

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Letícia Guerreiro da Trindade

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL: ESTUDO DE RESINAS
TROCADORAS DE ÍONS COMBINADAS A LÍQUIDOS
IÔNICOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Orientadores

Porto Alegre, 02/2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Letícia Guerreiro da Trindade

**MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL: ESTUDO DE RESINAS
TROCADORAS DE ÍONS COMBINADAS A LÍQUIDOS
IÔNICOS**

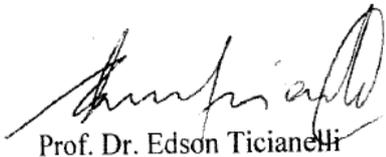
Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutora em Química

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Orientadores

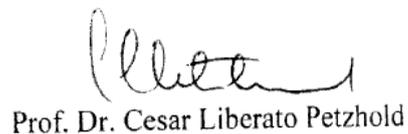
Porto Alegre, 02/2015.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 08/2010 e 02/2015, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação dos Professores Emilse Maria Agostini Martini e Roberto Fernando de Souza. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Química pela seguinte banca examinadora:

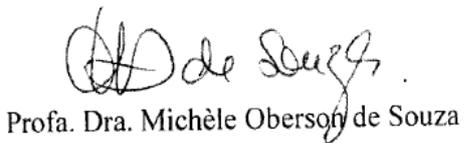
Comissão Examinadora:



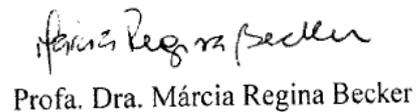
Prof. Dr. Edson Ticianelli



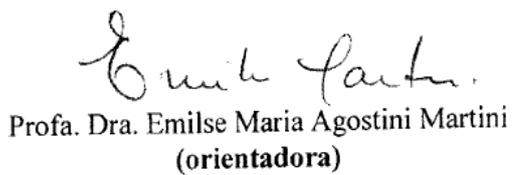
Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold



Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza



Profa. Dra. Márcia Regina Becker



Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini
(orientadora)

AGRADECIMENTOS

Ao programa de pós-graduação em química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza, *in memoriam*, pela orientação, pelo auxílio, por sempre estar disponível para esclarecimento de dúvidas e por todo o suporte material para desenvolvimento do trabalho.

À Professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini pela orientação, ajuda e pelo imenso interesse em me orientar para conclusão deste trabalho.

Ao Professor Dr. Cesar Liberato Petzhold pela ajuda na interpretação dos resultados das análises térmicas.

Ao Professor Dr. Fabrício Celso pela ajuda com a síntese da SPEEK.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Reatividade e Catálise, em especial a Fernanda Fiegenbaum, Letícia Zanchet, Fernanda Trombetta da Silva e Demétrius William Lima pelos esclarecimentos prestados e amizade.

À Viviane Dalmoro, Katiúscia Machado Nobre e Yara Patrícia da Silva pelas conversas, pelos cafés e principalmente pela amizade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado concedida.

De um modo especial aos meus pais João e Olinda, pessoas que sempre foram exemplos de coragem, amor, determinação e perseverança.

À minha irmã Patrícia e a minha prima Laura, pelo imenso apoio, incentivo, paciência e amor.

Agradeço a Deus.

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

- da Trindade, L.G.; Zanchet, L.; Padilha, J.C; Celso, F.; Mikhailenko, S.D.; Becker, M.R.; de Souza de M. O.; de Souza, R.F., Influence of ionic liquids on the properties of sulfonated polymer membranes. In: Materials Chemistry and Physics 148 (2014) 648-654.

- da Trindade, L.G.; Zanchet, L.; Celso, F.; Martini, E.M.A.; de Souza de M. O.; de Souza, R. F. Influência do líquido iônico BMI.BF₄ nas propriedades de membranas poliméricasulfonadas para a aplicação em célula a combustível. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal/RN, Brasil.

- Zanchet, L.; da Trindade, L.G.; Celso, F.; Martini, E.M.A.; de Souza de M. O.; de Souza, R. F. Desenvolvimento de membrana SPEEK com o líquido iônico BMI.BF₄ para uso em célula a combustível do tipo PEMFC. In: 37º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal/RN, Brasil.

- Celso, Fabricio; Reis, A. M.; da Silva, G. L.; Mikhailenko, S. D.; Zanchet, L.; da Trindade, L. G.; de Souza, R. F., Propriedades de membranas de SPEEK modificadas com líquido iônico BMI-BF₄ para a aplicação em células a combustível. In: 12 ° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis.

- Zanchet, L.; da Trindade, L. G.; Martini, E. M. A.; de Souza, R. F., Efeito do líquido iônico nas propriedades da membrana Nafion 117 e no desempenho da célula a combustível. In: 17 ° CBCat / VII MercoCat, 2013, Gramado.

