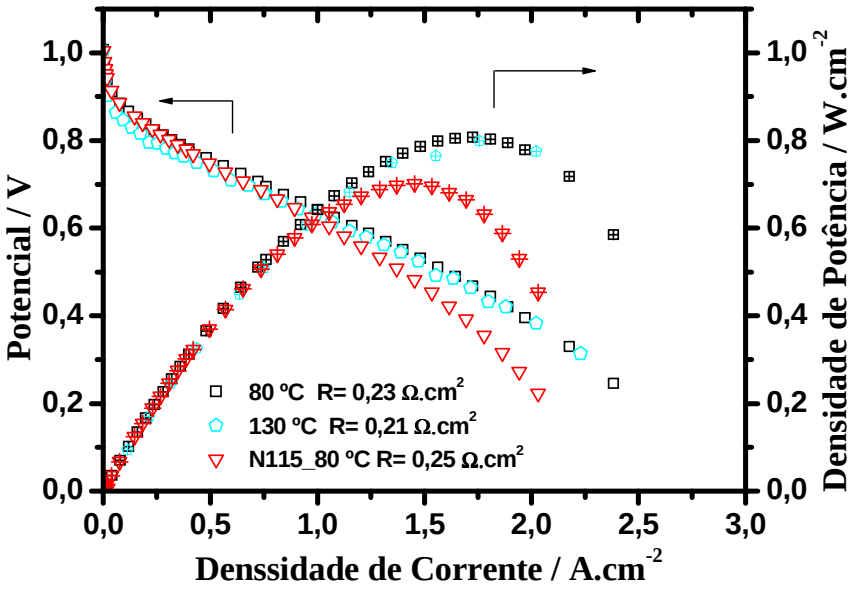


Figura 29: *Curvas de polarização e potência mais relevantes para o híbrido N115_0,7Met em comparação ao Nafion a 80 ºC*

Essa melhora no desempenho é evidenciada na região de limitação por queda ôhmica da curva de polarização. A inclinação da curva de polarização prediz a resistência iônica do eletrólito. A Tabela 9 apresenta a resistência por queda ôhmica para o Nafion e híbridos sintetizados em metanol. Nesse conjunto de dados nota-se uma diminuição da resistência dos híbridos em relação ao Nafion, ou seja, o sobrepotencial de queda-ôhmica (iR) dos híbridos é menor comparativamente ao Nafion.

Tabela 9: *Resistências dos eletrólitos Nafion-SiO_2 preparados em metanol na região de queda ôhmica em função da temperatura*

Eletrólito	Resistência a 80ºC (Ω.cm^2)	Resistência a 130ºC (Ω.cm^2)
Nafion 115	0,25	0,28
N115_0,7Met	0,23	0,26
N115_1,0Met	0,21	0,20
N115_1,5Met	0,23	0,20
N115_2,0Met	0,24	0,23

A resistência ôhmica é determinante no desempenho de células PEM e sofre variações significativas em função da umidificação e temperatura de operação. A resistência do Nafion a 130 ºC é maior que a 80 ºC, devido à perda de água por evaporação, diminuindo a condução protônica, mesmo com umidificação externa, o que justifica a perda de desempenho apresentada para o Nafion nesta temperatura. Os valores das resistências a 130 ºC para os híbridos preparados em metanol, ao contrário do Nafion, são menores que a 80 ºC, com exceção do híbrido N115_0,7Met. Este resultado indica que a sílica inserida na matriz polimérica do Nafion atua na absorção de água e, consequentemente, na manutenção da condutividade iônica em células PEM, mesmo em elevadas temperaturas.

Com relação às respostas de polarização dos híbridos em condições de umidade relativa reduzida, o mesmo comportamento de polarização foi observado para o Nafion 115 e os híbridos produzidos em metanol, indicando que a sílica inserida não atua diretamente na manutenção/retenção de água no híbrido em condições de baixa umidificação.

A Figura 30 mostra os conjuntos de curvas de polarização para os híbridos preparados em meio de metanol com elevados percentuais de sílica. Na Figura 30a é apresentado o conjunto de curvas de polarização para o híbrido N115_1,5Met, ou seja, o híbrido que contém 10% de sílica.

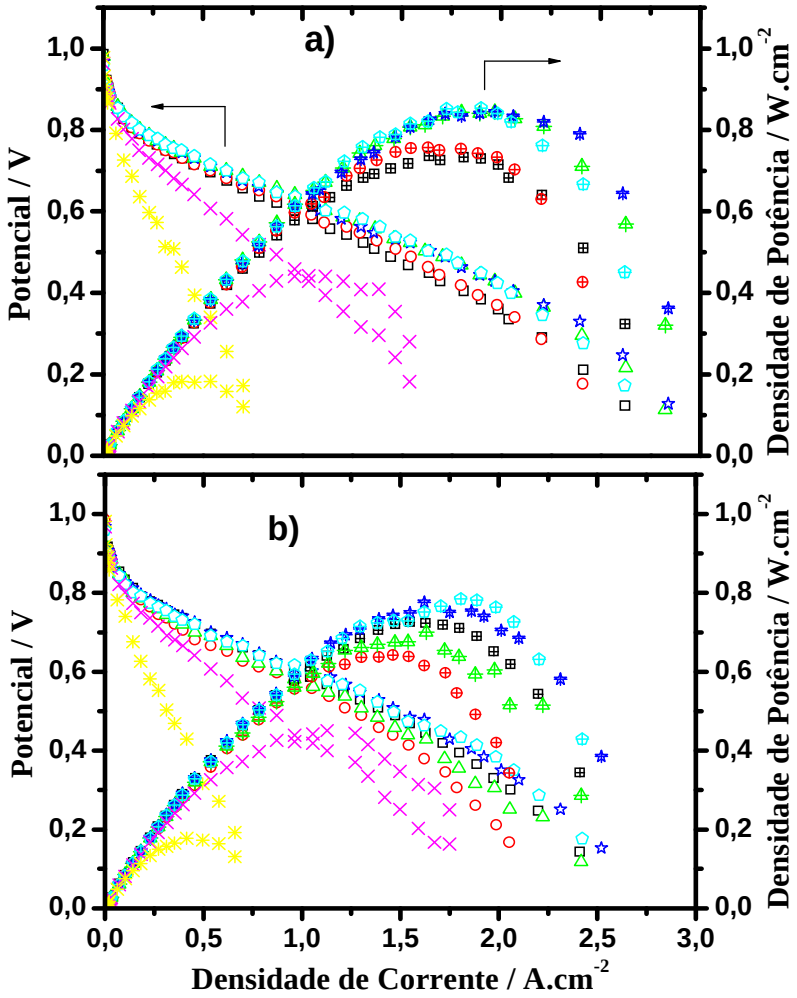


Figura 30: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_1,5Met e (b) N115_2,0Met a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

Com relação às respostas de polarização deste híbrido, é verificado o mesmo padrão de polarização para o Nafion até 100 ºC, seguido de melhora de desempenho até 130 ºC. Este resultado é similar ao apresentado pelo híbrido N115_1,0Met, entretanto, com valores de densidade de potência máxima e de densidades de correntes no potencial de 0,6 V substancialmente menores. Este resultado indica que a componente inorgânica inserida, quando presente em grandes quantidades (> 10%), passa a atuar como uma componente resistiva, apesar da alta capacidade de absorver água.

