INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Membranas nanoestruturadas de Nafion obtidas por conformação por moldagem assistida por campo elétrico e magnético

JAQUELINE DE SOUZA DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo
2019

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Membranas nanoestruturadas de Nafion obtidas por conformação por moldagem assistida por campo elétrico e magnético

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

JAQUELINE DE SOUZA DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Fabio Coral Fonseca

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

SILVA, J. de S. da. ***Membranas nanoestruturadas de Nafion obtidas por conformação por moldagem assistida por campo elétrico e magnético***. 2019. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Jaqueline de Souza da

Membranas nanoestruturadas de Nafion obtidas por conformação por moldagem assistida por campo elétrico e magnético / Jaqueline de Souza da Silva; orientador Fabio Coral Fonseca. -- São Paulo, 2019.

99 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Nafion. 2. Alinhamento. 3. Domínios iônicos. 4. Campo elétrico. 5. Campo magnético. I. Fonseca, Fabio Coral, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por todas as bênçãos.

Agradeço ao Dr. Fabio Coral Fonseca pela oportunidade e pelos ensinamentos desde o início do desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao Dr. Bruno Ribeiro de Matos pela confiança, amizade, incentivo, pelas longas e proveitosas discussões e pela inestimável contribuição durante todo o período de desenvolvimento do trabalho, que me fizeram crescer tanto pessoalmente como profissionalmente.

À Dra. Ljiljana Puskar do Helmholtz Zentrum Berlin por todo o ensinamento, disponibilidade, paciência, discussões, atenção e auxílio durante a realização das medidas de FTIR.

À Dra. Elisabete I. Santiago, que disponibilizou sua estação de testes para a realização das curvas de polarização deste trabalho.

À Dra. Duclerc F. Parra e ao Dr. Vanderlei S. Bergamaschi pelas sugestões e comentários que contribuíram para o aprimoramento e desenvolvimento desta dissertação.

Aos membros da banca examinadora: Dr. Danilo J. Carastan e Dra. Edilene de Cássia D. Nunes pelos comentários e contribuições a este trabalho.

À Sabrina G. de M. Carvalho pelas medidas de microscopia de força atômica que foram essenciais para discussão dos resultados.

Aos colegas que fiz durante o período de desenvolvimento do trabalho, principalmente ao Izaque pelo auxílio na produção e caracterização das membranas de Nafion.

À CAPES e ao IPEN pelo apoio financeiro e recursos utilizados na realização deste projeto.

À Vera pela amizade, carinho e cuidado durante toda minha permanência no IPEN.

Agradeço especialmente aos meus pais, minha irmã e minha avó por todo amor, paciência e carinho que fez total diferença durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

SILVA, J. de S. da. ***Membranas nanoestruturadas de Nafion obtidas por conformação por moldagem assistida por campo elétrico e magnético***. 2019. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Dentre os materiais aplicados como eletrólito em células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), os ionômeros perfluorados, como o Nafion, são os mais promissores por possuírem alta condutividade protônica e estabilidade química. A estrutura do Nafion é composta pelo empacotamento eletrostático de agregados poliméricos cilíndricos que possuem maior condutividade protônica ao longo de seu comprimento. Destarte, o alinhamento dos agregados poliméricos do Nafion pode permitir o aumento da condutividade ao longo da espessura do filme, visando o aumento do desempenho da PEMFC. A proposta deste trabalho de mestrado é investigar os mecanismos de polarização do Nafion e aplicar os conhecimentos obtidos para confecção de filmes nanoestruturados por meio da aplicação do campo elétrico e magnético. Para isso, membranas de Nafion com diferentes concentrações de íons foram preparadas por substituição nucleofílica para estudar o mecanismo de polarização e, a partir dos resultados obtidos, membranas de Nafion foram nanoestruturadas por conformação por evaporação em molde (*casting*) assistido por campo elétrico e magnético. A caracterização da microestrutura e das propriedades elétricas das membranas poliméricas fabricadas foi realizada por meio da espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de impedância elétrica (EIS) e microscopia de força atômica (AFM). Os resultados obtidos no estudo das membranas com diferentes valores de peso equivalente mostraram que os domínios iônicos do Nafion possuem alta polarizabilidade, a qual permitiu a nanoestruturação de tais domínios pela aplicação de campo elétrico e magnético de baixa intensidade. Os filmes de Nafion conformados pelo método de *casting* assistido por campo elétrico e magnético revelaram uma estrutura lamelar para o empacotamento dos domínios iônicos. Testes iniciais de células a combustível usando os eletrólitos fabricados por meio da aplicação do campo magnético indicaram um aumento pronunciado do desempenho.

Palavras-chave: Nafion; alinhamento; domínios iônicos; campo elétrico; campo magnético.

ABSTRACT

SILVA, J. de S. da. ***Nafion nanostructured membranes produced by casting assisted by electric and magnetic field***. 2019. 99 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Among the most commonly employed electrolytes in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), perfluorinated ionomers, such as Nafion, are the most used because they are bestowed with high proton conductivity and chemical stability. The structure of Nafion is composed of electrostatic packing of cylindrical polymer aggregates. Previous studies have shown that higher proton conductivity is observed along the length of Nafion polymer aggregates. Thus, the alignment of the Nafion polymer aggregates may allow increased conductivity across the film thickness, aiming at enhancing PEMFC performance. The purpose of this study is to investigate the polarization mechanisms of Nafion and to apply the knowledge obtained to make nanostructured films through the preferential alignment of the ionic domains that compose the polymer microstructure by electric and magnetic field bias. As such, Nafion membranes with different concentrations of ions were prepared by nucleophilic substitution in order to study the mechanism of polarization of the ionic domains, and use such understanding in the production of nanostructured Nafion membranes by electric and magnetic field-assisted casting. The characterization of the microstructure and electrical properties of the fabricated polymer membranes was carried out by infrared vibration spectroscopy (FTIR), small angle X-ray scattering (SAXS), electric impedance spectroscopy (EIS) and atomic force microscopy (AFM). The equivalent weight study of the membranes shows that the ionic part of the chain of Nafion exhibits a high degree of polarizability, which allowed producing nanostructured Nafion membranes under relatively low intensity electric and magnetic fields applied. Such nanostructured Nafion films are shown to possess a lamellar ordering of the ionic phase. Initial fuel cell tests using the electrolytes manufactured by magnetic field-assisted casting revealed enhanced performance.

Keywords: Nafion; alignment; ionic domains; electrical field; magnetic field.

Lista de abreviaturas

AB – Copolímero dibloco genérico composto por duas unidades monoméricas diferentes

ABA – Copolímero tribloco genérico composto por duas unidades monoméricas diferentes

ABC – Copolímero tribloco genérico composto por três unidades monoméricas diferentes

AFM – Microscopia de força atômica

ATR – Refletância total atenuada

BCP – Copolímero em bloco

CCl_4 – Tetracloreto de carbono

DMAc – Dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

EIS – Espectroscopia de impedância elétrica

FIR – Infravermelho distante

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

HNO_3 – Ácido nítrico

KBr – Brometo de potássio

LC – Cristal líquido

MEA – Conjunto eletrólito-eletrodo

MIR – Infravermelho médio

N115 – Membrana comercial de Nafion extrudada

N117 – Membrana comercial de Nafion extrudada

NaCl – Cloreto de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

NCAST – Membrana de Nafion produzida por *casting*

NCASTE – Membrana de Nafion produzida por *casting* assistido por campo elétrico

NCASTM	–	Membrana de Nafion produzida por *casting* assistido por campo magnético
NF	–	Membranas de Nafion produzidas por prensagem com diferentes valores de PE
PAES	–	Poli(arileno éter sulfona)
PBDT	–	Poli(2,2'-dissulfonil-4,4'-tereftalamida de benzidina)
PE	–	Peso equivalente
PEFC	–	Célula a combustível de eletrólito polimérico
PEM	–	Membrana de troca protônica
PEMFC	–	Célula a combustível de membrana de troca protônica
PEO	–	Poli(óxido de etileno)
PEO-*b*-PMA	–	Poli(óxido de etileno-*b*-metacrilato)
PFSA	–	Poli(ácido perfluorosulfônico)
pH	–	Potencial hidrogeniônico
PMA	–	Polimetacrilato
PMMA	–	Poli(metacrilato de metila)
PS	–	Poliestireno
PS-*b*-PI	–	Poli(estireno-*b*-isopreno)
PS-*b*-PMMA	–	Poli(estireno-*b*-metacrilato de metila)
PSS-*b*-PMB	–	Poli(estirenossulfonado-*b*-metilbutileno)
PTFE	–	Politetrafluoretileno
PVC	–	Policloreto de vinila
QA	–	Amônio quaternário
RH	–	Umidade relativa
RMN	–	Ressonância magnética nuclear
SANS	–	Espalhamento de nêutrons em baixo ângulo
SAXS	–	Espalhamento de raios X em baixo ângulo
SEBS	–	Poli(estireno-*b*-(etileno-co-butileno)-*b*-estireno)
SPPO	–	Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno)
TEM	–	Microscopia eletrônica de transmissão
TFE	–	Tetrafluoretileno
WAXS	–	Espalhamento de raios X em altos ângulos
ZnSe	–	Seleneto de Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9
1.1 Célula a combustível PEM 11
1.2 Ionômero ácido perfluorosulfonado Nafion 12
1.2.1 Modelos de morfologia do Nafion 14
1.2.2 Mecanismos de condução protônica do Nafion 19
1.3 Mecanismos de polarização para polímeros 21
1.3.1 Condensação de contra-íon em polieletrólitos e ionômeros 22
1.4 Copolímero em bloco 27
1.4.1 Ionômeros de copolímeros em bloco 28
1.4.2 Nanoestruturação de copolímeros em bloco por campo elétrico 30
1.4.3 Nanoestruturação de copolímeros em bloco por campo magnético 31
1.5 Membranas nanoestruturadas produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético 33
1.5.1 Alinhamento da microestrutura do Nafion induzido por campo elétrico e magnético 34
1.6 Objetivos 37
2 EXPERIMENTAL 38
2.1 Materiais utilizados 38
2.2 Membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente (PE) 38
2.3 Caracterização das membranas com diferentes valores de PE 40
2.3.1 Peso equivalente 41
2.3.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho 42
2.3.3 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) 44
2.3.4 Absorção de água 44
2.3.5 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS) 44
2.4 Membranas nanoestruturadas de Nafion produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético 46
2.5 Caracterização das membranas nanoestruturadas produzidas por *casting* 48
2.5.1 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) 48
2.5.2 Microscopia de força atômica (AFM) 49
2.5.3 Absorção de água e variação dimensional 49

2.5.4 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS) 49
2.5.5 Testes em célula a combustível 51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
3.1 Influência do PE na morfologia e propriedades elétricas do Nafion 52
3.1.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho 53
3.1.2 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) 60
3.1.3 Absorção de água 63
3.1.4 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS) 65
3.2 Filmes nanoestruturados de Nafion produzidos por *casting* assistido por campo elétrico e magnético 68
3.2.1 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) 69
3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM) 75
3.2.3 Absorção de água e variação dimensional 79
3.2.4 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS) 81
3.2.5 Testes em célula a combustível 84
3.2.6 Trabalhos futuros 87
4 CONCLUSÕES 88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 89

1 INTRODUÇÃO

Os ionômeros são polímeros que contém uma pequena fração molar (até 15 mol%) de grupos iônicos [1,2]. A razão do grande interesse em ionômeros provém das notáveis mudanças nas propriedades causadas pela introdução de íons em polímeros [2]. Várias aplicações que exigem polímeros de alto desempenho estão começando a se beneficiar dos ionômeros, como o desenvolvimento de músculos artificiais, impressão tridimensional e células a combustível de eletrólito polimérico (PEFC – *Polymer Electrolyte Fuel Cell*) [3]. O desempenho da PEFC é altamente dependente das propriedades de transporte de íons do eletrólito polimérico, sendo o polímero comercial Nafion® (Dupont) um dos ionômeros mais estudados para PEFC por possuir um dos maiores valores de condutividade já observados para condutores sólidos ($\sim 10^{-2} – 10^{-1}$ S cm^{-1}) [4,5].

As propriedades de transporte de íons em ionômeros estão intimamente associadas com a morfologia do polímero ou nanoestrutura da fase iônica [6,7,8,9]. Uma das formas de produzir materiais nanoestruturados é via o alinhamento de seus domínios resultando em estruturas anisotrópicas de forma que as propriedades desejadas sejam maximizadas na direção de interesse [10]. Para o Nafion, tanto a difusão de moléculas de água quanto a de íons ocorre de forma seletiva ao longo do comprimento dos agregados poliméricos, logo, o alinhamento de sua nanoestrutura promoveria a maximização de propriedades na direção de alinhamento [3,11]. Estudos de estiramento uniaxial de membranas de Nafion foram realizados para induzir a orientação da nanoestrutura iônica, resultando em um valor de condutividade de 40% maior na direção paralela ao alongamento em relação à direção perpendicular ao alongamento [12]. Entretanto, para aplicação em PEFC são necessários filmes finos que não podem ser nanoestruturados por tração, uma vez que o estiramento causaria o rasgamento do filme.

Além da tração, o alinhamento da nanoestrutura em polímeros pode ser alcançado pela polarização dielétrica [13]. Os mecanismos de polarização dielétrica dependem, entre outros fatores, da estrutura química do polímero [13]. Apesar de o Nafion ser um dos ionômeros mais estudados, a sequência dos comonômeros na cadeia polimérica não é claramente conhecida [14]. Sabe-se que ele é um copolímero, mas não se sabe a qual tipo de copolímero sua estrutura é mais bem representada [14]. A identificação da estrutura química do Nafion permitiria a determinação do mecanismo de polarização das cadeias poliméricas, auxiliando no controle da morfologia dos ionômeros durante a preparação por conformação por evaporação em molde (*casting*) assistido por campo elétrico ou

magnético. A combinação de estudos de espectroscopia de impedância elétrica (EIS), microscopia de força atômica (AFM) e espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) revelaram que os domínios iônicos componentes de sua microestrutura exibem um alto grau de polarizabilidade ao longo do seu comprimento, permitindo sua possível nanoestruturação por campo elétrico ou magnético [15,16,17].

Estudos sobre o alinhamento de domínios dirigido pela aplicação do campo elétrico e magnético estão em um estágio mais avançado para os copolímeros em bloco em comparação aos ionômeros. Por isso, estes estudos foram utilizados como base para o entendimento da nanoestruturação das membranas de Nafion por campo elétrico e magnético. Por exemplo, para o copolímero em bloco poli(estireno-*b*-metacrilato de metila) (PS-*b*-PMMA) submetido a aplicação de um campo elétrico de 17,7 kV cm^{-1} no estado fundido foi observado o alinhamento da sua microestrutura lamelar de forma paralela às linhas de campo elétrico por meio da técnica de SAXS [18]. Para o copolímero em bloco poli(óxido de etileno-*b*-metacrilato) (PEO-*b*-PMA) com segmentos de cristal líquido (LC) foi observado que campos magnéticos a partir de 4 T aplicados durante o resfriamento produzem o alinhamento dos cilindros que compõem a sua microestrutura de forma paralela à aplicação do campo magnético [19].

Este trabalho propõe o estudo dos mecanismos de polarização das cadeias de ionômeros por meio da fabricação e caracterização de membranas de Nafion contendo diferentes concentrações de íons e utilização dos conhecimentos obtidos para produção de filmes nanoestruturados de Nafion pela aplicação de potencial elétrico ou magnético durante o processo de conformação por moldagem (*casting*). O alinhamento dos domínios iônicos do Nafion pode permitir o aumento da condutividade do filme que é de grande interesse para a PEFC. Além disso, este trabalho abre um campo de pesquisa muito pouco explorado para o controle da morfologia de filmes nanoestruturados, que pode ser utilizado para outras finalidades, como o controle da forma macroscópica de ionômeros via perturbação elétrica, que pode ser empregada em músculos artificiais.

Alguns dos resultados deste trabalho mostraram que as membranas produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético apresentaram modificações na estrutura quando comparada à estrutura do Nafion comercial. O desempenho da PEMFC aumentou com a utilização de membranas produzidas por *casting* assistido por campo magnético e diminuiu com a utilização de membranas produzidas por *casting* assistido por campo elétrico. As características estruturais e as propriedades físicas que promoveram alteração do desempenho da PEMFC foram investigadas e discutidas.

1.1 Célula a combustível PEM

A célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) reúne características, como a capacidade de gerar altas densidades de energia, que a tornam uma tecnologia atraente para aplicações móveis, portáteis e estacionárias [20,21]. A PEMFC utiliza como eletrólito uma membrana polimérica de troca protônica que separa fisicamente dois eletrodos: o anodo e o catodo [9,20,22,23].

As reações eletrocatalíticas ocorrem nos eletrodos. Os eletrodos são compostos de duas camadas funcionais distintas: camada difusora de tecido de carbono e camada catalítica composta de platina suportada em carbono [24,25]. Platina é utilizada como catalisador para aumentar a taxa das reações eletrocatalíticas, uma vez que a célula PEM opera a baixas temperaturas (60 – 80°C) em razão da limitação de temperatura de trabalho imposta pelo eletrólito [20,21,22,24]. No anodo ocorre a oxidação do combustível (geralmente hidrogênio) liberando prótons, que serão conduzidos por meio da membrana polimérica, e elétrons que serão utilizados para geração de eletricidade [22,24,25]. No catodo ocorre a redução do oxigênio (comburente), que em encontro com os prótons provindos da membrana e os elétrons do circuito externo formarão água e calor como subproduto da reação [22,24,25].

Os ionômeros são considerados os materiais mais promissores para o desenvolvimento de eletrólitos poliméricos de alto desempenho [4,5]. Para aplicação como eletrólito em células PEM, a membrana polimérica deve obrigatoriamente satisfazer alguns critérios como alta condutividade protônica, baixa condutividade de elétrons, baixa permeabilidade ao combustível e oxidante, estabilidade térmica e oxidativa, e boas propriedades mecânicas [21,26,27]. A membrana de Nafion® foi escolhida como a membrana padrão para a PEFC [27], pois atende de forma eficiente a esses critérios e supera uma grande variedade de polímeros contendo íons em propriedades mecânicas e elétricas [27].

A função da membrana polimérica em células PEM é promover um caminho condutor e sua principal propriedade de interesse na PEMFC é a condutividade protônica [6,21,27]. Pensando nisso, este trabalho se concentrou em um estudo fundamental sobre a estrutura e morfologia do Nafion, contribuindo para o desenvolvimento de materiais ionoméricos nanoestruturados e colaborando para a maximização da condutividade protônica e aumento de desempenho de células a combustível PEM.

1.2 Ionômero ácido perfluorosulfonado Nafion

O Nafion pertence a uma classe de materiais ionoméricos chamada poli(ácido perfluorosulfônico) (PFSA – *Perfluorinated sulfonic-acid*) [5]. Dentre os materiais ionoméricos, os ionômeros perfluorados se destacaram por possuírem alta resistência ao ataque químico, alta durabilidade mecânica e alta condutividade protônica [5]. Diversas companhias produziram ionômeros perfluorados sob diversas marcas registradas como o Nafion (Dupont), Flemion (Asahi Glass), Aciplex (Asahi Kasei), Dow (Dow Chemicals), 3M (3M) e Aquivion/Hyflon (Solvay Solexis), visando a otimização do transporte protônico modificando a estrutura da cadeia principal, densidade e comprimento dos grupos laterais, uma vez que estes parâmetros alteram o estado de agregação de íons na matriz [5]. Os estudos sobre a morfologia e as propriedades físicas, tanto quanto as modificações para melhorar a condutividade protônica se concentraram para o polímero Nafion [5].

O Nafion é um copolímero estatístico sintetizado através da reação de polimerização via radical livre do monômero de tetrafluoretileno (TFE) com o comonômero que contém o grupo lateral éter-vinila perfluorado e sulfonado na terminação, resultando na estrutura química mostrada na **Figura 1** [14,28].

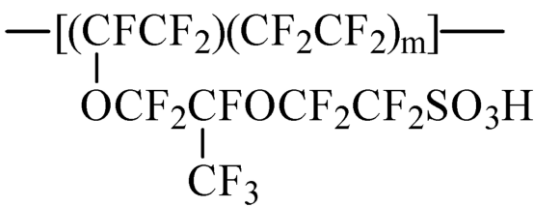

Figura 1 – Representação da estrutura química da cadeia principal do Nafion. *m* indica o número médio de repetições do monômero TFE em relação ao mero que contém os grupos laterais com terminações sulfônicas [28].

O peso equivalente (PE) é definido como o número de gramas de Nafion seco por mol de grupos de ácido sulfônico quando o material está na forma ácida [5,28] e pode ser calculado pela seguinte equação:

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

onde *m* representa o número médio de repetições do monômero TFE na cadeia principal do Nafion e as constantes 100 e 446 representam, respectivamente, as massas molares do

segmento CF_2-CF_2 e da cadeia lateral (**Figura 1**) [5,28]. Para membrana de Nafion com peso equivalente de 1100 g eq^{-1} o *m* é 6 – 7 e os meros que contém as cadeias laterais são separados por ~ 14 unidades de CF_2 [5,28]. A sequência monomérica resultante do Nafion é determinada pela razão de reatividade dos monômeros [14]. Entretanto, a sequência específica de monômeros nas cadeias do Nafion não foi claramente caracterizada, e seu efeito na nanoestrutura foi pouco investigado [14].

Para o Nafion, a condutividade protônica pode ser relacionada de forma inversamente proporcional ao valor de PE, uma vez que com a diminuição do peso equivalente há um aumento da concentração de grupos ácidos na cadeia polimérica e um aumento no conteúdo de água (sendo a água necessária para promover a ionização e a alta mobilidade protônica) e, consequentemente, aumento da condutividade protônica [6,29].

A condutividade pode ser descrita como uma função do volume de fração de água absorvida de acordo com a lei de percolação para membranas de troca iônica [6,7,8]. Acima de uma quantidade crítica de íons incorporados à cadeia principal, o grau de conectividade entre os domínios iônicos aumenta formando canais condutivos e produzindo um aumento pronunciado da condutividade protônica em função da promoção do transporte de prótons e água através da membrana, passando de um sistema isolante para condutor, e a essa criticalidade se dá o nome de percolação [6,7,30]. Estudos de percolação em função do PE para membranas de PFSA estimaram um valor crítico de PE ~ 1600 g eq^{-1}, acima do qual a condutividade passaria de um regime de alta condutividade (10^{-1} S cm^{-1}) para o regime semicondutor (10^{-6} S cm^{-1}) [6].

O Nafion possui uma estrutura multifásica que consiste de uma fase hidrofóbica composta pela cadeia principal de TFE que fornece estabilidade térmica e química, e uma fase hidrofílica correspondente às cadeias laterais perfluoradas terminadas com ácido sulfônico (SO_3H) que fornece os canais para a condução de prótons [5,23,31]. No Nafion hidratado, os domínios iônicos e não iônicos se auto-organizam levando a uma separação de fases espontânea em escala nanométrica que ocorre devido às interações eletrostáticas entre os pares de íons formando duas fases: fase rica em íons e pobre em íons, sendo que a fase rica em íons induz a formação dos canais de água, concedendo ao Nafion sua capacidade de transporte protônico [5,6,7,28]. A separação de fases entre a matriz polimérica e os domínios iônicos depende principalmente das interações água-polímero [5,32]. Nas membranas de Nafion, os grupos iônicos se agregam para reduzir a energia livre total do sistema, e a separação de fases ocorre devido à alta energia interfacial entre moléculas de água e a matriz hidrofóbica fluorada [32].

As cadeias sulfonadas e segmentos não cristalizáveis de TFE contribuem para a parte amorfa enquanto que a parte cristalina é formada por longos segmentos de TFE [5,28]. A condutividade iônica pode ser melhorada pelo aumento do nível de sulfonação, no entanto, é necessário buscar um equilíbrio de propriedades uma vez que um nível muito alto de sulfonação compromete o desempenho mecânico da membrana [5]. Há um número de unidades de CF_2 (*m*) mínimo para uma PFSA exibir cristalinidade [5]. Para o Nafion esse número é 4 (PE ≈ 900 g eq^{-1}) e, abaixo desse valor, o ionômero passa a exibir um comportamento de gel com boas propriedades de transporte mas baixa estabilidade, sendo solúvel em água [5].

Quanto maior o nível de hidratação da membrana maior a condutividade protônica e, por consequência, maior o desempenho da célula a combustível [27]. O alto coeficiente de difusão de água do Nafion faz com que sua capacidade de absorção de água seja alta (~25% em peso), resultando em elevados valores de condutividade protônica [25,33]. O transporte iônico na membrana é resultado da combinação de três mecanismos: gradiente de concentração (difusão), gradiente de potencial elétrico (migração) e efeito eletro-osmótico [25].

Estudos das propriedades do Nafion em função de um intervalo amplo de peso equivalente são raros. Os valores de PE mais investigados para membranas de PFSA variam entre 600 e 1500 g eq^{-1}, sendo o Nafion de PE = 1100 g eq^{-1} a membrana de PFSA mais estudada [5]. Não foi possível encontrar nas principais bases de dados científicas um estudo sobre o Nafion com peso equivalente superior a 1800 g eq^{-1}. Desta forma, o estudo da morfologia e propriedades físicas em função de um amplo intervalo de PE seria primordial para entender como os domínios iônicos são formados e determinar o mecanismo de polarização das cadeias poliméricas do Nafion.

1.2.1 Modelos de morfologia do Nafion

As características morfológicas de polímeros sulfonados foram estudadas nos últimos anos por diversas técnicas e, dentre elas, as técnicas de espalhamento de nêutrons e de raios X foram extensivamente utilizadas [5,28,32]. A estrutura do Nafion é muito instável quando exposta a feixes de elétrons de alta energia (como ocorre na técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM)), dificultando sua caracterização morfológica por técnicas de imagem [34]. Por isso, as informações sobre a morfologia do Nafion ao longo dos anos vêm sendo obtidas por meio de medidas de espalhamento de

raios X em baixos ângulos, que são medidas indiretas em função da necessidade da adoção de modelos morfológicos que envolvem especulações sobre a estrutura [28,32]. Entretanto, a técnica de AFM fornece dados de topografia da superfície extremamente úteis para o entendimento da morfologia, e é a técnica mais utilizada para o estudo da morfologia da superfície de membranas de PFSA [5]. A importância de estudar os modelos morfológicos reside no fato de que a morfologia do ionômero está diretamente relacionada com as propriedades de transporte de íons [7,8,9]. Neste trabalho serão apresentados alguns dos principais modelos morfológicos propostos para o Nafion de relevância nas discussões científicas atuais.

O modelo da micela esférica invertida foi por muitos anos o modelo mais aceito para explicar as propriedades da membrana de Nafion [28]. Neste modelo, os domínios iônicos (*clusters*) são organizados como micelas esféricas invertidas e dispostos em uma rede cúbica tridimensional conectadas por canais (de ~ 1 nm) usados para o transporte iônico [28], como mostra a **Figura 2**.

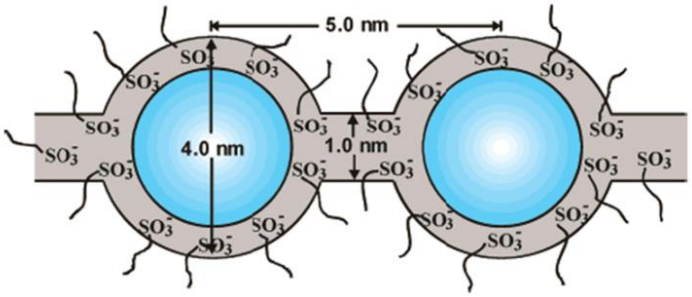

Figura 2 – Representação do modelo de micela esférica invertida [28,35].

Esse arranjo morfológico minimiza a interação hidrofóbica da água com a cadeia principal de TFE e a repulsão eletrostática entre os grupos sulfônicos [35]. Os valores da distância entre *clusters* e seu tamanho representados na **Figura 2** foram obtidos por meio da técnica de SAXS e pela quantidade de água absorvida, respectivamente [35]. Com o aumento do conteúdo de água, o *cluster* incha aumentando de diâmetro e os íons $–SO_3^-$ se orientam em direção à água formando a estrutura de micela esférica invertida [35]. Em uma fração em volume crítica de água absorvida (~ 10%), os *clusters* são interconectados por meios de canais que promovem o fluxo de prótons na membrana, aumentando a condutividade protônica (percolação) [28,35]. Os canais necessários para conectar os *clusters* e promover o fluxo de prótons na membrana são termodinamicamente estáveis [35], no entanto, não há evidências experimentais sobre a existência desses canais e esse assunto é tema de discussão [28]. Embora o modelo de micela esférica invertida tenha sido

o mais referenciado, ele nunca foi considerado uma descrição definitiva do modelo morfológico do Nafion por apresentar algumas deficiências [28]. Um dos principais problemas é que a distribuição espacial baseada em uma rede tridimensional cúbica não favorece o limite de percolação em baixo conteúdo de água [28,32].

Um modelo que oferece uma descrição para o processo de reorganização morfológica do Nafion com a absorção de água foi apresentado e está representado na **Figura 3**.

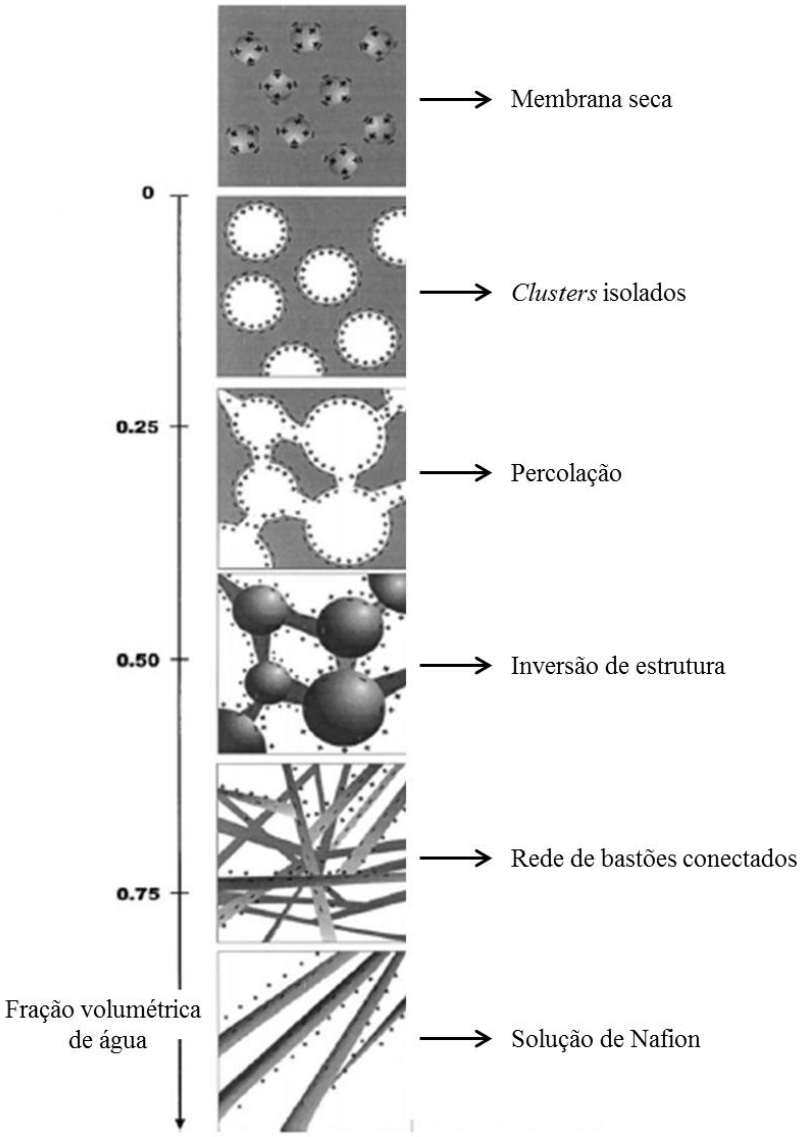

Figura 3 – Representação esquemática da evolução estrutural do Nafion em função da fração volumétrica de água [36].