- da Trindade, L. G.; Zanchet, L.; Martini, E. M. A.; de Souza, R. F., Evaluating of the performance of Nafion 117 membranes exchanged in ionic liquid in the fuel cell. In: 4 th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2012, Foz do Iguaçu.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS	III
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Células a combustível.....	3
2.1.1. Definição.....	3
2.1.2. Sistema Combustível.....	3
2.1.3. Tipos de Células a Combustível.....	6
2.2. Células a combustível com membrana polimérica trocadora de PRÓTONS (PEMFCs).....	8
2.2.1. Componentes de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons.....	9
2.2.2. Termodinâmica de funcionamento.....	12
2.3. Membranas poliméricas utilizadas como eletrólito em PEMFCs.....	17
2.3.1. Membranas de ácido perfluorossulfônico (PFSA).....	20
2.3.2. Membranas de polímeros hidrocarbonetos	20
2.3.3. Membranas de polímeros aromáticos.....	21
2.3.4. Membranas de blendas ácido-base.....	22
2.3.5. Poli (éter éter cetona) sulfonado (SPEEK).....	23
2.4. MODELOS DE MORFOLOGIA DE MEMBRANAS	26
2.5. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE PRÓTON PARA MEMBRANAS POLIMÉRICAS TROCADORAS DE PRÓTONS	33

2.6. LÍQUIDOS IÔNICOS	36
2.7. MEMBRANAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS	38
3. PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1. Preparação das Membranas	45
3.1.1. Membrana Nafion	45
3.1.2. Preparação da membrana SPEEK	45
3.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄	46
3.3. INCORPORAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO NAS MEMBRANAS.....	47
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
3.4.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ¹ H) e de carbono (RMN- ¹³ C)	49
3.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)	49
3.4.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	49
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
3.4.6. Inchamento	50
3.4.7. Capacidade de troca iônica (IEC).....	50
3.4.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	51
3.4.9. Estabilidade Oxidativa	53
3.4.10. Testes de desempenho das Células a Combustível (CaC).....	53
3.4.10.1. Preparação do conjunto membrana-eletrodos (MEA).....	53
3.4.10.2. Determinação das curvas de polarização	54
3.4.10.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	54
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄	55
4.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SULFONAÇÃO DAS MEMBRANAS SPEEK	57

4.3. INCORPORAÇÃO DOS CÁTIOS DO LI NAS MEMBRANAS	59
4.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	63
4.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS MEMBRANAS.....	65
4.6. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	71
4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	74
4.8. INCHAMENTO DAS MEMBRANAS.....	75
4.9. CAPACIDADE DE TROCA (IEC).....	77
4.10. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE.....	78
4.11. ESTABILIDADE OXIDATIVA	91
4.12. TESTES DAS MEMBRANAS EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM	94
5. CONCLUSÕES	103
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama simplificado de operação de uma célula a combustível tipo PEMFC [15].	4
Figura 2. Esquema dos componentes de uma PEMFC [17].	9
Figura 3. Ilustração dos componentes de um MEA [15].	10
Figura 4. Esquema de uma curva de polarização real com as regiões correspondentes e sobrepotenciais [19].	12
Figura 5. Estrutura química da membrana Nafion [23].	20
Figura 6. Estrutura de polímeros aromáticos mais utilizados para sulfonação e posterior uso como membrana polimérica para CaC [38].	22
Figura 7. Esquema para comparação entre separação da região hidrofóbica/hidrofílica na microestrutura da Nafion e da SPEEK[56].	25
Figura 8. Estrutura interna da membrana Nafion 117: modelo de Gierke [59].	27
Figura 9. Representação morfológica da Nafion de acordo com o modelo de estrutura lamelares [62].	28
Figura 10. Modelo de estruturas lamelares [62].	28
Figura 11. Modelo de inversão estrutural [64].	31
Figura 12. Modelo de redes de percolação [67].	32
Figura 13. Estrutura simplificada da membrana Nafion de acordo com o teor de água [69].	33
Figura 14. Esquema simples do mecanismo de saltos (mecanismo de Grotthuss). Adaptado da ref. [72].	34
Figura 15. Esquema do mecanismo veicular como condutor de prótons em uma membrana polimérica (Nafion) [74].	35
Figura 16. Representação esquemática dos fenômenos de transporte de água na membrana Nafion: difusão, migração e transporte eletrosmótico [15].	35
Figura 17. Principais cátions e ânions usados para formar líquidos iônicos [77].	36
Figura 18. Possíveis aplicações dos líquidos iônicos [90].	37
Figura 19. Reações da síntese do líquido iônico BMI.BF ₄ .	47
Figura 20. Estrutura química da Nafion.	47
Figura 21. Estrutura química da SPEEK.	48