O aumento da resistência ôhmica (Tabela 9) em função do percentual de sílica nos híbridos Nafion-SiO_2 é também observado nas curvas de

polarização para o híbrido N115_2,0Met com 12% de sílica (Figura 30b). Embora esse híbrido mantenha o mesmo perfil de polarização que o N115_0,7Met, ou seja, com desempenho a 130 ºC semelhante à medida obtida a 80 ºC, é verificado um menor desempenho para todas as curvas de polarização e potência deste híbrido, como resultado do aumento da resistência iônica do eletrólito em função do elevado percentual de sílica inserido na matriz do Nafion.

A correlação entre a resistência iônica da membrana e grau de incorporação de SiO_2 está em conformidade com os resultados de impedância eletroquímica (EIS). A manutenção do desempenho de polarização verificada a 130 ºC para este híbrido pode ser justificada em função da elevada capacidade de absorção de água. Cabe ressaltar que não foi observada uma correlação direta entre a resposta de polarização com o percentual de absorção de água. As curvas de polarização dos híbridos produzidos em metanol, em condições de baixas umidades relativas (RH75% e RH50%) não mostraram melhora no desempenho de polarização, indicando que a sílica inserida na formação destes híbridos não atua na retenção de água, em concordância com as análises de TGA.

Os resultados de desempenho em densidade de corrente a 0,6 V obtidos para as membranas híbridas preparadas em meio de metanol em diferentes temperaturas estão sumarizados na Figura 31. Para efeito de comparação, os dados obtidos para o Nafion puro, sob as mesmas condições operacionais, são também apresentados. De uma maneira geral, as células unitárias apresentam a 80 ºC perda de desempenho frente ao Nafion neste potencial, com exceção ao híbrido N115_0,7Met. Esta perda de desempenho está associada à incorporação de grandes percentuais de sílica, em concordância com os dados de condução protônica.

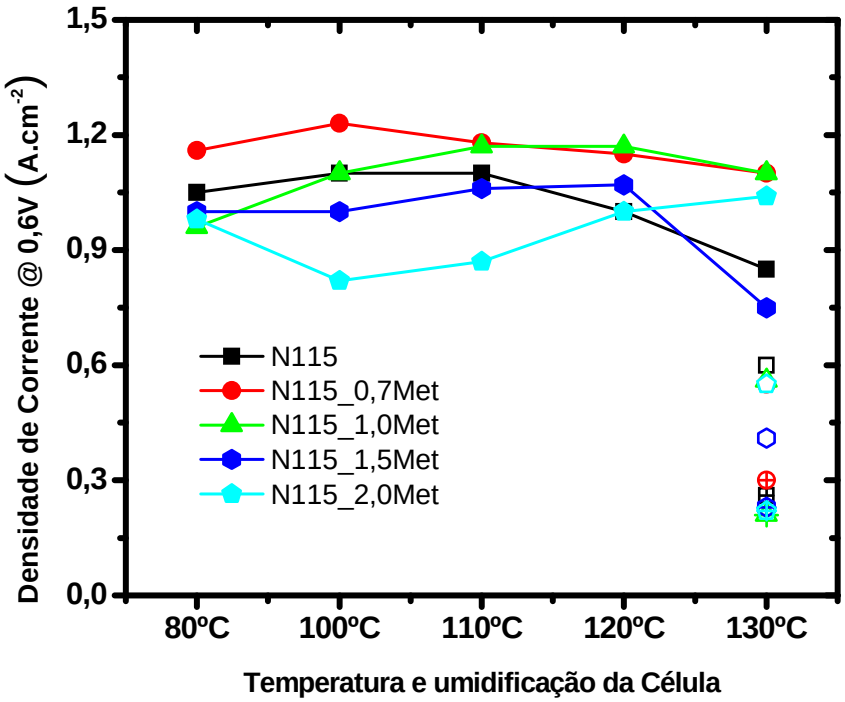


Figura 31: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em metanol em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%*

Em altas temperaturas (120 ºC e 130 ºC), o desempenho de células a combustível unitárias compostas por híbridos é superior em comparação ao Nafion, principalmente para os híbridos com baixo grau de incorporação (0,7Met e 1,0Met). Estes resultados demonstram que pequenos percentuais de sílica inseridos na matriz polimérica atuam favoravelmente no desempenho em elevadas temperaturas, contudo, este aumento nas densidades de corrente não é observado sob condições de umidades relativas reduzidas.

A Figura 32 apresenta as curvas de polarização e potência obtidas em células unitárias utilizando como eletrólitos híbridos Nafion-SiO_2 produzidas em meio de iso-propanol com 2 concentrações do precursor TEOS (0,7 $mol.L^{-1}$ e 1,0 $mol.L^{-1}$). Similarmente aos resultados apresentados pelos híbridos obtidos em metanol, observa-se um incremento de desempenho com o aumento da temperatura.

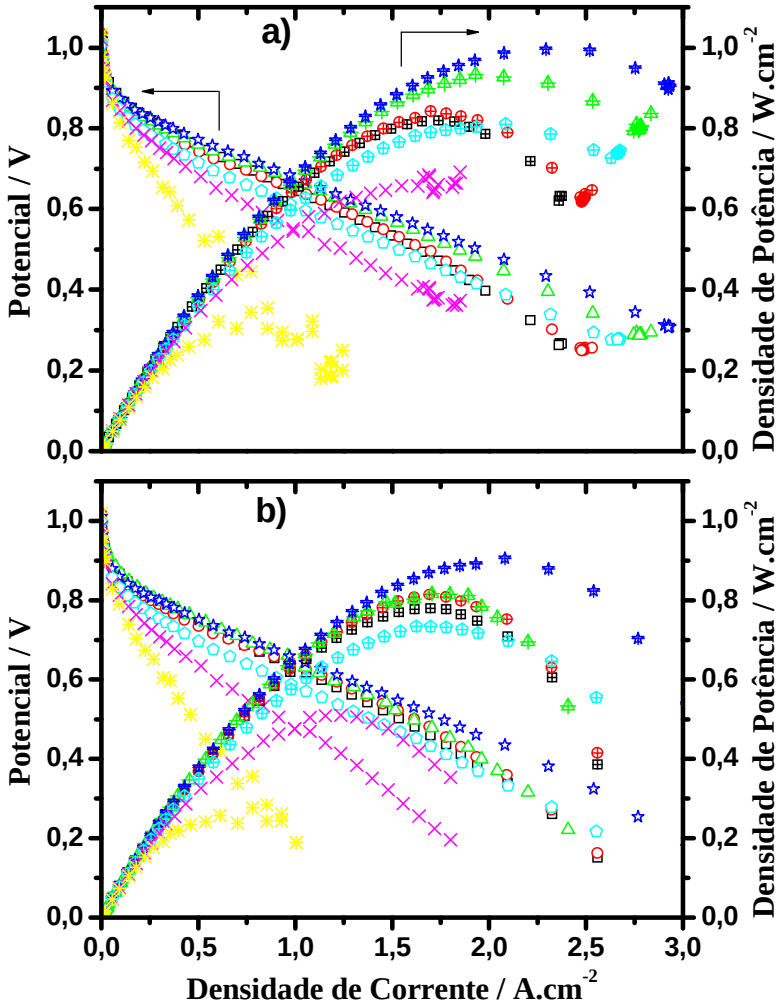


Figura 32: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_0,7Iso e (b) N115_1,0Iso a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

O resultado mais interessante na resposta de polarização dos híbridos sintetizados em iso-propanol esboçado na Figura 32 está nas curvas de polarização obtidas a 120 ºC, da qual se obtém 1 W.cm^{-2} de potência máxima, conforme detalhado na Figura 33. Tal ganho de desempenho corresponde a 20% quando comparado com o estado-da-arte do Nafion a 80 ºC, o que indica que de fato, a sílica deve favorecer a condução protônica e os processos de transporte e gerenciamento de água em altas temperaturas devido aos maiores percentuais de absorção de água apresentados pelos híbridos em relação ao Nafion.