No modelo representado na **Figura 3**, considera-se que a membrana seca contém *clusters* iônicos esféricos com diâmetro de ~ 1,5 nm isolados uns dos outros com uma

distância de separação de ~ 2,7 nm [36]. À medida que a fração volumétrica de água na membrana aumenta modificações estruturais ocorrem. O *cluster* se torna um reservatório de água esférico (diâmetro de ~ 2,0 nm) com os grupos iônicos na interface água-polímero com o objetivo de minimizar a energia interfacial [36]. A distância entre os *clusters* nessa fase (0 ~ 20% de água) é de ~ 3,0 nm indicando que eles ainda estão isolados uns dos outros, sugerindo baixo valor de condutividade protônica [36]. Com o aumento do teor de água os *clusters* absorvem água e seu diâmetro aumenta o dobro de tamanho e como a distância interclusters não acompanha esse crescimento ela diminui levando à percolação [36]. O aumento da condutividade observado em frações volumétricas de água maiores que 20% indica a formação de cilindros que conectam os *clusters* iônicos (percolação) [36].

Entre 30 e 50% de fração volumétrica de água o diâmetro dos *clusters* aumenta de 4 nm para 5 nm e eles são conectados por cilindros de água [36]. O comprimento e diâmetro dos cilindros não são conhecidos, no entanto, a condutividade iônica aumenta com o aumento da fração volumétrica de água e, por uma análise indireta, sugere-se que tanto a conectividade dos cilindros quanto o diâmetro aumentam [36]. Em valores de fração volumétrica de água maior que 50% há uma inversão da estrutura e com o contínuo aumento do volume de água essa estrutura passa a se assemelhar a uma rede de bastões conectada [36]. Quando a membrana atinge altos valores de frações volumétricas de água as estruturas em forma de bastões se dissolvem em solução [36].

Apesar de esse modelo justificar algumas características estruturais do Nafion, nenhuma explicação termodinâmica foi oferecida para suportar a inversão da estrutura observada quando a fração volumétrica de água de 50% é atingida [28].

Nas últimas décadas, a crescente busca pelo conhecimento da morfologia do Nafion trouxe avanços que contribuíram para a investigação de sua estrutura. A caracterização da microestrutura de membranas e soluções de Nafion por AFM e TEM, SAXS e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS), evidenciou a presença de agregados poliméricos alongados de dimensões nanométricas [1,37,38,39]. Em 1997, a proposição de uma estrutura coloidal (onde as partículas dispersas possuem tamanho de 1 a 1000 nm) com partículas em forma de bastão foi confirmada através de estudos de soluções de ionômeros perfluorados por meio de métodos de espalhamento [1]. Medidas de SAXS/SANS e AFM confirmaram que partículas nanométricas alongadas aproximadamente cilíndricas presentes na suspensão de Nafion são as entidades componentes da membrana de Nafion, mesmo em baixos níveis de hidratação [37,38]. De acordo com esses estudos, a microestrutura do Nafion é formada por agregados

poliméricos constituídos por um conjunto de cadeias poliméricas arranjadas de forma cilíndrica, com ~ 2,5 nm de diâmetro e ~ 100 nm de comprimento mantidos juntos por interações iônicas [1,37,38,39].

Mais recentemente, foi proposto um modelo matemático que sugere que a estrutura do Nafion é composta por micelas cilíndricas invertidas empacotadas paralelamente com diâmetro entre 1,8 e 3,5 nm (diâmetro médio de ~ 2,4 nm) conectadas por canais de água quando a fração volumétrica de água na estrutura é de 20%, como mostra a **Figura 4** [40].

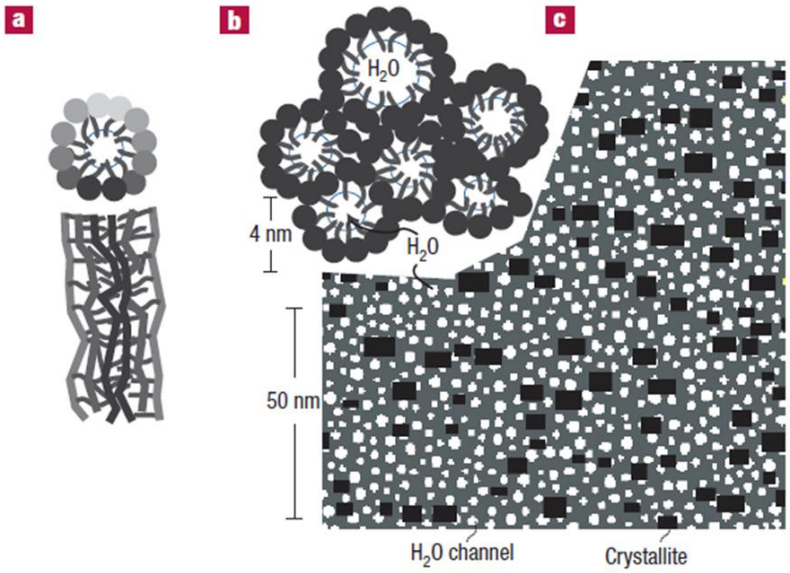

Figura 4 – Representação da morfologia de micelas cilíndricas invertidas do Nafion em um nível de hidratação de 20% volume. A Figura 4a mostra um agregado polimérico cilíndrico; a 4b, como as interações de Coulomb mantém a coesão do empacotamento paralelo entre as partículas; e a 4c representa a organização dos agregados cilíndricos na matriz polimérica [40].

O formato cilíndrico é resultante da repulsão eletrostática existente entre os grupos sulfônicos das cadeias laterais quando os contra-íons são dissociados em solução [40]. Nesse estudo, foi demonstrado por meio de simulações que nenhum outro modelo morfológico proposto se ajusta de forma coerente aos resultados observados pela técnica de SAXS, sendo uma forte evidência de que o modelo de micela cilíndrica invertida é o mais próximo da morfologia real do Nafion [40]. De acordo com os pesquisadores, o modelo de micela cilíndrica invertida, além de ser a forma mais coerente do ajuste de dados de SAXS em um nível de hidratação de 20%, serve para explicar muitas propriedades do Nafion como a alta condutividade protônica mesmo em baixos níveis de

hidratação, sustentando a suposição de que os canais de água nesse modelo são muito maiores quando comparados aos outros modelos, permitindo a passagem da molécula de água mais facilmente o que faz com que o coeficiente de difusão de água no Nafion tenha valores tão próximos ao coeficiente de interdifusão da água [40].

O modelo de micela cilíndrica invertida do Nafion foi refutado pela modelagem matemática dos dados de SAXS mais recente [41]. No modelo mais recente, é proposto que o baixo teor de água (até ≈ 40% vol) favorece as "estruturas de água plana semelhante a filmes" que são planos de água existentes entre as camadas de polímero (estrutura lamelar) [41]. Os padrões de SAXS obtidos experimentalmente com uma fração volumétrica de água de 24% e 39% concordaram de forma satisfatória com as curvas de SAXS originadas da simulação de uma morfologia de empilhamento de planos de água e de polímero, sugerindo que as estruturas são próximas a planar (em escala $q \leq 4$ nm) [41]. A proposição desse modelo foi baseada em justificativas termodinâmicas considerando que a existência de planos de água entre os agregados poliméricos é energeticamente mais favorável do que o modelo de micela cilíndrica invertida, uma vez que a distribuição de cargas no modelo de micela cilíndrica invertida resultaria em uma repulsão muito alta que promoveria a instabilidade da morfologia cilíndrica [41]. Por outro lado, as interações eletrostáticas mediadas por filmes de água podem ter um efeito estabilizador na morfologia de ionômeros e polieletrólitos: estruturas de água finas atuam como "cola" carregada positivamente mantendo juntas as estruturas de ionômeros carregadas negativamente, que tendem a se repelir [41].

Apesar da quantidade de modelos morfológicos propostos, não há um modelo morfológico universalmente aceito para o Nafion, e os inúmeros modelos propostos são assunto de grande debate [5,28,32]. O modelo baseado em partículas cilíndricas semelhantes a hastes proposto para o Nafion é adequado por explicar vários resultados de SAXS obtidos em diferentes condições, como temperatura e umidade relativa, e por isso é bem aceito atualmente [32].

Os mecanismos de condução protônica do Nafion estão intimamente relacionados com sua morfologia e serão discutidos a seguir.

1.2.2 Mecanismos de condução protônica do Nafion

A condução de prótons na água e nas cadeias poliméricas do Nafion ocorre basicamente de acordo com dois mecanismos: o mecanismo Grotthuss ou "*proton*

hopping" e o mecanismo veicular [5,27]. No mecanismo de Grotthuss, os prótons se deslocam de um sítio para outro vizinho por meio da quebra e formação de ligações de hidrogênio e reorganização molecular [27,42]. Na água, o mecanismo de Grotthuss ocorre mais rapidamente e se dá com a solvatação dos prótons H^+ em excesso, promovendo uma difusão estrutural de uma molécula de água para outra por meio da troca de uma ligação covalente entre o H e O com uma ligação de hidrogênio com a molécula vizinha. Na cadeia polimérica do Nafion os prótons se deslocam por salto protônico (*ion* ou *proton-hopping*) entre grupos sulfônicos solvatados por água (SO_3^- H_3O^+) para outro vizinho [27,42]. No mecanismo veicular, o próton usa um veículo (como H_3O^+) para se difundir por meio de uma dinâmica translacional [42]. A ligação de hidrogênio é fraca (~ 0,1 – 0,6 eV) e isso faz com que ela seja sensível a oscilações térmicas [42]. Em baixa temperatura, os modos de translação que promovem o mecanismo veicular são geralmente excluídos, predominando o mecanismo de Grotthuss [42]. Com o aumento de temperatura as ligações de hidrogênio vão sendo rompidas, desfavorecendo o mecanismo de Grotthuss e favorecendo o mecanismo veicular [42,43].

A água é um excelente meio para rápida condutividade de prótons [33]. O coeficiente de difusão de prótons efetivo para uma membrana com condutividade protônica de 10^{-1} S cm^{-1} e concentração protônica de cerca de 1 M é de ~ $3x10^{-5}$ cm^2s^{-1}, que pode ser comparado ao coeficiente de difusão de prótons em água líquida que é de ~ 10^{-4} cm^2s^{-1} [33]. Isso pode ser atribuído a sua microestrutura formada por canais que facilitam o transporte de prótons [33].

Mais recentemente, dois estudos sobre a caracterização das propriedades de transporte ao longo da direção dos agregados poliméricos do Nafion se destacaram. Esses estudos mostraram que tanto a difusão de moléculas de água quanto a de íons ocorre de forma seletiva ao longo do comprimento dos agregados poliméricos [3,11]. A condutividade protônica ao longo do comprimento de uma única nanofibra de Nafion produzida pela técnica de eletrofiação foi reportada ser até 10 vezes superior à condutividade da membrana [11]. A busca por materiais com propriedades anisotrópicas que maximizem seu desempenho na direção desejada é considerada muito promissora [44].

A anisotropia pode ser alcançada por meio do alinhamento dos domínios componentes da microestrutura do material. Recentemente, o alinhamento dos agregados poliméricos do Nafion foi realizado por deformação mecânica (alongamento), que é uma maneira bem conhecida para produzir o alinhamento para muitos sistemas poliméricos [5,12]. Nesse sistema, os domínios submicrométricos se realinham sob estresse mecânico

aplicado formando uma morfologia altamente ordenada com aumento de propriedades ao longo do eixo de deformação [3]. No entanto, tal operação é impraticável para filmes finos (100 μm), uma vez que a aplicação de tração nesses filmes causaria o rasgamento. Nos polímeros, além da tração mecânica, o alinhamento dos microdomínios pode ser alcançado por meio da polarização dielétrica.

1.3 Mecanismos de polarização para polímeros

Os átomos ou moléculas componentes dos materiais dielétricos podem ser orientados por meio da polarização dielétrica que ocorre quando, em consequência de um campo elétrico aplicado, um momento dipolar é gerado em um material isolante. Para os polímeros apolares ocorre o mecanismo de polarização eletrônica onde, sob um campo elétrico aplicado, a nuvem de elétrons que compõe os átomos é distorcida na direção oposta de aplicação do campo, gerando um dipolo induzido [13]. Nos polímeros polares, além do dipolo induzido formado pela aplicação do campo elétrico, há dipolos permanentes resultantes da polaridade das ligações intrínsecas do polímero. Logo, para os polímeros polares, a orientação das cadeias ocorre pelo mecanismo de polarização orientacional, onde há uma tendência de alinhamento do dipolo permanente pelo campo elétrico garantindo uma polarização dipolar muito mais forte em comparação com os polímeros apolares [13,45]. Os dipolos são representados por um vetor orientado do polo positivo para o polo negativo. A soma resultante dos vetores determinará a orientação das macromoléculas do polímero no campo elétrico por meio da formação de macrodipolos.

A polarização dielétrica depende da constante dielétrica que é a capacidade do material de se polarizar em resposta a um campo aplicado [13]. Quanto maior a constante dielétrica maior a polarização desenvolvida por um dielétrico. Um dos fatores que afetam a constante dielétrica é a polaridade do polímero [13]. No caso do PTFE, o momento de dipolo da unidade de CF_2 se alterna na cadeia principal e, por isso, os vetores são cancelados uma vez que estão em direções opostas, logo a molécula é apolar (**Figura 5a**) [13,45]. Por outro lado, o policloreto de vinila (PVC) possui vetores apenas paralelos uns aos outros, resultando em um reforço do dipolo (**Figura 5b**) [13,45]. Por isso, a constante dielétrica do PVC ($\varepsilon \sim 3$) e, consequentemente, sua facilidade de orientação sob um campo elétrico, é maior em comparação com o PTFE ($\varepsilon \sim 2$) [13].

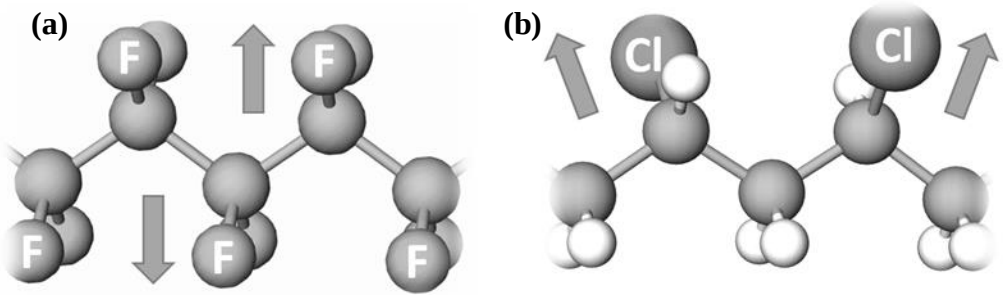

Figura 5 – (a) PTFE e (b) PVC com a seta mostrando a direção do vetor do momento dipolo [45].

O mecanismo de polarização descrito para o PVC é o mecanismo de polarização usualmente aplicado ao Nafion em simulações dinâmicas moleculares [14]. No entanto, tais estudos preveem que há uma distância muito pequena entre os grupos sulfônicos no Nafion, e a existência de domínios de alta densidade iônica pode gerar outros mecanismos de polarização, como o fenômeno de condensação de contra-íon.

1.3.1 Condensação de contra-íon em polieletrólitos e ionômeros

A principal diferença entre ionômeros e polieletrólitos é que os ionômeros possuem uma pequena fração de grupos iônicos enquanto nos polieletrólitos há um grande número de grupos iônicos (próximo a quantidade de meros existentes na macromolécula) que pode ser dissociado em contra-íon [2,15,46]. O contra-íon é o íon com carga oposta que acompanha uma espécie iônica mantendo a neutralidade elétrica. As fortes interações eletrostáticas entre os contra-íons em solução e os íons presos à cadeia do polieletrólito fazem com que as propriedades de transporte elétrico das soluções aquosas de polieletrólitos sejam diferentes dos eletrólitos simples [47]. Os contra-íons podem ser divididos em dois tipos: contra-íons condensados que ficam na vizinhança da cadeia polimérica carregada, e contra-íons livres que se dissociam da cadeia do polímero interagindo através de um potencial de Coulomb [47].

Modelos atuais para soluções de polieletrólitos são geralmente baseados em condensação de contra-íon [47]. A condensação de contra-íon acontece quando a densidade linear de carga de uma cadeia de polieletrólito excede um valor crítico [47], ou seja, os íons presos à cadeia polimérica estão muito próximos uns dos outros de tal forma que uma alta energia eletrostática é gerada. Para neutralizar esse excesso de cargas, os contra-íons irão se “condensar” próximo aos íons presos à cadeia polimérica para minimizar a energia

de repulsão de Coulomb de dois grupos adjacentes carregados, levando a uma neutralização das cargas totais dos macroíons [47]. O fenômeno de condensação de contra-íon é, provavelmente, a característica que mais se destaca em soluções aquosas de polieletrólitos [47].

De acordo com a teoria de Oosawa-Manning, a condensação de contra-íon em um polieletrólito acontece quando a separação (h) de cargas monovalentes (z) ao longo da cadeia polimérica é menor que o comprimento de Bjerrum (l_b) [15,48] dado por:

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o \varepsilon kT} \tag{2}$$

onde e é a carga elementar, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e ε e ε_o são a constante dielétrica do meio e a permissividade no vácuo, respectivamente.

Para ocorrer condensação de contra-íon em polieletrólitos em solução aquosa (ε ~ 80) é necessário que a distância entre íons anexados à cadeia polimérica (h) seja menor que o comprimento de Bjerrum (l_b ~ 7 Å), resultando em uma alta densidade de carga linear (n) [15,47] dada por:

$$n = \frac{zl_b}{h} > 1 \tag{3}$$

Sendo assim, quanto menor for a distância entre as cargas monovalentes (íons presos à cadeia) maior será a densidade de carga linear e probabilidade de ocorrência do fenômeno de condensação de contra-íon. As grandes distâncias existentes entre os íons anexados à cadeia principal nos ionômeros impedem a condensação de contra-íon em cadeias de ionômeros em solução [15]. Nos ionômeros alternados, como a concentração molar de grupos iônicos é baixa, a distância entre os grupos iônicos ao longo da cadeia polimérica pode ser maior que o comprimento de Bjerrum e, neste caso, o principal mecanismo de polarização é o representado na **Figura 5**. Os ionômeros perfluorosulfonados (como o Nafion) são produzidos por copolimerização estatística e podem possuir longas sequências de monômeros iônicos e não iônicos [15]. Simulações moleculares foram realizadas para o Nafion 117 (PE = 1150 g eq^{-1}) hidratado (~20% em peso de água) com duas sequências monoméricas totalmente diferentes de acordo com a **Figura 6** [14].

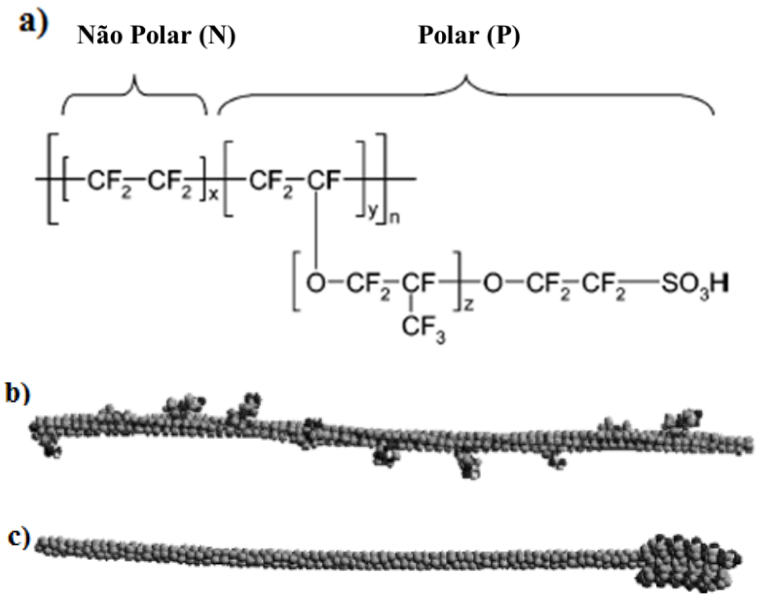

Figura 6 – (a) Representação da estrutura química do Nafion indicando os monômeros não polar (N) e polar (P). Duas sequências monoméricas estudadas por meio de simulação molecular para o Nafion 117: (b) disperso – Sequência $(N_7P)_{10}$, ou seja, grupos polares separados por 7 unidades de TFE; (c) blocado – Copolímero dibloco com sequência $N_{70}P_{10}$ em que as 10 unidades que formam a sequência polar se reúnem no final de uma cadeia de 70 unidades de TFE [14].

No primeiro caso (**Figura 6b**), a distribuição dos monômeros N e P foi dada de maneira mais dispersa e a distância entre os grupos sulfônicos adjacentes estimada é de 22 Å [14]. No segundo caso (**Figura 6c**), a distribuição dos monômeros N e P foi dada de forma menos dispersa, formando sistemas de copolímeros em bloco com distância entre os grupos sulfônicos adjacentes de 5 Å [14]. Sendo assim, de acordo com a simulação, se o Nafion fosse um copolímero em bloco sua estrutura resultaria em segmentos de polímero com densidade de carga maior do que o limiar crítico Oosawa-Maining ($l_b \sim 7$ Å) promovendo a condensação de contra-íons [14,15].

Em estudos realizados por meio das técnicas de infravermelho, fluorescência e SAXS em membranas de Nafion hidratadas a extensão de contra-íons condensados foi estimada dentro de um intervalo de 72% a 98% [49,50]. Estudos de SANS reportaram que os contra-íons não são homogeneamente distribuídos entre os domínios iônicos [51]. Eles são, na maioria das vezes, localizados na interface polímero-água para reduzir as repulsões eletrostáticas entre os grupos SO_3^-, confirmando a condensação de contra-íons no Nafion [51].

Em soluções de polieletrólitos, a relaxação em alta frequência observada no espectro dielétrico é atribuída à polarização de moléculas de água [47]. A origem da relaxação em frequências intermediárias ainda é controversa, mas uma das hipóteses sugeridas é que está relacionada com o movimento dos contra-íons livres [47]. A relaxação em baixa frequência é atribuída à polarização de contra-íons condensados ao longo de toda cadeia do polieletrólito [47]. A relaxação em baixa frequência envolve a polarização ao longo do comprimento da cadeia do polieletrólito, enquanto que a relaxação em frequências intermediárias corresponde à polarização perpendicular, ou radial, à cadeia do polieletrólito [47].

A análise do espectro dielétrico de polieletrólitos em solução sugere que o mecanismo de polarização das cadeias ocorre por meio do movimento dos contra-íons livres e contra-íons condensados em torno dos grupos iônicos distribuídos ao longo da cadeia polimérica em função da aplicação de uma diferença de potencial [15,47]. Esse movimento de contra-íons pode ser sugerido pelo tempo de relaxação que, em baixas frequências é determinado pelo coeficiente de fricção para contra-íons condensados se movendo ao longo de uma cadeia principal de poliíons [47]. Sendo assim, é necessário que haja o fenômeno de condensação de contra-íons para que ocorra a polarização ao longo das cadeias do polieletrólito pelo mecanismo de difusão iônica. O mecanismo de polarização ao longo do comprimento de uma única cadeia de polieletrólito em solução pode ser representado por meio do esquema proposto neste trabalho (**Figura 7**).

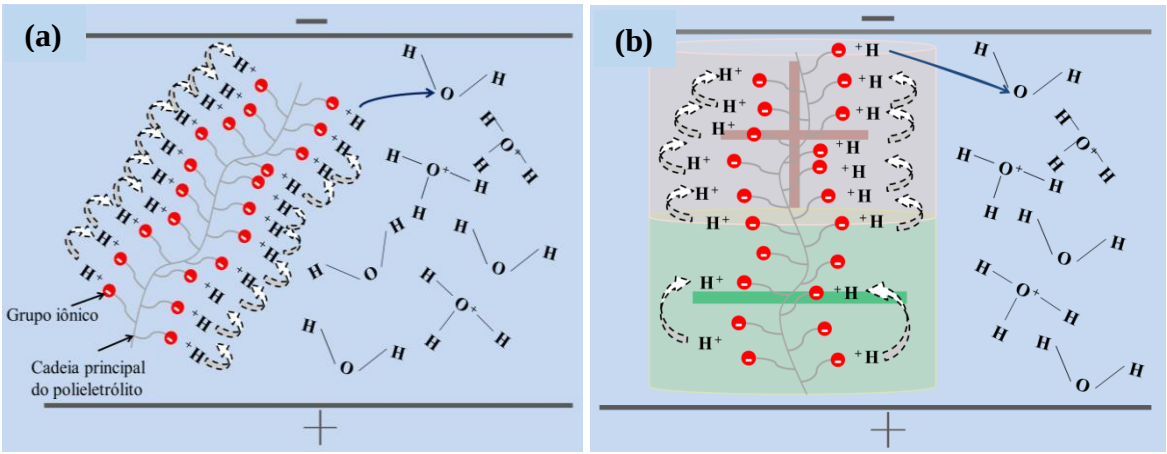

Figura 7 – Mecanismo de polarização ao longo do comprimento de uma cadeia de polieletrólito em solução. (a) movimento dos contra-íons condensados ao longo da cadeia polimérica em direção ao polo negativo gerado pela aplicação do campo elétrico; (b) polarização e orientação da cadeia do polieletrólito na direção de aplicação do campo.

O tempo necessário para que os contra-íons condensados (representado pelo íon H^+ na **Figura 7**) percorram toda a extensão da cadeia do polieletrólito é maior que o tempo necessário para a movimentação dos contra-íons livres na água, uma vez que a relaxação em baixa frequência é atribuída à polarização de contra-íons condensados e em frequências intermediárias é atribuída à polarização dos contra-íons livres. Desta forma, a difusão dos contra-íons condensados é a etapa determinante do processo de polarização da cadeia, acarretando em um acúmulo de cargas opostas nas extremidades da cadeia do polieletrólito quando submetidas a um campo elétrico (**Figura 7b**). A polarização da cadeia do polieletrólito em solução fornece uma alta tendência ao alinhamento paralelo às linhas de campo.

O espectro dielétrico para soluções de Nafion é muito similar ao observado para soluções de polieletrólitos [15]. Tal análise sugere que, possivelmente, o mecanismo de polarização das cadeias do Nafion em solução é semelhante ao mecanismo de polarização das cadeias de polieletrólitos em solução. Essa suposição indica que a polarização das cadeias do Nafion ocorre devido ao mecanismo de condensação de contra-íons. Para ocorrer o fenômeno de condensação de contra-íons é necessário que haja uma alta densidade iônica na cadeia polimérica [15]. Logo, para que as cadeias poliméricas do Nafion sofram polarização por meio do mecanismo de condensação de contra-íons os grupos sulfônicos presos ao longo da cadeia polimérica devem estar próximos uns aos outros, ou seja, sua estrutura deve obedecer a de um copolímero em bloco iônico.

A sequência dos comonômeros na cadeia polimérica do Nafion ainda é desconhecida, e um dos maiores desafios na investigação sobre sua microestrutura é justamente a determinação da ordem sequencial da distribuição dos comonômeros iônicos ao longo da cadeia polimérica principal [14,29]. Simulações computacionais do processo de copolimerização do Nafion mostraram que os resultados de SAXS para o Nafion com a estrutura de copolímero em bloco estão mais próximos dos resultados experimentais observados para o Nafion comercial [14].

Em outros tipos de sistemas de copolímeros em bloco, como o poli(arileno éter sulfona) por exemplo, nas medidas de SAXS é evidenciada a ausência do pico do ionômero quando a distribuição dos monômeros é aleatória [52]. Esse comportamento não é observado para o Nafion, o que traz questionamentos sobre sua distribuição monomérica mais representativa.

Outras características estruturais do Nafion também estão em concordância com a sequência monomérica em bloco da cadeia principal [14,53,54,55]. Por exemplo, uma vez

que as cadeias laterais não podem ser acomodadas em domínios cristalinos bem ordenados, o tamanho de cristalito usualmente observado de 4,4 nm de Nafion indica uma sequência de 34 unidades de CF_2 [54]. Da mesma forma, longos comprimentos de persistência (10 – 40 nm) foram estimados por AFM para cadeias simples de Nafion em solução aquosa, sugerindo que segmentos longos das cadeias poliméricas possuem cadeias laterais em certa proximidade permitindo que as repulsões eletrostáticas afetem o comprimento de persistência do contorno da cadeia principal [40,53]. Estudos anteriores de ressonância magnética nuclear (RMN) mostraram que os grupos laterais pendentes são agregados em domínios de ~ 3,8 nm com uma periodicidade de ~ 10 nm [55], sugerindo que a estrutura polimérica de Nafion seja de um copolímero em bloco.

1.4 Copolímero em bloco

Copolímero em bloco (BCP – *Block copolymer*) é uma classe específica de copolímeros produzida pela combinação de dois ou mais blocos de polímeros quimicamente diferentes, cada um de uma série linear de monômeros idênticos, por meio de ligações covalentes [56-59]. O avanço na síntese de polímeros tem permitido a produção de copolímeros em bloco com uma infinidade de arquiteturas moleculares [56,57,59]. A arquitetura molecular mais simples e estudada é o copolímero linear dibloco AB, onde A e B são unidades monoméricas genéricas [57,59]. A **Figura 8** mostra alguns tipos de arquiteturas moleculares para copolímeros em bloco.

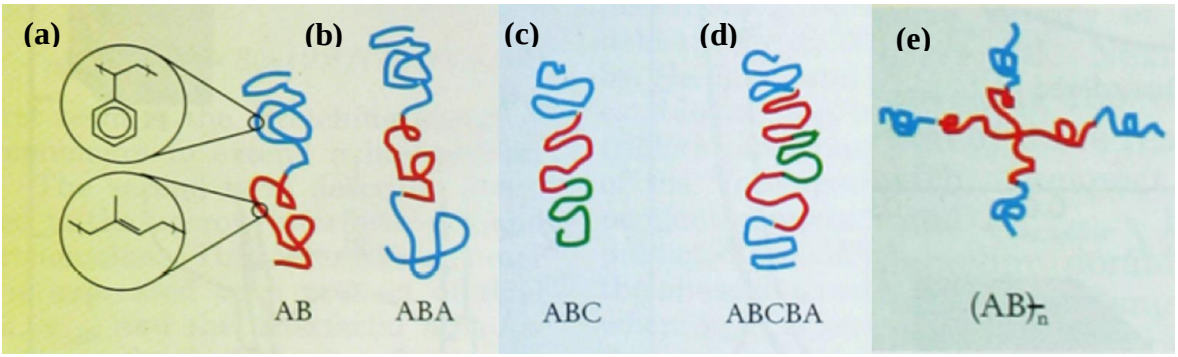

Figura 8 – Exemplos de arquiteturas moleculares de copolímeros em bloco: (a) linear dibloco AB; (b) linear tribloco ABA; (c) linear tribloco ABC; (d) linear tribloco ABCBA; (e) bloco estrela AB [59].

As ligações covalentes entre os blocos impedem uma separação de macrofase como ocorre quando espécies quimicamente diferentes são misturadas como água e óleo e

blendas poliméricas, por exemplo [58,59]. No entanto, a incompatibilidade termodinâmica entre os diferentes blocos componentes da estrutura dos copolímeros em bloco faz com que ocorra uma separação de fases em escala nanométrica com o objetivo de minimizar a energia livre, esse processo é chamado de separação de microfase [58,59]. Essa separação de fases é responsável por uma das principais características dos copolímeros em bloco que é sua capacidade de automontagem (*self-assemlby*), nos estados fundido e sólido, em estruturas ordenadas em nanoescala com uma infinidade de morfologias incluindo esferas, cilindros, lamelas, micelas e outras montagens ainda mais complexas [56-59].

O processo de automontagem vem sendo amplamente estudado por meio de experimentos e simulações e é atribuído a dois fatores: energia interfacial entre os dois blocos quimicamente diferentes (contribuição entálpica), e alongamento da cadeia (contribuição entrópica) [56,57,58]. A energia interfacial entre os dois blocos quimicamente diferentes faz com que eles se separem para minimizar o contato e essa separação é contrabalanceada pelas forças entrópicas das ligações covalentes [59]. Essas forças refletem que para manter os blocos A e B separados, os copolímeros devem adotar configurações estendidas muitas vezes chamadas de "elasticidade da cadeia" [59].