Figura 22. Exemplos de diagramas de Nyquist construídos no <i>software</i> Nova 1.9 (a) diagrama com a presença de arco de alta frequência e (b) diagrama com arco de alta frequência ausente.	51
Figura 23. Fotografia da montagem do sistema de aquecimento para medidas de condutividade por EIE.	52
Figura 24. Espectro de RMN- ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) do líquido iônico BMI.BF ₄	55
Figura 25. Espectro de RMN ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃) do líquido iônico BMI.BF ₄	56
Figura 26. Espectro de FTIR do líquido iônico BMI.BF ₄	57
Figura 27. Espectro de RMN- ¹ H da membrana SPEEK.	58
Figura 28. Representação esquemática da troca dos cátions H ⁺ da membrana Nafion pelos cátions do LI BMI.BF ₄	59
Figura 29. Proporção molar das unidades BMI/Nafion usando uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄ para incorporação (a) com e (b) sem lavagem com água deionizada.	60
Figura 30. Representação esquemática da interação do grupo –SO ₃ ⁻ da membrana SPEEK com o cátion BMI ⁺ do LI BMI.BF ₄	61
Figura 31. Proporção molar das unidades BMI/SPEEK usando uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄ para incorporação e lavagem com água deionizada.	62
Figura 32. Espectros de IV (a) da membrana Nafion 117 e (b) da membrana Nafion 117 após 90 min de troca numa solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	63
Figura 33. Espectros de IV (a) da membrana SPEEK e (b) da membrana SPEEK após 90 min de troca numa solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMIBF ₄	64
Figura 34. Termograma para (a) BMI.BF ₄ ; (b) Nafion 117 e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	65
Figura 35. Curva de DTG do (a) BMI.BF ₄ ; (b) Nafion 117 e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	66
Figura 36. Termograma para o (a) líquido iônico BMI.BF ₄ , (b) SPEEK pura e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	68
Figura 37. Curvas de DTG do (a) líquido iônico BMI.BF ₄ , (b) SPEEK pura e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMIBF ₄	69
Figura 38. Curvas de calorimetria exploratória diferencial do primeiro aquecimento para Nafion (a) e para membrana trocada durante 2 min (b) e 90 min (c) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	71

Figura 39. Curvas de calorimetria exploratória diferencial do segundo aquecimento para Nafion (a) e para membrana trocada durante 2 min (b) e 90 min (c) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	72
Figura 40. Curvas de calorimetria exploratória diferencial do segundo aquecimento para SPEEK (a) e para membrana trocada durante 2 min (b), 15 min (c) e 45 min (d) em uma solução 0,1 mol L ⁻¹ de BMI.BF ₄	73
Figura 41. (a) Imagem de MEV para Nafion sem BMI.BF ₄ , (b) Imagem de MEV para Nafion após 90 min no LI, (c) Imagem de MEV para SPEEK sem BMI.BF ₄ e (d) Imagem de MEV para SPEEK após 45 min no LI.	75
Figura 42. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion com variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	79
Figura 43. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion modificada com 2 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	81
Figura 44. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion modificada com 15 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	82
Figura 45. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion modificada com 90 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	84
Figura 46. Diagrama de Nyquist da membrana SPEEK em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	86
Figura 47. Diagrama de Nyquist da membrana SPEEK modificada com 2 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	88
Figura 48. Diagrama de Nyquist da membrana SPEEK modificada com 15 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.....	90
Figura 49. Degradação química da SPEEK, Nafion e membranas modificadas com o LI BMI.BF ₄ no teste de Fenton por 336 h em temperatura ambiente.	92
Figura 50. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana Nafion (●) e da membrana Nafion modificada com 2 minutos no LI (■). P _{H2} = 2 bar, P _{O2} = 2 bar. T _{PEMFC} = 80 °C.	95
Figura 51. Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs com a membrana Nafion (azul) e Nafion modificada com LI durante 2 min (vermelho) à 0,80 V.; P _{H2} = 2 bar, P _{O2} = 2 bar. T _{PEMFC} = 80 °C.	97
Figura 52. Circuito equivalente [R _Ω (R ₁ [Q ₁ Q ₂])].	98

Figura 53. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana SPEEK (■) e da membrana SPEEK modificada durante 2 min de imersão em LI (●). $P_{H_2} = 2$ bar, $P_{O_2} = 2$ bar. $T_{PEMFC} = 80$ °C..... 99

