

# Condução protônica na esfera de hidratação de polímeros baseados em ácido vinil fosfônico.

Robson P. Pereira<sup>1</sup> (PQ), Ana Maria Rocco<sup>2\*</sup> (PQ) <amrocco@eq.ufrj.br>

1. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2. Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco E, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 21941-150.

Palavras Chave: membranas condutoras protônicas, cálculos ab initio, sistema modelo, esfera de hidratação.

## Introdução

Células a combustível são conhecidas desde as experiências de Sir William Grove (1839) e são utilizadas como fonte de energia em projetos espaciais desde a década de 1960. Células a combustível de membrana de eletrólito polimérico (PEMFC) têm sido amplamente estudadas nas últimas décadas e apresentam potencial aplicação na geração de energia em unidades portáteis e veiculares de baixa potência. As membranas mais utilizadas apresentam alto custo e propriedades que limitam sua comercialização em larga escala. Como alternativa, novas membranas são sintetizadas, caracterizadas e otimizadas, na intenção de substituir os materiais já existentes em PEMFC.

Neste trabalho são apresentados cálculos de dinâmica quântica em sistemas modelo representativos do ácido fosfônico e a caracterização eletroquímica de membranas de poli(estireno-co-ácido vinil fosfônico) [P(S-co-AVF)].

## Resultados e Discussão

Membranas de P(S-co-AVF) apresentam condutividade altamente dependente do número de grupos ácidos na cadeia e também, da quantidade de água absorvida pelo sistema. Membranas com dopagem ácida ( $H_3PO_4$ ) apresentam condutividade de até  $10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$  em temperatura ambiente.

Os sistemas modelo desenvolvidos para a descrição da condução protônica foram baseados no grupo ácido fosfônico e sua esfera de hidratação, contendo sete moléculas de água, como determinado em trabalho anterior [1]. Os cálculos de dinâmica quântica (QMD) foram realizados simulando-se uma temperatura de 100 °C durante 1000 ps. Neste trabalho foi utilizada uma função de onda do tipo Hartree-Fock (HF) com bases 6-31G em todos os átomos para a descrição da estrutura eletrônica do sistema.

A condutividade protônica de membranas ácidas, assim como de membranas dopadas, tende a aumentar com a absorção de água pelo sistema. Nos modelos de grupos ácidos dissociados, observa-se o rearranjo das moléculas de água na esfera de hidratação, de modo que os íons hidrônio ( $H_3O^+$ , Eigen) não se deslocam, mas que um próton seja transferido para a molécula de água mais próxima. Com isso, ocorre a formação de estruturas tipo Zundel ( $H_5O_2^+$ ) transientes nos sistemas neutros, até

que o próton alcance o grupo fosfonato. Sistemas com “próton em excesso” ( $PPA-H^+(H_2O)_n$ ) apresentam um mecanismo de condução inteiramente distinto, no qual mais que um próton é transferido de cada vez, formando-se tanto íons Eigen quanto Zundel, como mostrado na Fig. 1.

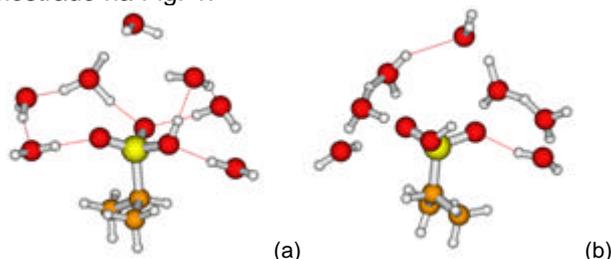


Figura 1. Cátion Eigen formado em  $PPA(H_2O)_7$  (a) e par de cátions Zundel em  $PPA-H^+(H_2O)_7$  (b).

A presença de um campo elétrico aplicado ao sistema promove alterações significativas na trajetória do próton na esfera de hidratação, induzindo um deslocamento preferencial na direção do campo, como esperado. Estas simulações, incluindo um campo elétrico aplicado sobre o sistema, visam descrever, em nível molecular, os fenômenos que ocorrem na membrana polimérica durante a operação da célula.

A elucidação dos mecanismos de transporte de próton no presente sistema indica uma dependência da condutividade com a dopagem ácida em membranas de P(S-co-AVF). Esta dependência não é limitada somente ao número de portadores de carga, mas também ao efeito de cargas positivas “em excesso” na estrutura eletrônica do sistema, o qual atua estabilizando os cátions  $H_3O^+$  e  $H_5O_2^+$  formados durante o transporte de prótons.

## Conclusões

Cálculos de QMD evidenciaram mecanismos distintos de condução de prótons em sistemas com e sem “prótons em excesso”, representando membranas dopadas ou não, respectivamente.

Em sistemas dopados, ocorre a estabilização dos cátions tipo Zundel na primeira esfera de hidratação do grupo ácido fosfônico.

## Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, Rede de Células a Combustível/MCT.

[1] Pereira RP, Felisberti MI, Rocco AM, *Polymer* 2006, 47, 1414.