Para os copolímeros em bloco convencionais (formado por monômeros sem íons) extensivos estudos têm sido realizados e teorias foram bem desenvolvidas para descrever o comportamento termodinâmico e de fases [57,59,60]. Acredita-se que, para os copolímeros em bloco convencionais, quanto mais simétricos forem os diblocos maior a tendência em se observar uma fase lamelar [60]. Por outro lado, para o copolímero em bloco sulfonado poli(estirenossulfonado-*b*-metilbutileno) (PSS-*b*-PMB) com a variação do nível de sulfonação uma série de morfologias são observadas em copolímeros quase simétricos (f_{PSS}= 0,45 a 0,5) [60]. O nível de sulfonação também foi observado ser um fator importante no processo de automontagem (mudança de morfologia) para outros copolímeros dibloco [61,62]. Está claro então que a introdução de grupos iônicos em blocos de copolímeros resulta em uma grande diferença do comportamento de fases entre copolímeros em bloco com cargas e sem cargas [60]. Uma das classes de copolímeros com grupos iônicos são os ionômeros de copolímeros em bloco.

1.4.1 Ionômeros de copolímeros em bloco

Os ionômeros de copolímeros em bloco combinam as características de dois sistemas poliméricos: ionômeros e copolímeros em bloco [30]. Sendo assim, em tese, os

ionômeros de copolímero em bloco devem reunir essas duas características resultando na automontagem em uma morfologia trifásica, onde os diferentes blocos constituintes do copolímero em bloco se separam em microfases devido à incompatibilidade termodinâmica entre eles e outra separação de fases ocorre dentro do bloco iônico devido às interações eletrostáticas entre pares iônicos [30]. A morfologia trifásica automontada sem aplicação de nenhum estímulo externo foi observada em um estudo realizado para o copolímero tribloco sulfonado poli(estireno-*b*-(etileno-co-butileno)-*b*-estireno) (S-SEBS) utilizando a técnica de SAXS, que confirmou a coexistência de comprimentos de escalas com 3 – 4 nm para os domínios iônicos e 20 – 30 nm para a morfologia do copolímero [63].

Ao contrário dos ionômeros aleatórios que são copolímeros nos quais os grupos iônicos são dispostos de forma aleatória ao longo da cadeia polimérica, os ionômeros de copolímeros em bloco são compostos por uma sequência altamente ordenada de blocos iônicos e não iônicos [8]. Essa característica exibida por ionômeros de copolímeros em bloco promove a formação de morfologias nanoestruturadas únicas e, consequentemente, propriedades de transporte de íons diferentes e superiores em comparação aos ionômeros aleatórios [4,8,64]. Uma possível explicação para isso é que ionômeros de copolímeros em bloco possuem blocos hidrofílicos com altos teores iônicos resultando em uma separação de fases mais pronunciada e formação de nanoestruturas com uma fase condutiva distinta e melhor conectividade entre os domínios iônicos [65].

Os ionômeros de copolímeros em bloco são interessantes para aplicação em diversos campos como biomedicina, biomateriais, microeletrônicos, materiais fotoelétricos, dispositivos eletroquímicos aquosos e célula a combustível, já que uma das principais exigências para o alto desempenho da célula PEFC é a facilidade de transporte de íons [4,30]. Os ionômeros usados como eletrólito na célula a combustível PEM consistem em cadeias principais fluoradas ou aromáticas com grupos de ácido sulfônico pendente, que requer água para um transporte protônico efetivo e desempenho desejado da célula a combustível [4]. Nos copolímeros em bloco sulfonados ou que contém íons presos às cadeias laterais, o bloco iônico é responsável pela condução iônica eficiente enquanto o bloco não iônico garante a estabilidade mecânica da membrana polimérica [4]. O aumento do nível de sulfonação contribui para aumento da hidrofilicidade de blocos sulfonados, resultando em uma separação de fases mais pronunciada e aumento da condutividade protônica como já demonstrado em alguns estudos [8,30,64]. O aumento da condutividade iônica também pode ser alcançado através da produção de materiais com estruturas anisotrópicas, favorecendo o transporte iônico [66,67].

Materiais de copolímeros em bloco com estruturas anisotrópicas podem ser produzidos por meio do alinhamento de seus domínios, resultando na maximização de propriedades na direção de interesse [4,10]. O alinhamento pode ser induzido, dentre outros fatores, por campo elétrico e magnético [10,19]. Uma breve descrição sobre alguns estudos relativos à nanoestruturação de copolímeros em bloco por meio da aplicação do campo elétrico e magnético será apresentada na próxima seção.

1.4.2 Nanoestruturação de copolímeros em bloco por campo elétrico

Por simetria, as microestruturas esféricas não exibem anisotropia e o campo elétrico não pode agir para alinhar a microestrutura, enquanto microestruturas cilíndricas e lamelares interagem anisotropicamente com o campo elétrico [10]. A orientação de mínima energia para as microestruturas cilíndrica e lamelar é aquela onde os eixos cilíndricos e as superfícies lamelares estão orientados de forma paralela às linhas de campo [10,18].

O copolímero simétrico dibloco poli(estireno-*b*-isopreno) (PS-*b*-PI) foi estudado para verificar a mudança na orientação das lamelas componentes de sua microestrutura durante o alinhamento por um campo elétrico de 180 kV cm^{-1} [68]. Nesse estudo, foi possível observar por meio das curvas de SAXS ao longo do ângulo azimutal que o copolímero estava inicialmente ordenado e, com aplicação do campo elétrico, ocorreu uma rápida reorientação da microestrutura que passou de lamelas orientadas perpendicularmente às linhas de campo para lamelas orientadas paralelamente às linhas de campo elétrico [68].

A caracterização realizada por meio da técnica de TEM para o copolímero em bloco poli(estireno-*b*-metacrilato de metila) (PS-*b*-PMMA) mostrou que a aplicação do campo elétrico durante o resfriamento do polímero pode levar à ordenação da sua microestrutura composta por microdomínios cilíndricos de PMMA em uma matriz de PS de forma paralela às linhas de campo elétrico [69]. Foi observado que quanto mais próximo da região central dos eletrodos (maior o valor do campo elétrico ≈ 37 kV cm^{-1}) maior o alinhamento da microestrutura cilíndrica, e quanto mais afastado da região central dos eletrodos (menor o valor do campo elétrico ≈ 20 kV cm^{-1}) menor o alinhamento da microestrutura cilíndrica [69]. Sendo assim, pode-se quantificar o grau de alinhamento como uma função da força do campo elétrico (E) [69]. Outro estudo realizado para o copolímero em bloco PS-*b*-PMMA mostrou por meio da técnica de SAXS, que o

alinhamento de seus microdomínios é possível com a aplicação de um campo elétrico de 17,7 kV cm^{-1} durante o resfriamento do polímero [18].

Em comparação com o PS-*b*-PMMA, o campo elétrico necessário para orientar os microdomínios do PS-*b*-PI foi ~ 5 – 10 vezes maior [68]. Essa diferença nos valores de campo elétrico foi explicada por meio da constante dielétrica, uma vez que para os copolímeros em bloco sem íons quanto maior a diferença de constante dielétrica entre os blocos mais fácil é a orientação, sendo $\varepsilon_{PS} = 2,5$, $\varepsilon_{PMMA} = 3,6$, $\varepsilon_{PI} = 2,37 – 2,45$ [68]. Como os polímeros sem íons possuem baixos valores de constante dielétrica ($\varepsilon \sim 2 – 100$) [13,16], não é possível haver grandes diferenças entre a constante dielétrica dos blocos constituintes do copolímero, resultando na necessidade de aplicação de campos elétricos altos para alcançar o alinhamento dos domínios.

A aplicação de um campo elétrico de 15 kV cm^{-1} produziu o alinhamento das lamelas componentes da microestrutura do copolímero dibloco poli(estirenossulfonado-*b*-metilbutileno) (PSS-*b*-PMB) de forma perpendicular ao plano do filme, verificado por meio das técnicas de SAXS e TEM [70]. Esse copolímero contém grupos sulfônicos anexados no bloco de PS, ou seja, é um copolímero em bloco que contém íons. Possivelmente, em função da maior diferença de constante dielétrica entre os blocos promovida pela presença dos grupos sulfônicos, o campo elétrico necessário para produzir o alinhamento da microestrutura do copolímero em bloco PSS-*b*-PMB foi relativamente menor que o campo elétrico necessário observado para produzir alinhamento nos copolímeros em bloco sem íons.

1.4.3 Nanoestruturação de copolímeros em bloco por campo magnético

É desejável que membranas poliméricas para aplicação em dispositivos, como células a combustível, sejam relativamente finas [20]. O alinhamento de domínios componentes da estrutura em filmes finos é um obstáculo, pois métodos típicos como o alinhamento mecânico de cisalhamento não podem ser aplicados e o alinhamento por campo elétrico é dificultado por questões de ruptura dielétrica [19]. O campo magnético é, portanto, interessante para produção de filmes finos com estruturas alinhadas [19]. A nanoestruturação dos copolímeros em bloco dirigida por campo magnético pode ser realizada por meio do resfriamento do copolímero a partir de uma temperatura acima da temperatura de transição ordem-desordem (temperatura na qual há uma transição entre

diferentes fases do copolímero em bloco) na presença de um campo magnético adequado [71].

Estudos experimentais realizados em uma variedade de copolímeros em bloco confirmaram que próximo a temperatura de transição ordem-desordem esses materiais são constituídos de grãos anisotrópicos [72,73]. Em função dessa anisotropia, os grãos de copolímeros em bloco sofrem rotação com a ação do campo magnético produzindo microdomínios orientados que crescem com a diminuição da temperatura [71]. O mecanismo de alinhamento para copolímeros em bloco quando submetidos a um campo magnético é complexo, pois o crescimento de grãos ocorre junto com a rotação de grãos e as taxas de nucleação e crescimento e a viscosidade do copolímero em bloco são função da temperatura [71].

O alinhamento por campo magnético ocorre devido à anisotropia de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$), que dá origem à densidade de energia magnetostática anisotrópica (ϵ_m) [71]. O forte alinhamento de um grão individual de um copolímero em bloco ocorre quando a diferença de energia magnetostática entre orientações ortogonais (ΔE) é significante comparada com a escala de enérgica térmica, obedecendo às equações 4 e 5 [71,74].

$$\left|\Delta Em\right| = \left|\Delta\epsilon_m\right| V_g \gg k_B T \tag{4}$$

$$\Delta\epsilon_m = -\Delta\chi B^2/2\mu_0 \tag{5}$$

onde $V_g = \xi^3$ é o volume de grão com dimensão ξ, o $\Delta\epsilon_m$ é a diferença na densidade de energia magnetostática entre grãos de orientação ortogonal e B é a força do campo magnético [71,74]. Sendo assim, o alinhamento em copolímeros em bloco promovido por campo magnético pode ocorrer quando há grãos suficientemente grandes, altos valores de campo magnético e/ou altos valores de anisotropias de susceptibilidade magnética [74].

Copolímeros em bloco convencionais exibem valores muito pequenos de anisotropia de susceptibilidade magnética devido à natureza aleatória das cadeias e à similaridade das espécies multicomponentes [71,75]. A presença de unidades anisotrópicas, como cristais líquidos, eleva o $\Delta\chi$ a um valor eficiente para produzir o alinhamento em um campo magnético de baixa intensidade [71,75].

O estudo da influência do campo magnético no alinhamento dos domínios do copolímero em bloco poli(óxido de etileno-*b*-metacrilato) (PEO-*b*-PMA) com segmentos

de cristal líquido (LC) anexados ao PMA como cadeia lateral foi investigado por meio da aplicação de campos magnéticos de diferentes intensidades [19,75]. À temperatura ambiente esse copolímero apresenta uma morfologia de cilindros hexagonais compactos de PEO inserido em uma matriz cristalina de PMA com segmentos de cristal líquido anexados [71]. As camadas de PMA/LC são arranjadas de forma perpendicular ao eixo dos cilindros. Campos magnéticos de 0 – 6 T foram aplicados durante o resfriamento do copolímero e o aumento na ordem do sistema com o aumento da intensidade do campo foi bem pronunciado [19]. De acordo com padrões 2D de SAXS, as camadas de PMA/LC foram altamente orientadas de forma perpendicular à direção de aplicação do campo produzindo, consequentemente, a orientação dos cilindros de PEO de forma paralela à aplicação do campo [19].

O estudo de SAXS mostrou que o processo de alinhamento para o copolímero em bloco PEO-*b*-PMA/LC ocorre por meio de uma lenta rotação de grãos em função do impedimento do movimento de grãos promovido pela viscosidade do polímero [75]. Além disso, os dados sugeriram que o sistema apresenta transição de cilindros alinhados perpendicularmente para cilindros alinhados paralelamente à aplicação do campo [75]. Estado transitório semelhante já foi visto por meio do estudo do alinhamento do copolímero em bloco PS-*b*-PI com aplicação do campo elétrico [68].

1.5 Membranas nanoestruturadas produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético

Nos polímeros que contêm íons na cadeia, a perturbação elétrica ou magnética atua diretamente nos domínios iônicos da matriz polimérica devido à maior constante dielétrica em relação à fase não iônica, promovendo o alinhamento dos domínios iônicos e, consequentemente, a produção de materiais com propriedades anisotrópicas [10,19,66]. O alinhamento dos domínios iônicos produz o aumento da condutividade iônica em função da facilidade de transporte de íons ao longo dos canais condutivos [10,66].

Para que seja possível o alinhamento dos microdomínios iônicos por meio da aplicação de um campo, as cadeias devem ter mobilidade adequada para se movimentar ao longo da direção do campo [76]. A mobilidade das cadeias poliméricas é dificultada quando o polímero está no estado semicristalino, portanto, para aumentar a flexibilidade das cadeias e facilitar seu movimento é necessário que o polímero esteja no estado amorfo quando o campo for aplicado [76].

Um estudo realizado para o polímero sulfonado poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno) (SPPO) confirmou a possibilidade do alinhamento de estruturas iônicas em membranas poliméricas de troca iônica por meio da aplicação de um campo elétrico [67]. O alinhamento dos grupos sulfônicos foi realizado de duas formas diferentes: paralela ao plano do filme (E = 25 V cm^{-1}) e perpendicular ao plano do filme (diferentes potenciais 0 – 5 V). Para ambos os experimentos as estruturas foram alinhadas de forma paralela à aplicação do campo elétrico [67]. Para as amostras produzidas com canais iônicos ordenados de forma paralela à superfície das amostras os valores de condutividade foram $\sigma_{\perp}$ = 0,0048 S cm^{-1} e $\sigma_{\parallel}$ = 0,022 S cm^{-1} [67]. Para a membrana produzida com os canais iônicos ordenados de forma perpendicular à superfície das amostras com potenciais de 1 V, 2 V e 3 V os valores de condutividade ($\sigma_{\perp}$) foram 0,0208 S cm^{-1}, 0,1091 S cm^{-1} e 0,0462 S cm^{-1}, respectivamente [67]. Ambos os resultados foram atribuídos à maior liberdade de movimento dos íons através dos canais iônicos alinhados. As diferenças nos valores de condutividade observadas para membranas produzidas com diferentes valores de potencial aplicados foram justificadas pela reorientação da estrutura morfológica de acordo com a condição de tensão elétrica aplicada, sendo que a formação de canais iônicos é fortemente dependente da tensão aplicada [67].

O alinhamento da estrutura do polieletrólito sulfonado poli(2,2'-dissulfonil-4,4'-tereftalamida de benzidina) (PBDT) com contra-íons Na^{+} em solução aquosa foi estudado por meio da aplicação de um campo magnético de 7 T [44]. Acima de uma concentração crítica de PBDT em solução aquosa (1,2% em peso de PBDT), as moléculas anfifílicas de polímero interagem com o solvente de maneira a formar estruturas anisotrópicas de hastes rígidas com alta densidade iônica linear ao longo da cadeia polimérica [44]. Em um campo magnético, a anisotropia da estrutura de haste permite seu ordenamento, e ela passa de aleatória para alinhada com o seu eixo paralelo à aplicação do campo [44]. Nesse estudo, soluções aquosas de PBDT até 5% em peso foram alinhadas uniformemente em um campo magnético [44].

1.5.1 Alinhamento da microestrutura do Nafion induzido por campo elétrico e magnético

Estudos de simulação dinâmica-molecular foram realizados para investigar as mudanças morfológicas induzidas no Nafion pela imposição de um campo elétrico [77,78]. A simulação indicou que a aplicação de um forte campo elétrico (E ≈ 10^{4} – 10^{5} kV cm^{-1}) pode provocar uma mudança de morfologia, onde as estruturas cilíndricas desordenadas

componentes da microestrutura do ionômero em solução são alinhadas com seu eixo paralelo à aplicação do campo elétrico [77,78]. Apesar do uso de altos valores de campo elétrico nas simulações, os autores afirmaram que, sob condições de *casting*, onde as membranas estão acima da temperatura de transição vítrea, baixos valores de campo elétrico são suficientes para induzir morfologias orientadas em um sistema com alta permissividade dielétrica [78]. A morfologia induzida pelo campo permanece a mesma depois de remover o campo aplicado, isso sugere que a estrutura ordenada pode ter menor energia livre que a estrutura isotrópica [77,78].

Além dos estudos de simulação, uma combinação de estudos de EIS, AFM e SAXS revelaram que as nanofibras constituintes da microestrutura do Nafion quando submetidas a um campo elétrico exibem polarizabilidade ao longo do seu comprimento [15,16,17]. Destarte, a aplicação do campo elétrico ou magnético durante a preparação por conformação por evaporação em molde (*casting*) permitiria o controle da morfologia dos ionômeros, produzindo filmes com propriedades anisotrópicas, como a condutividade iônica, na direção de interesse para aplicação em células a combustível.

O *casting* consiste na formação de filmes a partir da evaporação de solventes orgânicos de alta temperatura de ebulição [28]. Esses solventes atuam como plastificantes e possibilitam o processamento do filme em alta temperatura, fornecendo energia térmica suficiente para obter uma morfologia semelhante à da membrana comercial produzida por extrusão [28]. Entretanto, estudos de SANS realizados para membranas produzidas por *casting* e extrusão, mostraram que o método de processamento e as condições de preparação afetam a estrutura da membrana [29]. Para as membranas produzidas por *casting* foi verificada uma morfologia isotrópica, e as membranas produzidas por extrusão exibiram morfologia anisotrópica [29].

Estudos do alinhamento dos domínios iônicos do Nafion por meio da produção de membranas por *casting* assistido por campo elétrico (contínuo ou alternado) foram realizados [76,79,80]. Em um dos estudos realizados, um campo elétrico alternado de 4,5 kV cm^{-1} foi aplicado na direção perpendicular ao plano do filme durante o *casting* [79]. Nesse estudo, o tetracloreto de carbono (CCl_4) foi utilizado para promover a separação de fases em uma solução de Nafion/dimetilformamida (DMF), com o objetivo de facilitar a resposta da solução à aplicação do campo elétrico [79]. Os autores afirmaram com base nos resultados das técnicas de SAXS, espalhamento de raios X em altos ângulos (WAXS) e condutividade que os dados obtidos estão relacionados com uma orientação de canais

protônicos na direção paralela à aplicação do campo (perpendicular ao plano da membrana) [79].

Mudanças microestruturais reveladas por meio das técnicas de TEM, difração de raios X e FTIR foram observadas para membrana de Nafion produzida por meio da aplicação de um campo elétrico (valor não informado, porém um potencial de 0 – 3 V foi utilizado) durante o *casting* de uma solução de Nafion/dimetilacetamida (DMAc) [80]. Para as amostras produzidas por *casting* sem aplicação do campo elétrico os valores de condutividade medida paralelamente e perpendicularmente ao plano da amostra foram 0,137 S cm^{-1} e 0,111 S cm^{-1}, respectivamente [80]. Por outro lado, para as amostras produzidas por *casting* assistido por campo elétrico os valores de condutividade medida paralelamente e perpendicularmente ao plano da amostra foram 0,231 S cm^{-1} e 0,276 S cm^{-1} (3 V), respectivamente [80]. O aumento notável na condutividade para as membranas produzidas com aplicação do campo elétrico comparado à membrana não modificada pelo campo foi atribuído às mudanças microestruturais provocadas pelo campo [80].

Membranas de Nafion foram preparadas por meio da aplicação de um campo de 7,5 kV cm^{-1} durante o processo de *casting* de uma solução de Nafion/dimetilacetamida [76]. O campo elétrico foi aplicado tanto de forma perpendicular como de forma paralela ao plano da membrana. As técnicas de TEM e AFM aplicadas para o estudo das membranas revelou estruturas em forma de hastes alinhadas na mesma direção de aplicação do campo elétrico (estruturas paralelas ao campo elétrico) [76]. Como os grupos SO_3H são localizados ao redor da superfície das hastes, as membranas produzidas com hastes ordenadas de forma perpendicular ao plano da membrana apresentaram maior valor de condutividade protônica medida perpendicularmente ao plano [76].

Em todos os estudos realizados para membranas de Nafion produzidas por meio da aplicação de um campo elétrico durante o *casting*, o aumento de condutividade foi atribuído ao alinhamento dos microdomínios que se orientam de forma paralela à direção de aplicação do campo. Ademais, foi verificado que o alinhamento é possível por meio da aplicação de um campo elétrico alternado ou contínuo.

Não foi possível encontrar nas principais bases de dados científicas estudos sobre o mecanismo de polarização e sua relação com a morfologia de membranas de Nafion para justificar o alinhamento por campo elétrico. Além disso, não há dados na literatura sobre a realização da nanoestruturação de membranas de Nafion por meio da aplicação do campo magnético.

1.6 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a investigação do mecanismo de polarização de ionômeros perfluorados e aplicação dos conhecimentos obtidos para confecção de filmes nanoestruturados de alto desempenho com alinhamento preferencial dos domínios que compõem a microestrutura do polímero por campo elétrico ou magnético promovendo a maximização das propriedades de transporte na direção de interesse de células a combustível.

2 EXPERIMENTAL

Este capítulo divide-se em duas partes: Preparação de filmes poliméricos de Nafion com diferentes valores de peso equivalente (PE), e preparação de membranas nanoestruturadas de Nafion por *casting* assistido por campo elétrico e magnético. As técnicas de caracterização utilizadas serão descritas na sequência.

2.1 Materiais utilizados

Neste trabalho, foram utilizados *pellets* de Nafion na forma não iônica para a preparação das membranas com diferentes valores de PE e uma solução comercial de Nafion (forma iônica) para preparação dos filmes por *casting*. Os filmes comerciais de Nafion N115 e N117 foram utilizados como referência para as propriedades estudadas.

Na forma não iônica as cadeias laterais do Nafion possuem apenas terminações SO_2F enquanto na forma iônica possuem apenas terminações SO_3H. A **Tabela 1** mostra algumas das principais características das amostras de Nafion utilizadas neste estudo.

Tabela 1 – Amostras de Nafion utilizadas e suas principais características.

Amostra	**Fabricante**	**Processo de fabricação**	**Espessura (µm)****	**PE (g eq^{-1})**	**Forma**
Pellets	Dupont	Extrusão	-	1000	Não iônica
Solução	Dupont	Dissolução do filme de Nafion em alta pressão	-	1100	Iônica (ácida)
N115*	Dupont	Extrusão	130	1100	Iônica (ácida)
N117*	Dupont	Extrusão	183	1100	Iônica (ácida)

* Filme (membrana) de Nafion comercial

** Espessuras das amostras secas

2.2 Membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente (PE)

Para a preparação de membranas de Nafion com diferentes valores de PE, incialmente foram produzidas membranas por meio da prensagem de granulados (*pellets*) de Nafion obtidos por meio do processo de extrusão na forma não iônica (**Tabela 1**). O processo de prensagem foi realizado de acordo com o diagrama de blocos da **Figura 9**.

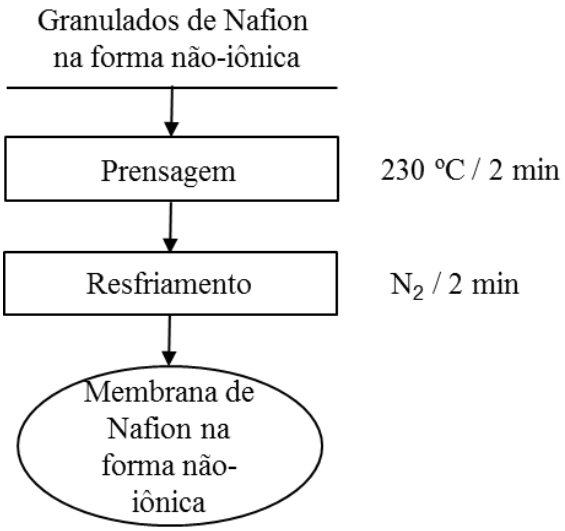

Figura 9 – Diagrama de blocos para a obtenção de membranas poliméricas por meio da prensagem dos granulados de Nafion.

Os granulados de Nafion (220 mg) foram colocados entre duas folhas de papel alumínio, e este conjunto posicionado entre duas placas metálicas de 10 cm^2 de área. Filmes de ~ 100 µm foram preparados sob pressão de 22,5 kgf cm^{-2} durante 2 min a 230 ºC (acima da temperatura de fusão do Nafion de ~ 200 ºC). Com o objetivo de impedir a cristalização parcial do filme, o resfriamento pós-prensagem foi feito imediatamente em imersão em nitrogênio (N_2) líquido por 2 min.

Na forma não iônica as cadeias laterais possuem terminações SO_2F que, para produção de membranas com diferentes valores de PE, foram gradualmente substituídas por grupos iônicos (SO_3H) ao longo da cadeia polimérica por meio de duas etapas, de acordo com a representação mostrada na **Figura 10**.

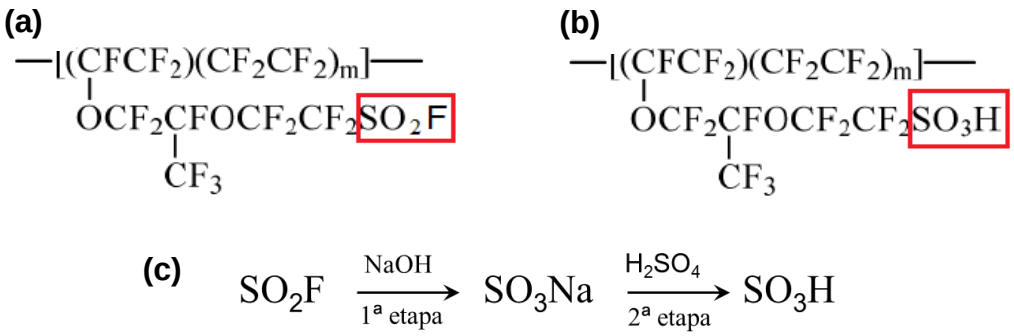

Figura 10 – Representação da estrutura química do Nafion nas formas: (a) não iônica (SO_2F); (b) iônica (ácida – SO_3H); (c) esquema das etapas de conversão dos grupos não iônicos para iônicos.

Primeiramente, os grupos SO_2F foram convertidos em SO_3Na por meio da substituição nucleofílica em meio alcalino. Para tanto, os filmes produzidos por meio da prensagem dos granulados de Nafion na forma não iônica foram mergulhados em soluções de hidróxido de sódio (NaOH, Aldrich, PA), dimetilsulfóxido (DMSO, Aldrich, PA) e água deionizada (>15 ΩM, Millipore) e posicionados em forno a 80 ºC por 6 h. A sequência experimental está representada no diagrama de blocos da **Figura 11**.

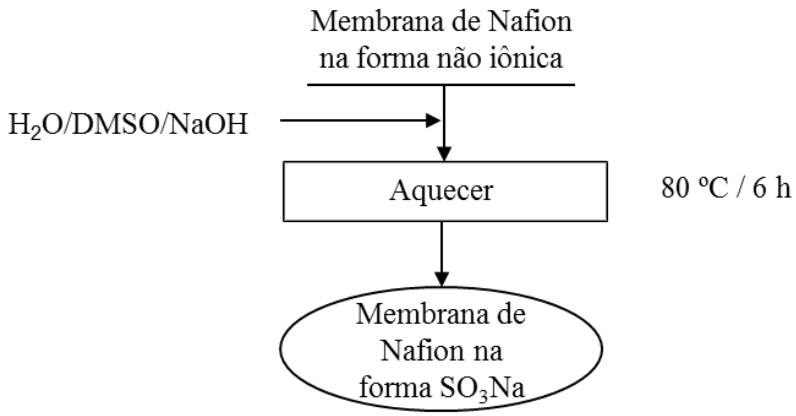

Figura 11 – Diagrama de blocos para conversão dos grupos SO_2F em SO_3Na (1ª etapa de conversão).

Para obtenção de um filme polimérico com conversão de todos os grupos SO_2F em SO_3Na utiliza-se a seguinte razão volumétrica: 50% de água, 35% de DMSO e 15% de NaOH. Para produzir os filmes poliméricos com diferentes PE foram utilizadas diferentes concentrações de NaOH entre 1,1 x 10^{-4} g mL^{-1} e 3,195 x 10^{-1} g mL^{-1}, de forma que a razão de número de mols entre NaOH e SO_2F variou entre 8 e 128, respectivamente.

Após a conversão dos grupos SO_2F em SO_3Na, as membranas foram submetidas ao tratamento para a troca iônica do Na^+ pelo H^+. O tratamento de troca iônica da membrana consiste basicamente em mantê-la a 80 ºC por 1h em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 / 0,1 mol L^{-1}) garantindo sua forma ácida (H^+). Entre as etapas de tratamento com ácido foram realizadas sucessivas lavagens com água pura para a remoção do excesso. As membranas com diferentes PE foram nomeadas com o código NF (Nafion).

2.3 Caracterização das membranas com diferentes valores de PE

2.3.1 Peso equivalente

Com o propósito de calcular o peso equivalente das membranas produzidas, foi utilizada a titulação de neutralização (ácido-base) para a determinação da quantidade de íons H^+ do Nafion trocados na solução, que ocorreu de acordo com a sequência experimental representada na **Figura 12**.

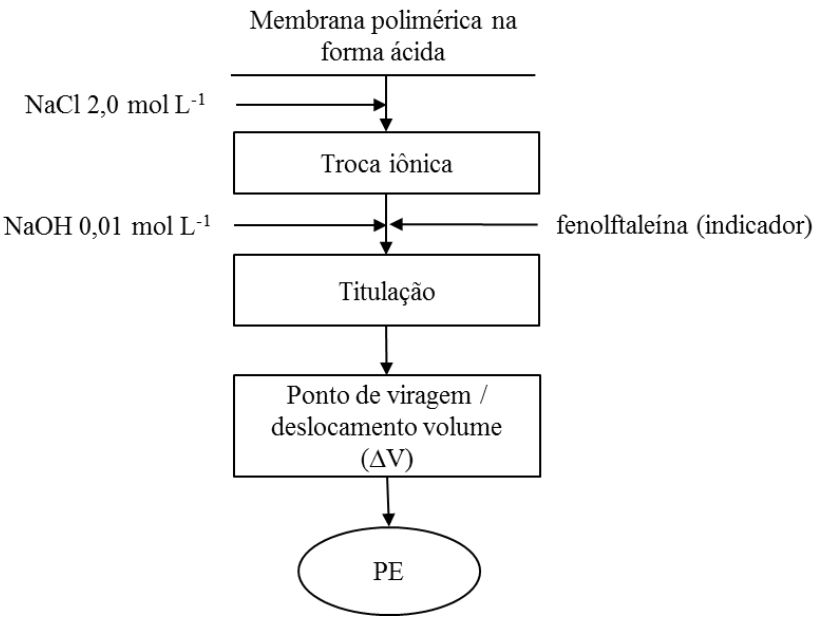

Figura 12 – Diagrama esquemático da sequência experimental para a determinação do deslocamento de volume para o cálculo do peso equivalente das membranas produzidas.

A membrana na forma ácida (H^+) foi imersa em uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl / 2,0 mol L^{-1}) durante 30 min para que houvesse a troca iônica total de H^+ para Na^+. Após a troca iônica, já com os íons H^+ em solução, foi titulada com uma solução de NaOH de concentração de 0,01 mol L^{-1} na presença do indicador fenolftaleína até que atingisse o ponto de viragem revelado pela mudança de coloração do incolor para o rosa. O volume deslocado (ΔV) foi registrado e utilizado para determinação do peso equivalente calculado por meio da equação 6.

$$PE = \frac{m_{seca}}{\Delta V M_{solução}} \quad (6)$$

onde m_{seca} é a massa da membrana pesada após a secagem a vácuo em temperatura ambiente por 3 h e $M_{solução}$ é a molaridade da solução de NaOH.

2.3.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho

As amostras produzidas com diferentes valores de PE foram analisadas utilizando três técnicas de infravermelho: refletância total atenuada (*Atenuated Total Reflectance* - ATR), transmissão e microscopia de infravermelho.