Figura 54. Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs com a membrana SPEEK (azul) e SPEEK / 2 min LI (vermelho) a 0,800 V.; $P_{H_2} = 2$ bar, $P_{O_2} = 2$ bar. $T_{PEMFC} = 80$ °C..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de células a combustível e principais características.....	7
Tabela 2. Estrutura, propriedades físicas e desempenho dos diferentes materiais poliméricos para PEMFC [22].....	18
Tabela 3. Picos dos espectros de RMN- ¹ H do líquido iônico BMI.BF ₄	55
Tabela 4. Perda de massa em função da temperatura para a membrana SPEEK e para a membrana SPPEK trocada com o BMI.BF ₄ com os tempos de contato de 2 e 90 min..	70
Tabela 5. Quantidade de água absorvida em diferentes temperaturas pelas membranas puras e pelas membranas modificadas com o líquido iônico BMIBF ₄ , em diferentes tempos de imersão na solução 0,1 M do LI.....	76
Tabela 6. Capacidade de troca iônica das membranas Nafion e SPEEK puras e para as membranas incorporadas com o LI BMI.BF ₄ em diferentes tempos de contato.....	78
Tabela 7. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, sem modificação com LI, em função da temperatura.....	79
Tabela 8. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, modificada com 2 minutos de imersão em LI, em função da temperatura.	81
Tabela 9. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, modificada com 15 min de imersão em LI, em função da temperatura.	83
Tabela 10. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, modificada com 90 min de imersão em LI, em função da temperatura.	85
Tabela 11. Resistência e condutividade para a membrana SPEEK em função da temperatura.....	87
Tabela 12. Resistência e condutividade para a membrana SPEEK modificada com 2 min de LI em função da temperatura.....	88
Tabela 13. Resistência e condutividade para a membrana SPEEK modificada com 15 min de LI em função da temperatura.....	90
Tabela 14. Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima da membrana Nafion e da membrana Nafion modificada com 2 minutos em LI.....	95
Tabela 15. Dados do diagrama Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente [R _Ω (R ₁ [Q ₁ Q ₂)].....	99
Tabela 16. OCP, densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima da membrana SPEEK e da membrana SPEEK modificada com 2 min LI.....	100

Tabela 17. Dados do diagrama Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente [$R_{\Omega}(R_1[Q_1Q_2])$].	102
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

AF - ácido fosfórico

AFC - célula a combustível alcalina (*Alkaline fuel cell*)

BMI.BF₄ - tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.TfO - trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI⁺ - cátion de 1-butil-3-metilimidazol

BMI.BTSl - bis (trifluorometilsulfonil)-imida 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.Cl – cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

BF₄⁻ - íon tetrafluoroborato

CO₃²⁻ - íon carbonato

CO – monóxido de carbono

¹³C RMN - espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton de carbono

CDCl₃ – clorofórmio deuterado

CaCs - células a combustível

DTA⁺ - cátion n-dodeciltrimetilamônio

DMFC – célula a combustível de metanol direto (*Direct methanol fuel cell*)

DSC - calorimetria diferencial de varredura (*Differential scanning calorimetry*)

DMSO-d₆ – dimetilsulfóxido deuterado

DTG - Derivada da Perda de Massa (derivative thermogravimetric analysis)

EPH - eletrodo padrão de hidrogênio

EMIM.DEF - 1-etil-3-metilimidazol dietil fosfato

El.TfO - trifluorometanosulfonato de 1-etilimidazol

EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica

FTIR - Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

GDL - camada de difusão de gás (*gas diffusion layer*)

GS - grau de sulfonação

GDE - eletrodo de difusão de gás (*gas diffusion electrode*)

HHV - poder calorífico superior (*Higher Heating Value*)

H₂- hidrogênio

[HSO₃-BMIm][NTf₂] - bis(trifluorometil-sulfonil)-imida de 1-metil-3-4-sulfobutil

[HSO₃-BVIIm][OTf] - trifluorometanossulfonato de 1-(4-sulfobutil)-3-vinilimidazólio

[HSO₃-BBIIm][OTf] - trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-(4-sulfobutil)-imidazólio

IEC - capacidade de troca (*ion exchange capacity*)

LI - líquido iônico

MEA - conjunto membrana / eletrodos (*membrane electrode assembly*)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MCFC- célula de carbonato fundido (*molten carbonate fuel cell*)

OH⁻ - íon hidroxila

O₂- oxigênio

OCP – potencial de circuito aberto (*open circuit potencial*)

PEMFC – célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons (*proton exchange membrane fuel cell*)

PAFC - célula a combustível de ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cell*)

Pt - platina

PEM - Membrana polimérica trocadora de prótons (*proton exchange membrane*)

PTFE - Politetrafluoretileno

PFSA - Membranas de ácido perfluorossulfônico

PVA - poli (álcool vinílico)

PGSE-NMR - ressonância magnética nuclear de impulsos de gradiente de spin-eco (*Pulsed Gradient Spin-Echo NMR*)

PEEK – poli (éter éter cetona)

ROH - reações de oxidação do hidrogênio

RRO - redução do oxigênio

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

R₁ - resistência referente à distribuição de gases reagentes através da camada difusora

