

## NOVAS MEMBRANAS CONDUTORAS DE PROTÕES PARA CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

Teixeira F.C.\*, Teixeira A.P.S.\*\*, Rangel C.M.\*

\*Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P., Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal,  
[carmen.rangel@lneg.pt](mailto:carmen.rangel@lneg.pt)

\*\*Departamento de Química, ECT & LAQV-REQUIMTE, IIFA, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59,  
7000-671 Évora, Portugal

<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.5094>

## RESUMO

As membranas de permuta protónica continuam a ser um material fundamental e um desafio chave no desenvolvimento das células de combustível. Neste trabalho foram preparadas, usando um método de *casting*, novas membranas de Nafion dopadas com 1 wt% de diferentes ácidos bisfosfónicos (BPs). As novas membranas foram avaliadas relativamente à sua capacidade de absorção de água (*water uptake*), por gravimetria, à sua capacidade de troca iónica (IEC), através da determinação da presença de grupos ionizáveis na membrana utilizando titulação potenciométrica ácido-base, e ao grau de hidratação. As novas membranas apresentaram valores superiores aos da membrana de Nafion utilizada como referência. A condutividade protónica das novas membranas foi avaliada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), em diferentes condições de humidade relativa e de temperatura, tendo apresentado valores de condutividade protónica superiores às da membrana comercial de Nafion em todas as temperaturas e humidades relativas testadas.

## PALAVRAS-CHAVE:

Células de combustível, Membranas de permuta protónica, Nafion, Ácidos bisfosfónicos

## ABSTRACT

Proton exchange membranes remain a fundamental material and an important challenge in the development of fuel cells. In this work, using a casting method, new Nafion membranes were prepared, doped with 1 wt% of different bisphosphonic acids (BPs). The new membranes were evaluated for their water uptake capacity, by gravimetry, their ion exchange capacity (IEC), by determining the presence of ionizable groups on the membrane through an acid-base potentiometric titration, and the degree of hydration. The new membranes showed higher values than the Nafion membrane, used as a reference. The proton conductivity of the new membranes was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), under different conditions of relative humidity and temperature, having presented values of proton conductivity higher than those of the commercial Nafion membrane, tested at the same temperatures and relative humidity conditions.

KEYWORDS: Fuel cells, Proton exchange membranes, Nafion, Bisphosphonic acids

## INTRODUÇÃO

O consumo de energia no mundo de hoje continua a aumentar, acompanhado de diversos problemas civilizacionais, em particular os associados às alterações climáticas. Assim, a utilização de sistemas de energia limpos e sustentáveis, tornou-se um dos grandes desafios tecnológicos do século XXI, tendo estimulado grandes esforços e investimentos em sistemas de energia com baixa pegada de carbono. Torna-se assim necessário uma mudança de paradigma no que concerne à origem da energia utilizada, com a eliminação das energias fósseis e a sua substituição pelas diversas fontes de energia limpas e sustentáveis, que o engenho humano tem conseguido aproveitar e disponibilizar.

Nas últimas décadas, as energias solar e eólica têm vindo a ser cada vez mais utilizadas para a geração de energia sustentável, estimuladas pelo estabelecimento de políticas públicas integrando ambiciosos alvos de penetração destas energias e com a definição de datas de implementação de programas ou valores mínimos para o consumo de energia proveniente de fontes de energia renovável (PNEC 2019).

No entanto, as fontes de energia renovável são geralmente fontes de produção instáveis e de baixa densidade, dependentes em cada momento da intensidade da fonte que a origina, como o sol ou o vento, e por isso permanecem fontes de produção intermitentes, incapazes de suprir as necessidades energéticas em determinados períodos de maior consumo energético. Nestes períodos é necessário compensar a produção insuficiente utilizando, em alternativa, energia armazenada (Guo et al., 2018).

O armazenamento de energia atrai assim, um crescente interesse para um mais completo aproveitamento das energias renováveis intermitentes, integrando propostas de outros vetores, como o hidrogénio, num sistema energético que se pretende mais flexível, robusto e mais sustentável. No caso do hidrogénio, este pode ser gerado, preferencialmente por eletrólise da água e eletricidade renovável, armazenado e posteriormente ser utilizado em células de combustível (Parra et al., 2017, 2019; Staffell et al., 2019).