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas utilizando o espectrômetro Nicolet FTIR 6700, com acessório ATR para as medidas de refletância total atenuada com cristal de ZnSe na região de 4000 a 650 cm^{-1}. Em cada medição foram colhidos 128 espectros. No modo ATR as amostras foram medidas em umidade relativa e temperatura ambiente.

As medidas de espectros de infravermelho no modo transmissão na região do infravermelho médio (MIR – *Mid-infrared* 4000 – 600 cm^{-1}) e distante (FIR – *Far-infrared* 600 – 30 cm^{-1}) e as medidas de microscopia de infravermelho foram realizadas na linha IRIS no laboratório de luz síncrotron BESSY II do Helmholtz Zentrum Berlin (Alemanha). Os espectros de MIR e FIR foram medidos no espectrômetro Bruker Vertex 70/v. Para as medidas de infravermelho distante foi usado um *beamsplitter* KBr, um detector DLaTGS, um bolômetro de silício líquido resfriado a hélio e uma fonte interna globar. Para a realização das medidas, as amostras foram acomodadas em um carrossel (que suporta 15 amostras) acoplado em um posicionador eletrônico de amostras. Antes da realização das medidas, as membranas foram pré-condicionadas no porta-amostra a vácuo em temperatura ambiente por 30 min. Em cada medição foram colhidos 32 espectros com uma resolução de 4 cm^{-1}. O espectro de referência foi feito através da medição do compartimento da amostra vazio no espectrômetro sob vácuo. Para as medidas realizadas no modo transmissão na região do infravermelho médio e distante foram utilizadas amostras com espessura de ~ 25 µm e 100 µm, respectivamente.

A espessura do filme é uma variável importante na medição das propriedades químicas do polímero [81]. Por isso, as espessuras dos filmes com diferentes PE foram medidas e os espectros no modo transmissão foram normalizados de acordo com a espessura de cada filme. Para o método ATR o feixe deve penetrar na mesma distância para cada amostra, portanto não é necessária correção de espessura.

Medidas de microscopia de infravermelho foram realizadas utilizando o microscópio de infravermelho Thermo Nicolet Continuum com espectrômetro Nexus 670 para determinar a homogeneidade da conversão dos grupos SO_2F em SO_3H ao longo da seção transversal da amostra. As amostras selecionadas para caracterização por medidas de

microscopia de infravermelho foram: N115, NF1, NF6 e NF14. Para realizar as medidas de microscopia de infravermelho ao longo da espessura dos filmes poliméricos, as amostras precisam ser previamente cortadas com uma espessura inferior a 5 – 10 μm, para não haver saturação do detector nas medidas em modo de transmissão. Para tanto, as amostras foram cortadas em um micrótomo com faca de aço inoxidável. Os filmes foram posicionados entre dois filmes de polipropileno e fixados no micrótomo. A seção transversal das amostras foram cortadas com espessura de 5 – 10 μm e com o auxílio de um microscópio óptico as amostras foram pinçadas e posicionadas no porta amostra (célula de compressão com janelas de diamante).

A **Figura 13** apresenta a análise por microscopia ótica acoplada ao espectrômetro de infravermelho.

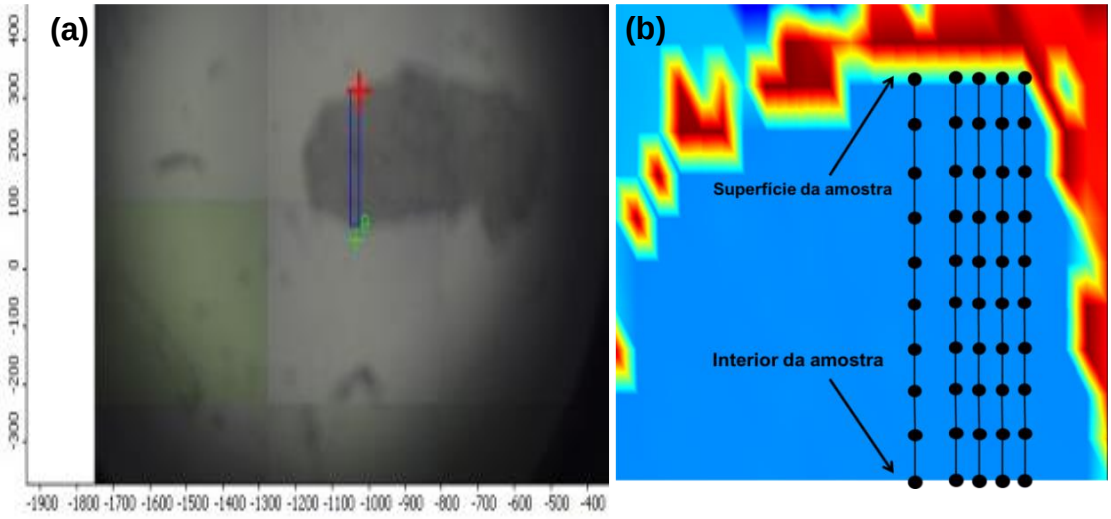

Figura 13 – (a) Microscopia ótica acoplada ao espectrômetro de infravermelho indicando a região da seção transversal do N115 em que o grau de conversão da amostra foi estudado da superfície ao centro; (b) Ampliação da área selecionada em (a) indicando os pontos onde o feixe de infravermelho foi direcionado.

A imagem observada na **Figura 13a** corresponde à secção transversal do N115. Conforme observado na escala do eixo y, a espessura da secção transversal é de ~ 234 μm que é maior do que a espessura medida fora da célula de diamante (130 μm). Esta expansão da espessura é devido ao esmagamento da amostra submetida à alta compressão no porta-amostra. As espessuras das amostras NF1, NF6 e NF14, na célula de compressão são 208, 170 e 220 μm, respectivamente. A **Figura 13b** mostra uma ampliação da área selecionada na **Figura 13a** detalhando os pontos da amostra em que as medidas de espectroscopia no

infravermelho foram realizadas. Como mostrado na **Figura 13b**, foram coletadas 5 amostragens em linha da superfície ao centro da amostra, as quais a média aritmética de tais pontos foi utilizada como medida representativa da amostra. Para cada ponto a intensidade das bandas de SO_2F (1468 cm^{-1}) e SO_3^- (1060 cm^{-1}) foram registradas e normalizadas pela banda dos grupos COC (980 cm^{-1}), que possuem intensidade relativamente constante ao longo da espessura. Os espectros de infravermelho foram analisados utilizando o programa Cytospec® (licença gratuita).

2.3.3 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)

A morfologia das membranas foi estudada por meio do espalhamento de raios X em baixo ângulo usando a radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A técnica de SAXS usando radiação síncrotron é uma das técnicas mais utilizadas para obter informações morfológicas detalhadas de membranas de PFSA [82]. As curvas de intensidade da radiação espalhada em função do vetor de espalhamento q foram obtidas na faixa de q ~ 0,02 a 0,35 $Å^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento) com comprimento de onda do feixe incidente λ = 1,488 Å. As medidas de SAXS para as amostras com diferentes PE foram realizadas com o feixe de raios X posicionado perpendicularmente ao plano das amostras.

2.3.4 Absorção de água

A massa das membranas foi pesada em balança analítica (Kern 770). Para obtenção da massa seca, cada membrana foi posicionada na estufa sob vácuo por 3 h à temperatura ambiente e em seguida foi pesada. Para medir a massa úmida, cada membrana foi imersa em água por 3 h, retirado o excesso de água e pesada. O cálculo da capacidade de absorção de água (ΔM) foi feito por meio da equação 7.

$$\Delta M = \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{seca}} * 100 \quad (7)$$

2.3.5 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS)

As medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas para avaliar a condutividade iônica e a constante dielétrica das membranas produzidas. Para as

membranas com diferentes valores de PE, a condutividade foi medida apenas de forma perpendicular ao plano das amostras, como representado na **Figura 14**.

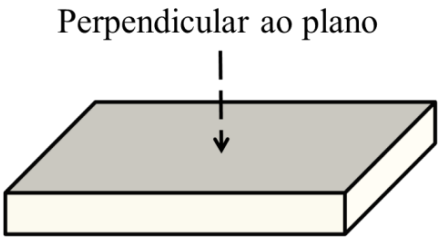

Figura 14 – Representação da medida de condutividade realizada de forma perpendicular ($\sigma_{\perp}$) ao plano das amostras.

Para as medidas realizadas perpendicularmente ao plano (direção de aplicação em células a combustível), as amostras foram cortadas em formato circular com diâmetro de aproximadamente 1,4 cm, posicionadas entre eletrodos de tecido de carbono e fixadas em um porta amostra sob pressão constante de uma mola. Precedentemente à obtenção das medidas elétricas em função da temperatura, as amostras foram posicionadas no porta-amostra e pré-condicionadas para garantir o equilíbrio com a câmara de medidas em umidade relativa (RH) de 100% por 24 h à temperatura ambiente. Para obtenção de resultados comparáveis, todas as medidas de condutividade protônica foram realizadas em RH = 100% e em função da temperatura (30 – 80 ºC) utilizando um porta-amostra com fechamento hermético para prevenir a evaporação da água do sistema.

Os espectros EIS foram coletados, em cada temperatura, após 30 min de estabilização. Um analisador de frequência (Solartron 1260) foi utilizado para as medidas elétricas na faixa de frequência (*f*) de 4 mHz a 3 MHz aplicando uma perturbação *ac* de 100 mV. A resistência da amostra foi obtida no diagrama de Nyquist ($Z^* = Z' - iZ''$) quando Z" = 0 em altas frequências.

A constante dielétrica foi calculada utilizando o módulo da impedância elétrica ($|Z(f)|$) como mostra a equação 8.

$$\varepsilon'(f) = -\frac{dsen(\theta(f))}{2\Pi f \varepsilon_o S|Z(f)|} \tag{8}$$

onde, ε' é a constante dielétrica, ε_o é a permissividade no vácuo (~ 8.854 x 10^{-14} F cm^{-1}), S é a área ativa do eletrodo, *d* é a espessura da membrana e θ é o ângulo de fase de impedância.

2.4 Membranas nanoestruturadas de Nafion produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético

O *casting* foi realizado a partir da solução comercial de Nafion, que é constituída de 5% em massa de polímero disperso em uma solução água/álcool (1:1) de acordo com o esquema mostrado na **Figura 15**.

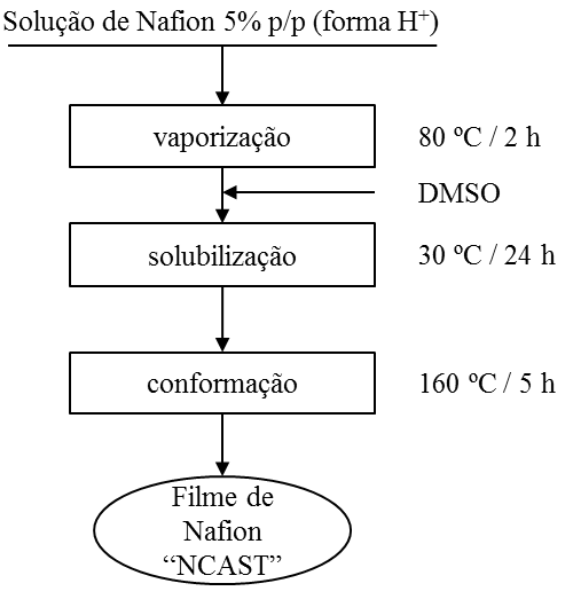

Figura 15 – Diagrama esquemático da sequência experimental para produção dos filmes de Nafion por *casting*.

Devido à necessidade de um solvente de alto ponto de ebulição para obtenção de filmes com melhores propriedades mecânicas, a evaporação da solução água/álcool foi feita a 80 ºC por aproximadamente 2 h (até a obtenção de um resíduo viscoso) e, a seguir, esse resíduo foi redissolvido em DMSO, obtendo novamente uma solução de 5% em massa de Nafion. A solução de DMSO + Nafion foi mantida sob agitação por 24 h. Após então, essa solução foi vertida em um molde de aço inox e esse conjunto colocado no forno a 160 ºC por 5 h para formação dos filmes poliméricos sem aplicação de campo elétrico ou magnético.

Para a preparação das amostras por *casting* assistido por campo elétrico e magnético, dois moldes foram construídos e adaptados para aplicação de potencial elétrico e magnético, mostrados na **Figura 16**.

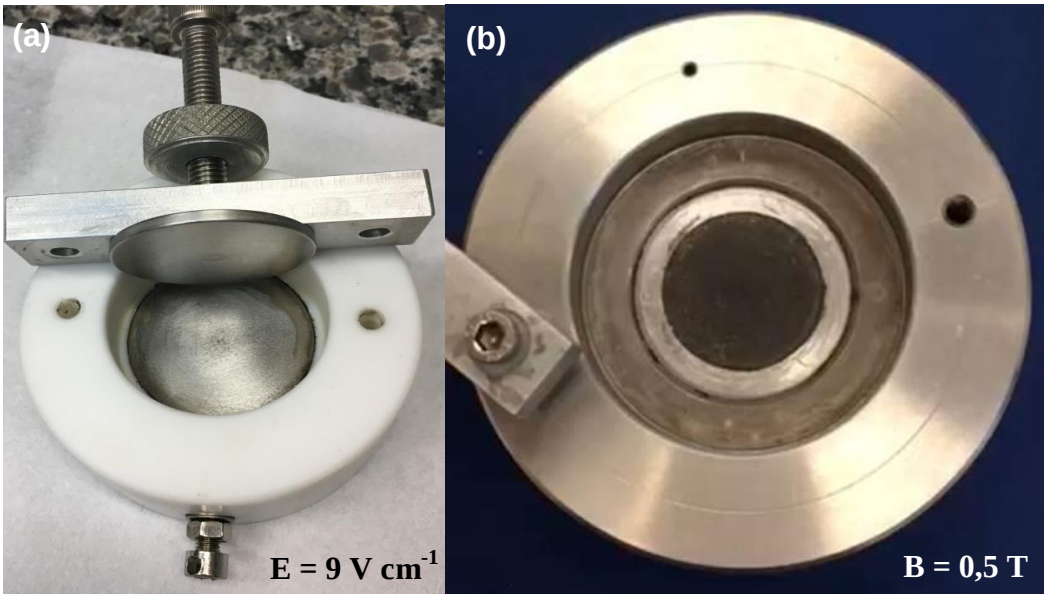

Figura 16 – (a) Molde de teflon para aplicação de campo elétrico e (b) molde metálico para aplicação do campo magnético.

A **Figura 16a** mostra o molde de teflon com base metálica (eletrodo inferior) e a haste de altura regulável contendo o eletrodo superior. Para a realização do *casting* com aplicação do campo elétrico dc, uma bateria de 9 V foi utilizada. Visto que a distância entre eletrodos foi de ~ 1,0 cm, o campo elétrico aplicado foi E ≈ 9 V cm^{-1}. A **Figura 16b** mostra o molde metálico contendo o imã da liga samário/cobalto na base que gera um campo magnético de 0,5 T, medido sobre a sua superfície com magnetômetro digital portátil.

Para produção dos filmes assistidos por campo elétrico e magnético foi obedecida a rota experimental descrita acima, mudando apenas os moldes nos quais a solução de DMSO + Nafion foram evaporadas. As nomenclaturas das amostras produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético e sem perturbação elétrica ou magnética foram NCASTE, NCASTM e NCAST, respectivamente.

Filmes de Nafion comercial 115 e 117 serviram como referência para as propriedades estudadas. Para a realização do procedimento experimental utilizado para limpeza e ativação dos grupos sulfônicos para os filmes N115, N117 e membranas preparadas por *casting*, inicialmente as membranas foram tratadas com água pura para a limpeza de impurezas superficiais. Em seguida, foram tratadas com ácido nítrico (HNO_3) na concentração de 4 mol L^{-1} e em peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – 3% em volume) para a limpeza de impurezas orgânicas. H_2SO_4 na concentração de 0,5 mol L^{-1} foi utilizado para a ativação dos grupos sulfônicos, confirmando a forma ácida (H^+). Entre as etapas de

tratamentos com ácidos e peróxido de hidrogênio, sucessivas lavagens com água foram realizadas para a remoção do excesso dos reagentes utilizados. Por fim, as membranas foram tratadas com água pura até a obtenção do pH neutro medido por meio do uso da tira universal de pH.

2.5 Caracterização das membranas nanoestruturadas produzidas por *casting*

2.5.1 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)

Os parâmetros de SAXS utilizados para as medições das membranas produzidas por *casting* foram os mesmos utilizados no estudo das membranas com diferentes valores de PE. Entretanto, estudos preliminares realizados com membranas de Nafion produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético revelaram a necessidade da realização de medidas de SAXS com o feixe de raios X posicionado perpendicularmente e paralelamente ao plano da membrana. A **Figura 17** mostra esquematicamente a posição do feixe de forma perpendicular e paralela ao plano das amostras e os respectivos detetores bidimensionais. No plano bidimensional de espalhamento, as curvas de SAXS foram integradas nas direções meridionais e equatoriais e ao longo do azimute para determinar a anisotropia da amostra.

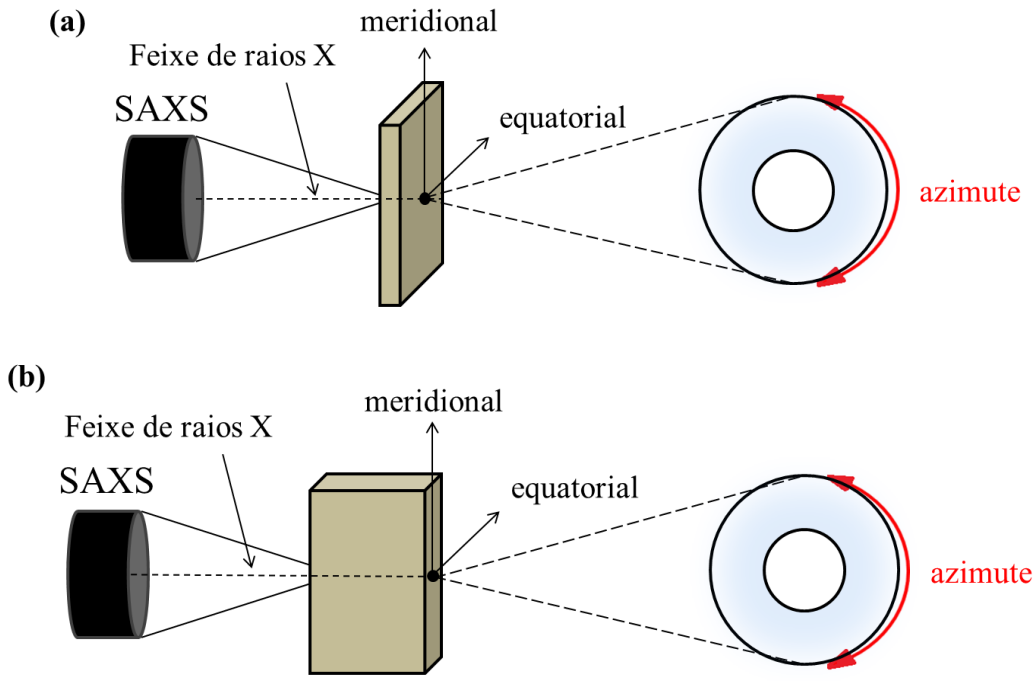

Figura 17 – Posicionamento do feixe de raios X de forma (a) perpendicular e (b) paralela ao plano das amostras e suas intensidades de SAXS correspondentes em duas dimensões.

Para realização das medidas de SAXS com o feixe posicionado paralelamente ao plano da membrana foi necessário produzir amostras com espessura superior a ~ 600 µm para que fosse possível a centralização do feixe de raios X (300 µm) ao longo da espessura da amostra.

2.5.2 Microscopia de força atômica (AFM)

Os experimentos de microscopia de força atômica (AFM) foram realizados em um Agilent AFM / SPM Serie 5500 em microscópio ACAFM em modo de contato e em um microscópio de sonda de varredura JEOL no modo *tapping*. Um cantilever de deflexão de feixe de silício foi usado. Observações foram conduzidas em múltiplas áreas para confirmar tanto a uniformidade quanto a reprodutibilidade das condições experimentais encontradas. As imagens de topologia foram medidas atrás e na frente, em diferentes direções de varredura (0 e 90°) para separar as características reais das amostras dos artefatos. Imagens de topologia AFM foram obtidas a 25 °C.

2.5.3 Absorção de água e variação dimensional

O cálculo da capacidade de absorção de água das membranas produzidas por *casting* foi feito por meio da equação 7, utilizando o mesmo procedimento empregado para as membranas com diferentes PE.

Para as membranas produzidas por *casting*, além do cálculo de absorção de água, foi calculada a variação dimensional da membrana em água líquida com relação ao estado seco por meio da diferença de dimensão em três direções: comprimento (Δc), largura (Δl) e espessura (Δe). As amostras foram cortadas em formato retangular. Ao longo de cada direção, cinco medidas foram realizadas em diferentes locais da amostra e o valor médio foi reportado. Os experimentos foram realizados em triplicata.

2.5.4 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS)

As medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas para avaliar a condutividade iônica das membranas produzidas. Para as membranas NCAST, N117, NCASTE e NCASTM a condutividade foi medida de forma perpendicular e paralela ao plano das amostras, como representado na **Figura 18**.

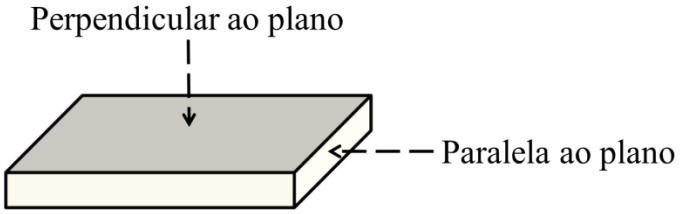

Figura 18 – Representação da medida de condutividade realizada de forma perpendicular ($\sigma_{\perp}$) e paralela ($\sigma\parallel$) ao plano das amostras.

As medidas realizadas de forma perpendicular ao plano das amostras foram feitas da mesma forma apresentada para as membranas com diferentes PE. Para as medidas realizadas paralelamente ao plano, as amostras foram cortadas em formato retangular com largura e comprimento de ~ 2 e 2,5 cm, respectivamente, e posicionadas em um porta-amostra que consiste de um bloco de Teflon e quatro fios de platina, como mostra a **Figura 19**.

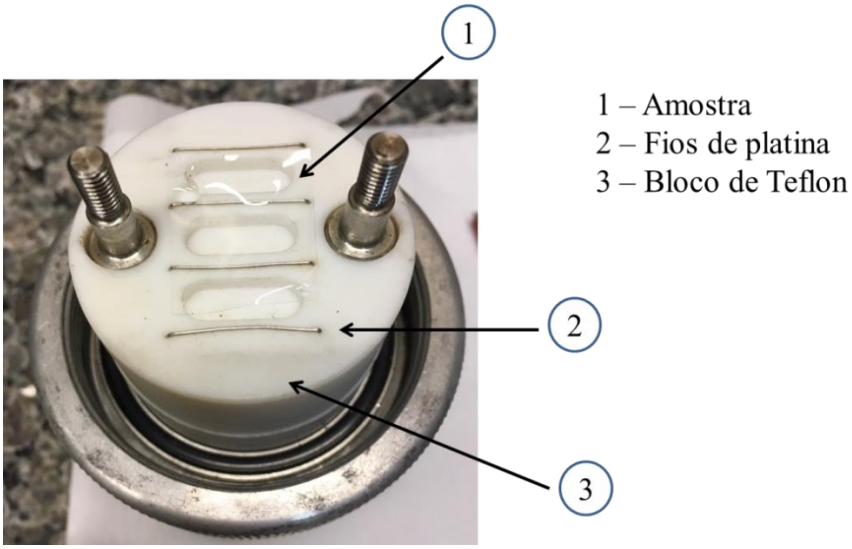

Figura 19 – Porta amostra utilizado para medida de condutividade elétrica realizada de forma paralela ao plano das amostras ($\sigma\parallel$).

Precedentemente à obtenção das medidas elétricas em função da temperatura, as amostras foram posicionadas no porta-amostra e pré-condicionadas para garantir o equilíbrio com a câmara de medidas em RH = 100% por 24 h à temperatura ambiente. Para obtenção de resultados comparáveis, todas as medidas de condutividade protônica foram realizadas em umidade relativa de 100% e em função da temperatura (30 – 80 ºC) utilizando um porta-amostra com fechamento hermético para prevenir a evaporação da água do sistema.

2.5.5 Testes em célula a combustível

Os filmes de Nafion comercial e produzidos por *casting* assistido por campo elétrico e magnético foram selecionados para testes em células a combustível unitárias. Para os testes em célula a combustível, conjuntos eletrodos-eletrólito (MEA) foram preparados com os eletrólitos produzidos. O MEA é constituído pelo eletrólito posicionado entre dois eletrodos de difusão gasosa (anodo e catodo) que contêm as camadas difusora e catalítica. Para a confecção do MEA, eletrodos de difusão de gás foram preparados por camada difusora e camada catalisadora. A camada catalisadora foi preparada pela deposição de uma mistura de eletrocatalisador e solução de Nafion sobre uma das faces da camada difusora para a formação do anodo e do catodo. Os eletrocatalisadores de Pt/C (0,4 mg cm^{-2}, 20% Etek) e PtSn/C (1,0 mg cm^{-2} de Pt, 20% e razão molar Pt:Sn de 75:25 Etek) foram testados. Os MEAs, com área ativa de 5,0 cm^2, não foram obtidos por prensagem da membrana com os eletrodos como é comumente realizado, pois as membranas preparadas por campo elétrico e magnético são mecanicamente mais frágeis e, portanto, todos os testes foram feitos montando os MEAs diretamente na célula. As células a combustível foram alimentadas com hidrogênio e oxigênio à pressão ambiente e RH = 100% a 95 e 85 °C, respectivamente. Curvas de polarização (I-V) foram obtidas em experimentos duplicados com erro estimado de ~ 10% após atingir o estado estacionário em 2 h.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é dividido em duas seções. Na primeira seção, o estudo da relação entre a morfologia e as propriedades elétricas do Nafion será realizado por meio da preparação de membranas com diferentes concentrações de íons na cadeia polimérica com a finalidade de entender o mecanismo de polarização das cadeias do Nafion. Na segunda seção, será realizada a investigação da morfologia e propriedades de filmes nanoestruturados de Nafion preparados por *casting* assistido por campo elétrico e magnético. A avaliação eletroquímica do desempenho dos filmes preparados por campo elétrico e magnético foi realizada por meio de testes de células a combustível PEM.

3.1 Influência do PE na morfologia e propriedades elétricas do Nafion

Neste trabalho a razão das fases iônica e não iônica na cadeia polimérica do Nafion foi controlada por meio da conversão gradual de grupos SO_2F em SO_3H em uma ampla faixa de peso equivalente. Esse estudo foi realizado para investigar como a mudança de morfologia provocada pela formação de domínios iônicos no Nafion afeta suas propriedades elétricas, uma vez que apesar da extensa caracterização morfológica e elétrica a correlação entre as propriedades elétricas e a microestrutura do Nafion ainda não é totalmente entendida [15,17].

O peso equivalente exerce influência sobre diversas propriedades das membranas de PFSA [5,82]. Entretanto, a investigação das propriedades das membranas de PFSA com a variação do peso equivalente ainda é dificultada devido à falta de uma ampla variedade de PE entre as membranas comercialmente disponíveis [5]. Não foi possível encontrar estudos previamente relatados que mostram dados sobre a dependência do peso equivalente com as propriedades elétricas para o Nafion.

Os diferentes valores de PE (concentração de íons) obtidos para as membranas de Nafion através do processo de prensagem e substituição nucleofílica são apresentados na **Tabela 2.** O código NF foi adotado para a identificação das amostras com diferentes valores de PE.

Os resultados mostrados na **Tabela 2** indicam que o método utilizado para substituição parcial de grupos SO_2F em SO_3H foi eficiente, visto que membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente foram obtidas.

Tabela 2 – Valores de peso equivalente obtidos por meio da substituição nucleofílica dos grupos SO_2F por SO_3H para as membranas de Nafion preparadas por prensagem.

Código da amostra	**PE (g eq^{-1})**
NF1	928*
NF2	958*
NF3	1010
NF4	1180
NF5	1279
NF6	1381
NF7	1549
NF8	1901
NF9	2107
NF10	2393
NF11	2985
NF12	11185
NF13	28315
NF14	42252
N115**	1160

***** Conforme indicado na folha de dados do Nafion comercial, o PE medido pode ser inferior ao valor de PE nominal (1000 g eq^{-1}).

******N115 – Membrana extrudada de Nafion comercial 115 (DuPont).

Para confirmar o êxito do tratamento de substituição nucleofílica na conversão gradual dos grupos SO_2F em SO_3H foi realizado o estudo das amostras por meio da técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho.

3.1.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Por meio da análise de espectros vibracionais na região do infravermelho do Nafion é possível obter informações sobre suas características químicas e morfológicas [81,83]. Estudos de infravermelho das membranas de Nafion tornam possível uma descrição mais precisa sobre os domínios iônicos, estruturas compostas de grupos funcionais e moléculas de água assim como interações intermoleculares entre todos os agrupamentos funcionais

[84]. A **Figura 20** mostra o espectro de FTIR para o N115 realizado no modo ATR na região de 4000 a 700 cm^{-1}. Esse espectro foi utilizado como referência para a análise das membranas de Nafion com diferentes PE.

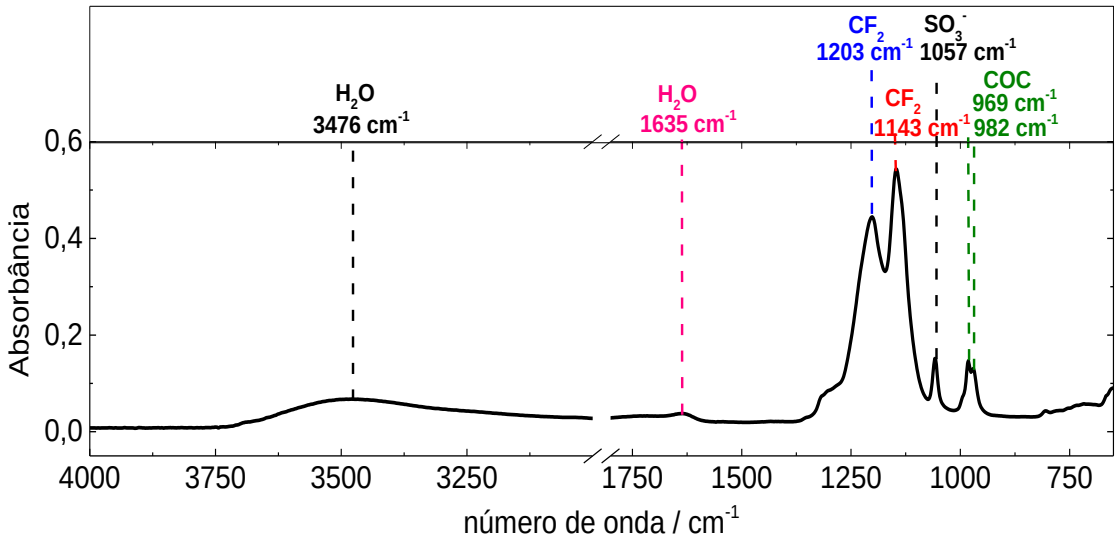

Figura 20 – Espectro de infravermelho característico do N115 realizado no modo ATR e suas principais bandas na região de 4000 a 700 cm^{-1}.

As principais bandas características do Nafion estão associadas à sua cadeia principal formada por ligações $-CF_2-CF_2-$, à água contida na estrutura do polímero, às ramificações que contém ligações éteres -C-O-C- e aos grupos sulfônicos $-SO_3^-$ em que o portador de carga H^+ está associado. As amostras na forma iônica e não iônica apresentam bandas características distintas no espectro do Nafion que são mostradas na **Tabela 3**.