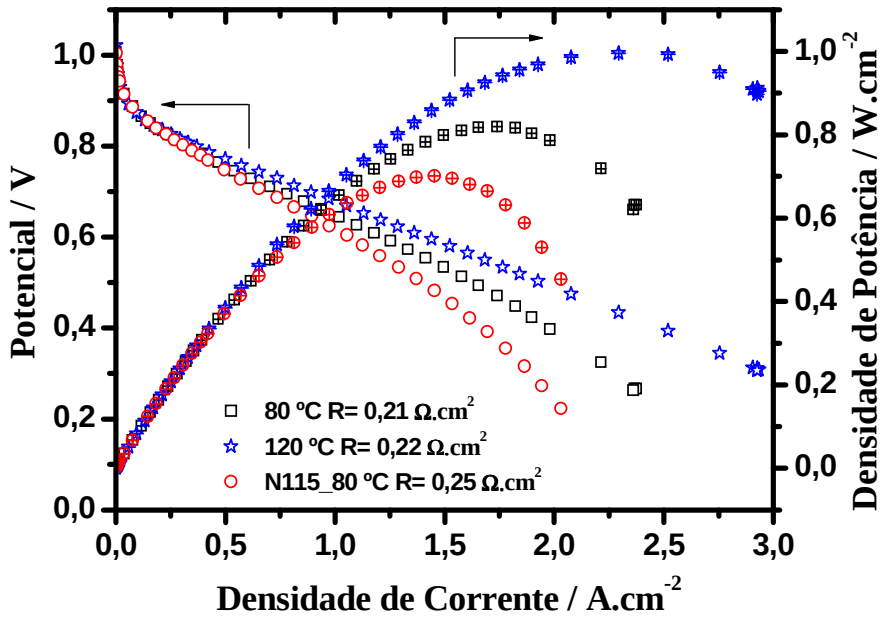


Figura 33: *Curvas de polarização e potência mais relevantes para o híbrido N115_0,7Iso em comparação ao Nafion a 80 ºC*

Analisando as curvas de polarização do híbrido N115_0,7Iso em comparação ao Nafion a 80 ºC, observa-se nitidamente o ganho de desempenho do híbrido, mesmo em alta temperatura (120 ºC), frente ao Nafion, evidenciando que a sílica atua neste intervalo de temperatura, tanto na absorção de água, quanto no gerenciamento de água.

A Tabela 10 apresenta os valores de resistência por queda ôhmica para os híbridos sintetizados em iso-propanol, onde é verificado que o valor da resistência do híbrido N115_0,7Iso a 80 ºC é de 0,21 $\Omega.cm^2$, enquanto que o Nafion nas mesmas condições apresenta resistência ôhmica de 0,25 $\Omega.cm^2$. Essa diferença é refletida nos valores de densidade de potência máxima que, embora estejam deslocadas do potencial de operação, são significativamente maiores para o híbrido em relação ao Nafion.

Tabela 10: *Resistências dos eletrólitos Nafion-SiO_2 preparados em iso-propanol na região de queda ôhmica em função da temperatura*

Eletrólito	Resistência a 80ºC (Ω.cm^2)	Resistência a 130ºC (Ω.cm^2)
Nafion 115	0,25	0,28
N115_0,7Iso	0,21	0,22
N115_1,0Iso	0,22	0,24
N115_1,5Iso	0,23	0,27
N115_2,0Iso	0,23	0,23

As curvas de polarização para os demais híbridos sintetizados em meio de iso-propanol são apresentadas na Figura 34. O mesmo padrão de polarização observado para o Nafion é verificado para os híbridos preparados em iso-propanol com elevado percentual de sílica. A tendência de melhora de desempenho a 120 ºC é observada para todos os híbridos produzidos em meio de iso-propanol, apesar dos híbridos com elevado grau de incorporação apresentarem um sobrepotencial de queda ôhmica maior, observado pelos valores de resistência ôhmica a 80 ºC (Tabela 10).

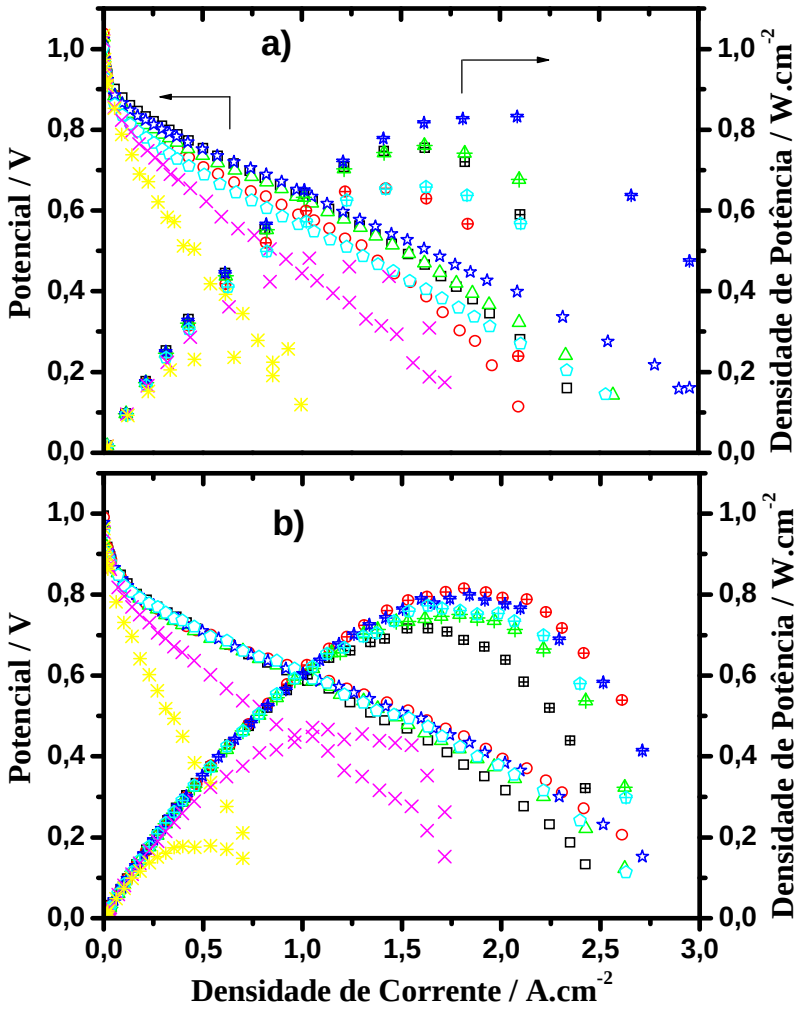


Figura 34: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_1,5Iso e (b) N115_2,0Iso a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

Em condições de umidade relativa reduzida, o mesmo perfil de polarização obtido para o Nafion puro foi observado, indicando que a sílica não atua na retenção de água em condições extremas.

As densidades de corrente no potencial de operação de 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em meio de iso-propanol são apresentadas na Figura 35. O aumento de desempenho com a temperatura é evidente, com exceção, nesse caso, da membrana N115_2,0Iso, que apresenta desempenho menor que o Nafion em todo intervalo de temperatura e RH estudado. Isso se deve, provavelmente, à diminuição da condutividade em função do alto grau

de incorporação da fase isolante iônica de sílica. É importante salientar que as membranas híbridas produzidas em iso-propanol apresentaram os maiores graus de incorporação de sílica.