R_Ω - resistência ôhmica

SPEEK - poli (éter éter cetona) sulfonado

SOFC - célula de óxido sólido (*Solid oxide fuel cell*)

SO₃H - grupos de ácido sulfônico

SAXS- espalhamento de Raios X em baixos ângulos (*Small-angle X-ray scattering*)

SANS -espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (*Small angle neutron scattering*)

TFE- tetrafluoretileno

Tg - temperatura de transição vítrea

TGA - análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

TMS - tetrametilsilano

USAXS - espalhamento de raio X a ultra baixo ângulo (*Ultra small-angle X-ray scattering*)

VTF - Vogel–Tammann–Fulcher

RESUMO

Membranas poliméricas trocadoras de prótons, empregadas em células a combustível com membranas poliméricas trocadoras de prótons (PEMFC), devem apresentar estabilidade química, eletroquímica, térmica e mecânica, além de uma boa condutividade protônica. Atualmente, a membrana comercial Nafion é a mais empregada em PEMFC, porém apresenta diminuição da condutividade em temperaturas superiores a 80 °C, devido à desidratação, além do alto custo. Visando substituir a Nafion, vários trabalhos têm sido reportados sobre membranas baseadas em blendas, copolímeros, compósitos e nanocompósitos.

No presente trabalho, foram modificadas e caracterizadas membrana Nafion 117 e membranas de poli (éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) com o líquido iônico (LI) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄). A modificação constituiu na imersão das membranas em uma solução aquosa do LI, em diferentes tempos de imersão, para a troca do íon H⁺ pelo íon BMI⁺.

As membranas SPEEK com tempo de incorporação do LI de 2 minutos apresentaram melhor estabilidade dimensional e térmica que a SPEEK pura, alcançando temperaturas de decomposição mais elevadas. Também apresentaram maior valor de condutividade (1,0 mS.cm⁻¹), indicando que o LI BMI.BF₄ é um agente promotor da condutividade protônica. O conjunto membrana/eletrodos (MEA) produzido alcançou uma densidade de potência máxima de 0,13 W cm⁻² e uma densidade de corrente de 0,54 A cm⁻² durante a descarga em uma célula a combustível do tipo PEMFC. Os resultados indicam que as membranas SPEEK tratadas com 2 minutos de imersão em LI constituem um sistema promissor para aplicação como membranas em PEMFC, pois seu desempenho chegou a valores bem próximos com os obtidos com a Nafion comercial, a qual alcançou uma densidade de potência máxima de 0,19 W cm⁻² e uma densidade de corrente de 0,77 A cm⁻² na PEMFC operando a 80 °C.

ABSTRACT

Proton exchange membranes used in fuel cells type PEMFC, must have chemical, electrochemical, thermal and mechanical stability, besides good proton conductivity. Currently, the commercial Nafion membrane is the polymer most used in PEMFC, but shows a fall in conductivity at temperatures higher than 80 ° C, due to dehydration and have high cost. To replace the Nafion, several studies have been reported on membrane-based blends, copolymers, composites and nanocomposites.

In this study, the Nafion 117 and poly (ether ether ketone) sulfonated (SPEEK) membranes were characterized and modified with the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄). The modification consisted of the immersion of the membranes in an aqueous solution of LI in different immersion times to exchange the H⁺ ion for BMI⁺ ion.

The SPEEK membranes with 2 minutes of incorporation time with the ionic liquid had better dimensional stability and thermal than the pristine SPEEK membrane, reaching higher decomposition temperatures. They also showed higher conductivity value, approximately 1.0 mS.cm⁻¹, indicating that the ionic liquid BMI.BF₄ is an agent promoter of the protonic conductivity. The whole membrane / electrode (MEA) produced reached a maximum power density of 0.13 W cm⁻² and a current density of 0.54 A cm⁻² in the test in PEMFC. This results indicate that SPEEK membranes treated with 2 minutes of immersion in the IL are a promising system for use as membrane in PEMFC because its performance has reached values very close to those obtained with the commercial Nafion membrane, which achieved a maximum power density of 0.19 W cm⁻² and a current density of 0.77 A.cm⁻² in a PEMFC operating at 80 °C.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o mundo vem se confrontado com uma crise energética devido ao aumento do consumo do petróleo e seus derivados e também com o aumento dos problemas ambientais. Estes fatores têm incentivado o desenvolvimento de novos materiais e novos dispositivos para geração de energia.

Neste contexto, destaca-se a pesquisa de células a combustível (CaCs). Célula a combustível é um dispositivo que converte a energia química de um combustível em energia elétrica através de uma reação química com o oxigênio ou outro agente oxidante, operando de forma similar às baterias convencionais. A diferença está na necessidade de alimentação contínua de combustível. O tipo de célula a combustível mais estudado é a célula a combustível com membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC). Ela é amplamente estudada devido a sua capacidade de operar em baixas temperaturas, alta densidade de potência, eficiência relativamente alta e baixa emissão [1-3].