Os espectros de FTIR na região do infravermelho médio para as membranas de Nafion com diferentes PE nos modos ATR e transmissão são apresentados na **Figura 21**. Os espectros de FTIR no modo ATR para membranas de Nafion com diferentes PE (**Figura 21a**) mostram que a banda referente ao grupo SO_2F (1468 cm^{-1}) é evidente apenas para a membrana de maior peso equivalente (NF14 / 42252 g eq^{-1}), enquanto que a banda referente ao grupo SO_3^- (~ 1056 cm^{-1}) é evidente para todas as membranas. Tais resultados sugerem que o método de conversão empregado promoveu a troca total dos grupos SO_2F em SO_3^- para todas as membranas (exceto para a NF14), em desacordo com os valores de PE apresentados na **Tabela 2** que indicam substituição parcial de grupos SO_2F em SO_3^-. No modo ATR, o feixe de luz penetra numa camada fina da superfície da amostra absorvente (0,5 µm – 5,0 µm) e por isso permite avaliar apenas a superfície das amostras [85,86]. Para registrar a contribuição média de toda seção transversal do filme (*bulk*) medidas de FTIR no modo transmissão foram realizadas.

Os espectros de FTIR no modo transmissão para as membranas de Nafion com diferentes PE **(Figura 21b**) mostram que a banda referente ao grupo SO_2F está presente para membrana NF6 e todas as membranas de peso equivalente entre e 2107 g eq^{-1} (NF9) e 42252 g eq^{-1} (NF14), e sua intensidade diminui sistematicamente à medida que aumenta a intensidade da banda do grupo SO_3^-. Tais resultados indicam substituição parcial de grupos SO_2F em SO_3^-, em bom acordo com os valores de PE apresentados na **Tabela 2**.

Estudos mostraram que, com o aumento do nível de hidratação, a banda de SO_3^- diminui de largura e se desloca para menores valores de número de onda, sugerindo um aumento no número de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupo sulfônico [87,88,89,90]. Desta forma, o deslocamento de posição da banda referente ao grupo SO_3^- em ~ 1056 cm^{-1} (modo ATR) para ~ 1065 cm^{-1} (modo transmissão) pode ser justificado pela diferença entre o grau de hidratação das amostras durante as medidas, uma vez que as medidas no modo ATR foram realizadas à umidade relativa ambiente e as medidas no modo transmissão foram realizadas a vácuo.

Tabela 3 – Atribuição e posição das principais bandas de absorção características do Nafion nas formas não iônica (SO_2F) e iônica (SO_3H).

	Posição da banda (cm^{-1})		Ligação	Denominação	Ref.
	Forma não iônica	**Forma iônica**			
FIR	204	204	$-CF_2-$	Rotação (*rocking*)	[91]
		250	$SO_3^-...H_3O^+$	-	[87]
		335	$SO_3^-...H_3O^+$	-	[87]
		375	$SO_3^-...H_3O^+$	-	[87]
MIR		969	-C-O-C-	Estiramento simétrico	[81,92]
	982	982	-C-O-C-	Estiramento simétrico	[81,87,92]
		1057	S-O em $-SO_3^-$	Estiramento simétrico	[84,87,92]
	1143	1143	$-CF_2-$	Estiramento simétrico	[84,92]
	1203	1203	$-CF_2-$	Estiramento assimétrico	[81,84,85]
	1468		$-SO_2F-$	Estiramento assimétrico	[93]
	2500-3600	2500-3600	O-H em H_2O	Estiramento	[84]

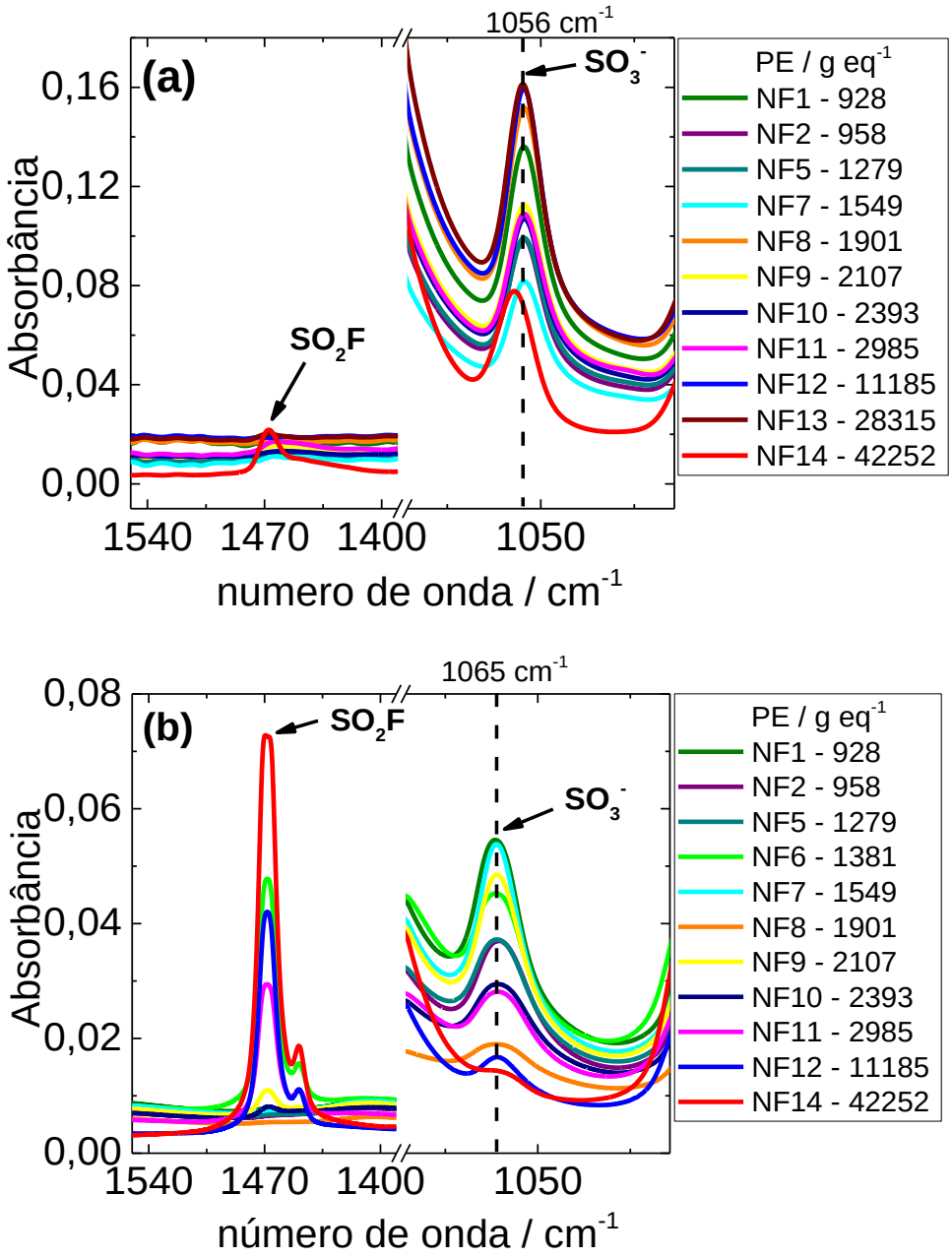

Figura 21 – Espectros de FTIR na região do infravermelho médio para as membranas de Nafion com diferentes PE nos modos: (a) ATR; e (b) transmissão.

Diferenças microestruturais entre a superfície e *bulk* de membranas de Nafion já foram verificadas por meio de estudos comparativos entre espectros de FTIR no modo ATR e transmissão [85]. Comparando os espectros obtidos para as membranas de Nafion com diferentes PE no modo ATR com os espectros obtidos no modo transmissão, presume-se que a conversão dos grupos SO_2F em SO_3^- na superfície e no interior das amostras é distinta. Por isso foram realizadas medidas no microscópio de infravermelho, permitindo o estudo do grau de conversão dos filmes ao longo da sua seção transversal. A **Figura 22**

mostra a variação da intensidade relativa das bandas de SO_3^- e SO_2F com a banda de COC (em 980 cm^{-1}) ao longo da metade da espessura (superfície ao centro) para as amostras selecionadas.

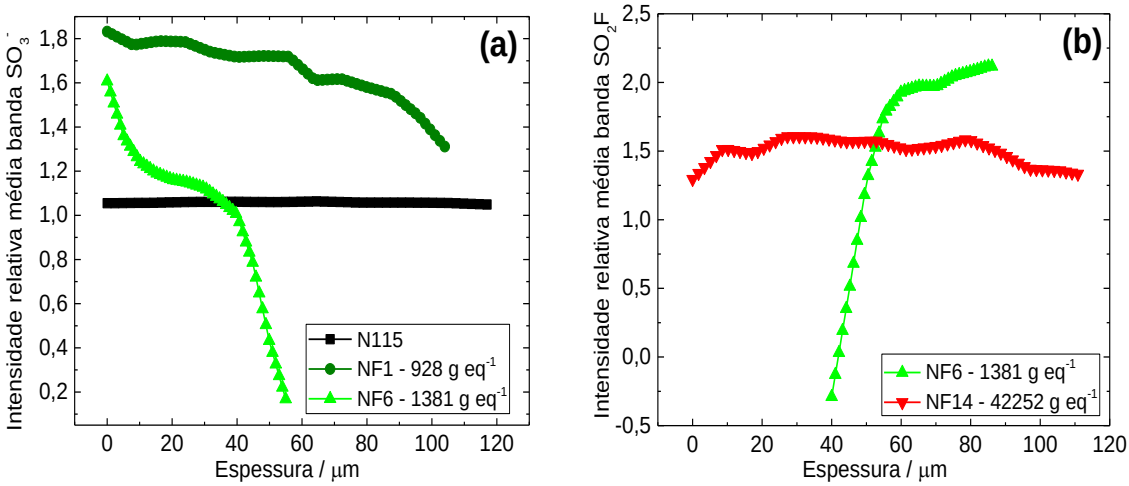

Figura 22 – Intensidade relativa média das bandas: (a) SO_3^- e (b) SO_2F da superfície ao centro das amostras. Valores de metade espessura: N115 (117 µm), NF1 (104 µm), NF6 (85 µm) e NF14 (110 µm).

De acordo com a comparação entre os gráficos mostrados na **Figura 22** é possível identificar o grau de homogeneidade da conversão dos grupos SO_2F em SO_3^- ao longo da seção transversal das amostras selecionadas. As membranas N115 e NF1 apresentaram somente bandas referentes ao grupo SO_3^- (**Figura 22a**), não sendo possível identificar bandas de SO_2F nos espectros (**Figura 22b**), confirmando a substituição de todos os grupos SO_2F em SO_3^-. Para membrana N115 não há variação substancial da intensidade relativa das bandas de SO_3^- ao longo da espessura da amostra, confirmando que não há alterações entre o grau de conversão da superfície e do interior da amostra. Para a membrana NF1 a intensidade da banda SO_3^- diminuiu de ~ 1,8 para 1,3 ao longo da espessura da amostra, indicando que o grau de conversão é maior na superfície com relação ao interior da amostra. Entretanto, ainda assim há um bom grau de conversão no interior da amostra NF1.

A amostra de peso equivalente intermediário, NF6, mostrou um comportamento inverso na intensidade das bandas de SO_3^- e SO_2F. Uma queda acentuada da intensidade relativa dos grupos SO_3^- da superfície ao centro da amostra até ~ 40 µm, seguida de uma segunda redução da intensidade no intervalo de 40 a 60 µm foi observada (**Figura 22a**). No intervalo de 60 µm até o centro da amostra (85 µm) a banda do grupo SO_3^- não foi detectada, sugerindo que a região central da amostra não teve acesso às moléculas de

NaOH para que ocorresse a substituição nucleofílica dos grupos SO_2F em SO_3^-. Por outro lado, a **Figura 22b** mostra que da superfície a 40 μm do interior da amostra NF6, não foi possível detectar as bandas associadas aos grupos SO_2F. Como os grupos SO_2F estão parcialmente convertidos nesta camada da espessura, as bandas referentes aos grupos SO_2F possivelmente possuem intensidade fora do limite de detecção do equipamento nas condições de geometria do porta amostras. Como estas medidas foram feitas com a amostra posicionada entre janelas paralelas de diamante a 5 – 10 μm distantes uma da outra, franjas de interferência devido à reflexão do feixe pelas superfícies das janelas estão presentes no espectro. A alta intensidade de tais reflexões diminui a resolução da intensidade da absorbância medida dos espectros. No intervalo de 40 a 80 μm, a intensidade da banda SO_2F aumenta significativamente confirmando o menor grau de conversão para as regiões centrais da amostra NF6 (**Figura 22b**). Uma possível explicação para o menor grau de conversão no centro da amostra NF6 em comparação à superfície é que o centro da amostra possui maior cristalinidade, o que pode dificultar o acesso do NaOH aos cristais de TFE em função da maior organização das cadeias poliméricas e, portanto, a conversão dos grupos SO_2F em SO_3^- [29].

A membrana de maior peso equivalente analisada (NF14) apresenta somente bandas referentes ao grupo SO_2F (**Figura 22b**) sem qualquer grau de conversão aparente. Além disso, não há variações substanciais da intensidade relativa das bandas de SO_2F ao longo da espessura da amostra NF14, indicando que não há alterações significativas entre o grau de conversão da superfície e do interior da amostra.

Os padrões de infravermelho do Nafion na região do infravermelho médio são bem conhecidos. Entretanto, há relativamente poucos estudos de espectroscopia no infravermelho para o Nafion na região do infravermelho distante [87]. A espectroscopia de FIR por síncrotron é uma ferramenta refinada para desvendar a natureza complexa das interações intermoleculares em condutores protônicos [87]. As bandas de infravermelho distante fornecem informações diretas da extensão de ligações de hidrogênio que claramente controla a eficiência da condução de prótons [87]. Para explorar as mudanças nas interações dos domínios iônicos causadas pela diferença da concentração de íons na cadeia polimérica do Nafion, membranas de Nafion com diferentes valores de PE foram estudadas por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho na região do infravermelho distante (FIR) (**Figura 23**).

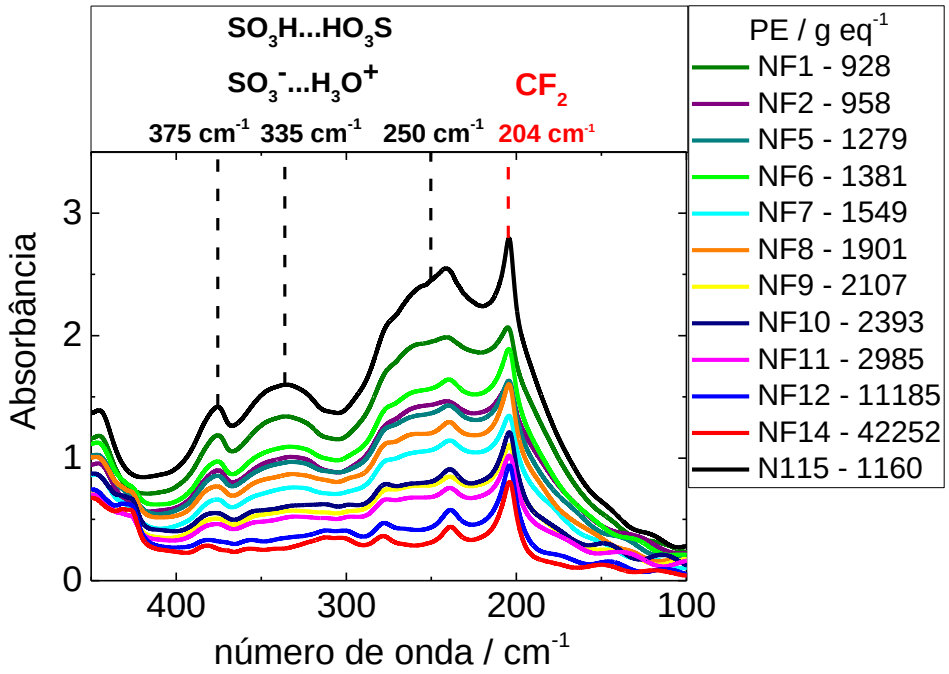

Figura 23 – Espectros de FTIR na região do infravermelho distante para as membranas Nafion com diferentes PE.

Os espectros obtidos na região do FIR trazem informações sobre o arranjo intermolecular entre grupos iônicos, espécies de prótons e moléculas de água [87]. Foi reportado que a região de 100 – 400 cm^{-1} do espectro de FIR do Nafion é dominada por: (i) banda relativa ao CF_2 em 204 cm^{-1} e (ii) banda relativa à ligação de hidrogênio em 250, 335 e 375 cm^{-1} [87]. Um estudo de FIR realizado em diversos estados de hidratação mostrou que essas três bandas relativas à ligação de hidrogênio foram observadas para o Nafion nos estados seco e hidratado [87]. Portanto, supõe-se que para amostras totalmente secas, as bandas em 250, 335 e 375 cm^{-1} se referem às ligações de hidrogênio estabelecidas entre dois grupos sulfônicos vizinhos não ionizados ($SO_3H...HO_3S$) [87]. Para amostras hidratadas, as bandas em 250, 335 e 375 cm^{-1} se referem às ligações de hidrogênio estabelecidas o grupo sulfônico ionizado e o íon hidrônio ($SO_3^-...H_3O^+$) [87].

Os espectros de FIR para as membranas de Nafion com diferentes PE (**Figura 23**) mostram uma intensa e estreita banda em todas as amostras referente ao grupo CF_2 em 204 cm^{-1}, que não apresenta mudanças significativas com a variação do peso equivalente. A variação do peso equivalente altera somente a razão entre os grupos SO_3H e SO_2F na cadeia polimérica, não exercendo influência sobre os grupos CF_2. Por outro lado, a intensidade das bandas em 250, 335 e 375 cm^{-1} diminui à medida que o peso equivalente aumenta. Tal característica pode ser atribuída ao fato de que quanto maior o PE menor é a

concentração de grupos sulfônicos presentes na cadeia polimérica e, consequentemente, menor a quantidade ligações de hidrogênio entre os grupos sulfônicos vizinhos e entre os grupos sulfônicos dissociados e o íon hidrônio. O comportamento dessas bandas constitui uma impressão digital da diminuição do número de espécies iônicas com o aumento do peso equivalente [87]. O aumento na intensidade das bandas relativas à ligação de hidrogênio com a diminuição do PE denota o aumento no grau de conectividade entre grupos iônicos que é uma condição fundamental para alcançar uma alta condutividade protônica.

Para uma melhor investigação da morfologia e formação dos domínios iônicos no Nafion com a mudança na razão das fases iônica e não iônica por meio da conversão gradual dos grupos SO_2F em SO_3H, as membranas de Nafion com diferentes valores de PE foram estudadas por meio da técnica de SAXS.

3.1.2 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)

É conhecido que, para o Nafion, cada perfil de espalhamento contém dois picos (pontos de espalhamento máximo): um na região de $q = 0,4 – 0,6$ nm^{-1} que é atribuído ao espalhamento devido ao domínio cristalino referente à cadeia principal constituída pelo politetrafluoretileno (PTFE) (pico da matriz); e outro em $q = 1,7 – 2,0$ nm^{-1} que é atribuído aos domínios iônicos (pico do ionômero) [5].

O pico da matriz é geralmente analisado como a distância entre as regiões cristalinas no polímero [29,37]. A intensidade do pico da matriz depende do grau de cristalinidade [5,37]. Um estudo de SAXS mostrou que filmes amorfos de Nafion na forma Na^+ preparados por meio do aquecimento até 330 °C por 1 h e resfriamento abrupto em gás nitrogênio não apresentaram o pico da matriz [94]. Tal resultado evidencia que o pico da matriz pode ser claramente atribuído à interferência entre estruturas cristalinas (ordenadas) do Nafion, uma vez que para o filme amorfo (estrutura desordenada) não há formação desse pico [94]. Os cristalitos são componentes importantes na estrutura de membranas de Nafion. Cerca de ~ 75% da intensidade de espalhamento em baixo valor de q é devido aos cristalitos, em concordância com experimentos que comparam o Nafion semicristalino e não cristalino [40].

O pico do ionômero é a principal característica das curvas de SAXS em um filme ionomérico [37]. É analisado como a ordem local entre os domínios iônicos, representando a distância média entre esses domínios [32,37,52]. O comprimento de separação

característico (*d*) é a distância entre os centros de espalhamento (no caso do pico do ionômero é a distância entre domínios iônicos), que pode ser calculado pela relação $d = 2\pi/q_{max}$ onde q_{max} é a posição do pico do ionômero [36,37,52].

A **Figura 24a** mostra as curvas de SAXS para as membranas de Nafion com diferentes valores de PE e a **Figura 24b** mostra como a intensidade (*q*) do pico do ionômero varia com o PE.

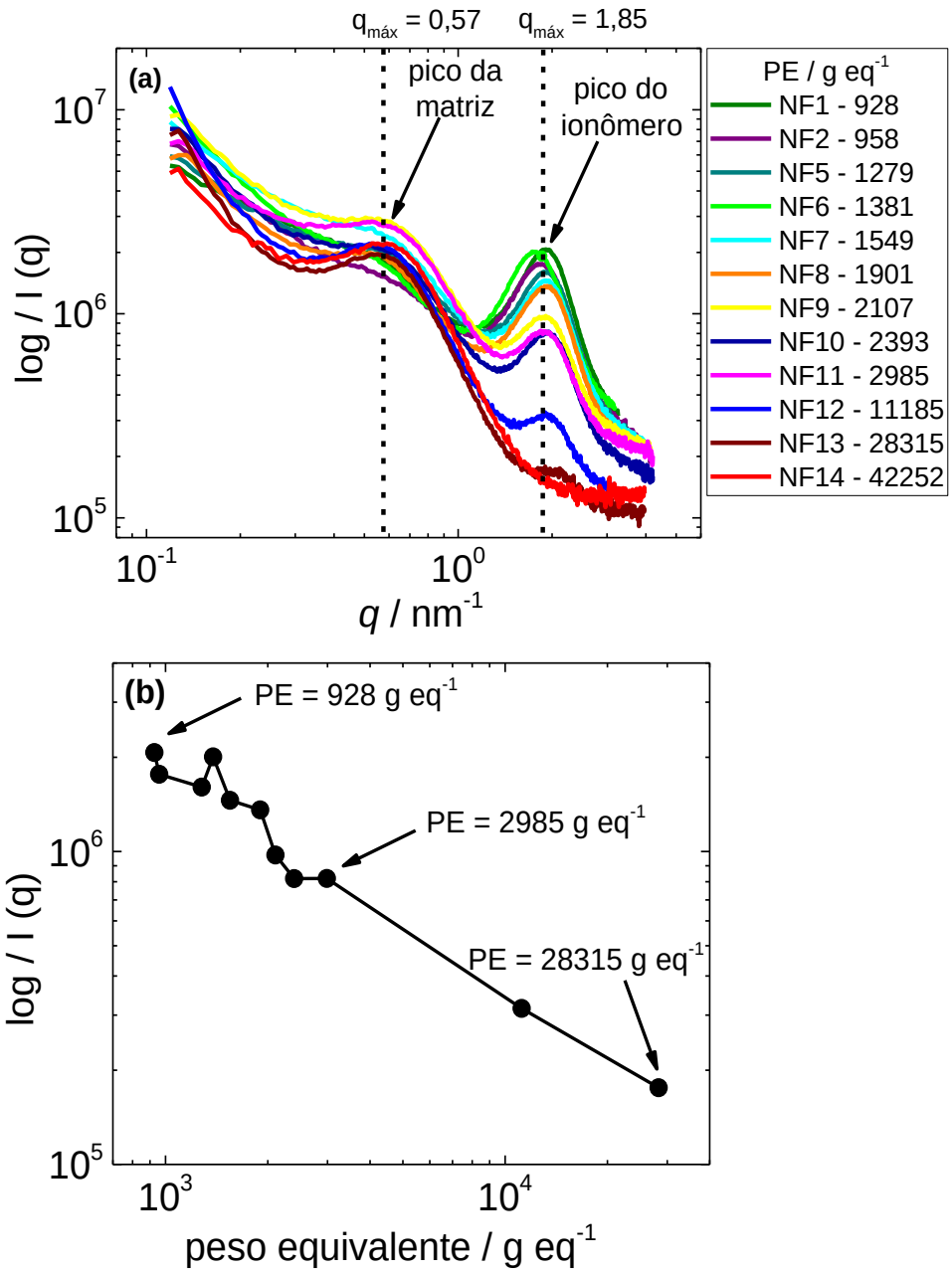

Figura 24 – (a) Curvas de SAXS para membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente. (b) Variação de intensidade do pico do ionômero com o peso equivalente.

Estudos de SAXS realizados para membranas de PFSA mostraram que com o aumento do peso equivalente a intensidade do pico da matriz aumenta e a intensidade do pico do ionômero diminui [82,95]. Além disso, membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente (1100 ~ 1500 g eq^{-1}) foram estudadas por DSC e foi verificado que a cristalinidade aumenta com o aumento do PE [54]. Os resultados mostrados na **Figura 24a** estão de acordo com os resultados previamente reportados.

O grau de cristalinidade para membranas de Nafion extrudadas (N112 e N117) tem sido reportado em um intervalo entre 7 – 17%, e para o PTFE em um intervalo entre 55 – 75% [5]. O menor grau de cristalinidade de membranas de PFSA comparado ao PTFE pode ser atribuído às cadeias laterais volumosas e grupos iônicos presentes em membranas de PFSA que agem como defeitos que perturbam a cristalização, sendo que os grupos iônicos proíbem a presença de domínios cristalinos grandes de PTFE [5,29,96]. Para as membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente, a estrutura preestabelecida quando a membrana está na forma não iônica é mantida após a substituição dos grupos SO_2F pelos grupos SO_3^-, ou seja, não há alteração do comprimento de cadeias cristalizáveis de PTFE entre as cadeias laterais. Logo, a diminuição na intensidade do pico da matriz com a diminuição do peso equivalente pode ser atribuída ao fato de que quanto maior a razão de grupos sulfônicos ácidos na cadeia polimérica mais facilitada será a formação de domínios iônicos, induzindo a uma maior desordem dos domínios cristalinos. Sendo assim, a formação da fase iônica do Nafion induz o desordenamento da fase não iônica.

A **Figura 24b** mostra claramente que a intensidade do pico do ionômero aumenta com a diminuição do peso equivalente. Este comportamento está associado à concentração de íons na cadeia polimérica. Quanto maior a concentração dos grupos iônicos maior é o contraste eletrônico existente entre os domínios iônicos e não iônicos. O efeito da distribuição iônica na formação de domínios iônicos para o copolímero poli(arileno éter sulfona) (PAES) funcionalizado com grupos amônio quaternário (QA) com diferentes PE foi estudado por meio da técnica de SAXS [52]. As membranas produzidas com grupos iônicos distribuídos de forma aleatória ao longo da cadeia polimérica (PE = 384 – 526 g eq^{-1}) não apresentaram pico do ionômero [52]. Por outro lado, as membranas produzidas com grupos iônicos distribuídos de forma ordenada ao longo da cadeia polimérica e com a mesma variação de peso equivalente mostraram um claro pico do ionômero [52]. A ausência do pico do ionômero para membranas com grupos iônicos distribuídos aleatoriamente indica que os grupos iônicos nessas membranas estão bem

dispersos, isto é, não estão próximos o suficiente para formar os domínios coerentes para o SAXS que são responsáveis pela formação do pico do ionômero [52].

O comportamento do pico do ionômero observado por meio da análise da **Figura 24b** para as membranas de Nafion com diferentes PE é semelhante aos resultados reportados no estudo realizado para o copolímero PAES [52]. Para a membrana de peso equivalente 42252 g eq^{-1} (NF14) não há pico correspondente ao ionômero, denotando que os grupos iônicos estão suficientemente espaçados para evitar a formação dos domínios iônicos. No entanto, o pico do ionômero aparece em alto valor de peso equivalente (28315 g eq^{-1}), indicando que a formação dos domínios iônicos no Nafion acontece em baixíssimas concentrações iônicas. Tal característica sugere que os grupos iônicos presos à cadeia polimérica principal do Nafion estão próximos uns aos outros, pois mesmo em baixa concentração iônica há formação do pico do ionômero. A proximidade entre grupos iônicos também foi observada por meio dos dados de FIR.

As curvas de SAXS obtidas para as membranas de Nafion com diferentes valores de PE mostram que não há alterações na posição do pico do ionômero com a variação de peso equivalente (**Figura 24a**). Possivelmente, esse comportamento está relacionado à estrutura do Nafion na forma não iônica. Quando a membrana de Nafion está na forma não iônica (contém somente grupos SO_2F na cadeia polimérica), há maior facilidade em formar estruturas cristalinas. Essas estruturas promovem uma distribuição predeterminada das cadeias laterais, ou seja, as estruturas cristalinas determinam a distância entre as cadeias laterais e, portanto, a distância entre os grupos laterais. A substituição dos grupos SO_2F por SO_3H na cadeia polimérica do Nafion não altera a distância entre os grupos laterais, logo, independente da concentração de íons na cadeia polimérica a distância entre os domínios iônicos será a mesma, dando origem ao pico do ionômero com posição conservada que não depende da concentração de íons na cadeia polimérica.

A morfologia das membranas de Nafion com diferentes PE estudada por meio das técnicas de SAXS e FIR estão diretamente associadas às suas propriedades de absorção de água, condutividade protônica e constante dielétrica, que serão detalhadas a seguir.

3.1.3 Absorção de água

Em estudos realizados para diferentes membranas de PFSA foi observado que a absorção de água aumenta com a diminuição do peso equivalente [5,97,98]. O mesmo comportamento pode ser verificado para as membranas de Nafion produzidas com

diferentes PE (**Figura 25**), onde para as membranas de Nafion com PE = 42252 g eq^{-1} e PE = 958 g eq^{-1} os valores de absorção de água foram ~ 1,5% e 31%, respectivamente.

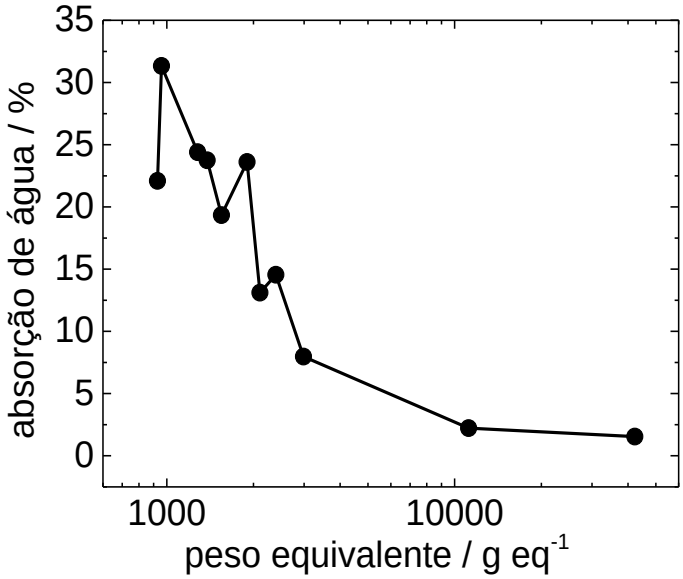

Figura 25 – Variação da absorção de água (ΔM) em relação ao peso equivalente para as membranas de Nafion com diferentes PE. Os valores apresentados no gráfico estão associados a um erro experimental de ~ 5%.

Para o Nafion, quanto menor o peso equivalente maior a razão entre a fase hidrofílica e hidrofóbica da cadeia polimérica, portanto, maior é a concentração de grupos sulfônicos ácidos e maior o volume de água absorvida pela membrana devido a maior quantidade de grupos que fazem ligação de hidrogênio com a água [5].

A cristalinidade também influencia na capacidade de absorção de água das membranas, visto que para o domínio iônico expandir e absorver água a expansão deve superar a energia elástica das cadeias poliméricas [99]. Quanto maior número de cristalitos mais rígida é a cadeia polimérica e, portanto, a energia necessária para superar a energia elástica das cadeias poliméricas é maior e a absorção de água dificultada [36,99]. Os dados de SAXS e absorção de água para as membranas de Nafion com diferentes PE concordam com essa afirmação, uma vez que a análise das curvas de SAXS mostra que quanto maior o peso equivalente maior a cristalinidade, e os dados de absorção de água mostram que quanto maior o peso equivalente menor a absorção de água.

A condutividade protônica de uma membrana de Nafion está intimamente associada à absorção de água e conteúdo de ácido [5,8,98]. A condutividade protônica para as membranas de Nafion com diferentes PE será discutida a seguir.

3.1.4 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS)

As análises da condutividade elétrica e da constante dielétrica que permitem estudar os mecanismos de condução protônica e de polarização das cadeias do Nafion, respectivamente, foram realizadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica. As medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram feitas de forma perpendicular ao plano das membranas. A **Figura 26** mostra os dados de condutividade protônica ($\sigma_{\perp}$) e constante dielétrica obtidos à 30 °C e RH = 100% para as membranas de Nafion com diferentes PE.