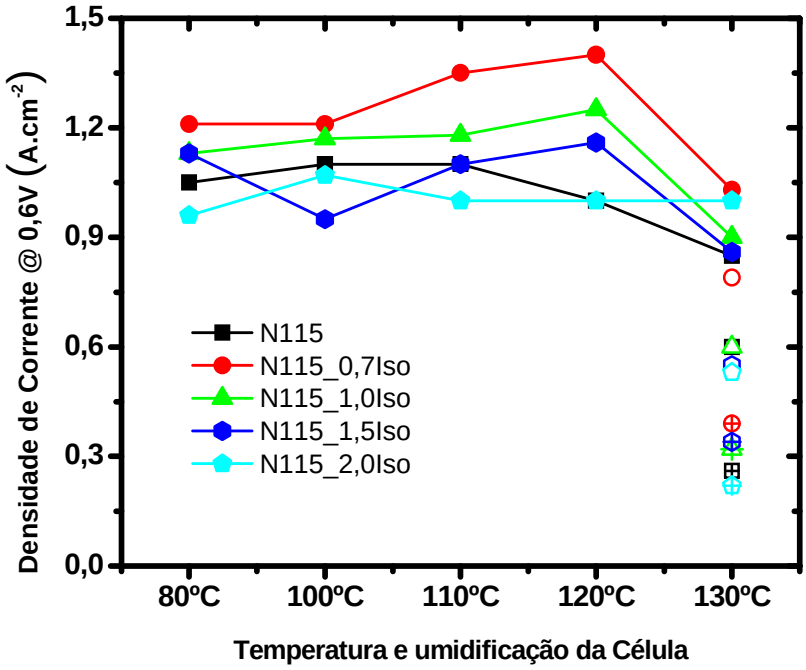


Figura 35: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em iso-propanol em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%*

A dependência da condutividade com o grau de incorporação de sílica pode ser explicada a partir da localização dessas partículas na matriz de Nafion. Os dados de SAXS apresentados anteriormente sugerem que as partículas de sílica estão localizadas no interior dos agregados iônicos, uma vez que em estado úmido os híbridos apresentam maiores distâncias concêntricas dos agregados. A presença de pequenas quantidades de sílica pode favorecer a absorção de água e, consequentemente, o mecanismo de transporte via ligações de hidrogênio (Mecanismo de Grotthuss). No entanto, elevadas quantidades de sílica, cuja condutividade iônica é muito menor que o Nafion, pode prejudicar a formação das ligações de hidrogênio, e/ou atuar como uma barreira física ao transporte protônico nos agregados iônicos.

Considerando o que foi descrito anteriormente, pode-se inferir que a absorção de água pela membrana e a diminuição da condutividade, devido à presença de uma fase isolante, competem entre si. Nesse sentido, o grau de incorporação ótimo deve ser avaliado em função do tipo de combustível empregado nas células PEM. Especificamente no caso do hidrogênio (H_2), os dados de polarização sugerem que o grau de incorporação de sílica não deve ser superior a 7,5%.

Finalmente, na Figura 36 são apresentadas curvas de polarização e potência de células a combustível usando como eletrólitos híbridos Nafion-SiO_2 sintetizados em meio de etanol e concentrações de TEOS de 0,7 e 1,0 mol.L^{-1}. O comportamento de polarização em baixa temperatura (80 ºC) não apresenta variações significativas de desempenho quando comparado ao Nafion, corroborando que a inserção da fase inorgânica em baixas proporções não contribui para o aumento da resistência iônica do híbrido. Para o híbrido N115_0,7Et, o desempenho de células a combustível no potencial de 0,6 V permanece relativamente constante, até 120 ºC, tendo um decréscimo em 130 ºC, similarmente ao comportamento do Nafion.

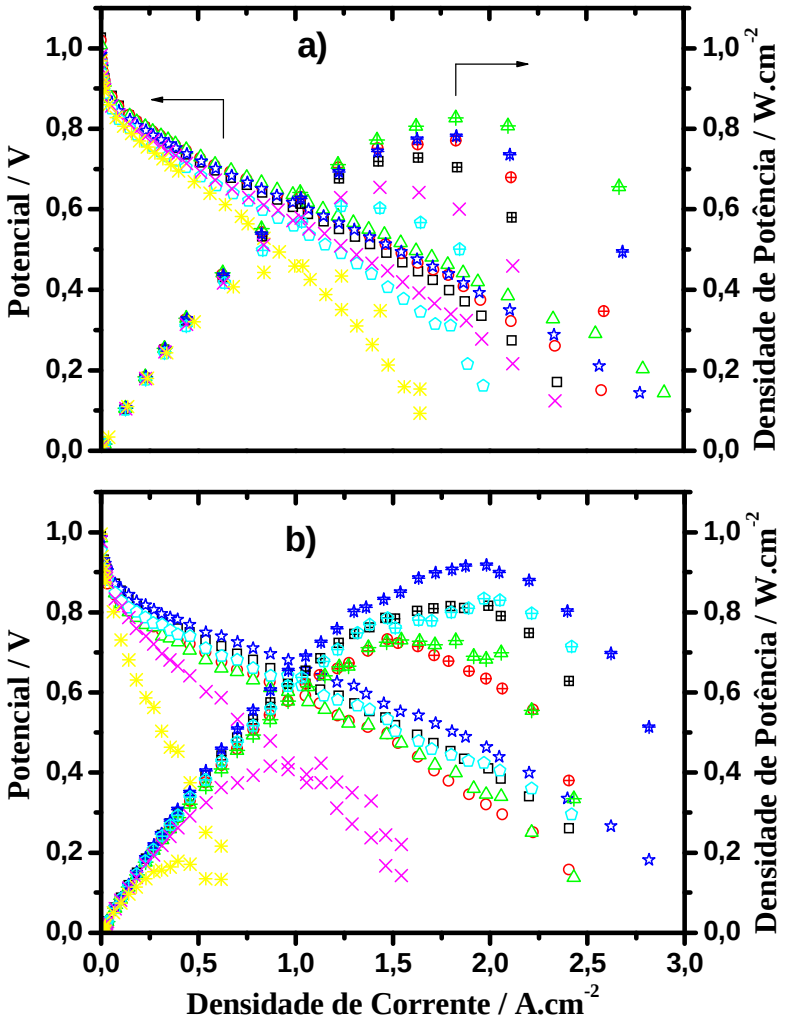


Figura 36: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_0,7Et e (b) N115_2,0Et a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

Entretanto, neste conjunto de dados, as curvas de polarização obtidas a 130 ^{o}C e baixas umidades relativas, especialmente RH=50%, foi observada a densidade de potência máxima de ~0,46 W cm^{-2}, ou seja, 120% superior à potência máxima para o Nafion puro obtida nas mesmas condições operacionais (Figura 37).