As células de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química armazenada no hidrogénio diretamente em energia elétrica, com alta eficiência e baixo impacto ambiental. Entre estes dispositivos de conversão de energia, as células de combustível de membrana de permuta protónica (PEMFCs) são já consideradas no setor automóvel e em diversas aplicações, quer portáteis quer estacionárias, devido à alta densidade de potência e à elevada relação potência/peso que apresentam (Parra et al., 2019).

Mas o desempenho destas PEMFCs depende decisivamente das propriedades das suas membranas de permuta protónica (PEM). Estas membranas são um componente fundamental que pode afetar a durabilidade, a estabilidade química e estrutural da célula de combustível, controlar a permeabilidade a combustíveis e oxidantes, bem como limitar as condições de humidade e temperatura da sua utilização, para além da condução de prótons através da membrana (Ogungbemi et al., 2019).

As membranas mais estudadas e comercializadas são as membranas de Nafion, um polímero perfluorosulfonado. Este polímero tem uma grande estabilidade química, com grupos ácidos sulfónicos na sua estrutura, capazes de promover a transferência protónica necessária à elevada condutividade requerida. A principal desvantagem que esta membrana apresenta é a sua dependência da água para ocorrer a condução protónica (Mauritz e Moore, 2014).

A incorporação de dopantes capazes de promover a retenção de humidade nas membranas a temperaturas elevadas ou a substituição das moléculas de água por outro composto/grupo condutor têm sido estudadas. Os condutores protónicos mais estudados assentam na utilização de grupos ácidos sulfónicos. Porém, os grupos ácidos fosfónicos têm mostrado uma menor energia na transferência protónica que os grupos ácidos sulfónicos, para além de melhores propriedades de doador-aceitador, que os tornam grupos promissores para a condução protónica (Schuster et al., 2005; Lee et al., 2012).

Neste trabalho, pretendeu-se obter novas membranas de Nafion modificado com elevada condutividade protónica. Para atingir este objetivo, delineou-se uma estratégia (Fig.1) de incorporação de dopantes derivados de ácidos bisfosfónicos, capazes de modificar as propriedades do Nafion, permitindo a obtenção de novas membranas com um maior número de grupos ionizáveis, de modo a facilitar a condução protónica ao longo da membrana. Para além destes grupos, estudou-se também a incorporação de derivados aza-heteroaromáticos com estes grupos ácido, de modo a modificar as propriedades doadoras e aceitadoras destes compostos e das membranas em que sejam incorporadas. As membranas preparadas foram caracterizadas e as suas propriedades foram analisadas, e os valores obtidos foram comparados com os da membrana de Nafion, usada como referência, e testada nas mesmas condições experimentais.

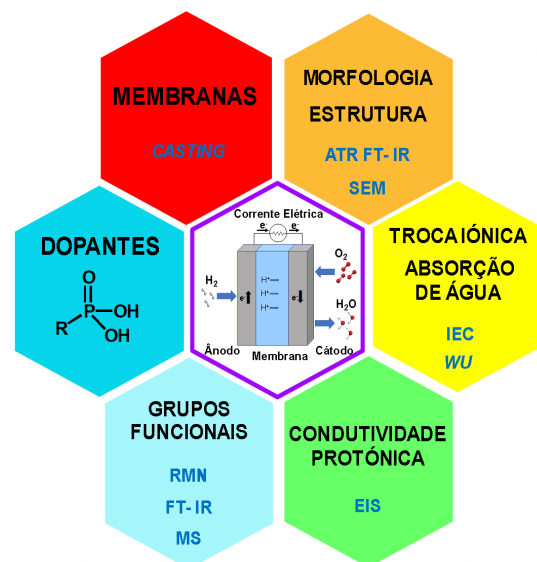


Fig 1. Estratégia de obtenção de novas membranas derivadas de Nafion para PEMFC.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Materiais e Métodos*

Todos os reagentes e a solução comercial de Nafion<sup>®</sup> (20% em peso numa mistura de álcoois alifáticos e água) foram adquiridos à Aldrich. O filme Nafion-115 foi adquirido à FuelCell Store. Os reagentes e materiais acima indicados foram usados como recebidos, sem purificação adicional.