Uma PEMFC é composta por três partes principais: o cátodo, o ânodo e o eletrólito. O desempenho desta célula a combustível está diretamente relacionado ao desempenho apresentado pelo eletrólito. Dentre as membranas poliméricas mais empregadas está a Nafion da Dupont [4], constituída basicamente por um esqueleto de politetrafluoroetileno (teflon) com grupos sulfônicos ligados às cadeias laterais, devido a sua alta condutividade prótonica e excelente estabilidade. Mesmo com tais características, estas membranas têm encontrado limitações associadas ao alto custo, bem como a perda de algumas propriedades em altas temperaturas.

Nos últimos anos, muitas alternativas têm sido propostas para remediar os problemas das membranas de ácido sulfônico perfluorado em altas temperaturas. Entre elas, podem ser citados a modificação da Nafion por incorporação de aditivos não aquosos [5], a elaboração de novas membranas à base de polímero ionomérico condutor de prótons diferente da Nafion [6] e o uso de matrizes poliméricas inertes impregnadas com um componente condutor de prótons [7-8]. Nesse contexto, a solução que vem sendo proposta em diversos trabalhos é a modificação das membranas Nafion com a incorporação de líquidos iônicos (LIs) [9-11].

Líquidos iônicos são compostos constituídos exclusivamente por espécies iônicas, um cátion orgânico e um ânion inorgânico ou orgânico e são líquidos em temperaturas abaixo de 100 °C [12]. Uma das mais interessantes propriedades dos líquidos iônicos é a sua pressão de vapor desprezível, permitindo o uso desses compostos em inúmeras aplicações como solventes para reações orgânicas e catalíticas, novos eletrólitos para processos e dispositivos eletroquímicos, entre outras. Adicionalmente, apresentam boa condutividade elétrica, alta mobilidade iônica e uma boa estabilidade térmica e química [13].

Portanto, há um crescente interesse em se usar LIs para a modificação de membranas poliméricas trocadoras de prótons para que a PEMFC possa operar em temperaturas superiores a 80 °C e baixa umidade relativa.

Esse trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades físicas e químicas das membranas poliméricas sulfonadas, Nafion e SPEEK, modificadas com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄), e, após sua caracterização, testá-las em uma célula a combustível tipo PEMFC, avaliando a corrente de descarga e a potência obtidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1.1. Definição

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos de conversão de energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, obtendo como subprodutos água e calor. Operam de forma similar às baterias convencionais, diferenciando-se na necessidade de alimentação contínua de combustível, que pode ser proveniente de fontes renováveis e sustentáveis de energia. CaCs com membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) são alimentadas com hidrogênio, sendo consideradas como dispositivos de conversão de energia do futuro. A natureza estática das CaCs propicia uma operação silenciosa, sem ruídos ou vibrações, enquanto que sua modularidade inerente permite a construção simples e uma gama diversificada de aplicações em geração de energia portátil, estacionária ou em transporte.

2.1.2. Sistema Combustível

Uma célula a combustível é composta por três componentes ativos: um eletrodo de combustível (ânodo), um eletrodo oxidante (cátodo) e um eletrólito colocado entre eles. Os eletrodos são constituídos por um material poroso recoberto com uma camada de catalisador (platina (Pt) para PEMFC). A Figura 1 ilustra os processos operacionais básicos dentro de uma PEMFC.

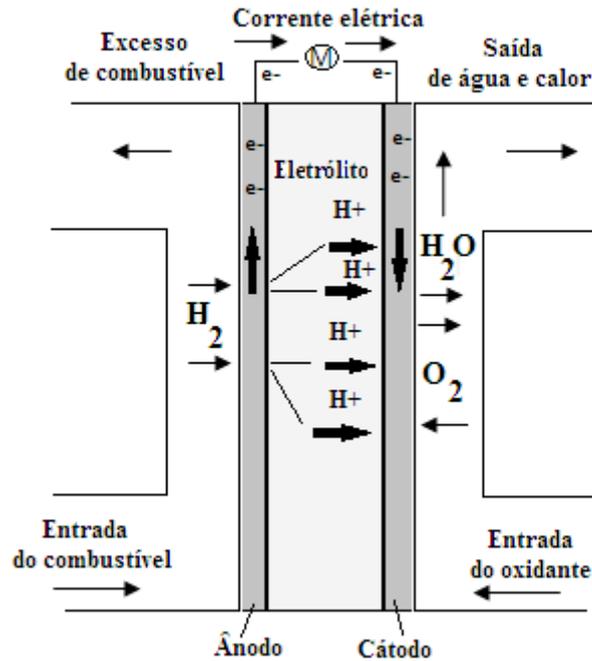
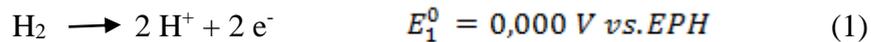


Figura 1. Diagrama simplificado de operação de uma célula a combustível tipo PEMFC [15].