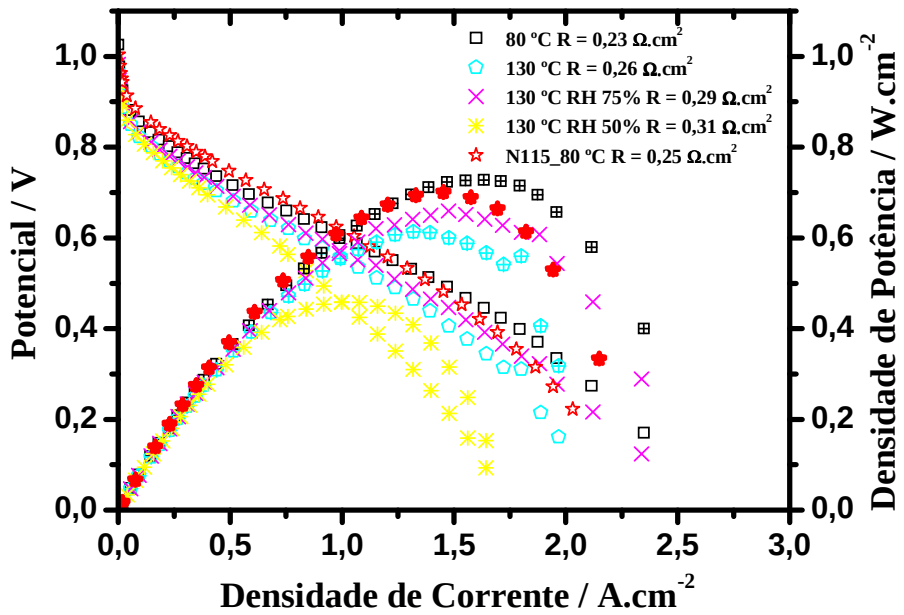


Figura 37: *Curvas de polarização e potência mais relevantes para o híbrido N115_0,Et em comparação ao Nafion a 80 ºC*

As curvas de polarização para os híbridos N115_1,5ET e N115_2,0ET são apresentadas na Figura 38. De maneira geral, os híbridos apresentam perda de desempenho em relação ao Nafion em baixas temperaturas (até 100 ºC), apesar de apresentarem valores de resistência ôhmica menores que o Nafion nas mesmas condições (Tabela 11).

O menor desempenho de polarização, em baixas temperaturas, para os híbridos apresentados na Figura 38 é justificado pelo elevado sobrepotencial por ativação que estes híbridos apresentam, uma vez que o elevado coeficiente de absorção de água dos híbridos sintetizados em etanol pode ocasionar o encharcamento no cátodo em baixas temperaturas de operação, e consequentemente, um elevado sobrepotencial na região de ativação. Cabe ressaltar que os híbridos sintetizados em etanol são os que apresentam maiores percentuais de absorção de água (Tabela 2).

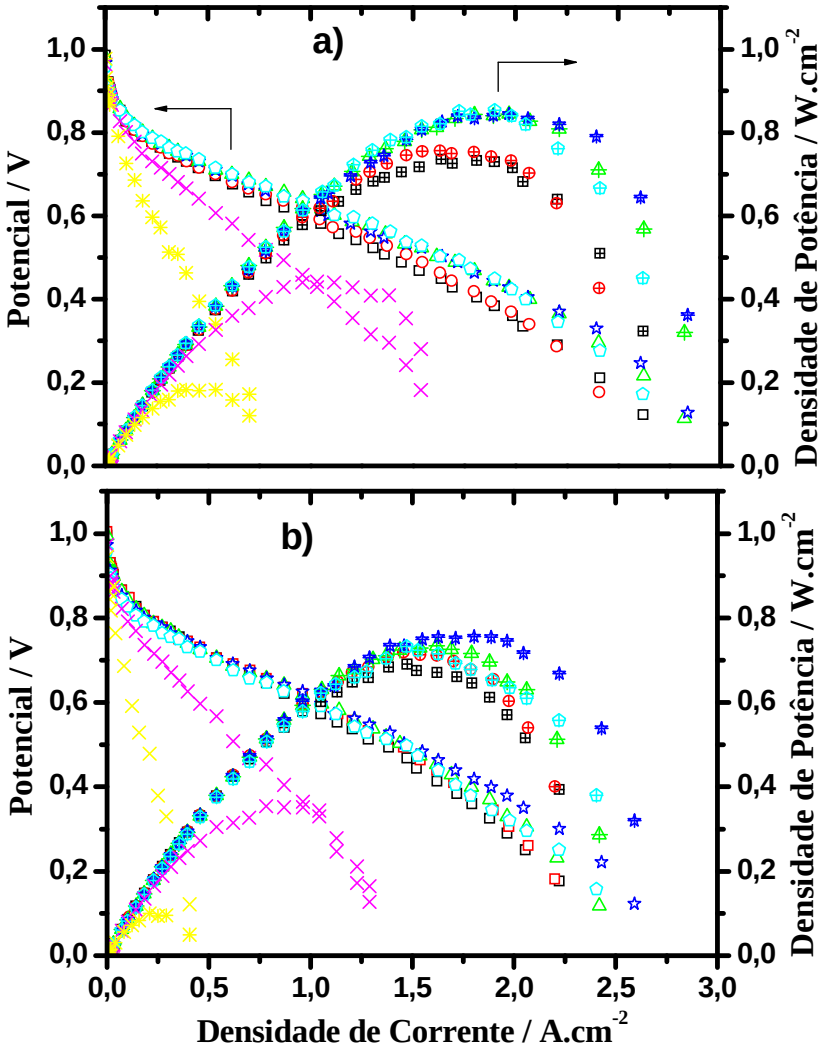


Figura 38: *Curvas de polarização e potência de células PEM compostas por eletrólitos híbridos (a)N115_1,5Et e (b) N115_2,0Et a (□) 80ºC; (○)100ºC; (△)110ºC; (☆)120ºC; (⬠)130ºC; (×)130ºC RH=75% e (✳)130ºC RH=50%*

Tabela 11: *Resistências dos eletrólitos Nafion-SiO_2 preparados em etanol na região de queda ôhmica em função da temperatura*

Eletrólito	Resistência a 80ºC (Ω.cm^2)	Resistência a 130ºC (Ω.cm^2)
Nafion 115	0,25	0,28
N115_0,7Et	0,23	0,26
N115_1,0Et	0,21	0,20
N115_1,5Et	0,23	0,20
N115_2,0Et	0,24	0,23

O desempenho dos híbridos apresentados na Figura 38 aumenta em função da temperatura, uma vez que as condições de umidificação se tornam menos favoráveis e os processos de difusão reversa são acelerados, diminuindo o encharcamento no cátodo e, consequentemente, o sobrepotencial por ativação, o que resulta em ganho no desempenho de operação a elevadas temperaturas de operação.

Nos resultados obtidos com estes eletrólitos, em condições de baixas umidades relativas, é verificado um aumento nas densidades de corrente e potência em relação ao Nafion, indicando, mais uma vez, que estes híbridos atuam efetivamente na retenção de água em elevadas temperaturas e condições desfavoráveis de umidificação.

A Figura 39 apresenta as densidades de corrente para o potencial de operação em 0,6 V do Nafion 115 e híbridos sintetizados em meio de etanol. Neste conjunto de dados, os eletrólitos híbridos e Nafion apresentam uma maior similaridade entre os valores de densidade de corrente em altas temperaturas a 0,6 V, com exceção do híbrido sintetizado na concentração do precursor de 1,0 $mol.L^{-1}$, que apresenta valores de densidade de corrente a 0,6 V de 1,36 $A.cm^{-2}$ a 120 ºC. Esse resultado é 46% maior quando comparado ao Nafion.