### *Síntese de dopantes*

Os derivados de ácido bisfosfônico (BPs) foram sintetizados seguindo procedimentos experimentais modificados já descritos anteriormente (Teixeira et al., 2009, 2015, 2019a, b). Os dopantes foram caracterizados pelos métodos espectroscópicos habituais (espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectrometria de massa (MS)).

### *Preparação das membranas*

As membranas foram preparadas a partir de soluções de Nafion<sup>®</sup>/N,N-dimetilacetamida (DMAc) por um método de *casting*, conforme descrito em estudos anteriores (Teixeira et al., 2019a, b), usando 1% em peso de dopante. A ativação das membranas foi realizada por tratamento sequencial, durante 1 h para cada etapa, com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%), água quente desionizada, solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e novamente com água quente desionizada.

### *Caraterização das membranas*

#### *Capacidade de absorção de água (WU)*

A capacidade de absorção de água de cada membrana foi medida através da diferença do peso da membrana húmida ( $W_{wet}$ ) (membrana submersa em água desionizada, a 25 °C, durante a noite) e do peso da membrana seca ( $W_{dry}$ ) (membrana seca na estufa de vácuo, a 60 °C, durante a noite). A capacidade de absorção de água foi calculada pela equação (1):

$$WU (\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

#### *Capacidade de troca iónica (IEC)*

A capacidade de troca iónica (IEC) foi medida por um método de titulação ácido-base, usando um medidor de pH, para avaliar a quantidade de prótons das membranas trocados por iões Na<sup>+</sup>, após a imersão da membrana seca em solução aquosa de NaCl (0,1 M), com agitação, durante a noite. O pH foi medido com um medidor de pH (Crison GLP 21). O IEC foi calculado usando a equação (2):

$$IEC (meq g^{-1}) = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (2)$$

#### *Condutividade protónica ( $\sigma$ )*

A avaliação da condutividade protónica das membranas em condições variáveis de temperatura e humidade relativa (HR), foi realizada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), usando um analisador de frequência Solartron 1250 acoplado a uma interface eletroquímica Solartron 1260 FRA e uma célula de condutividade comercial BT-112 BekkTech (Scribner Associates Inc.). As medições foram realizadas ao longo do plano da membrana (IP) entre as frequências de 65 kHz a 5 Hz, com uma amplitude do sinal de teste de 10 mV. O software ZView (versão 2.6b, Scribner Associates) foi usado para avaliar a resistência ( $R_b$ ) das membranas utilizando o método do circuito equivalente. As medições foram realizadas a várias temperaturas (30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C) e humidade relativa (HR) (40%, 60% e 80%). As medições foram realizadas numa câmara climática Binder KBF 115 com temperatura controlada após um período de equilíbrio de 2 h.

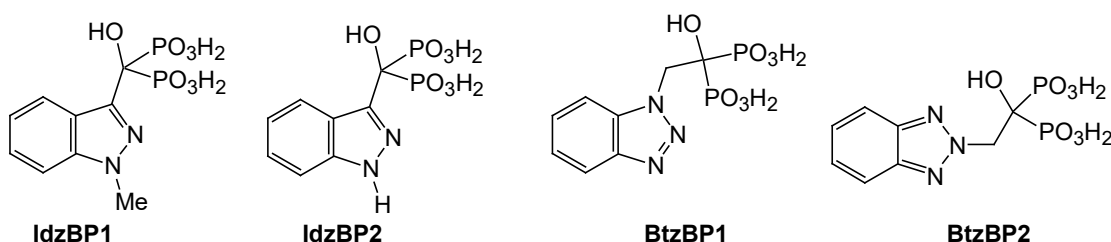
A condutividade protónica foi calculada usando a equação (3):