O hidrogênio (H_2) é fornecido a partir de uma corrente de fluxo de gás para o ânodo, onde reage eletroquimicamente, sendo oxidado para produzir íons H^+ e elétrons, como mostrado na Figura 1, de acordo com a equação:



Os elétrons migram através de um circuito externo, produzindo energia elétrica, $W_e = nFE_{cel}$, igual a $-\Delta G$, onde E_{cel} é a voltagem da célula e F é a constante de Faraday, que é igual a 96485 C. Os íons H^+ migram através do eletrólito para cátodo, onde reagem com o oxigênio para formar água, de acordo com a equação:



onde E_i^0 são os potenciais do eletrodo vs. eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Estas reações eletroquímicas correspondem à reação de combustão do hidrogênio em água:



Com os dados termodinâmicos, em condições padrões (água líquida), a reação apresenta:

$$\Delta G^0 = -237 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H^0 = -286 \text{ kJmol}^{-1}$$

O potencial da célula, E_{eq}^0 no equilíbrio (sem fluxo de corrente) sob condições padrões, é:

$$E_{eq}^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{237 \times 10^3}{2 \times 96485} = E_2^0 - E_1^0 = 1,229V \approx 1,23V \quad (4)$$

Este processo produz energia elétrica, $W_e = -nFE_{eq}^0 = \Delta G^0$, correspondente à densidade de energia de massa do combustível:

$$W_{em} = \frac{\Delta G^0}{(3600M)} = 32,9 \text{ kWhkg}^{-1} \approx 33 \text{ kWhkg}^{-1} \quad (5)$$

com $M = 0,002 \text{ kg}$, que corresponde a massa molar do hidrogênio, e $n=2$, que corresponde ao número de mols de elétrons envolvidos na oxidação de um mol de hidrogênio. O valor 3600 corresponde à conversão de kJ para kWh.

O trabalho da célula sob condições termodinâmicas reversíveis não segue o teorema de Carnot, de modo que a eficiência teórica de energia, E_{cel}^{rev} , é definida como a taxa entre a energia elétrica produzida ($-\Delta G$) e a energia da combustão química ($-\Delta H$):

$$E_{cel}^{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (6)$$

Para uma célula a combustível hidrogênio-oxigênio, operando a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob condições padrões, esta taxa é elevada, de aproximadamente 83%. Já para células a combustível de metanol ou etanol ("Direct methanol fuel cell", DMFC, e "Direct ethanol fuel cell", DEFC), a taxa é de aproximadamente 97%.

Esta eficiência teórica é muito maior do que a de um motor de combustão térmico, produzindo um trabalho reversível, W_r , de acordo com o teorema de Carnot:

$$E_{cel}^{rev} = \frac{W_r}{(-\Delta H^0)} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0,43 \quad (7)$$

Para $T_1 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_2 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Q_1 e Q_2 correspondem ao calor trocado entre a fonte quente e a fonte fria, nas temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente.

2.1.3. Tipos de Células a Combustível

Existem muitos tipos de células a combustível disponíveis no mercado. Elas são convencionalmente classificadas de acordo com eletrólito utilizado, diferindo também no combustível, temperatura de operação, eficiência elétrica e aplicações. Na Tabela 1 são apresentados os seis diferentes tipos de CaC, bem como suas principais características [14].

O tipo de eletrólito indica o princípio de operação e características de uma célula a combustível, sendo a célula a combustível geralmente nomeada em função do eletrólito utilizado. Por exemplo, uma célula a combustível alcalina (AFC - do inglês *Alcaline Fuel Cell*) usa uma solução alcalina, hidróxido de potássio em água; uma célula a combustível ácida, como a célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC - do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*), usa ácido fosfórico como eletrólito; uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC - *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*) usa como eletrólito uma membrana polimérica sólida condutora de prótons; a célula de carbonato fundido (MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell*) usa como eletrólito carbonato de potássio ou de lítio; e a célula de óxido sólido (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*) usa como eletrólito uma membrana cerâmica.

As células a combustível são também classificadas de acordo com o tipo de troca iônica envolvida nas duas semi reações eletroquímicas e no transporte de íons através do eletrólito. São classificadas em células a combustível transportadoras de cátions e células a combustível transportadoras de ânions.