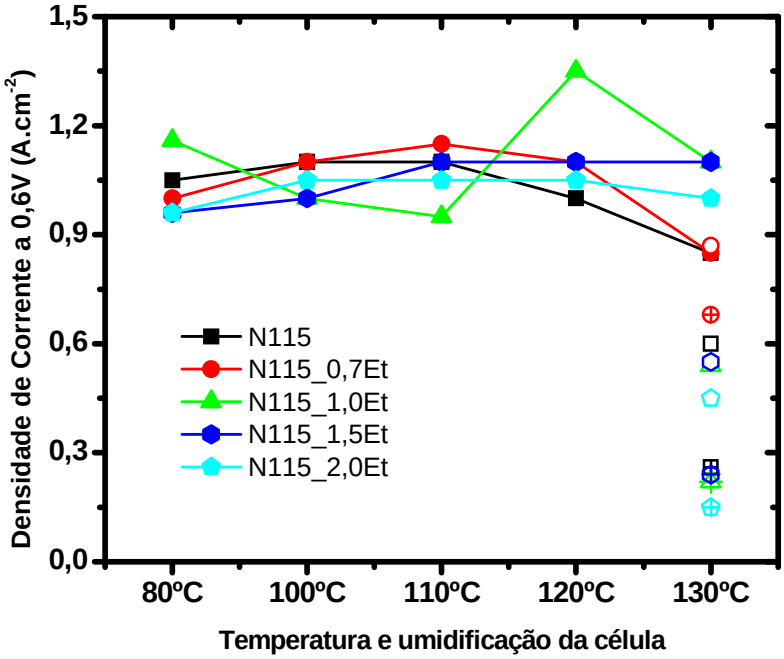


Figura 39: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados em etanol em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%*

Em geral, os híbridos sintetizados com a concentração de precursor TEOS a 0,7 mol.L^{-1} apresentam melhores resultados a 0,6 V frente ao Nafion. A comparação entre os híbridos preparados em diferentes alcoóis e mesma concentração inicial de TEOS é mostrada na Figura 40.

Estes resultados mostram que, especificamente, para os híbridos preparados em meio de etanol, a sílica atua na absorção e retenção de água em alta temperatura e condições de umidificação reduzida. Tal observação sugere que a sílica, inserida na formação dos híbridos, não atua diretamente no mecanismo de transporte de prótons, mas somente como fonte de água garantindo que tal transporte ocorra.

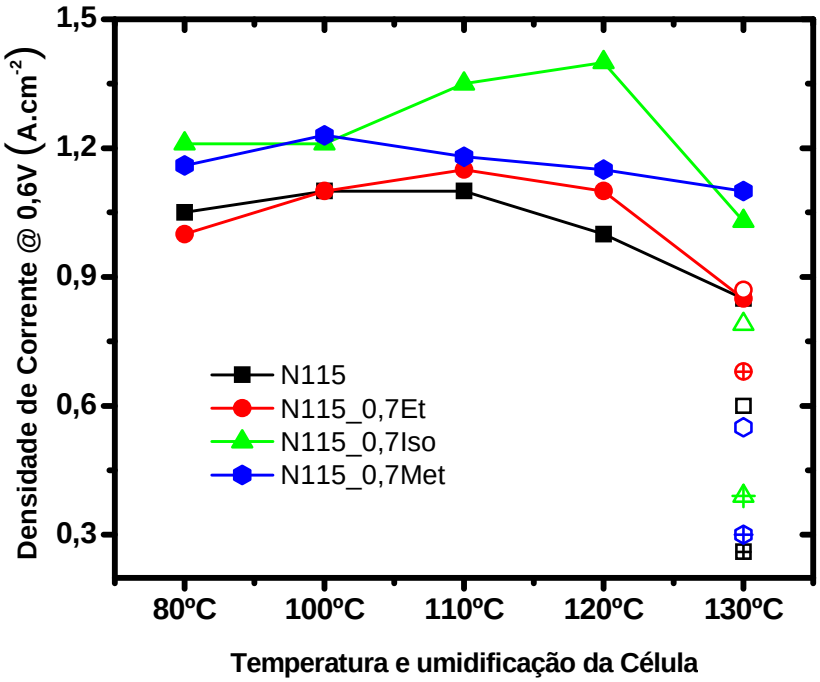


Figura 40: *Densidade de corrente a 0,6 V para o Nafion 115 e híbridos sintetizados na concentração de precursor de 0,7 mol.L-1 utilizando diferentes solventes em função da temperatura de operação e condições de umidificação da célula, onde (símbolo cheio) RH100%; (símbolo aberto) RH75%; (símbolo marcado) RH50%*

Foi possível observar que mesmo os híbridos que apresentam percentuais de sílica semelhantes entre si exibem comportamentos distintos de polarização. Essa evidência reforça a proposta de que diferentes solventes no ambiente sol-gel possibilitam a formação de híbridos Nafion-SiO_2 distintos, sendo que a localização e a quantidade de sílica nos agregados iônicos são determinantes na resposta de polarização de células PEM alimentadas com H_2.

O híbrido sintetizado em etanol apresenta o comportamento semelhante ao Nafion para todas as temperaturas de operação, porém, destaca-se por proporcionar um ganho importante de desempenho em condições de baixas umidades relativas, fato este justificado pela maior capacidade de absorção e retenção de água deste híbrido frente aos demais.

Por outro lado, o híbrido sintetizado em iso-propanol apresenta aumento da densidade de corrente a 0,6 V significativo em elevadas temperaturas, principalmente a 120 ºC, chegando a 1,36 $A.cm^{-2}$. Esse

resultado pode ser explicado pelo maior percentual de incorporação de sílica na matriz polimérica que atua na absorção de água em elevadas temperaturas e auxilia os processos de gerenciamento de água no eletrólito.

Assim como os híbridos preparados em iso-propanol, os híbridos obtidos em meio de metanol apresentam os melhores desempenhos em altas temperaturas e RH=100%, ou seja, com membranas completamente umidificadas. Nesse caso, destaca-se o híbrido N115_0,7Met, com baixo grau de incorporação (4%), o qual apresenta resposta de polarização a 130 ºC idêntica à obtida a 80 ºC. Nesse sentido, pode-se inferir que a presença da sílica, que atua diretamente na absorção de água permite que a condutividade iônica do Nafion seja mantida, mesmo em temperaturas elevadas (130 ºC), no qual o processo de perda de água é comumente observado no Nafion não modificado.

Com relação a concentração de TEOS, os resultados sugerem que 2 fatores devem ser considerados: grau de incorporação e localização das partículas de sílica. O aumento da concentração de sílica na matriz polimérica tende a formar híbridos mais resistivos, principalmente quando sintetizados em iso-propanol, evidenciando que pequenos percentuais da fase inorgânica são mais atrativos na síntese de eletrólitos híbridos. Por outro lado, a componente inorgânica inserida necessariamente no interior dos agregados iônicos auxilia tanto na capacidade de absorção de água pelo eletrólito quanto os processos de gerenciamento de água quando em operação como eletrólito de células PEM.

5. CONCLUSÕES

Os parâmetros de síntese dos híbridos Nafion-SiO_2 via rota sol-gel foram otimizados em função do percentual de sílica inserida na matriz do Nafion e resposta de polarização de células PEM em alta temperatura e RH reduzido.

As análises gravimétricas evidenciaram que a sílica inserida na matriz do Nafion atua efetivamente na absorção de maiores percentuais de água. Entretanto, os resultados termogravimétricos evidenciaram que a sílica não retém água em elevadas temperaturas.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X mostraram que a rota de síntese empregada proporciona a formação de híbridos com composição homogênea da fase inorgânica ao longo da espessura dos filmes poliméricos.

As análises de SAXS sugerem que a componente inorgânica está, majoritariamente, inserida no interior dos agregados iônicos da matriz do Nafion, podendo atuar como uma fase isolante resistiva à condução protônica quando presente em grandes percentuais (> 10%), conforme relatado nas análises de condutividade iônica.