$$\sigma = \frac{L}{AR_b} \quad (3)$$

onde L é a distância entre os dois elétrodos (cm),  $R_b$  é a resistência ( $\Omega$ ) e A é a área da seção transversal (cm<sup>2</sup>).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As membranas preparadas neste trabalho são membranas de Nafion modificadas por incorporação de dopantes na estrutura de Nafion durante a sua preparação. A incorporação destes dopantes visou a modificação das propriedades do Nafion, nomeadamente a alteração da sua capacidade de absorção de água, da capacidade de troca iónica protónica, e do seu grau de hidratação, de modo a promover a capacidade de transporte protónico ao longo da membrana. O trabalho iniciou-se com a preparação dos diversos derivados de ácidos bisfosfónicos (**Fig. 2**), usados como dopantes, utilizando vias sintéticas previamente desenvolvidas no grupo (Teixeira et al., 2009, 2015, 2019a, b). A identificação e a caracterização destes compostos foram efetuadas por diversas técnicas espectroscópicas, nomeadamente RMN, FTIR e espectrometria de massa. Foram usados como dopantes compostos com diferentes estruturas, nomeadamente derivados aza-heteroaromáticos, correspondendo a dois derivados do indazole (**IdzBP1** e **IdzBP2**) e dois derivados do benzotriazole (**BtzBP1** e **BtzBP2**).



**Fig. 2.** Estrutura dos ácidos bisfosfónicos (BPs) usados como dopantes.

Os dopantes preparados foram incorporados em membranas de Nafion usando um método de *casting* otimizada no grupo (Teixeira et al., 2019a, b). As novas membranas foram caracterizadas por FTIR-ATR e a sua morfologia foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (Teixeira et al., 2019b).

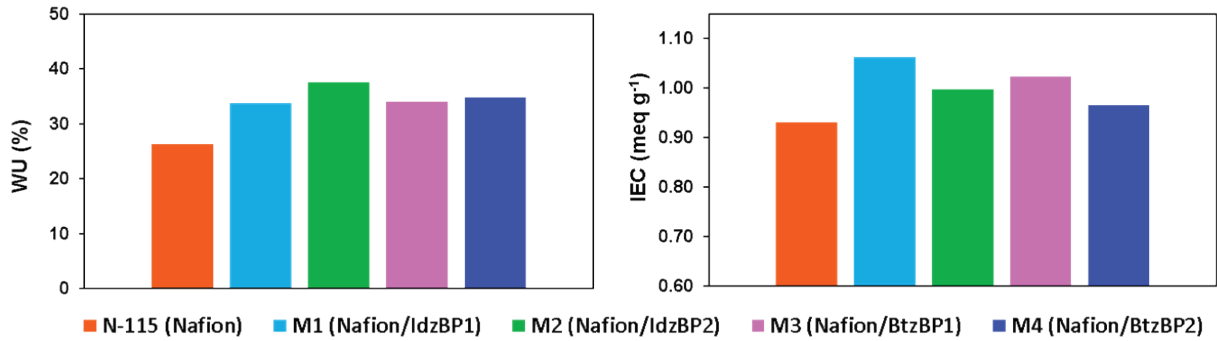
Uma vez que a condução protónica das membranas de Nafion depende da humidade da membrana e da sua capacidade de troca iónica, foram avaliadas a capacidade de absorção de água (WU) e a capacidade de troca iónica (IEC) de cada membrana.

A capacidade de absorção de água (WU) foi determinada por gravimetria, pela diferença de massa entre as membranas secas e húmidas (**Tabela 1** e **Fig. 3**). As novas membranas apresentaram valores de capacidade de absorção de água muito superiores às da membrana do Nafion, num incremento sempre superior a 28% do valor apresentado pela membrana comercial, com o maior valor observado na membrana **M2** sendo cerca de 43% superior. Relativamente à estrutura dos dopantes, as membranas contendo os dopantes derivados do benzotriazole (**M3** e **M4**) apresentaram valores similares. As membranas com os derivados do indazole incorporados apresentam o par de valores mais baixo (**M1**) e mais alto (**M2**). Este aumento da capacidade de absorção da água deve ser atribuído à incorporação dos dopantes pois, para além dos grupos ácido sulfónico presentes no Nafion, a incorporação destes compostos disponibiliza os grupos ácidos bisfosfónicos, aumentando o número de grupos funcionais capazes de estabelecer pontes de hidrogénio com as moléculas de água e deste modo promover a retenção de humidade no interior da membrana. No caso da membrana **M2**, a presença de um hidrogénio ligado ao átomo N1 poderá permitir a formação de ligações de hidrogénio adicionais com as moléculas de água, justificando a maior capacidade de absorção de água apresentada pela membrana contendo este dopante.