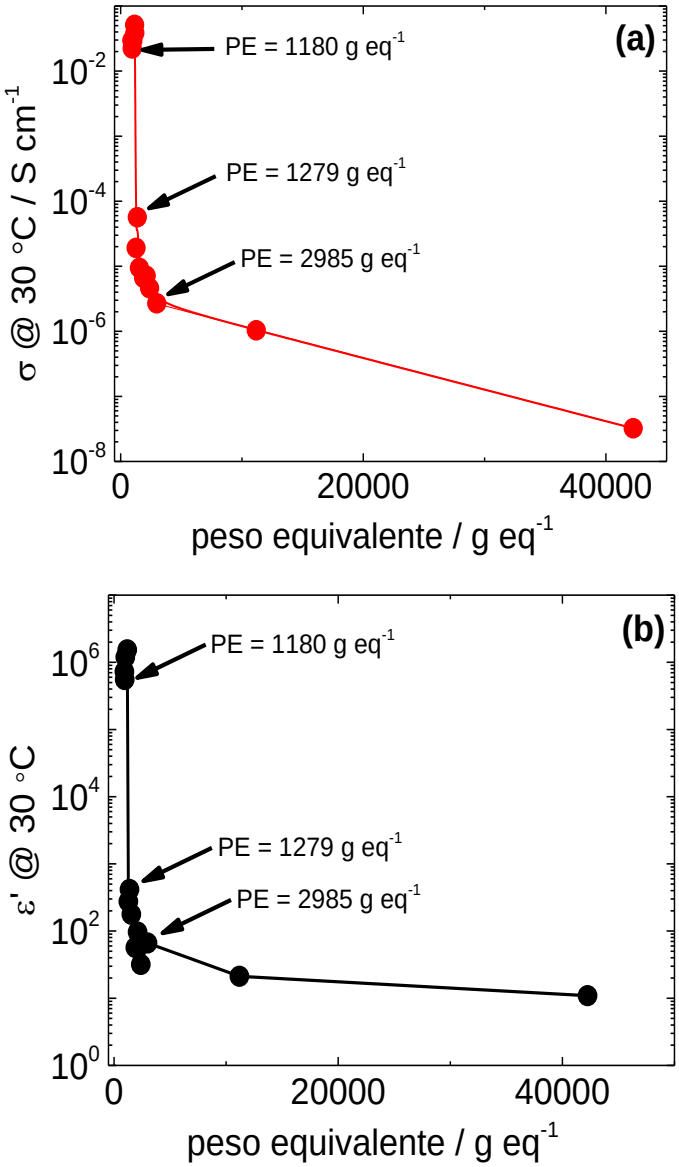

Figura 26 – (a) condutividade protônica (σ) e (b) constante dielétrica (ε') a 10^4 Hz a 30ºC em função do peso equivalente em RH = 100% (medidas realizadas perpendicularmente ao plano das membranas).

A tendência geralmente observada em membranas de troca protônica é um aumento na condutividade protônica com a diminuição do peso equivalente como resultado do aumento da concentração de grupos ácidos e conteúdo de água, sendo a água necessária para promover a mobilidade protônica [6,98]. Os resultados de condutividade obtidos para as membranas de Nafion produzidas com diferentes valores de PE (**Figura 26a**) seguem a tendência observada na literatura e estão de acordo com a morfologia proposta por meio da análise das curvas de SAXS e com os dados de absorção de água. As curvas de SAXS obtidas para as membranas de Nafion com diferentes PE sugerem que quanto maior o valor do peso equivalente maior a dificuldade em formar domínios iônicos (hidrofílicos) e, portanto, menor a absorção de água e a condutividade protônica.

O aumento na condutividade protônica com a diminuição do peso equivalente observado na **Figura 26a** pode ser descrito em três regimes. No primeiro regime, a diminuição do peso equivalente de 42252 g eq^{-1} a 2985 g eq^{-1} promove um aumento linear da condutividade de mais de uma ordem de grandeza e está de acordo com a dependência da condutividade com a concentração de portadores de cargas [100]. No segundo regime, com a redução do peso equivalente de 2985 g eq^{-1} a 1279 g eq^{-1} um aumento mais acentuado da condutividade em comparação com o primeiro regime (de ~ 3 x 10^{-6} para 2 x 10^{-5} S cm^{-1}) pode ser observado, e está relacionado possivelmente tanto com o aumento da concentração de íons na cadeia polimérica quanto com o aumento da absorção de água [52]. A água, além de promover a dissociação dos prótons dos grupos sulfônicos, promove a plastificação, aumentando a mobilidade das cadeias que favorecem o transporte protônico [5,28]. No terceiro regime, a redução do peso equivalente de 1279 g eq^{-1} para 1180 g eq^{-1} promove o salto de condutividade de um regime semicondutor (~ 6 x 10^{-5} S cm^{-1}) para um regime de elevada condutividade protônica (~ 0,03 S cm^{-1}).

A mudança de um regime semicondutor para um regime de alta condutividade protônica observada no terceiro regime está supostamente relacionada com a teoria de percolação dos portadores de carga [7]. De acordo com a teoria de percolação, acima de uma quantidade crítica de íons incorporados à cadeia principal o grau de conectividade entre os domínios iônicos aumenta abruptamente formando canais condutivos e produzindo um aumento pronunciado da condutividade protônica em função da promoção do transporte de prótons e água através da membrana, passando de um sistema isolante para condutor [6,7,28,30]. Acima de um valor crítico de PE, não há um grau de conectividade suficiente entre domínios iônicos para o transporte de prótons através da água pela membrana, resultando em uma baixa condutividade protônica [6].

A constante dielétrica segue um padrão semelhante ao observado para a condutividade protônica (**Figura 26b**). Para PE > 2985 g eq^{-1} os valores de constante dielétrica são da ordem de 10 unidades, em bom acordo com os valores típicos para polímeros sem adição de íons [13]. A diminuição do peso equivalente de 2985 g eq^{-1} a 1279 g eq^{-1} promove um aumento da constante dielétrica de ~ 100 a 300 unidades que pode estar associado com o aumento da capacidade de absorção de água (ε' = 80) do filme, uma vez que é conhecido que a absorção de água pode alterar drasticamente as propriedades dielétricas dos polímeros [13,100]. Para PE < 1279 g eq^{-1} os valores de constante dielétrica saltam para 10^6 unidades que é chamada de permissividade dielétrica colossal (ε' > 1000) [101]. Visto que a constante dielétrica aumenta à medida que a concentração de íons na cadeia polimérica aumenta, é possível afirmar que a parte iônica da cadeia polimérica é responsável pela constante dielétrica colossal observada para as membranas de Nafion com baixo valor de peso equivalente. Além disso, outra informação que suporta essa afirmação é que a matriz polimérica de PTFE possui baixa constante dielétrica (ε ~ 2 – 2,1) [13,15].

A constante dielétrica colossal somente é observada para cadeias poliméricas contendo uma alta densidade iônica linear [47,102]. Logo, a constante dielétrica colossal observada para o Nafion implica na proximidade entre os grupos iônicos presos à cadeia principal. A análise dos resultados de FTIR e SAXS realizada para membranas de Nafion com diferentes PE também sugere que a cadeia polimérica do Nafion possui alta densidade iônica linear. Além disso, estudos reportados na literatura afirmam que algumas características estruturais do Nafion estão de acordo com uma sequência monomérica em bloco da cadeia principal [14,53,54,55]. A existência de domínios de alta densidade iônica pode gerar um mecanismo de polarização conhecido como fenômeno de condensação de contra-íon, descrito no capítulo 1. Nesse mecanismo, o movimento dos contra-íons condensados ao longo da cadeia polimérica em função de uma diferença de potencial permite a polarização das cadeias e sua orientação [47]. Sendo assim, o alto valor de constante dielétrica observado para o Nafion pode ser explicado por meio do fenômeno de condensação de contra-íon.

A investigação da relação entre as propriedades elétricas e a morfologia promovida por meio da preparação de amostras com diferentes PE favoreceu a compreensão do mecanismo de polarização das cadeias poliméricas de Nafion, revelando a existência de um regime de constante dielétrica colossal. O alto valor de constante dielétrica observado para o Nafion pode permitir sua nanoestruturação por meio do alinhamento de seus domínios iônicos provocado pela aplicação do campo elétrico e magnético. Destarte, um

campo de pesquisa pouco estudado para membranas de Nafion pôde ser explorado com base nos resultados obtidos por meio da primeira parte desse trabalho de mestrado, permitindo a investigação de materiais de ionômeros nanoestruturado pelo efeito do campo elétrico e magnético.

3.2 Filmes nanoestruturados de Nafion produzidos por *casting* assistido por campo elétrico e magnético

Estudos mostraram que tanto a difusão de moléculas de água quanto a de íons ocorre de forma seletiva ao longo do comprimento dos agregados poliméricos do Nafion [3,11]. A condutividade protônica ao longo do comprimento de uma única nanofibra de Nafion produzida pela técnica de eletrofiação foi reportada a ser até 10 vezes superior à condutividade da membrana [11]. Sendo assim, o alinhamento dos agregados poliméricos do Nafion pode promover a produção de uma membrana com propriedades de transporte anisotrópicas, maximizando seu desempenho na direção desejada que é de grande interesse para PEFC.

Uma das formas de produzir o ordenamento dos agregados poliméricos é a polarização dielétrica. A polarização dielétrica depende da constante dielétrica que é a capacidade do material de se polarizar em resposta a um campo aplicado [13]. O alto valor de constante dielétrica exibido pelo Nafion sugere que a parte iônica da cadeia possui uma alta capacidade de orientação no campo elétrico. Estudos prévios realizados para membranas de Nafion produzidas por meio do *casting* assistido por campo elétrico sugerem o alinhamento dos microdomínios iônicos [76,79,80].

Além do campo elétrico, a aplicação de um campo magnético pode promover o alinhamento da estrutura de copolímeros [19,71,74,75]. É conhecido que o mecanismo de alinhamento para os copolímeros nanoestruturados por campo magnético é complexo, pois está relacionado com a nucleação, rotação e crescimento de grãos [71].

Nesta segunda parte do estudo, filmes nanoestruturados de Nafion foram preparados a partir do *casting* assistido por campo elétrico e magnético e as técnicas de SAXS e AFM foram utilizadas para avaliar a morfologia das amostras produzidas. Vale ressaltar que não foram encontrados estudos prévios relatando a produção de membranas de Nafion nanoestruturadas pela aplicação do campo magnético.

3.2.1 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)

Para analisar a existência de anisotropia morfológica das membranas produzidas por *casting* assistido por campo elétrico e magnético, medidas de SAXS foram realizadas em duas direções distintas: perpendicular e paralela ao plano das amostras. As **Figuras 27a e b** mostram os gráficos SAXS para as amostras NCAST, NCASTM e NCASTE com o feixe de raios X posicionado perpendicularmente e paralelamente ao plano das amostras, respectivamente.

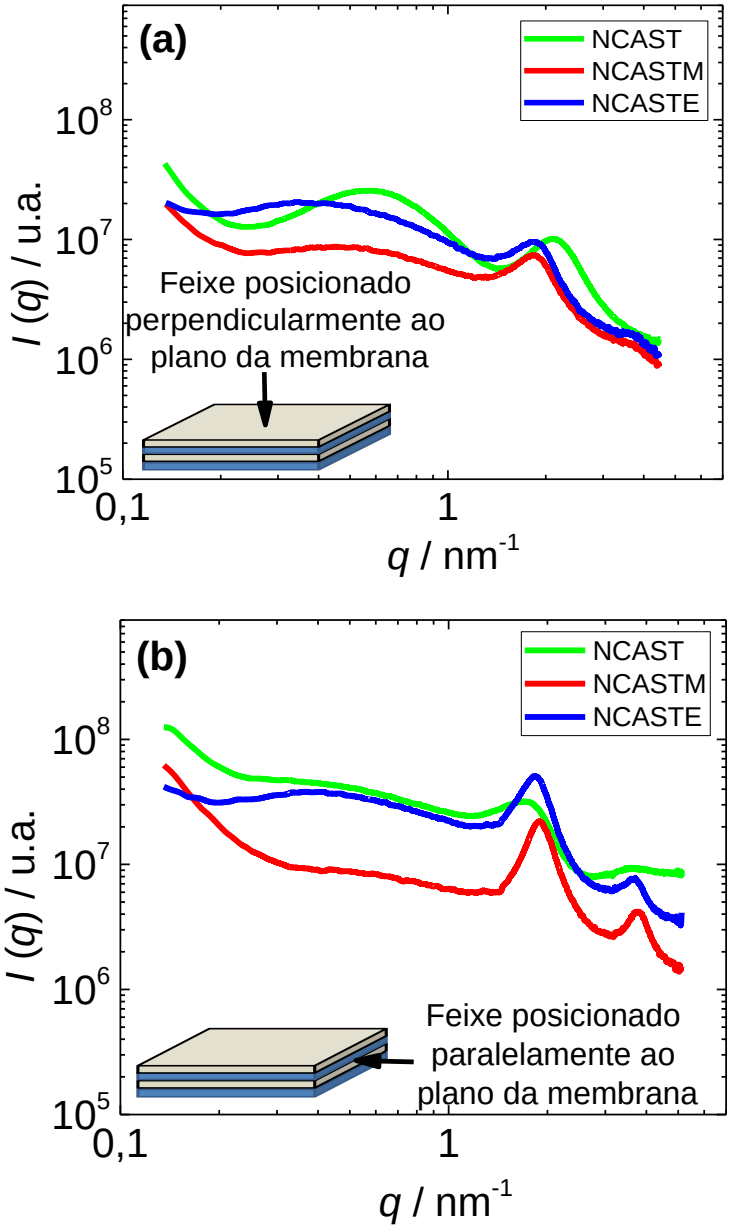

Figura 27 – Curvas de SAXS para as amostras NCAST, NCASTM e NCASTE medidas com o feixe de raios X posicionado: (a) perpendicularmente ao plano da membrana e (b) paralelamente ao plano da membrana.

As amostras NCASTM e NCASTE exibiram padrões de espalhamento similares para medidas de SAXS realizadas com o feixe de raios X posicionado perpendicularmente ao plano das amostras (**Figura 27a**). Um deslocamento no pico do ionômero para menores valores de q é evidente para as amostras NCASTM e NCASTE com relação à amostra NCAST. Tal deslocamento está possivelmente associado à maior absorção de água das amostras NCASTM e NCASTE, promovendo uma maior distância entre os domínios iônicos nessas amostras com relação à NCAST.

Para amostra NCAST, um pico da matriz de maior intensidade pode ser observado na medida de SAXS realizada com o feixe de raios X posicionado perpendicularmente ao plano da amostra (**Figura 27a**) comparado à medida de SAXS realizada com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano da amostra (**Figura 27b**), revelando um comportamento anisotrópico das estruturas não iônicas. Não há dados na literatura que mostram comportamento similar. Essa característica pode estar associada a uma possível orientação preferencial dos cristalitos que compõem a estrutura do Nafion. No entanto, a relação entre o ordenamento dos domínios iônicos e não iônicos para as amostras NCASTM e NCASTE estão em acordo com as medidas de SAXS em função do peso equivalente. O maior ordenamento dos domínios iônicos promove a desestruturação do ordenamento da fase cristalina, como indica a redução do pico da matriz das amostras NCASTM e NCASTE em relação à amostra NCAST.

As curvas de SAXS para as amostras NCASTM e NCASTE medidas com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano da amostra (**Figura 27b**) mostram um aumento acentuado na intensidade e estreitamento do pico do ionômero com relação à amostra NCAST. Tais características indicam um alto ordenamento dos domínios iônicos do Nafion resultante da aplicação do campo magnético e elétrico durante a formação do filme. Para as amostras NCASTM e NCASTE é possível observar dois máximos de espalhamento na região dos domínios iônicos, um em $q^* \sim 1{,}88\ nm^{-1}$ e outro em $q^* \sim 3{,}76\ nm^{-1}$ para amostra NCASTM e um em $q^* \sim 1{,}80\ nm^{-1}$ e outro em $q^* \sim 3{,}60\ nm^{-1}$ para amostra NCASTE. Visto que os padrões típicos de SAXS para as estruturas lamelar e cilíndrica em copolímeros são caracterizados por picos de espalhamento múltiplos de q (q^*, $2q^*$, $3q^*$, etc) e q^*, $\sqrt{3}q^*$, $2q^*$, $\sqrt{7}q^*$ e $3q^*$ [60], respectivamente, pode-se notar claramente que o pico do ionômero para as amostras NCASTM e NCASTE exibe as reflexões características de estruturas lamelares. A espessura das lamelas dos domínios iônicos para amostra NCASTM é ~ 3,34 nm e para amostra NCASTE é ~ 3,49 nm.

O ordenamento dos domínios iônicos do Nafion em uma morfologia lamelar para as amostras NCASTM e NCASTE é bem mais evidente nas medidas de SAXS realizadas com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano da membrana comparado às medidas realizadas com o feixe de raios X posicionado perpendicularmente ao plano da membrana, revelando uma morfologia anisotrópica.

A morfologia anisotrópica dos domínios iônicos sugerida pelos padrões de SAXS para as amostras NCASTM e NCASTE pode ser mais bem visualizada por meio da análise dos padrões de espalhamento em duas dimensões (2D). A **Figura 28** mostra os gráficos de SAXS 2D e as curvas integradas ao longo do azimute do pico do ionômero das amostras NCAST, NCASTM e NCASTE para as medidas realizadas com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano das membranas.

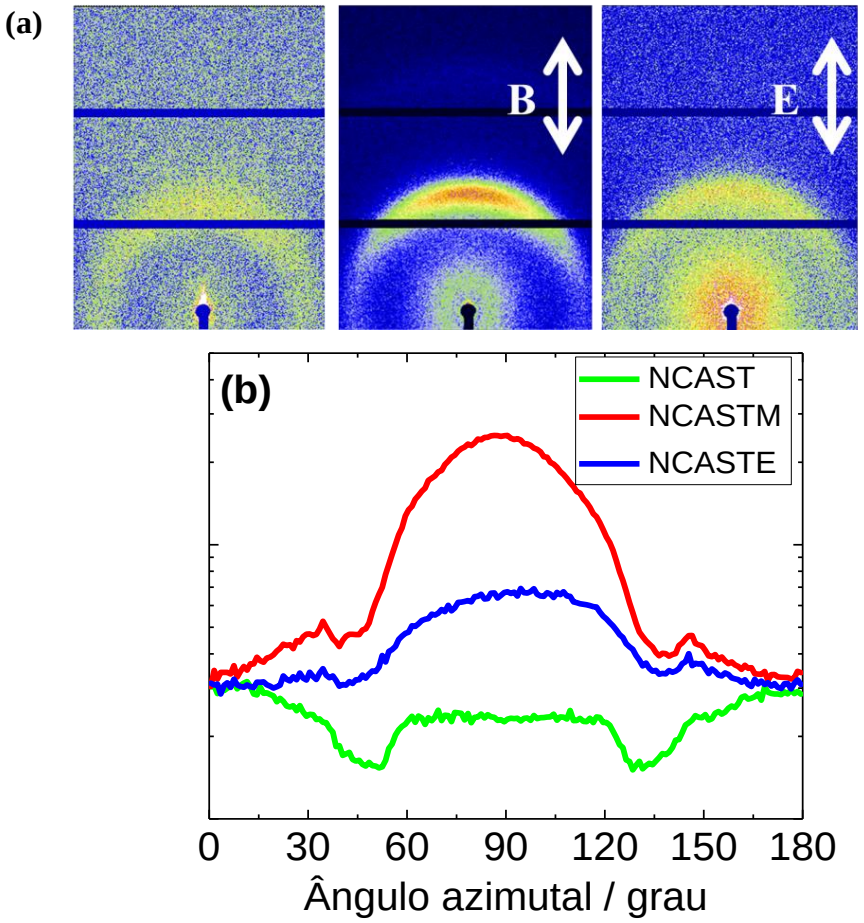

Figura 28 – (a) Gráficos de SAXS 2D para as amostras NCAST, NCASTM e NCASTE evidenciando o espalhamento anisotrópico; B e E representam a direção do campo magnético e elétrico, respectivamente. (b) Curvas integradas ao longo do azimute do pico do ionômero para medidas realizadas com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano das membranas.

Para o Nafion, nos gráficos de SAXS 2D o anel de espalhamento externo corresponde ao pico do domínio iônico e o anel de espalhamento interno corresponde ao pico da matriz [12,37]. O gráfico de SAXS 2D para a membrana NCAST medida com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano da amostra (**Figura 28a**) apresenta um padrão de espalhamento isotrópico tanto no anel de espalhamento externo quanto no interno. Esse comportamento indica que não há orientação preferencial dos microdomínios iônicos e não iônicos nos filmes de Nafion preparados por *casting* sem aplicação do campo elétrico ou magnético. Um padrão de dispersão isotrópico no anel de espalhamento externo foi observado em um estudo de SANS reportado para a membrana de Nafion produzida por *casting* [29]. Membranas de Nafion produzidas por *casting* sem aplicação de nenhum estímulo externo durante sua preparação possuem propriedades isotrópicas em função do empacotamento desordenado dos agregados poliméricos cilíndricos que compõe a solução de Nafion [5,29].

Uma das formas de produzir o ordenamento dos agregados poliméricos do Nafion é a deformação mecânica, onde os domínios submicrométricos se realinham sob estresse mecânico aplicado formando uma morfologia altamente ordenada [3,5,12]. Estudos de SAXS e WAXS foram realizados para membranas de Nafion comercial extrudadas estiradas e observou-se por meio dos gráficos de SAXS e WAXS 2D que os picos do ionômero e da matriz diminuíram de intensidade na direção meridional (direção de estiramento) e aumentaram de intensidade na direção equatorial (direção transversal ao estiramento) [12,28,96,103,104]. Esse comportamento indica que os domínios iônicos e não iônicos estão orientados na direção de estiramento (direção paralela ao plano da membrana) [96].

Os gráficos de SAXS 2D para as amostras NCASTM e NCASTE medidas com o feixe de raios X posicionado paralelamente ao plano da amostra (**Figura 28a**) apresentam um padrão de espalhamento anisotrópico no anel de espalhamento externo e um padrão de espalhamento isotrópico no anel de espalhamento interno. Essa característica indica que a aplicação do campo magnético e elétrico durante a preparação das amostras por *casting* induz primariamente o alinhamento dos domínios iônicos. Tal resultado está em acordo com o estudo das membranas de Nafion com diferentes valores de PE, onde o alto valor de constante dielétrica, atribuído à parte iônica da cadeia polimérica, promove uma atuação seletiva do potencial elétrico nos domínios iônicos devido a sua alta polarizabilidade. A combinação entre o gráfico de SAXS 2D e as curvas integradas ao longo do azimute para as amostras NCASTM e NCASTE (**Figura 28a e b**), mostram uma supressão do pico do

ionômero na direção meridional (direção transversal à aplicação do campo) e um aumento na intensidade do pico do ionômero na direção equatorial (direção de aplicação do campo), semelhante ao comportamento observado para o Nafion comercial estirado. De forma análoga à membrana de Nafion comercial estirada, tal característica indica um alto grau de ordenamento dos domínios iônicos de forma paralela ao plano dos filmes. Sendo assim, o alinhamento dos domínios iônicos do Nafion pode ser alcançado tanto por deformação mecânica quanto por meio da aplicação do campo elétrico e magnético. Entretanto, para as membranas produzidas por campo magnético e elétrico o grau de alinhamento dos domínios iônicos é mais pronunciado em relação às membranas deformadas mecanicamente, representando um avanço no controle da anisotropia do Nafion.

Os dados de SAXS mostram que para as amostras NCASTM e NCASTE os domínios iônicos estão arranjados de forma lamelar e altamente ordenados de forma paralela ao plano do filme. Sendo assim, é possível sugerir que a morfologia das amostras NCASTM e NCASTE consiste em lamelas de domínios iônicos empilhadas e dispostas paralelamente ao plano das amostras, como esquematizado no modelo proposto na **Figura 29**.

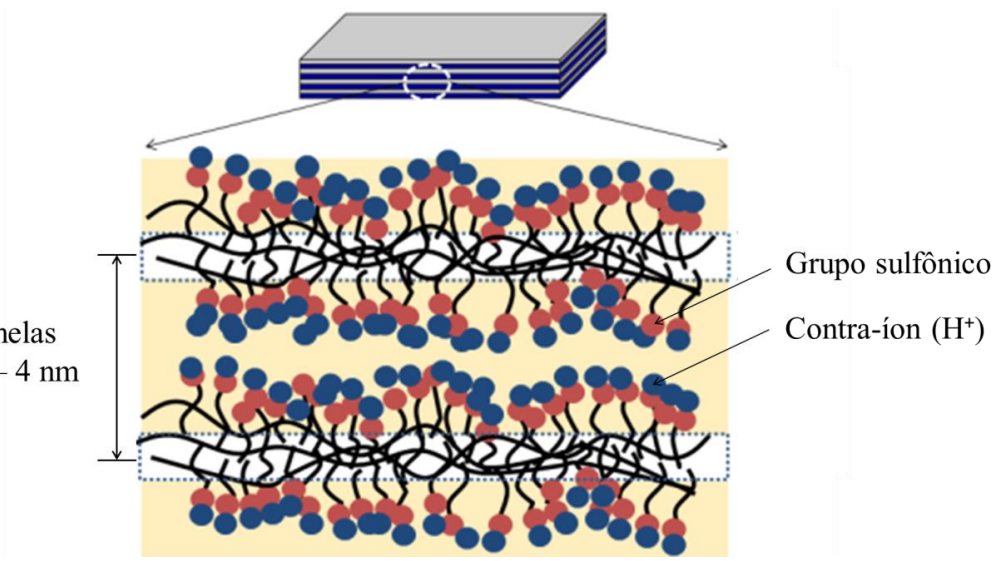

Figura 29 – Representação do possível arranjo dos domínios iônicos para as amostras produzidas por *casting* com aplicação do campo magnético e elétrico.

Em comparação com a amostra NCASTM, a amostra NCASTE apresentou menor grau de anisotropia no anel do pico do ionômero (**Figura 28a**) e, portanto, menor intensidade do pico do ionômero no azimute (**Figura 28b**). Tais resultados sugerem que a

amostra NCASTE exibe menor grau de ordenamento das lamelas dos domínios iônicos em longo alcance em relação à amostra NCASTM, que pode estar relacionado à presença de domínios lamelares alinhados em diferentes direções como representado na **Figura 30.** Característica semelhante foi previamente observada em copolímeros de estruturas lamelares [70].

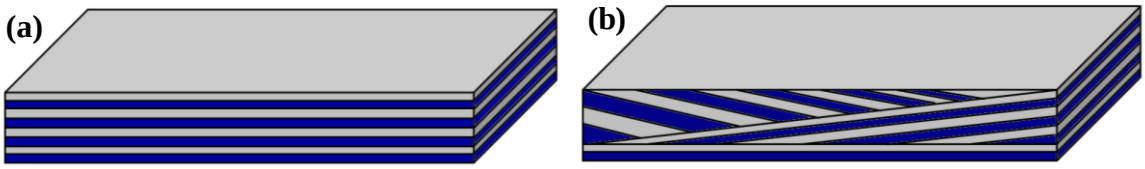

Figura 30 – Representação da possível orientação e disposição das lamelas dos domínios iônicos para as amostras (a) NCASTM e (b) NCASTE.

De acordo com a **Figura 30**, o alinhamento dos domínios iônicos em longo alcance em uma direção preferencial ocorreu de forma mais eficaz para a membrana NCASTM em comparação com a membrana NCASTE. Desta forma, é possível afirmar que a aplicação do campo magnético foi mais eficiente para o alinhamento dos domínios iônicos do Nafion durante o *casting*.

Conforme os dados de SAXS, a aplicação de um campo elétrico contínuo de baixa intensidade (9 V cm^{-1}) e um campo magnético de intensidade relativamente baixa (0,5 T) durante o *casting* produz o alinhamento dos domínios iônicos do Nafion. Possivelmente, o baixo valor de campo elétrico necessário para produzir o alinhamento dos domínios iônicos do Nafion está relacionado à constante dielétrica colossal da parte iônica da cadeia ($\varepsilon > 1000$), a qual devido à alta polarizabilidade é fortemente sensível ao campo elétrico aplicado. O baixo valor de campo magnético necessário para produzir o alinhamento dos domínios iônicos do Nafion está supostamente relacionado à anisotropia de susceptibilidade magnética existente em função do formato cilíndrico dos agregados poliméricos nas soluções precursoras de Nafion. As estruturas em formato cilíndrico componentes da solução de Nafion são estruturas anisotrópicas e, possivelmente, são responsáveis por elevar o valor da anisotropia de susceptibilidade magnética e permitir a orientação da estrutura por campo magnético.

Em estudos de copolímeros reportados na literatura, a orientação dos domínios componentes de sua microestrutura por meio da aplicação do campo magnético e elétrico ocorreu de forma paralela à direção das linhas de campo [18,68,69,70,71,75,76]. Esse

comportamento não foi observado para as amostras NCASTM e NCASTE, que apresentaram morfologia lamelar orientada de forma perpendicular às linhas de campo magnético e elétrico. No início do processo de *casting*, ao aplicar o campo magnético e elétrico, as estruturas cilíndricas dispersas na solução de Nafion supostamente se alinham de forma similar às cadeias de polieletrólitos em solução, como mostra a **Figura 7**. Possivelmente, durante o processo de evaporação em alta temperatura, devido a alta mobilidade de tais cilindros em solução e a alta energia térmica, uma transição de fases cilindro→lamela pode ocorrer de maneira a formar lamelas que se arranjam perpendicularmente à aplicação do campo. Entretanto, o processo de *casting* assistido por campo elétrico e magnético apresenta um nível elevado de complexidade em função da variação de diversos fatores interdependentes como viscosidade, temperatura e morfologia, tornando o mecanismo do rearranjo estrutural de cilindros para lamelas de difícil acesso. Na seção 3.2.6, trabalhos futuros que envolvem a caracterização do processo de *casting* por SAXS é proposto para responder tais questões.

Para uma investigação mais detalhada das características morfológicas, as amostras NCAST, NCASTM e NCASTE foram estudadas no microscópico de força atômica.

3.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma tecnologia de alta resolução utilizada no estudo da morfologia da superfície de filmes finos que permite realizar a análise estrutural da superfície da membrana [105]. A **Figura 31** mostra a imagem de topografia para as membranas NCAST, NCASTM e NCASTE obtidas por AFM.

No estudo de AFM realizado para amostra NCAST, estruturas de superfície aproximadamente esférica (**Figura 31a e b**) com tamanho médio de ~ 50 nm (**Figura 31c**) foram observadas em uma janela de 500 x 500 nm^2. Estruturas similares foram observadas em estudos de AFM reportados para membranas de Nafion comercial tanto em menor escala (janela de ~ 300 x 300 nm^2) quanto em maior escala (janela de 1x1 μm^2) [105,106,107]. O contraste de fases visto nas **Figuras 31a e b** para amostra NCAST pode ser atribuído à forte separação de fases que ocorre no Nafion devido às fases iônica e não iônica [17,106]. De acordo com estudos de AFM reportados, há uma camada de fluorocarbono que domina grande parte da superfície do Nafion e, em condições ambientes, os domínios hidrofílicos cobrem apenas 19% da superfície [106,107]. Por isso, visto que as regiões mais claras são regiões mais próximas da superfície da amostra na

imagem de AFM, os segmentos mais claros são possivelmente constituídos de regiões ricas em segmentos hidrofóbicos enquanto que os segmentos mais escuros são constituídos de regiões ricas em segmentos hidrofílicos (grupos iônicos) [106,107]. As imagens de AFM para membrana NCAST mostram que as estruturas estão dispostas de forma ordenada em curto alcance (50 nm) e um não possuem uma organização de longo alcance, em bom acordo com os dados de SAXS que revelaram um comportamento isotrópico no anel de espalhamento 2D para amostra NCAST.

Estruturas lamelares foram observadas no estudo de AFM realizado para amostra NCASTM (**Figuras 31d e e**). Por meio da investigação de duas regiões diferentes da amostra na janela de 5 x 5 μm^2 (indicadas pelas setas de cor azul e vermelha) foi possível determinar uma espessura lamelar variável de ~ 3 – 24 nm (espessura média de ~ 15 nm) (**Figura 31f**). Além disso, as imagens de AFM mostram claramente uma estrutura de lamelas empilhadas e alinhadas de forma paralela à superfície da amostra. Esses resultados concordam com os dados de SAXS, que mostram que para amostra NCASTM a espessura das lamelas é de ~ 3,34 nm e que estas lamelas estão empilhadas e orientadas de forma paralela à superfície da amostra.