O desempenho de polarização dos híbridos mostrou-se fortemente dependente dos parâmetros de síntese empregados, podendo desta forma, “modular” a utilização de determinados eletrólitos em função da aplicação.

De acordo com os resultados obtidos por meio do levantamento de curvas de polarização dos híbridos sintetizados em diferentes solventes, pode-se inferir que a absorção de água pela membrana e a diminuição da condutividade, competem entre si. Nesse sentido, o grau de incorporação ótimo deve ser avaliado em função do tipo de combustível empregado nas células PEM. Especificamente no caso do hidrogênio (H_2), os dados de polarização sugerem que o grau de incorporação de sílica não deve ser superior a 7,5%.

Os híbridos Nafion-SiO_2 preparados em iso-propanol e metanol apresentaram melhores desempenhos quando avaliados em elevadas temperaturas (120 ºC e 130 ºC respectivamente), enquanto que o híbrido Nafion-SiO_2 preparado utilizando etanol como solvente apresentou os melhores resultados de polarização quando avaliado em altas temperaturas e baixas condições de umidificação (RH reduzido).

A metodologia de incorporação de SiO_2 em membranas Nafion comerciais por rota sol-gel foi otimizada, possibilitando a síntese de híbridos Nafion-SiO_2 com alta capacidade de absorção de água, sem o comprometimento da condutividade iônica intrínseca da matriz de Nafion. Os eletrólitos híbridos sintetizados por rota sol-gel otimizada apresentaram resultados promissores em células PEM em elevadas temperaturas e/ou baixas condições de umidificação, alcançando assim o objetivo proposto deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FULLER T.F; PERRY, M.L. Historical perspective of fuel cell technology in the 20th century ***Journal of the Electrochemical Society***., v. 149, p. S59, 2002.

[2] APPLEBY A.J.; FOULKES F.R. Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, **1989**.

[3] TICIANELI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações, Edusp, **2005**.

[4] STEELE, B.C.; HEIZEL A. Materials for fuel-cell technologies; ***Nature***, v.41, p. 345-352, **2001**.

[5] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. ***Química Nova***, 23 (4), 538-546, **2000**.

[6] GROT, W. Discovery and development of nafion perfluorinated membranes ***Chemistry & Industry***. v. 19, p. 647-649, **1985**.

[7] GIERKE, T.D.; MUNN, G.E.; WILSON F.C.; The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-angle and small-angle x-ray studies. ***Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics***, v. 19, p. 1687, **1981**.

[8] MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B. State of understanding of Nafion. ***Chemical Reviews***, v. 104, p. 4535, **2004**.

[9] GIERKE, T. D., HSU, W. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. ***Journal of Membrane Science***, v. 13, p. 307-326, **1983.**

[10] DATTA, R., CHOI, P., JALANI, N. H. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 152, p. E123-E130, **2005.**

[11] HAUBOLD H.G., VAD TH., JUNGBLUTH H., HILLER P.; Nano structure of NAFION: a SAXS study; ***Electrochimica Acta***; v. 46; p. 1559–1563; **2001**.

[12] FUJIMURA, M.; HASHIMOTO, T.; KAWAI, H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima, ***Macromolecules***, v. 14, p. 1309-1315, **1981.**

[13] ROHR, K. S.; CHEN, Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell Membranes, ***Nature,*** v. 07 p.75, **2008.**

[14] GEBEL, G.; ALDEBERT, P.; PINERI, M. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes, ***Polymer***, v.34, p.333-339, **1993**.

[15] GEBEL, G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, ***Polymer***, v. 41, p. 5829-5838, **2000**.

[16] EISENBERG, A.; YEAGER, H. Perfluorinated Ionomer Membranes. ***ACS Symposium*** Series 180. pg. 487, **1982.**

[17] TANT, M.R.; MAURITZ, K.A.; WILKES, G.L. Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications. ***Chapman & Hall***. pg. 290, **1997.**

[18] KREUER, K.D. On the development of proton conducting materials for technological applications, ***Solid State Ionics***, v. 94, p. 1-15, **1997.**

[19] KREUER, K.D. Proton Conductivity: Materials and Applications, ***Chemical Materials***, v. *8*, p. 610-641, **1996.**

[20] EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A.A.; KUZNETSOV, A.M.; ULSTRUP, J.; ALBRAN, S. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes, ***Journal of Physical Chemistry B***, v. 105, p. 3646-3662, **2001.**

[21] ZAWODZINSKI, T.A.; DAVEY, J.; VALERIO, J.; GOTTESFELD, S., The Water Content Dependence Of Electro-Osmotic Drag In Proton-Conducting Polymer Electrolytes, ***Electrochimica Acta,*** v. 40, p. 297-302, **1995.**

[22] ZAWODZINSKI, T. A. JR., SPRINGER, T. E., URIBE, F., GOTTESFELD, S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications**,** ***Solid State Ionics***, v.60, p. 199-211, **1993**.

[23] SLADE, S., CAMPBELL, S. A. RALPH, T. R., WALSH, F. C., Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 149**,** p. A1556 – A1564, **2002.**

[24] YE, X.; WANG, C. Y., Measurement of Water Transport Proprieties Through Membrane-Electrode Assemblies; ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 154, p. B676, **2007**.

[25] GE S., YI B., MING P. Experimental Determination of Electro-Osmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for Fuel Cells, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 153**,** p. A1443, **2006**.

[26] SHERER, G. G.; BÜCHI, F.N. Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells; ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 148, p.A183, **2001.**

[27] SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S., Polymer Electrolyte Fuel Cell Model***, Journal of the Electrochemical Society***, v. 138, p. 2334-2442, **1991**.

[28] LI, Q., HE, R., JENSEN, J. O. BJERRUM, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C, ***Chemical Materials,*** v. 15, p. 4896-4915, **2003.**

[29] GASTEIGER, H. A. G. ET AL, Handbook Of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, New York: John Wiley, v. 3, p. 593, **2003**.

[30] YEAGER, E., Electrocatalysts for O_2 Reduction, ***Electrochimica Acta,*** v. 29, p. 1527 – 1537, **1984.**

[31] SHAO, Y.; YIN, G.; WANG, Z.; GAO, Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, ***Journal of Power Sources***, v. 167, p. 235-242, **2007**.

[32] SANTIAGO, E. I., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid Method, ***Electrochimica Acta,*** v. 48, p. 3527-3534, **2003.**

[33] SANTIAGO, E. I., BATISTA, M. S., ASSAF E. M., TICIANELLI, E. A.**,** Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC***, Journal of the Electrochemical Society***, v. 151, p. A944-A949, **2004.**

[34] SANTIAGO, E.I., TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO, ***International Journal of Hydrogen Energy,*** v. 30, p. 159-165, **2005**.

[35] ADJEMIAN, K.T.; LEE, S.J.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.; BOCARSLY, A.B., Silicon Oxide Nafion Composite Membranesfor Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C***, Journal of the Electrochemical Society***, v. 149, p. A256-A261, **2002**.

[36] LI, Q., HE, R., GAO, J., JENSEN, J. O., BJERRUM, N. J. The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 150, p. A1599-A1605, **2003**.

[37] SONG, C.; TANG, Y.; ZHANG, J.L.; ZHANG J.; WANG, H.; SHEN, J.; MCDERMID, S.; LI J.; KOZAK, P. PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120◦C, ***Electrochimica. Acta,*** v. 52, p. 2552-2561, **2007**.

