

Condutividade protônica de compósitos sílica-Nafion[®]

Tatiani Marcasso (PG), Flávio Maron Vichi (PQ)*

*fmvichi@iq.usp.br

Laboratório de Química de Materiais e Energia (LQME) – Departamento de Química Fundamental (DQF) – Instituto de Química (IQ) – Universidade de São Paulo (USP) – CEP 05508-900, São Paulo/SP

Palavras Chave: Sol-gel, condutividade protônica, sílica, nafion.

Introdução

O eletrólito polimérico Nafion[®] apresenta atualmente o melhor desempenho na Células a Combustível do tipo PEM. Possui excelente estabilidade química e mecânica e condutividade protônica que pode chegar a $0,09 \text{ S.cm}^{-1}$ quando completamente hidratado^[1]. Porém o alto custo destas membranas, aliado à necessidade de se elevar a temperatura de operação das células acima de 100°C , despertou o interesse de diversos grupos em desenvolver membranas alternativas ao Nafion[®].

Os compósitos aqui apresentados foram obtidos por meio de síntese sol-gel partindo-se de TEOS ou TMOS. A hidrólise foi catalisada por HNO_3 (D e E) ou por NH_4OH (A e C). Um volume apropriado de solução de Nafion[®] 10% (m) foi adicionado sob agitação aos demais reagentes (alcóxido de silício, ácido ou base e água) havendo então a formação de um sol que, por secagem, levou à formação de um xerogel $\text{SiO}_2/\text{Nafion}$ monolítico analisado na forma como foi obtido ou macerado e prensado na forma de pastilha. Nas análises de TGMS utilizou-se uma termobalança STA409PC LUXX acoplada a um espectrômetro de massa QMS403C Aëlos ambos da Netzsch. Eletrodos de Pt foram depositados por *sputtering* e as medidas de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em um analisador de impedância Agilent 4294A, nas frequências de 40 Hz-110 MHz, em temperatura ambiente e em 81% de umidade relativa.

Resultados e Discussão

A análise dos termogramas (Tabela 1) mostrou que os materiais obtidos possuíam de 12,0 a 13,9 % de Nafion nas matrizes de sílica.

Tabela 1. Sumário da análise dos termogramas

Material	Quantidade de Nafion (%)
SiO ₂ /Nafion A	13,9
SiO ₂ /Nafion C	12,8
SiO ₂ /Nafion D	12,4
SiO ₂ /Nafion E	12,0

Os valores de condutividade protônica (σ) foram obtidos a partir dos espectros de EIS utilizando os valores de resistência intrínseca dos materiais (Tabela 2). Os materiais exibiram maior condutividade quando analisados na forma de monolito. Isto se deve, provavelmente, a uma maior resistência à passagem de prótons na região intragranular presente nas pastilhas.

O Nafion[®] apresenta condutividade de $2,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ em 80% de umidade relativa e temperatura ambiente^[2]. Alguns compósitos exibiram condutividades semelhantes e, sendo a sílica hidrofílica, espera-se obter valores de condutividade superiores ao Nafion[®] em temperaturas mais elevadas.

Tabela 2. Condutividade protônica dos materiais em 81% de umidade relativa.

Material	σ (S/cm)
Monolito SiO ₂ /Nafion A	$1,32 \times 10^{-2}$
Pastilha SiO ₂ /Nafion A	$2,67 \times 10^{-3}$
Monolito SiO ₂ /Nafion C	$4,54 \times 10^{-3}$
Pastilha SiO ₂ /Nafion C	$8,81 \times 10^{-4}$
Monolito SiO ₂ /Nafion D	$8,87 \times 10^{-4}$
Monolito SiO ₂ /Nafion E	$1,88 \times 10^{-3}$

Conclusões

Os materiais apresentaram condutividade protônica próximas a do Nafion[®] nas mesmas condições. Espera-se que venham a apresentar valores de condutividade superiores ao Nafion[®] em temperaturas mais elevadas.

Agradecimentos

Ao CNPq.

¹ Sone, Y.; Ekdung, P.; Simonsson, D. *Journal of Electrochemical Society* **1996**, 143, 1254.

² Sumner, J. J.; Creager, S.E.; Ma, J.J.; DesMarteau, D.D. *Journal of Electrochemical Society* **1998** 145, 107.