**Tabela 1.** Capacidade de absorção de água (WU), capacidade de troca iónica (IEC) e grau de hidratação ( $\lambda$ ) das membranas, a 25 °C

Membranas	Dopante	WU (%)	IEC (mmol g <sup>-1</sup> )	$\lambda$
N115	-	26,24 <sup>a</sup>	0,9299 <sup>a</sup>	15,67 <sup>a</sup>
M1	1 wt% IdzBP1	33,75	1,0620	17,65
M2	1 wt% IdzBP2	37,54 <sup>a</sup>	0,9966 <sup>a</sup>	20,92 <sup>a</sup>
M3	1 wt% BtzBP1	34,01 <sup>a</sup>	1,0232 <sup>a</sup>	18,46 <sup>a</sup>
M4	1 wt% BtzBP2	34,73	0,9650	19,98

<sup>a</sup> – Teixeira et al., 2020



**Fig. 3.** Capacidade de absorção de água (WU) e capacidade de troca iónica (IEC) das membranas.

As novas membranas foram ainda submetidas à análise da presença de grupos funcionais ionizáveis na membrana, avaliando-se a capacidade de troca iónica (IEC) através de uma titulação potenciométrica ácido-base com recurso a uma solução de NaOH. Nesta análise, as novas membranas apresentaram um número de grupos ionizáveis superior aos da membrana de Nafion, medido pelo número de mmol de NaOH por g de membrana utilizado na titulação, com os valores a variarem entre 0,9650 e 1,0620 mmol g<sup>-1</sup> para as membranas **M4** e **M1**, respetivamente. Estes valores são 4 a 13% superiores aos da membrana de Nafion, que apresentou o valor de 0,9299 mmol g<sup>-1</sup>.

Estes resultados mostram que a incorporação de dopantes, mesmo que em pequena quantidade (1% wt), promove um ligeiro aumento da concentração de grupos disponíveis para participar na troca protónica necessária à condutividade da membrana, demonstrando que os grupos ácidos bisfosfónicos dos dopantes podem contribuir para o enriquecimento em protões ionizáveis da membrana.