[38] ZHANG, J., TANG, Y., SONG, C., CHENG, X., ZHANG, J., WANG, H., PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120ºC, ***Electrochimica Acta***, v. 52, p. 5095–5101, **2007.**

[39] JONES, D. J., ROZIÈRE, J., Inorganic/Organic Composite Membranes, Handbook Of Fuel Cells – Fundamentals, Technology And Applications, v. 3, John Wiley & Sons, **2003.**

[40] HONMA, I., NAKAJIMA, H., NISHIKAWA, O., SUGIMOTO, T., NOMURA, S., Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes, ***Solid State Ionics,*** v. 162. p. 237-245, **2003**.

[41] ALLCOCK, H. R., Organic-Inorganic Polymer, ***Advanced Materials***, v. 6, **1994**.

[42] SACCÀ, A.; CARBONE, A.; PASSALACQUA, E.; D'EPIFANIO, A.; LICOCCIA, S.; TRAVERSA, E.; SALA, E.; TRAINI, F.; ORNELAS, R. Nafion-TiO_2 hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). ***Journal of Power Sources***, v. 152, p. 16-21, **2005.**

[43] UCHIDA, H.; UENO, Y.; HAGIHARA, H.; WATANABE, M. Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells - Preparation of highly dispersed TiO2 particles in Nafion 112. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 150, p. A57-A62, **2003**.

[44] SANTIAGO, E.I.,ISIDORO, R.A., DRESCH, M.A., MATOS, B.R., LINARDI, M., FONSECA, F.C. Nafion-TiO_2 hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature, ***Electrochimica Acta,*** v. 54, p. 4111-4117, **2009.**

[45] WATANABE, M.; HAGIHARA, H.; UCHIDA, H. Preparation of highly dispersed SiO_2 and Pt particles in Nafion 112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells, ***Electrochimica Acta***. v. 51, p. 3979, **2006**.

[46] RODGERS, M. P., SHI, Z., HOLDCROFT, S., Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion, ***Journal of Membrane Science***, v. 325, p. 346-356, **2008**.

[47] YAN, X., MEI, P., MI, Y., GAO, L., QIN, S. Proton exchange membrane with hydrophilic capillaries for elevated temperature PEM fuel cells., ***Electrochemical Communications,*** v. 11, p. 71-79, **2009.**

[48] JALANI, N.H.; DUNN, K.; DATTA, R. Synthesis and characterization of Nafion (R)-MO2 (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells. ***Electrochimica Acta,*** v. 51, p. 553-560, **2005**.

[49] MATOS, B. R. **Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos nafion – TiO_2 para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica**, 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[50] MAURITZ, K. A.; WARREN, R. M. Microstructural evolution of a silicon-oxide phase in a perfluorosulfonic acid ionomer by an insitu sol-gel reaction .1. Infrared spectroscopic studies, ***Macromolecules***, v. 22, p. 4-16, **1989**.

[51] NOTO, V. D., GLIUBIZZI, R., NEGRO, E., PACE, G., Effect of SiO_2 on Relaxation Phenomena and Mechanism of Ion Conductivity of [Nafion/(SiO2)x] Composite Membranes, ***Journal of Physical Chemistry B***, v. 110, p. 24972-24986, **2006**.

[52] RAHMAN, I.A.; VEJAYAKUMARAN, P.; SIPAUT, C.S.; ISMAIL, J.; CHEE, C.K.; Size-dependent physicochemical and optical proprieties of silica nanoparticles, ***Materials Chemistry and Physics***, v. 114, p. 328, **2009.**

[53] ARMELAO, L., BOTTARO, G., CAMPOSTRINI, R., GIALANELLA, S., ISCHIA, M., POLI, F., TONDELLO, E., Synthesis and structural evolution of mesoporous silica–silver nanocomposites**,** ***Nanotechnology***, v. 18, p. 1-8, **2007.**

[54] BOGUSH, G.H.; ZUKOSKI, C.F. Preparation of monodisperse silica particles - control of size and mass fraction, ***Journal of Non-Crystalline Solids,*** v.104, p. 95-106, **1988**.

[55] SHAO, P.L.; MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B. [PERFLUOROSULFONATE IONOMER] [MIXED INORGANIC OXIDE] nanocomposites via polymer in-situ sol-gel chemistry. ***Chemical Materials***, v. 07, p. 192-200, **1995**.

[56] MAURITZ, K.A.; MOUNTZ, D.A.; REUSCHLE, D.A.; BLACKWELL R.I. Self-assembled organic/inorganic hybrids as membrane materials. ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 565-569, **2004**.

[57] MAURITZ, K.A. Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides. ***Materials Science and Engineering***, v. 6, p. 121-133, **1998**.

[58] MAURITZ, K. A.; GRESO, A. J.; MOORE, R. B.; CABLE, K. M.; JARRETT, W. L. Chemical modification of a Nafion(R) sulfonyl fluoride precursor via in situ sol-gel reactions, ***Polymer***. v. 38, p. 1345-1356, **1997**.

[59] MAURITZ, K. A., PAYNE, J. T., [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol–gel processes for tetraethylorthosilicate, ***Journal of Membrane Science,*** v. 168, p. 39–51, **2000.**

[60] SAVINELL, R.F., MIYAKE N., WAINRIGHT, J.S., Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 148, p. A898 – A904, 2001.

[61] AFFOUNE, A. M., YAMADA, A., UMEDA, M., Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments, ***Journal of Power Sources***, v. 148, p. 9-17, **2005.**

[62] AFFOUNE, A. M., YAMADA, A., UMEDA, M. Surface Observation of Solvent-Impregnated Nafion Membrane with Atomic Force Microscopy**,** ***Langmuir***, v. 20, p. 6965-6968, **2004.**

[63] SHUKLA, A. K., SAHU A. K., SELVARANI, G., PITCHUMANI, S. SRIDHAR, P.; A Sol-Gel Modified Alternative Nafion-Silica Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 154, p. B123-B132, **2007**.

[64] XI, J., WU, Z., QIU, X., CHEN, L., Nafion/SiO_2 hybrid membrane for vanadium redox flow battery, ***Journal of Power Sources,*** v. 166, p. 531-536, **2007**.

[65] ROLET, O., DIAT, G., GEBEL, G., A New Insight into Nafion Structure, ***Journal of Physical Chemistry B,*** v. 106, p. 3033 – 3039, **2002.**

[66] RAHMAN, I.A.; VEJAYAKUMARAN, P.; SIPAUT, C.S.; ISMAIL, J.; CHEE, C.K.; Size-dependent physicochemical and optical proprieties of silica nanoparticles, ***Materials Chemistry and Physics***, v. 114, p. 328, **2009.**

[67] UMA T., NOGAMI, M., Characterizations and Performance Improvement of H_2/O_2 Fuel Cells Based on Glass Membranes, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 154, p. B845-B851, **2007.**

[68] MAURITZ, K. A., DENG, Q., WIKKIE, C. A., MOORE, R. B., TGA-FTIR investigation of thermal degradation of Nafion and Nafion/[silicon oxide]-based nanocomposites, ***Polymer***, v. 39, p. 5961-5972, **1998**.

[69] 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. ***Chemical Materials***. v. 18, p. 2238, **2006.**

[70] HAINES, P. J., Thermal Methods of Analysis, ed. Blackie Academic & Professional, London UK, 1º edition, 1995.

[71] CULLITY , B. D. Elements of X-ray diffraction. Reading, Mass. - Addison-Wesley, 6º edition, 1967.

[72] POURCELLY, G., GAVACH, C.; PAMBOUTZOGLOU, G.; NEDYALKOV, M.; AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in nafion perfluorosulfonic membranes**,** ***Journal of Membrane Science,*** v. 45, p. 37-53, **1989**.