No estudo de AFM realizado para a amostra NCASTE pode-se observar estruturas de superfície aproximadamente esférica na janela de 5 x 5 μm^2 (**Figura 31g**) com tamanho médio de ~ 500 nm (**Figura 31i**). Para investigar essas estruturas medidas de AFM foram feitas em menor escala como apresenta a **Figura 31h**. A imagem de AFM para a amostra NCASTE na janela de 400 x 400 nm^2 (**Figura 31h**) sugere uma estrutura de lamelas empilhadas inclinadas altamente ordenadas em uma direção preferencial. A topografia da região indicada pela seta vermelha é mostrada na **Figura 31j** e indica que a espessura das lamelas possui valor médio de ~ 13 nm. Sendo assim, para amostra NCASTE, em diferentes escalas são observadas diferentes estruturas. Uma possível explicação para esse comportamento é que, supostamente, as estruturas de superfície aproximadamente esférica observadas em maior escala são compostas por lamelas altamente ordenadas observadas em menor escala. Além disso, cada estrutura aproximadamente esférica pode ser composta por lamelas com ordenamento em uma direção diferente de outra estrutura aproximadamente esférica vizinha, resultando em um arranjo de longo alcance similar ao proposto por meio dos dados de SAXS (**Figura 30b**). Para a amostra NCASTE não foi possível examinar as estruturas internas das lamelas em função da forte interação da amostra com a agulha de AFM, diminuindo a resolução medida.

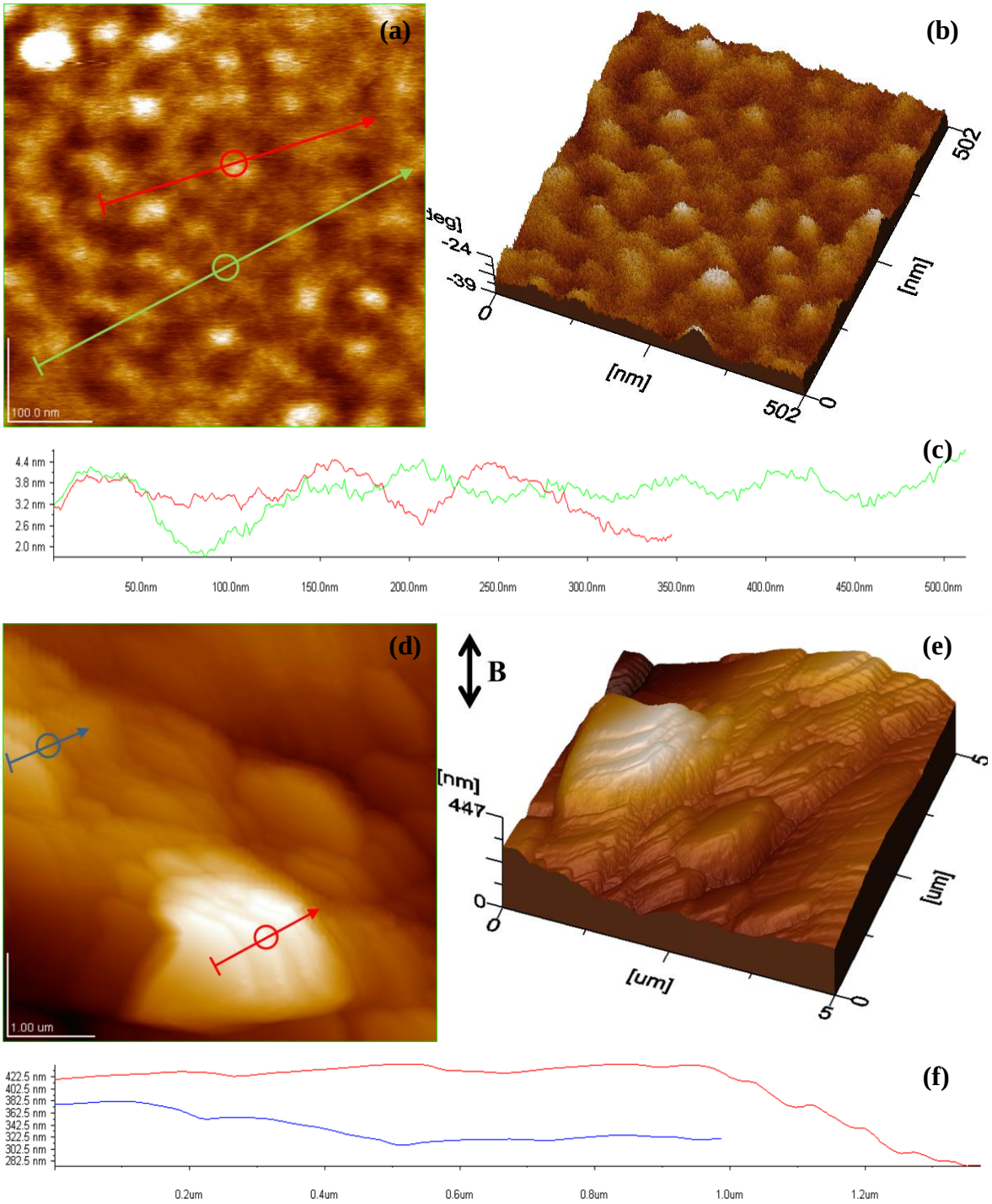

Figura 31 – (a) Topografia de AFM representativa para a amostra NCAST (janela de 500 x 500 nm^2); (b) Topografia tridimensional da amostra NCAST; (c) tamanho das estruturas indicadas por meio das setas em (a); (d) Topografia de AFM representativa para a amostra NCASTM (janela de 5 x 5 μm^2); (e) Topografia tridimensional da amostra NCASTM; (f) espessura das lamelas indicada por meio das setas em (d); (g) Topografia de AFM representativa para a amostra NCASTE (janela de 5 x 5 μm^2); (h) Topografia tridimensional da amostra NCASTE; (i) espessura das estruturas indicada por meio das setas em (g); (j) espessura das lamelas indicada por meio da seta em (h).

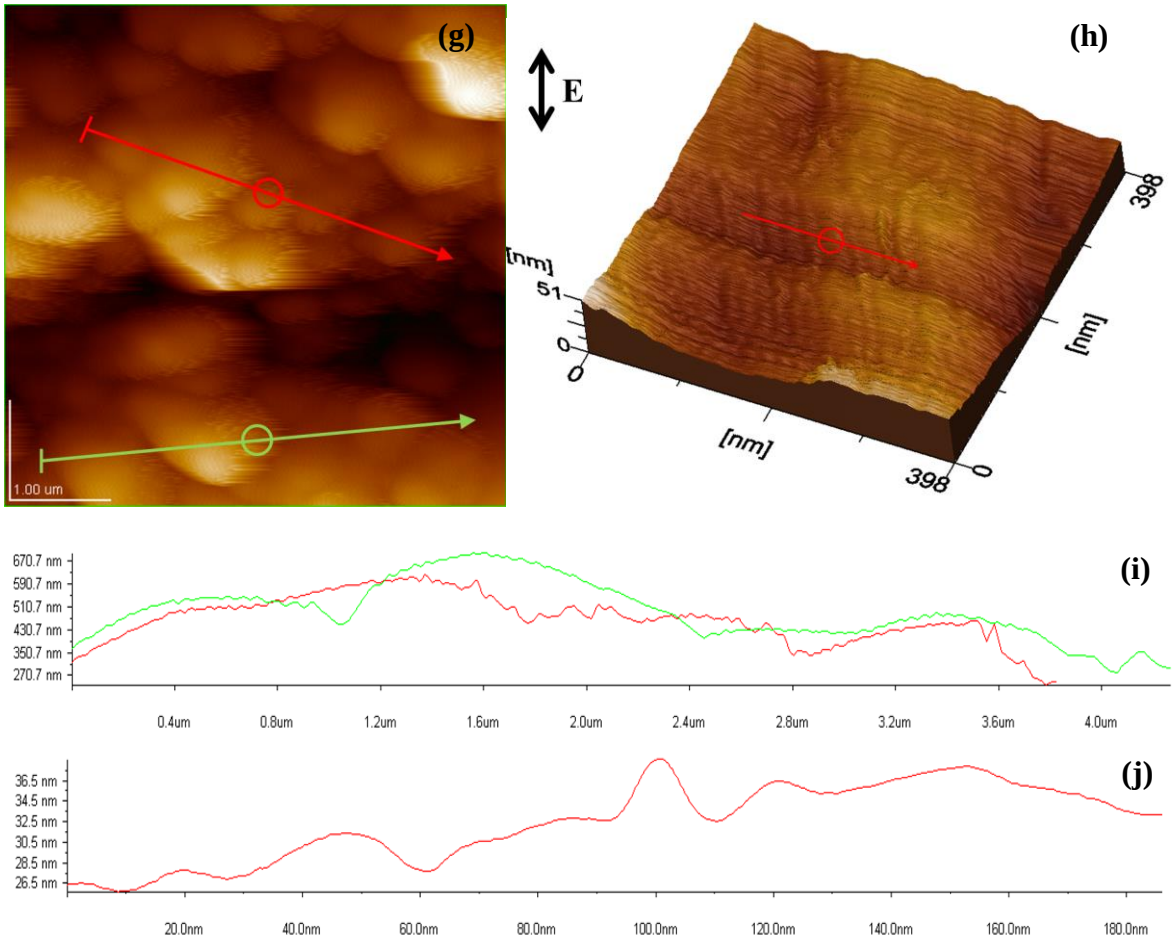

Figura 31 (cont.) – (a) Topografia de AFM representativa para a amostra NCAST (janela de 500 x 500 nm^2); (b) Topografia tridimensional da amostra NCAST; (c) tamanho das estruturas indicadas por meio das setas em (a); (d) Topografia de AFM representativa para a amostra NCASTM (janela de 5 x 5 μm^2); (e) Topografia tridimensional da amostra NCASTM; (f) espessura das lamelas indicada por meio das setas em (d); (g) Topografia de AFM representativa para a amostra NCASTE (janela de 5 x 5 μm^2); (h) Topografia tridimensional da amostra NCASTE; (i) espessura das estruturas indicada por meio das setas em (g); (j) espessura das lamelas indicada por meio da seta em (h).

Por meio do estudo de SAXS realizado para as amostras NCASTM e NCASTE verificou-se que a aplicação do campo magnético/elétrico durante o *casting* induz o ordenamento da fase iônica do Nafion em uma morfologia de lamelas com espessura de ~ 3,34 – 3,49 nm. As lamelas de espessura de ~ 13 – 15 nm observadas no estudo de AFM das amostras NCASTM e NCASTE poderiam ser lamelas de domínios iônicos, entretanto, o Nafion é um ionômero e possui no máximo 15% em mol de íons incorporados à cadeia principal o que impediria a formação de lamelas totalmente iônicas arranjadas em longo alcance. Sendo assim, as lamelas observadas no estudo de AFM para as amostras

NCASTM e NCASTE possivelmente são constituídas de uma fase de alta densidade iônica ordenada pela aplicação do campo e uma fase não iônica desordenada produzida pelo ordenamento da fase iônica. A sugestão de uma estrutura composta por lamelas menores (~ 3 nm) e lamelas maiores (~ 15 nm) no estudo das amostras NCASTM e NCASTE indicam a existência de uma estrutura morfológica hierárquica característica e comumente observada para ionômeros de copolímeros em bloco [30,63].

3.2.3 Absorção de água e variação dimensional

Em membranas de PFSA, as espécies iônicas se agregam de maneira a formar domínios iônicos que são cercados por uma matriz hidrofóbica [108]. Durante os primeiros estágios de hidratação esses domínios expandem, absorvem água, provocando uma expansão microestrutural em diferentes direções [108]. Alterações na morfologia podem prover diferentes propriedades em diferentes direções. Neste contexto, para investigar o efeito da anisotropia microestrutural nas propriedades dos materiais, a avaliação da variação dimensional (comprimento (Δc), largura (Δl) e espessura (Δe)) e absorção de água das amostras N115, NCAST, NCASTM e NCASTE foram realizadas. Os resultados obtidos estão dispostos na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Valores de variação dimensional e absorção de água das amostras N115, NCAST, NCASTM e NCASTE.

Código da amostra	**Δc (%)**	**Δl (%)**	**Δe (%)**	**Δm (%)**
N115	12	13	14	26
NCAST	13	12	13	30
NCASTM	11	8	27	41
NCASTE	14	19	20	34

Os valores apresentados na tabela estão associados a um erro experimental de ~ 5%.

Estudos realizados para membranas de Nafion comercial extrudadas relataram que uma menor variação dimensional pode ser observada ao longo da direção de extrusão indicada pelo fabricante (Δc) e, além disso, as variações ao longo da espessura e da largura são similares em uma série de solventes, incluindo a água [5,108,109,110]. Em água, a variação no comprimento, largura e espessura observada para o Nafion 117 na forma de Li^+ foi de 10, 13 e 13%, respectivamente [109]. Esses resultados estão em bom acordo com

os resultados apresentados para o Nafion 115 (**Tabela 4**). A variação dimensional levemente anisotrópica do Nafion comercial foi atribuída ao processo de extrusão que pode induzir a orientação microestrutural das cadeias poliméricas, como mostram diversos estudos realizados por SAXS [5,28,37,103].

Para a membrana produzida por *casting* sem aplicação do campo elétrico e magnético (NCAST), uma tendência de comportamento isotrópico pode ser denotada pelos valores de variação dimensional similar em todas as direções medidas, em concordância com resultados reportados [110]. A diferença de absorção de água entre as amostras N115 e NCAST pode ser explicada pelos diferentes processos utilizados na produção das membranas [110]. Para o agregado iônico expandir e absorver água, a expansão deve superar a energia elástica das cadeias poliméricas, sendo essa energia maior quando o material possui maior número de cristalitos [36,99]. Por isso, quanto maior a cristalinidade menor a absorção de água [5]. As membranas preparadas por *casting* sem aplicação do campo elétrico ou magnético possuem menor cristalinidade que as membranas produzidas por extrusão [5,29]. Possivelmente este é o motivo pelo qual a absorção de água da membrana N115 ($\Delta M = 26\%$) foi menor que para a membrana NCAST ($\Delta M = 30\%$).

O valor de absorção de água obtido para o N115 foi similar ao valor de ~ 25% verificado por meio de estudos reportados [8,30]. As diferenças na absorção de água nas membranas de Nafion comercial reportadas na literatura têm sido atribuídas às várias condições de pré-tratamento usadas e seus efeitos na morfologia da membrana e hidrofilicidade [5,110]. A membrana NCAST exibiu dados comparáveis à literatura, que mostram um valor de absorção de água de 30% para filmes produzidos por *casting* [111].

Para a amostra NCASTM, a variação dimensional na espessura ($\Delta e = 27\%$) foi mais de três vezes a variação dimensional na largura ($\Delta l = 8\%$) e mais de duas vezes a variação dimensional no comprimento ($\Delta c = 11\%$). Tais resultados concordam com o arranjo de domínios iônicos proposto na representação da **Figura 30a**. Neste arranjo, a absorção de água faz com que um "plano de água" esteja intercalado por um plano de polímero, semelhante ao modelo proposto por Kreuer [41]. No modelo de lamelas proposto por Kreuer, quanto maior a fração volumétrica de água maior a espessura do plano de água entre os planos poliméricos [41], causando uma maior variação dimensional na espessura em comparação com o comprimento e largura como observado no estudo de variação dimensional para amostra NCASTM.

A absorção de água da membrana NCASTM foi maior que a absorção de água das demais membranas. Possivelmente, esse resultado está associado ao maior ordenamento de

longo alcance dos domínios iônicos na membrana NCASTM, uma vez que o ordenamento dos domínios iônicos provoca a desordem dos domínios cristalinos (não iônicos) produzindo menor grau de cristalinidade e, consequentemente, maior absorção de água [5]. Sendo assim, os resultados de variação dimensional e absorção de água apresentados para amostra NCASTM sugerem que o modelo morfológico descrito por meio dos dados de SAXS e AFM é adequado para representação da estrutura.

Para a membrana NCASTE, a variação dimensional apresentou comportamento mais homogêneo comparado à membrana NCASTM. Ainda assim, a membrana NCASTE exibiu um comportamento mais anisotrópico comparado às membranas produzidas sem aplicação do campo (NCAST e N115). A variação de largura e espessura observadas para amostra NCASTE foram semelhantes ($\Delta l = 19\%$ e $\Delta e = 20\%$), enquanto que a variação de comprimento foi menor ($\Delta c = 14\%$). Tais resultados concordam com o arranjo de domínios iônicos proposto na representação da **Figura 30b**, onde as lamelas dos domínios iônicos estão organizadas de forma a contribuir para absorção de água preferencial tanto na espessura quanto na largura da amostra NCASTE.

A absorção de água para a membrana NCASTE foi maior que para as membranas N115 e NCAST e menor que para a membrana NCASTM. Explicação análoga à oferecida para os dados de absorção de água da membrana NCASTM pode ser aplicada à membrana NCASTE, visto que os domínios iônicos da membrana NCASTE supostamente estão mais ordenados com relação aos domínios iônicos das membranas N115 e NCAST e menos ordenados com relação aos domínios iônicos da membrana NCASTM. Logo, os resultados de variação dimensional e absorção de água para amostra NCASTE concordam com o modelo morfológico descrito por meio dos dados de SAXS e AFM.

Para avaliar a condutividade protônica e sua relação com a anisotropia das amostras, medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas paralelamente e perpendicularmente ao plano das membranas e serão discutidas na próxima seção.

3.2.4 Espectroscopia de impedância elétrica (EIS)

A condutividade protônica medida nas direções perpendicular ($\sigma_{\perp}$) e paralela ($\sigma_{\parallel}$) ao plano das amostras N117, NCAST, NCASTM e NCASTE em RH = 100% e T = 30 – 80 °C pode ser observada por meio do gráfico tipo Arrhenius mostrado na **Figura 32**.

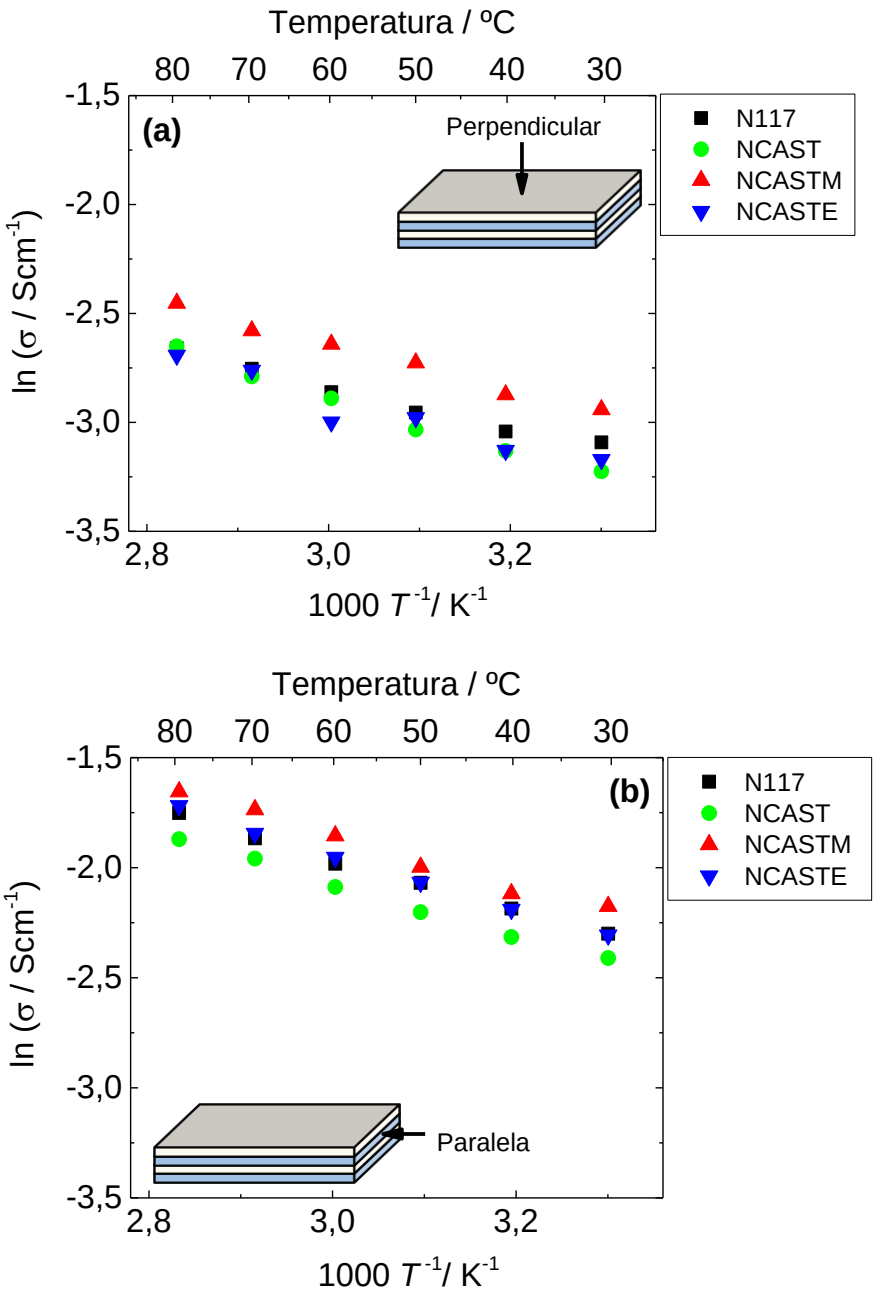

Figura 32 – Gráfico de Arrhenius em RH = 100% e T = 30 – 80 °C para as amostras N117, NCAST, NCASTM e NCASTE medidas: (a) perpendicularmente ao plano da membrana ($\sigma_{\perp}$) e (b) paralelamente ao plano da membrana ($\sigma_{\parallel}$).

Os valores de condutividade protônica medidos perpendicularmente ao plano das membranas são aproximadamente metade dos valores de condutividade protônica medidos paralelamente ao plano das membranas (**Figura 32**). Esses resultados indicam que a região iônica das membranas possui morfologia anisotrópica, uma vez que a orientação de domínios iônicos em uma direção preferencial resulta em diferenças na condutividade protônica em direções distintas da amostra [10,66,67].

O grau de anisotropia é expresso como a razão entre a condutividade medida paralelamente e perpendicularmente ao plano da amostra ($\sigma\parallel/\sigma_\perp$) [112]. Para a membrana produzida por *casting* sem aplicação do campo elétrico e magnético não é esperada nenhuma orientação de cadeias poliméricas ou domínios iônicos [112]. Os valores de condutividade protônica reportados na literatura para uma membrana de Nafion produzida por *casting* foram $\sigma_\perp = 0{,}059$ S cm^{-1} e $\sigma\parallel = 0{,}061$ S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_\perp = 1{,}0$) [112]. Curiosamente, à 30 °C para a membrana NCAST foram medidos os valores de $\sigma_\perp = 0{,}039$ S cm^{-1} e $\sigma\parallel = 0{,}090$ S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_\perp = 2{,}31$), em desacordo com os resultados observados na literatura e com os dados de absorção de água e SAXS deste estudo que revelaram comportamento isotrópico dessa amostra. Os cilindros que compõem a estrutura do Nafion são arranjados aleatoriamente em longo alcance, entretanto, a morfologia anisotrópica intrínseca das estruturas cilíndricas produz uma anisotropia local que pode favorecer o transporte iônico em uma das direções.

Os valores de condutividade protônica medidos na direção perpendicular e paralela ao plano da amostra e grau de anisotropia reportados em estudos realizados para membranas de Nafion 117 foram: $\sigma_\perp = 0{,}027$ S cm^{-1} e $\sigma\parallel = 0{,}067$ S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_\perp = 2{,}5$) [30]; $\sigma_\perp = 0{,}024$ S cm^{-1} e $\sigma\parallel = 0{,}067$ S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_\perp = 2{,}8$) [113] e $\sigma_\perp = 0{,}063$ S cm^{-1} e $\sigma\parallel = 0{,}077$ S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_\perp = 1{,}2$) [112]. Os valores de condutividade protônica medidos para o Nafion comercial extrudado neste estudo à 30 °C (**Figura 32a e b**) foram $\sigma_\perp = 0{,}045$ S cm^{-1} e $\sigma\parallel = 0{,}1$ S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_\perp = 2{,}22$), em acordo com os valores observados na literatura. O grau de anisotropia observado nos estudos de condutividade realizados para o Nafion comercial foi atribuído à orientação dos domínios iônicos que ocorre paralelamente à direção de extrusão, promovendo o aumento de condutividade nessa direção em acordo com estudos de SAXS e SANS [29,103,112,113].

Para o Nafion comercial obtido por extrusão, foi observado por meio de estudos de RMN e SAXS que a aplicação de uma deformação uniaxial produz o alinhamento dos canais hidrofílicos, e esse alinhamento facilita o transporte de água [3]. A facilidade do transporte obtida por meio do alinhamento dos canais iônicos produz o aumento da condutividade iônica da membrana de Nafion na direção de aplicação da tensão (direção paralela ao plano da amostra). Assim como observado nos estudos realizados para a membrana de Nafion estirada, o alinhamento dos domínios iônicos também ocorreu na direção paralela ao plano para as amostras NCASTM e NCASTE, produzindo um aumento de condutividade nessa direção.

Os valores de condutividade protônica medidos para a amostra NCASTM a 30 °C foram $\sigma_{\perp}$ = 0,053 S cm^{-1} e $\sigma\parallel$ = 0,114 S cm^{-1} ($\sigma\parallel/\sigma_{\perp}$ = 2,15) (**Figura 32)**. Esse resultado está em conformidade com os padrões anisotrópicos observados no SAXS e na variação dimensional, que denotam uma maior orientação das lamelas dos domínios iônicos de forma paralela ao plano das membranas, facilitando o transporte de prótons nessa direção. O mesmo comportamento foi observado para a amostra NCASTE. Entretanto, os valores de condutividade protônica para amostra NCASTE ($\sigma_{\perp}$ = 0,042 S cm^{-1} e $\sigma\parallel$ = 0,099 S cm^{-1}) foram ligeiramente menores que para a membrana NCASTM, em acordo com os valores de absorção de água que mostram que a membrana NCASTE absorve menor volume de água que a membrana NCASTM. Por outro lado, o grau de anisotropia para amostra NCASTE ($\sigma\parallel/\sigma_{\perp}$ = 2,36) foi maior que para a membrana NCASTM, estando em desacordo com as medidas de SAXS que mostram uma estrutura lamelar de domínios iônicos mais ordenada para a amostra NCASTM. Ainda assim, os valores de condutividade protônica medido para as membranas NCASTE e NCASTM foram maiores do que para a membrana NCAST.

A combinação dos resultados de SAXS, absorção de água, variação dimensional e condutividade protônica, revelaram que o transporte protônico é favorecido na direção de orientação dos domínios iônicos lamelares, maximizando as propriedades de transporte nessa direção.

Para cálculo dos valores de condutividade protônica apresentados na **Figura 32**, foi utilizada a resistência da amostra obtida no diagrama de Nyquist em altas frequências ($f \sim 10^6$ Hz). Em altas frequências, a condutividade protônica está relacionada à condução protônica na água [16] e, portanto, os valores de condutividade apresentados na **Figura 32** são compatíveis com as propriedades de absorção de água do filme. No entanto, a condutividade protônica efetiva dos materiais preparados pode ser estimada por meio das curvas de polarização de células a combustível.

3.2.5 Testes em célula a combustível

Na **Figura 33** são apresentadas as curvas de polarização (I-V) típicas de célula a combustível tipo PEM a 80 °C, utilizando como eletrólito as membranas N117, NCAST, NCASTM e NCASTE.

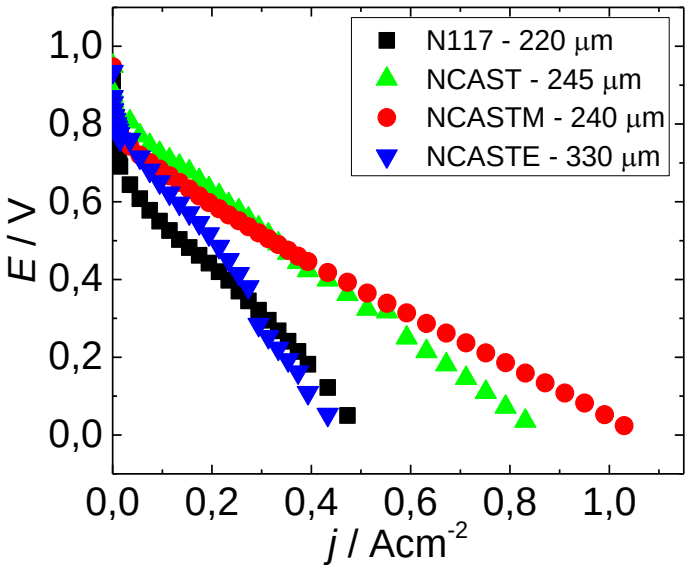

Figura 33 – Curva de polarização para as amostras N117, NCAST, NCASTM e NCASTE a 80 °C e RH = 100%.

Por meio da análise das curvas de polarização pode-se notar que a membrana NCASTM possui desempenho superior na PEFC com relação às demais membranas. A diferença no desempenho entre as membranas é observada na região de polarização por queda ôhmica. De acordo com os valores de coeficiente angular calculados na faixa de 0,1 a 0,3 V, a resistência específica do eletrólito (R) possui o valor de 0,64 Ω cm^2, 0,88 Ω cm^2, 1,45 Ω cm^2 e 1,69 Ω cm^2 para os filmes NCASTM, NCAST, N117 e NCASTE, respectivamente. Os resultados indicam que a polarização por queda ôhmica nos eletrólitos é menor para a membrana NCASTM, promovendo o melhor desempenho da PEMFC utilizando esse eletrólito, uma vez que a resistência iônica da membrana é um dos principais fatores limitantes para se obter alta eficiência na célula a combustível PEM [114].

Além disso, a 200 mV a densidade de corrente da PEMFC usando o NCASTM como eletrólito em comparação com o N117 foi significativamente melhorada de ~ 394 para 792 mA cm^{-2} (aumento de mais de 100%). O estudo reportado na literatura para membrana de Nafion com o alinhamento da nanoestrutura de forma perpendicular ao plano da amostra por meio da aplicação de um campo elétrico de 7,5 kV cm^{-1} durante o *casting* mostrou que a membrana produzida por campo elétrico apresentou melhor desempenho na célula em comparação com a membrana produzida sem campo [76]. Nesse estudo, a 200 mV a densidade de corrente da PEFC usando a membrana produzida por *casting*

assistido por campo elétrico como eletrólito foi ~ 12% maior com relação a densidade de corrente usando o N117 como eletrólito [76].

A **Tabela 5** apresenta os valores de condutividade protônica dos eletrólitos NCASTM, NCAST, N117 e NCASTE estimada por meio dos valores de coeficiente angular da curva de polarização calculado na faixa de 0,1 a 0,3 V e os valores de condutividade protônica obtidos a 80 °C e RH = 100% por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

Tabela 5 – Condutividade protônica das membranas NCASTM, NCAST, N117 e NCASTE estimadas por meio dos valores de coeficiente angular da curva de polarização e obtidas por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica à 80 °C e RH = 100%.

Amostra	**Medida de célula 80 °C**		**Medida de condutividade 80 °C**	
	R (Ωcm^2)	**σ**	**R (Ωcm^2)**	**σ**
NCASTM	0,644	0,059	0,390	0,086
NCAST	0,877	0,040	0,619	0,071
N117	1,450	0,021	0,568	0,070
NCASTE	1,690	0,027	0,544	0,068

De acordo com a **Tabela 5**, os valores de condutividade protônica estimados por meio da curva de polarização são menores que os valores obtidos por meio de medidas de impedância. Para cálculo dos valores de condutividade protônica por meio da técnica de espectroscopia de impedância elétrica utiliza-se a resistência da amostra obtida no diagrama de Nyquist em frequências $f \sim 10^6$ Hz. Nesta faixa de frequências, o valor de condutividade protônica do Nafion possivelmente se refere ao movimento de contra-íons na água [16]. Por outro lado, a partir das curvas de polarização é possível calcular a condutividade elétrica efetiva da amostra, uma vez que a curva de polarização é uma resposta global do sistema. Sendo assim, os valores de condutividade protônica obtidos por meio das curvas de polarização se referem ao transporte iônico considerando toda a estrutura do polímero, os eletrodos e suas interfaces na célula a combustível. Logo, a diferença entre os resultados de condutividade obtidos através da medida de célula e da medida de condutividade observados na **Tabela 5** pode ser explicada por meio da maior liberdade do movimento protônico na água em relação à estrutura total da amostra.