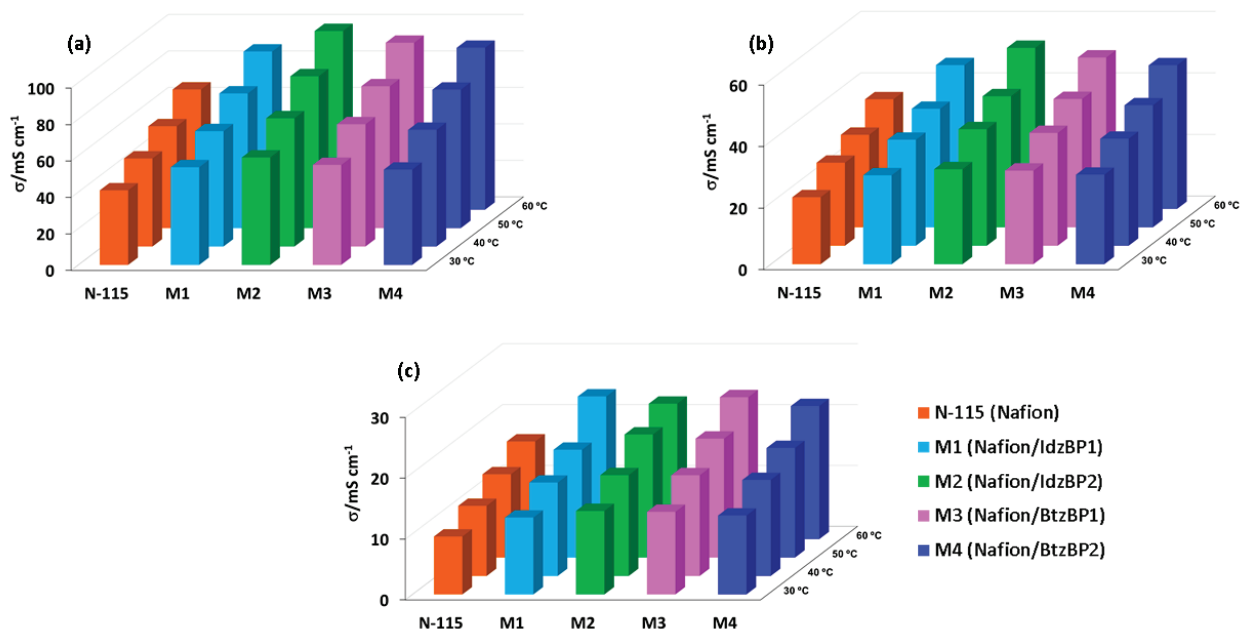
Uma vez que a condução protónica das membranas de Nafion depende da presença de água e de grupos ionizáveis, o grau de hidratação ( $\lambda$ ), estimado pela equação (4), é um parâmetro relevante para a análise do potencial de condução protónica das membranas, permitindo identificar a quantidade de água por grupo ácido (**Tabela 1**). Neste estudo, as novas membranas apresentaram também um grau de hidratação superior ao da membrana de Nafion, variando o seu valor entre 17,65 e 20,92, enquanto que a membrana de Nafion apresentou o valor de 15,67. Estes valores sugerem que, nas novas membranas, a quantidade de água por grupo ácido é cerca de 13 a 34% superior ao Nafion.

$$\lambda = \left[ \frac{WU}{18.0} \right] \left[ \frac{10}{IEC} \right] \quad (4)$$

Os resultados obtidos mostram que a incorporação dos dopantes deve promover a condução protónica nas novas membranas uma vez que estas apresentaram valores de capacidade de absorção de água, capacidade de troca iónica e grau de hidratação superiores aos da membrana de Nafion. Assim, efetuou-se a avaliação da condutividade protónica das novas membranas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), em diferentes condições de humidade relativa (40%, 60% e 80%) e de temperatura (30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C).

As novas membranas apresentaram valores de condutividade protónica superior às da membrana comercial de Nafion, avaliada nas mesmas condições experimentais (**Fig. 4**). A maior condutividade protónica foi observada para a membrana **M2** a uma temperatura de 60 °C e uma humidade relativa de 80%, com um valor de 97,98 mS cm<sup>-1</sup>, enquanto a membrana de Nafion apresentou um valor de 65,91 mS cm<sup>-1</sup>, medida nas mesmas condições experimentais. Todas as membranas mostraram a mesma tendência de incremento da condução protónica com o aumento da temperatura e com o aumento da humidade relativa. Em todas as membranas observou-se que os maiores incrementos ocorreram com o aumento da humidade relativa de 40% para 80%, confirmando a dependência que a condução protónica tem da humidade relativa nas membranas derivadas do Nafion.

O aumento da condutividade protónica das novas membranas pode ser atribuído à presença dos dopantes utilizados. A incorporação destes dopantes providencia mais grupos ácidos capazes de aumentar a capacidade de troca protónica das membranas e de promover a retenção de humidade no seu interior, através do estabelecimento de ligações de hidrogénio dos dopantes com moléculas de água, melhorando a condução protónica das membranas e potenciando o seu desempenho quando integradas em células de combustível.



**Fig. 4.** Condutividade protônica ( $\sigma$ ) de membranas de Nafion dopadas com BPs a diferentes temperaturas: (a) 80% HR, (b) 60% HR e (c) 40% HR. Medidas realizadas na modalidade IP.

#### CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido permitiu a preparação de novas membranas derivadas de Nafion, utilizando um método de *casting* na sua preparação, usando-se derivados aza-heteroaromáticos de ácidos bisfosfônicos como dopantes. Efetuou-se a avaliação das propriedades de capacidade de absorção de água, da capacidade de troca iônica e o grau de hidratação das novas membranas, as quais mostraram possuir melhores valores que a membrana de Nafion, utilizada como referência. A condutividade protônica das novas membranas aumentou com a umidade relativa e com o aumento da temperatura, e os valores desta propriedade foram sempre superiores aos apresentados pela membrana de Nafion, testada nas mesmas condições experimentais, com um valor máximo de  $98 \text{ mS cm}^{-1}$  observado para a membrana **M2**, à temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e umidade relativa de 80%.

Os resultados obtidos mostram que a estratégia delineada de incorporação dos dopantes contendo grupos ácidos bisfosfônicos, os quais fornecem grupos ácidos capazes de participar na condução protônica, bem como podem estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de água, contribuindo para a sua retenção no interior da membrana, melhoram a condução protônica das membranas de Nafion dopadas e potenciam o seu desempenho quando integradas em células de combustível.

#### AGRADECIMENTOS

Ao projeto “Sustentabilidade Energética na região SUDOE: Rede PEMFC-SUDOE” (PEMFC-SUDOE) (Interreg SUDOE, SOE1/P1/E0293), co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional no âmbito do programa Interreg Sudoe.

#### REFERÊNCIAS

- Guo S., Liu Q., Sun J., Jin H. (2018). A review on the utilization of hybrid renewable energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 91, 1121-1147.
- Lee S.-I., Yoon K.-H., Song M., Peng H., Page K.A., Soles C.L., Yoon D.Y. (2012). Structure and properties of polymer electrolyte membranes containing phosphonic acids for anhydrous fuel cells. *Chem. Mater.* 24, 115-122.
- Mauritz K.A., Moore R.B. (2004). State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104, 4535-4586.

Ogungbemi E., Ijaodola O., Khatib F.N., Wilberforce T., El Hassan Z., Thompson J., Ramadan M., Olabi A.G. (2019). Fuel cell membranes - Pros and cons. *Energy* 172, 155-172.

Parra D., Swierczynski M., Stroe D.I., Norman S.A., Abdou A., Worlitschek J., O'Doherty T., Rodrigues L., Gillott M., Zhang X., Bauer C., Patel M.K. (2017). An interdisciplinary review of energy storage for communities: challenges and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 730-749.

Parra D., Valverde L., Pino F.J., Patel M.K. (2019). A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101, 279-294.

Plano Nacional Energia e Clima 2021-2030 (PNEC 2030), Portugal, dezembro 2019.

Schuster M., Rager T., Noda A., Kreuer K.D., Maier J. (2005). About the choice of the protogenic group in PEM separator materials for intermediate temperature, low humidity operation: a critical comparison of sulfonic acid, phosphonic acid and imidazole functionalized model compounds. *Fuel Cell* 5, 355-365.

Staffell I., Scamman D., Abad A.V., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shahd N., Ward K.R. (2019). The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ. Sci.* 12, 463-491.

Teixeira F.C., Antunes I.F., Curto M.J.M., Neves M., Teixeira A.P.S. (2009). Novel 1-hydroxy-1,1-bisphosphonates derived from indazole: synthesis and characterization. *Arkivok* xi, 69-84.

Teixeira F.C., Rangel C.M., Teixeira A.P.S. (2015). Synthesis of new azole phosphonate precursors for fuel cells proton exchange membranes. *Heteroat. Chem.* 26, 236-248.

Teixeira F.C., de Sá A.I., Teixeira A.P.S., Rangel C.M. (2019). Nafion phosphonic acid composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Appl. Surf. Sci.* 487, 889 -897.

Teixeira F.C., de Sá A.I., Teixeira A.P.S., Rangel C.M. (2019). Enhanced proton conductivity of Nafion-azolebisphosphonates membranes for PEM fuel cells. *New J. Chem.* 43, 15249-15257.

Teixeira F.C., de Sá A.I., Teixeira A.P.S., Ortiz-Martinez V.M., Ortiz A., Ortiz I., Rangel C.M. (2020). New modified Nafion-bisphosphonic acid composite membranes for enhanced proton conductivity and PEMFC performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2020. In Press. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.212.