O gerenciamento de água na membrana é crítico na operação da célula PEM, uma vez que a performance da célula a combustível é influenciada pela condutividade da membrana, e a condutividade depende do estado de hidratação da membrana [25,115,116]. Esse gerenciamento é dependente de fatores como a difusão de espécies iônicas (arraste eletrosmótico) e a difusão de espécies não iônicas (água) [117]. Vários fenômenos ocorrem concomitantemente nas condições de operação da célula contribuindo para o perfil de distribuição de água na membrana que altera a condutividade, e, consequentemente, o desempenho da célula [116]. Por exemplo, nas condições de operação da célula, a corrente protônica através da membrana produz uma corrente de água eletro-osmótica na direção do catodo, reduzindo a quantidade de água no anodo [117]. Essa diferença de hidratação pode resultar no encharcamento do catodo ou secamento do anodo que resulta no aumento da resistência da membrana e reduz o desempenho da célula a combustível [116,117].

O mais alto desempenho da amostra NCASTM na PEFC pode ser justificado pelos maiores valores de absorção de água e condutividade protônica ($\sigma_{\perp}$), que possivelmente estão relacionados ao maior ordenamento das lamelas iônicas mostrado pelo estudo de SAXS e AFM. Por outro lado, a membrana NCASTE é a que apresenta menor desempenho dentre todas as outras membranas. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior espessura e menor condutividade dessa amostra com relação às demais, que promove maior resistência ao transporte protônico e, consequentemente, menor desempenho da célula [115].

3.2.6 Trabalhos futuros

Para prover o entendimento sobre a evolução das estruturas cilíndricas que compõe a solução de Nafion até a formação de estruturas lamelares por meio da aplicação de um campo elétrico e magnético, estudos de SAXS devem ser realizados durante o processo de *casting* com aplicação de um campo elétrico e magnético.

O grau de alinhamento é uma função da intensidade do campo [67,69,71]. Logo, uma investigação da influência da intensidade do campo no ordenamento dos domínios iônicos do Nafion pode ser realizada por meio da aplicação de diferentes potenciais elétricos e magnéticos.

4 CONCLUSÕES

Uma rota eficaz foi desenvolvida para produção de membranas de Nafion com diferentes valores de peso equivalente. A análise dos resultados das técnicas de FTIR, SAXS e EIS para membranas de Nafion com diferentes PE sugeriu a existência de domínios de alta densidade iônica. O estudo das membranas de Nafion com diferentes valores de PE por meio da técnica de espectroscopia de impedância revelou valores de constante dielétrica colossal, sugerindo que os domínios iônicos possuem alta polarizabilidade.

Os altos valores de constante dielétrica observados para o Nafion possibilitaram a exploração da nanoestruturação de materiais ionoméricos pelo efeito do campo elétrico e magnético. Os resultados de SAXS obtidos para as membranas de Nafion produzidas por *casting* com aplicação do campo elétrico e magnético mostraram que para ambas as amostras houve modificação da estrutura quando comparada à estrutura do Nafion comercial. As amostras modificadas por campo elétrico e magnético apresentaram uma estrutura lamelar anisotrópica com domínios iônicos altamente orientados de forma paralela ao plano da amostra.

A utilização do eletrólito modificado por meio do campo magnético aumentou o desempenho das células PEM indicando ganhos significativos de desempenho com relação às amostras de Nafion comercial e NCAST. O melhor desempenho é devido, principalmente, ao ordenamento dos domínios iônicos lamelares que promoveu o aumento da condutividade protônica da amostra produzida com aplicação de campo magnético.

Uma análise conjunta dos resultados das técnicas de SAXS e AFM para as membranas de Nafion com diferentes PE e membranas preparadas por *casting* assistido por campo magnético e elétrico revelou características usualmente observadas em copolímeros em bloco. Esses resultados trazem questionamentos sobre a distribuição monomérica mais representativa para o Nafion e é um indício de que sua estrutura química seja de um copolímero em bloco. Tal estudo será aprofundado em trabalhos futuros.

Os resultados desse trabalho de mestrado evidenciaram a importância da investigação da relação entre a microestrutura e propriedades de membranas de Nafion, permitindo seu controle estrutural em escala nanométrica por meio da aplicação de um campo elétrico e magnético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] LOPPINET, B.; GEBEL, G.; WILLIAMS, C. E.. Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 101, n. 10, p.1884-1892, 1997. American Chemical Society (ACS).

[2] BAZUIN, C. G.; EISENBERG, A.. Ion containing polymers: Ionomers. **Journal Of Chemical Education**, [s.l.], v. 58, n. 11, p.938-943, 1981. American Chemical Society (ACS).

[3] LI, J.; PARK, J. K.; MOORE, R.B.; MADSEN, L.A.. Linear coupling of alignment with transport in a polymer electrolyte membrane. **Nature Materials**, [s.l.], v. 10, n. 7, p.507-511, 2011. Springer Nature.

[4] ELABD, Y. A.; HICKNER, M. A. Block Copolymers for Fuel Cells. **Macromolecules**, [s.l.], v. 44, n. 1, p.1-11, 2011. American Chemical Society (ACS).

[5] KUSOGLU, A.; WEBER, A. Z.. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 117, n. 3, p.987-1104, 2017. American Chemical Society (ACS).

[6] MOUKHEIBER, E.; MOOR, G. de; FLANDIN, L.; BAS, C.. Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC). **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 389, p.294-304, 2012. Elsevier BV.

[7] HSU, W. Y.; BARKLEY, J. R.; MEAKIN, P.. Ion Percolation and Insulator-to-Conductor Transition in Nafion Perfluorosulfonic Acid Membranes. **Macromolecules**, [s.l.], v. 13, n. 1, p.198-200, 1980. American Chemical Society (ACS).

[8] ELABD, Y. A.; NAPADENSKY, E.; SLOAN, J. M.; CRAWFORD, D. M.; WALKER, C. W.. Triblock copolymer ionomer membranes Part I Methanol and proton transport. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 217, n. 1-2, p.227-242, 2003. Elsevier BV.

[9] ELABD, Y. A.; NAPADENSKY, E.; WALKER, C. W.; WINEY, K. I.. Transport Properties of Sulfonated Poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) Triblock Copolymers at High Ion-Exchange Capacities. **Macromolecules**, [s.l.], v. 39, n. 1, p.399-407, 2006. American Chemical Society (ACS).

[10] AMUNDSON, K.; HELFAND, E.; QUAN, X.. Alignment of lamellar block copolymer microstructure in an electric field. 1. Alignment kinetics. **Macromolecules**, [s.l.], v. 26, n. 11, p.2698-2703, 1993. American Chemical Society (ACS).

[11] DONG, B.; GWEE, L.; LA CRUZ, D.S. de; WINEY, K.I.; ELABD, Y.A.. Super Proton Conductive High-Purity Nafion Nanofibers. **Nano Letters**, [s.l.], v. 10, n. 9, p.3785-3790, 2010. American Chemical Society (ACS).

[12] CABLE, K. M.; MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B.. Anisotropic ionic conductivity in uniaxially oriented perfluorosulfonate ionomers. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 7, n. 9, p.1601-1603, 1995. American Chemical Society (ACS).

[13] AHMAD, Z.. Polymeric Dielectric Materials. **Dielectric Material**, [s.l.], p.3-26, 2012. InTech.

[14] JANG, S. S.; MOLINERO, V.; ÇAGIN, T.; GODDARD III, W.A.. Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 108, n. 10, p.3149-3157, 2004. American Chemical Society (ACS)

[15] MATOS, B. R.; SANTIAGO, E. I.; REY, J. F. Q.; FONSECA, F. C.. Origin of α and β relaxations of Nafion. **Physical Review e**, [s.l.], v. 89, n. 5, p.0526011-0526017, 2014. American Physical Society (APS).

[16] MATOS, B. R.; SANTIAGO, E. I.; REY, J. F. Q.; SCURACCHIO, C. H.; MANTOVANI, G. L.; HIRANO, L. A.; FONSECA, F. C.. *dc* Proton conductivity at low-frequency in Nafion conductivity spectrum probed by time-resolved SAXS measurements and impedance spectroscopy. **Journal Of Polymer Science Part B**: Polymer Physics, [s.l.], v. 53, n. 11, p.822-828, 2015. Wiley.

[17] MATOS, B. R.; SANTIAGO, E. I.; MUCCILLO, R.; VELASCO-DAVALOS, I. A.; RUEDIGER, A.; TAVARES, A. C.; FONSECA, F.C.. Interplay between α-relaxation and morphology transition of perfluorosulfonate ionomer membranes. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 293, p.859-867, 2015. Elsevier BV.

[18] AMUNDSON, K.; HELFAND, E.; DAVIS, D. D.; QUAN, X.; PATEL, S. S.; SMITH, S. D.. Effect of an electric field on block copolymer microstructure. **Macromolecules**, [s.l.], v. 24, n. 24, p.6546-6548, 1991. American Chemical Society (ACS)

[19] MAJEWSKI, P. W.; GOPINADHAN, M.; JANG, W. S.; LUTKENHAUS, J. L.; OSUJI, C. O.. Anisotropic Ionic Conductivity in Block Copolymer Membranes by Magnetic Field Alignment. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 132, n. 49, p.17516-17522, 2010. American Chemical Society (ACS).

[20] DICKS, A. L.; RAND, D. A. J.. Introducing Fuel Cells. In: DICKS, A. L.; RAND, D. A. J. (Ed.). **Fuel Cell Systems Explained.** 3. ed. Hoboken, Nj, Usa: Wiley, 2018. Cap. 1. p. 1-26.

[21] EG&G Technical Services, Inc. **Fuel Cell Handbook.** 7. ed. West Virginia: National Energy Technology Laboratory, 2004. 427 p.

[22] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.538-546, 2000.

[23] BOSE, S.; KUILA, T.; NGUYEN, T. X. H.; KIM, N. H.; LAU, K. T.; LEE, J. H.. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 36, n. 6, p.813-843, 2011. Elsevier BV.

[24] 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**, [s.l.], v. 167, n. 2, p.235-242, 2007. Elsevier BV.

[25] LINARDI, M. Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. Artliber, 2010.

[26] DUNWOODY, D.; LEDDY, J.. Proton Exchange Membranes: The View Forward and Back. The Electrochemical Society, p.37-39, 2005.

[27] PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M.. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 35, n. 17, p.9349-9384, 2010. Elsevier BV.

[28] MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B.. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 104, n. 10, p.4535-4585, 2004. American Chemical Society (ACS).

[29] KIM, M.; GLINKA, C. J.; GROT, S. A.; GROT, W. G.. SANS Study of the Effects of Water Vapor Sorption on the Nanoscale Structure of Perfluorinated Sulfonic Acid (NAFION) Membranes. **Macromolecule**s, [s.l.], v. 39, n. 14, p.4775-4787, 2006. American Chemical Society (ACS).

[30] ELABD, Y. A.; WALKER, C. W.; BEYER, F. L.. Triblock copolymer ionomer membranes part II. Structure characterization and its effects on transport properties and direct methanol fuel cell performance. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 231, n. 1-2, p.181-188, 2004. Elsevier BV.

[31] NEBURCHILOV, V.; MARTIN, J.; WANG, H.; ZHANG, J.. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 169, n. 2, p.221-238, 2007. Elsevier BV.

[32] GEBEL, G.; DIAT, O.. Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes. **Fuel Cells**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.261-276, 2005. Wiley.

[33] HICKNER, M. A.. Water-mediated transport in ion-containing polymers. **Journal Of Polymer Science Part B**: Polymer Physics, [s.l.], v. 50, n. 1, p.9-20, 2011. Wiley.

[34] YAKOVLEV, S.; BALSARA, N. P.; DOWNING, K. H.. Insights on the Study of Nafion Nanoscale Morphology by Transmission Electron Microscopy. **Membranes**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.424-439, 2013. MDPI AG.

[35] HSU, W. Y.; GIERKE, T. D.. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 13, n. 3, p.307-326, 1983.

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

[37] RUBATAT, L.; ROLLET, A. L.; GEBEL, G.; DIAT, O.. Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion. **Macromolecules**, [s.l.], v. 35, n. 10, p.4050-4055, 2002. American Chemical Society (ACS).

[38] RUBATAT, L.; GEBEL, G.; DIAT, O.. Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. **Macromolecules**, [s.l.], v. 37, n. 20, p.7772-7783, 2004. American Chemical Society (ACS).

[39] LOPPINET, B.; GEBEL, G.. Rodlike Colloidal Structure of Short Pendant Chain Perfluorinated Ionomer Solutions. **Langmuir**, [s.l.], v. 14, n. 8, p.1977-1983, 1998. American Chemical Society (ACS).

[40] SCHMIDT-ROHR, K.; CHEN, Q.. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. **Nature Materials**, [s.l.], v. 7, n. 1, p.75-83, 2007. Springer Nature.

[41] KREUER, K. D.; PORTALE, G.. A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 23, n. 43, p.5390-5397, 2013. Wiley.

[42] KREUER, K. D.. Proton Conductivity: Materials and Applications. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.610-641, 1996. American Chemical Society (ACS).

[43] KREUER, K. D.. Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state?. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 94, n. 1-4, p.55-62, 1997. Elsevier BV.

[44] WANG, Y.; GAO, J.; DINGEMANS, T. J.; MADSEN, L. A.. Molecular Alignment and Ion Transport in Rigid Rod Polyelectrolyte Solutions. **Macromolecules**, [s.l.], v. 47, n. 9, p.2984-2992, 2014. American Chemical Society (ACS).

[45] CHEMICAL RETRIEVAL ON THE WEB (CROW). **POLYMER PROPERTIES DATABASE:** EFFECT OF MORPHOLOGY AND CHAIN POLARITY ON DIELECTRIC PROPERTIES. Disponível em: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Permitivity2.html>. Acesso em: 15 jul. 2019

[46] HARA, M. (Ed.). **Polyelectrolytes:** Science and technology. New York: Marcel Dekker, 1993. 416 p. (Science & Technology S).

[47] BORDI, F; CAMETTI, C; COLBY, R. H.. Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions. **Journal Of Physics**: Condensed Matter, [s.l.], v. 16, n. 49, p.1423-1463, 2004. IOP Publishing.

[48] MANNING, G. S.. Is the counterion condensation point on polyelectrolytes a trigger of structural transition? **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 89, n. 6, p.3772-3777, 1988. AIP Publishing.

[49] SPRY, D. B.; FAYER, M. D.. Proton Transfer and Proton Concentrations in Protonated Nafion Fuel Cell Membranes. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 113, n. 30, p.10210-10221, 2009. American Chemical Society (ACS)

[50] BEERS, K. M.; HALLINAN JR, D. T.; WANG, X.; POPLE, J. A.; BALSARA, N. P.. Counterion Condensation in Nafion. **Macromolecules**, [s.l.], v. 44, n. 22, p.8866-8870, 2011. American Chemical Society (ACS).

[51] ROLLET, A.; DIAT, O.; GEBEL, G.. A New Insight into Nafion Structure. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 106, n. 12, p.3033-3036, 2002. American Chemical Society (ACS).

[52] WEIBER, E. A.; JANNASCH, P.. Ion Distribution in Quaternary-Ammonium-Functionalized Aromatic Polymers: Effects on the Ionic Clustering and Conductivity of Anion-Exchange Membranes. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 7, n. 9, p.2621-2630, 2014. Wiley.

[53] KOESTNER, R.; ROITER, Y.; KOZHINOVA, I.; MINKO, S.. AFM Imaging of Adsorbed Nafion Polymer on Mica and Graphite at Molecular Level. **Langmuir**, [s.l.], v. 27, n. 16, p.10157-10166, 2011. American Chemical Society (ACS).

[54] STARKWEATHER JR., H. W.. Crystallinity in perfluorosulfonic acid ionomers and related polymers. **Macromolecules**, [s.l.], v. 15, n. 2, p.320-323, 1982. American Chemical Society (ACS).

[55] MERESI, G.; WANG, Y.; BANDIS, A.; INGLEFIELD, P. T.; JONES, A. A.; WEN, W. Y.. Morphology of dry and swollen perfluorosulfonate ionomer by fluorine-19 MAS, NMR and xenon-129 NMR. **Polymer**, [s.l.], v. 42, n. 14, p.6153-6160, 2001. Elsevier BV.

[56] FENG, H.; LU, X.; WANG, W.; KANG, N.G.; MAYS, J. W.. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. **Polymers**, [s.l.], v. 9, n. 12, p.494-525, 2017. MDPI AG.

[57] MAI, Y.; EISENBERG, A.. Self-assembly of block copolymers. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 41, n. 18, p.5969-5985, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

[58] VUKOVIC, I.; BRINKE, G. T.; LOOS, K.. Block copolymer template-directed synthesis of well-ordered metallic nanostructures. **Polymer**, [s.l.], v. 54, n. 11, p.2591-2605, 2013. Elsevier BV.

[59] BATES, F. S.; FREDRICKSON, G. H.. Block Copolymers—Designer Soft Materials. **Physics Today**, [s.l.], v. 52, n. 2, p.32-38, 1999.

[60] PARK, M. J.; BALSARA, N. P.. Phase Behavior of Symmetric Sulfonated Block Copolymers. **Macromolecules**, [s.l.], v. 41, n. 10, p.3678-3687, 2008. American Chemical Society (ACS)

[61] PARK, M. J.; DOWNING, K. H.; JACKSON, A.; GOMEZ, E. D.; MINOR, A. M.; COOKSON, D.; WEBER, A. Z.; BALSARA, N. P.. Increased Water Retention in Polymer Electrolyte Membranes at Elevated Temperatures Assisted by Capillary Condensation. **Nano Letters**, [s.l.], v. 7, n. 11, p.3547-3552, 2007. American Chemical Society (ACS).

[62] KIM, J.; KIM, B.; JUNG, B.. Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 207, n. 1, p.129-137, 2002. Elsevier BV.

[63] WEISS, R. A.; SEN, A.; POTTICK, L. A.; WILLIS, C. L.. Block copolymer ionomers: 2. Viscoelastic and mechanical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene). **Polymer**, [s.l.], v. 32, n. 15, p.2785-2792, 1991. Elsevier BV.

[64] BAE, B.; MIYATAKE, K.; WATANABE, M.. Synthesis and Properties of Sulfonated Block Copolymers Having Fluorenyl Groups for Fuel-Cell Applications. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 1, n. 6, p.1279-1286, 2009. American Chemical Society (ACS).

[65] ROY, A.; YU, X.; DUNN, S.; MCGRATH, J. E.. Influence of microstructure and chemical composition on proton exchange membrane properties of sulfonated–fluorinated, hydrophilic–hydrophobic multiblock copolymers. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 327, n. 1-2, p.118-124, 2009. Elsevier BV.

[66] MÄKI-ONTTO, R.; DE MOEL, K.; POLUSHKIN, E.; VAN EKENSTEIN, G. A.; TEN BRINKE, G..; IKKALA, O.. Tridirectional Protonic Conductivity in Soft Materials. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 14, n. 5, p.357-361, 2002. Wiley.

[67] LEE, J. Y.; LEE, J. H.; RYU, S.; YUN, S. H.; MOON, S. H.. Electrically aligned ion channels in cation exchange membranes and their polarized conductivity. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 478, p.19-24, 2015. Elsevier BV.

[68] DEROUCHEY, J.; THURN-ALBRECHT, T.; RUSSELL, T. P.; KOLB, R.. Block Copolymer Domain Reorientation in an Electric Field: An in-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study. **Macromolecules**, [s.l.], v. 37, n. 7, p.2538-2543, 2004. American Chemical Society (ACS).

[69] MORKVED, T. L.; LU, M.; URBAS, A. M.; EHRICHS, E. E.; JAEGER, H. M.; MANSKY, P.; RUSSELL, T. P.. Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields. **Science**, [s.l.], v. 273, n. 5277, p.931-933, 1996. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

[70] PARK, M. J.; BALSARA, N. P.. Anisotropic Proton Conduction in Aligned Block Copolymer Electrolyte Membranes at Equilibrium with Humid Air. **Macromolecules**, [s.l.], v. 43, n. 1, p.292-298, 2010. American Chemical Society (ACS).

[71] GOPINADHAN, M.; CHOO, Y.; KAWABATA, K.; KAUFMAN, G.; FENG, X.; DI, X.; ROKHLENKO, Y.; MAHAJAN, L. H.; NDAYA, D.; KASI, R. M.; OSUJI, C. O.. Controlling orientational order in block copolymers using low-intensity magnetic fields. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 114, n. 45, p.9437-9444, 2017. Proceedings of the National Academy of Sciences.

[72] HASHIMOTO, T.; SAKAMOTO, N.. Nucleation and Anisotropic Growth of Lamellar Microdomains in Block Copolymers. **Macromolecules**, [s.l.], v. 28, n. 13, p.4779-4781, 1995. American Chemical Society (ACS).

[73] BALSARA, N. P.; MARQUES, C. M.; GARETZ, B. A.; NEWSTEIN, M. C.; GIDO, S. P.. Anisotropy of lamellar block copolymer grains. **Physical Review e**, [s.l.], v. 66, n. 5, p.0528021-0528024, 2002. American Physical Society (APS).

[74] ROKHLENKO, Y.; GOPINADHAN, M.; OSUJI, C. O.; ZHANG, K.; O'HERN, C. S.; LARSON, S. R.; GOPALAN, P.; MAJEWSKI, P. W.; YAGER, K. G.. Magnetic Alignment of Block Copolymer Microdomains by Intrinsic Chain Anisotropy. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 115, n. 25, p.2583021-2583025, 2015. American Physical Society (APS).

[75] GOPINADHAN, M.; MAJEWSKI, P. W.; CHOO, Y.; OSUJI, C. O.. Order-Disorder Transition and Alignment Dynamics of a Block Copolymer Under High Magnetic Fields by In Situ X-Ray Scattering. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 110, n. 7, p.0783011-0783015, 2013. American Physical Society (APS).

[76] LIN, H. L.; YU, T. L.; HAN, F. H.. A Method for Improving Ionic Conductivity of Nafion Membranes and its Application to PEMFC. **Journal Of Polymer Research**, [s.l.], v. 13, n. 5, p.379-385, 2006. Springer Science and Business Media LLC.

[77] ALLAHYAROV, E.; TAYLOR, P. L.. Predicted electric-field-induced hexatic structure in an ionomer membrane. **Physical Review e**, [s.l.], v. 80, n. 2, p.0208011-0208014, 2009. The American Physical Society (APS).

[78] ALLAHYAROV, E.; TAYLOR, P. L.; LÖWEN, H.. Simulation study of field-induced morphological changes in a proton-conducting ionomer. **Physical Review e**, [s.l.], v. 81, n. 3, p.0318051-03180511, 2010. The American Physical Society (APS).

[79] ZHAO, S.; ZHANG, J.; WANG, Y.. Electro-casting of proton exchange membranes from a heterogeneous solution. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 242, p.23-27, 2013. Elsevier BV.

[80] RYU, S.; KIM, J. H.; LEE, J. Y.; MOON, S. H.. Investigation of the effects of electric fields on the nanostructure of Nafion and its proton conductivity. **Journal Of Materials Chemistry A**, [s.l.], v. 6, n. 42, p.20836-20843, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

[81] PERUSICH, S. A.. FTIR equivalent weight determination of perfluorosulfonate polymers. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 120, n. 1, p.165-183, 2010. Wiley.

[82] LIU, Y.; HORAN, J. L.; SCHLICHTING, G. J.; CAIRE, B. R.; LIBERATORE, M. W.; HAMROCK, S. J.; HAUGEN, G. M.; YANDRASITS, M. A.; SEIFERT, S.; HERRING, A. M.. A Small-Angle X-ray Scattering Study of the Development of Morphology in Films Formed from the 3M Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer. **Macromolecules**, [s.l.], v. 45, n. 18, p.7495-7503, 2012. American Chemical Society (ACS).

[83] PUSKAR, L.; RITTER, E.; SCHADE, U.; YANDRASITS, M.; HAMROCK, S. J.; SCHABERG, M.; AZIZ, E. F.. Infrared dynamics study of thermally treated perfluoroimide acid proton exchange membranes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 19, n. 1, p.626-635, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

[84] OSTROWSKA, J.; NAREBSKA, A.. Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1. **Colloid & Polymer Science**, [s.l.], v. 261, n. 2, p.93-98, 1983.

[85] LIANG, Z.; CHEN, W.; LIU, J.; WANG, S.; ZHOU, Z.; LI, W.; SUN, G.; XIN, Q.. FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 233, n. 1-2, p.39-44, 2004. Elsevier BV.

[86] STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy:** Fundamentals and applications. Hoboken, Nj, Usa: Wiley, 2004. 244 p.

[87] BERNARDINA, S. D.; BRUBACH, J. B.; BERROD, Q.; GUILLERMO, A.; JUDEINSTEIN, P.; ROY, P.; LYONNARD, S.. Mechanism of Ionization, Hydration, and Intermolecular H-Bonding in Proton Conducting Nanostructured Ionomers. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 118, n. 44, p.25468-25479, 2014. American Chemical Society (ACS).

[88] FALK, M.. Infrared Spectra of Perfluorosulfonated Polymer and of Water in Perfluorosulfonated Polymer. **ACS Symposium Series**, [s.l.], p.139-170, 1982. American Chemical Society (ACS).

[89] LOWRY, S. R.; MAURITZ, K. A.. An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 102, n. 14, p.4665-4667, 1980. American Chemical Society (ACS).

[90] KUNIMATSU, K.; BAE, B.; MIYATAKE, K.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.. ATR-FTIR Study of Water in Nafion Membrane Combined with Proton Conductivity Measurements during Hydration/Dehydration Cycle. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 115, n. 15, p.4315-4321, 2011. American Chemical Society (ACS).

[91] LIANG, C. Y.; KRIMM, S.. Infrared Spectra of High Polymers. III. Polytetrafluoroethylene and Polychlorotrifluoroethylene. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 25, n. 3, p.563-571, 1956. AIP Publishing.

[92] DANILCZUK, M.; LIN, L.; SCHLICK, S.; HAMROCK, S. J.; SCHABERG, M. S.. Understanding the fingerprint region in the infra-red spectra of perfluorinated ionomer membranes and corresponding model compounds: Experiments and theoretical calculations. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 196, n. 20, p.8216-8224, 2011. Elsevier BV.

[93] SWAMINATHAN, P; DISLEY, P. F.; ASSENDER, H. E.. Surface modification of ion exchange membrane using amines. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 234, n. 1-2, p.131-137, 2004. Elsevier BV.

[94] ROCHE, E. J.; PINERI, M.; DUPLESSIX, R.; LEVELUT, A. M.. Small-angle scattering studies of nafion membranes. **Journal Of Polymer Science**: Polymer Physics Edition, [s.l.], v. 19, n. 1, p.1-11, 1981. Wiley.

[95] GIERKE, T. D.; MUNN, G. E.; WILSON, F. C.. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. **Journal Of Polymer Science**: Polymer Physics Edition, [s.l.], v. 19, n. 11, p.1687-1704, 1981. Wiley.

[96] HEIJDEN, P. C. van Der; RUBATAT, L.; DIAT, O.. Orientation of Drawn Nafion at Molecular and Mesoscopic Scales. **Macromolecules**, [s.l.], v. 37, n. 14, p.5327-5336, 2004. American Chemical Society (ACS).

[97] GHIELMI, A.; VACCARONO, P.; TROGLIA, C.; ARCELLA, V.. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. **Journal Of Power Sources**, [s.l.], v. 145, n. 2, p.108-115, 2005. Elsevier BV.

[98] PECKHAM, T. J.; SCHMEISSER, J.; RODGERS, M.; HOLDCROFT, S.. Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 30, p.3255-3268, 2007. The Royal Society of Chemistry (RSC).

[99] EISENBERG, A.; HIRD, B.; MOORE, R. B.. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers. **Macromolecules**, [s.l.], v. 23, n. 18, p.4098-4107, 1990. American Chemical Society (ACS).

[100] COLBY, R. H.; BORIS, D. C.; KRAUSE, W. E.; TAN, J. S.. Polyelectrolyte conductivity. **Journal Of Polymer Science Part B**: Polymer Physics, [s.l.], v. 35, n. 17, p.2951-2960, 1997. Wiley.

[101] LUNKENHEIMER, P.; BOBNAR, V.; PRONIN, A. V.; RITUS, A. I.; VOLKOV, A. A.; LOIDL, A.. Origin of apparent colossal dielectric constants. **Physical Review B**, [s.l.], v. 66, n. 5, p.052105-052108, 2002. The American Physical Society (APS).

[102] WU, H.; ZHAO, K.. Dielectric Relaxation of Spherical Polyelectrolyte Brushes: Movement of Counterions and Electrical Properties of the Brush Layer. **Langmuir**, [s.l.], v. 31, n. 31, p.8566-8576, 2015. American Chemical Society (ACS).

[103] ELLIOT, J. A.; HANNA, S.; ELLIOTT, A. M. S.; COOLEY, G. E.. Interpretation of the Small-Angle X-ray Scattering from Swollen and Oriented Perfluorinated Ionomer Membranes. **Macromolecules**: American Chemical Society, [s.l.], v. 33, p.4161-4171, 2000. American Chemical Society (ACS).

[104] FUJIMURA, M.; HASHIMOTO, T.; KAWAI, H.. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum. **Macromolecules**, [s.l.], v. 15, n. 1, p.136-144, 1982. American Chemical Society (ACS).

[105] LEHMANI, A.; DURAND-VIDAL, S.; TURQ, P.. Surface morphology of Nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 68, n. 3, p.503-508, 1998. Wiley.

[106] MCLEAN, R. S.; DOYLE, M.; SAUER, B. B.. High-Resolution Imaging of Ionic Domains and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques. **Macromolecules**, [s.l.], v. 33, n. 17, p.6541-6550, 2000. American Chemical Society (ACS).

[107] O'DEA, J. R.; ECONOMOU, N. J.; BURATTO, S. K.. Surface Morphology of Nafion at Hydrated and Dehydrated Conditions. **Macromolecules**, [s.l.], v. 46, n. 6, p.2267-2274, 2013. American Chemical Society (ACS)

[108] GEBEL, G.; ALDEBERT, P.; PINERI, M.. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes. **Polymer**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.333-339, 1993. Elsevier BV.

[109] GEBEL, G.; ALDEBERT, P.; PINERI, M.. Structure and related properties of solution-cast perfluorosulfonated ionomer films. **Macromolecules**, [s.l.], v. 20, n. 6, p.1425-1428, 1987. American Chemical Society (ACS).

[110] PERON, J.; MANI, A.; ZHAO, X.; EDWARDS, D.; ADACHI, M.; SOBOLEVA, T.; SHI, Z.; XIE, Z.; NAVESSIN, T.; HOLDCROFT, S.. Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 356, n. 1-2, p.44-51, 2010. Elsevier BV.

[111] SILVA, R. F.; FRANCESCO, M. de; POZIO, A. Solution-cast Nafion® ionomer membranes: preparation and characterization. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 49, n. 19, p.3211-3219, 2004. Elsevier BV.

[112] SOBOLEVA, T.; XIE, Z.; SHI, Z.; TSANG, E.; NAVESSIN, T.; HOLDCROFT, S.. Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 622, n. 2, p.145-152, 2008. Elsevier BV.

[113] GARDNER, C. L.; ANANTARAMAN, A. V.. Measurement of membrane conductivities using an open-ended coaxial probe. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 395, n. 1-2, p.67-73, 1995. Elsevier BV.

[114] BÜCHI, F. N.; SCHERER, G. G.. In-situ resistance measurements of Nafion® 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 404, n. 1, p.37-43, 1996.

[115] OKADA, T.. Theory for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells Part 2. The effect of impurity ions at the cathode side on the membrane performances. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 465, n. 1, p.18-29, 1999. Elsevier BV.

[116] ZAWODZINSKI, T. A.; DAVEY, J.; VALERIO, J.; GOTTESFELD, S.. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 40, n. 3, p.297-302, 1995. Elsevier BV

[117] ISE, M; KREUER, K.D.; MAIER, J.. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study. **Solid State Ionics**, [s.l.], v. 125, n. 1-4, p.213-223, 1999. Elsevier BV.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
http://www.ipen.br

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.