Células a combustível transportadoras de cátions transportam íons positivos através do eletrólito, por exemplo, PAFC e a PEMFC. Estas células têm dois grandes obstáculos. O primeiro é a cinética lenta da reação de redução do oxigênio no cátodo, o que causa uma grande queda de voltagem na célula em consequência do sobrepotencial

de ativação ou queda de voltagem de ativação e, portanto, necessita de catalisadores caros para melhorar a cinética da reação [15]. O segundo é a formação de água no cátodo como subproduto da reação. Esta água deve ser removida a fim de evitar a inundação do cátodo, já que o excesso de água no cátodo impede que as moléculas de oxigênio cheguem aos sítios ativos do eletrodo devido a sua baixa difusividade em água.

Células a combustível aniônicas envolvem o transporte de íons de carga negativa através do eletrólito, por exemplo, AFC, com o íon hidroxila (OH^-), e MCFC com o íon carbonato (CO_3^{2-}). Estas células têm como principais características a reação de redução do oxigênio no cátodo, que é relativamente rápida, resultando numa baixa queda de voltagem de ativação e dispensando o uso de metais nobres como catalisador, e a formação de água no ânodo, onde o hidrogênio é utilizado como reagente.

Tabela 1. Tipos de células a combustível e principais características.

Tipo de CaC	Eletrólito	Transportador de cargas	Temperatura de operação (°C)	Combustível	Rendimento elétrico (%)
Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC)	Polímero sólido	H^+	60-80	H_2 puro	35-45
Óxido Sólido (SOFC);	Óxido sólido (íttria, zircônia)	O^{2-}	800-1000	H_2 , CO, CH_4	>50
Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato de potássio e de lítio	CO_3^{2-}	600-700	H_2 , CO, CH_4	>50

Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H ⁺	150–190	H ₂ puro	40
Alcalina (AFC);	KOH	OH ⁻	60-90	H ₂ puro	35-55
Álcool Direto (DAFC)	Polímero sólido	H ⁺	ambiente-110	Solução aquosa do álcool	20-40

Dentre estas, um grande interesse tem sido atribuído às células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC), por apresentarem elevada potência, operarem a baixas temperaturas e com baixíssima geração de poluentes [16].

2.2. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL COM MEMBRANA POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFCs)

PEMFCs são construídas usando como eletrólito membranas poliméricas trocadoras de prótons (particularmente Nafion) e materiais baseados em platina (Pt) como catalisador. As reações químicas envolvidas no ânodo e no cátodo são dadas pelas reações (1), (2) e (3). Operam em baixa temperatura, entre 60 e 80 °C, apresentam rápido arranque e alta densidade de potência, o que as torna candidatas promissoras como fontes de energia renovável para a próxima geração de transporte e em aplicações estacionárias e portáteis [15]. Este dispositivo é capaz de operar continuamente, em função da alimentação contínua de combustível e do agente oxidante, como visto na Figura 1, que apresenta o princípio de operação da PEMFC.

As reações de oxidação do hidrogênio (ROH) e redução do oxigênio (RRO) ocorrem na interface eletrodo/eletrólito e a reação eletroquímica global de formação da água apresenta potencial reversível de 1,23V.

2.2.1. Componentes de uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons

Uma PEMFC, como mostrado na Figura 2, é composta por um conjunto membrana/eletrodo (MEA - Membrane Electrode Assembly); duas placas bipolares e duas juntas de Teflon para assegurar a vedação.

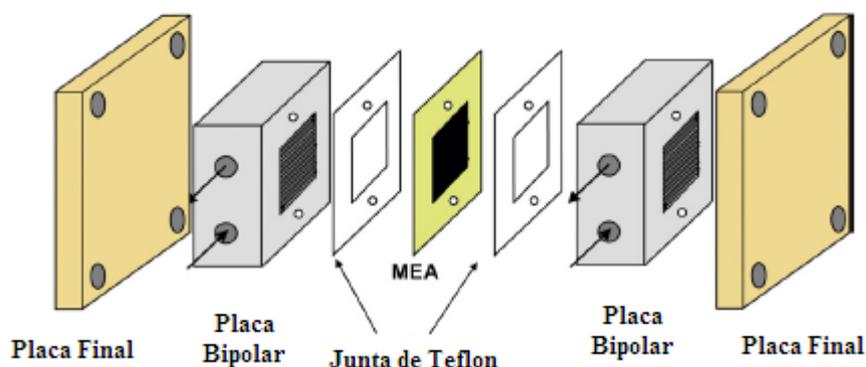


Figura 2. Esquema dos componentes de uma PEMFC [17].

A parte mais importante da CaC do tipo PEMFC é o conjunto membrana/eletrodo (MEA –*Membrane Electrode Assembly*), que é composto por duas partes, os eletrocatalisadores, separadas por um eletrólito polimérico sólido com espessura entre 10 e 200 μm (uma membrana trocadora de prótons, como a Nafion). A Figura 3 apresenta a ilustração de um MEA, o qual consiste de duas camadas difusoras de gás e duas camadas de catalisador (Pt / C), separadas por uma membrana polimérica.

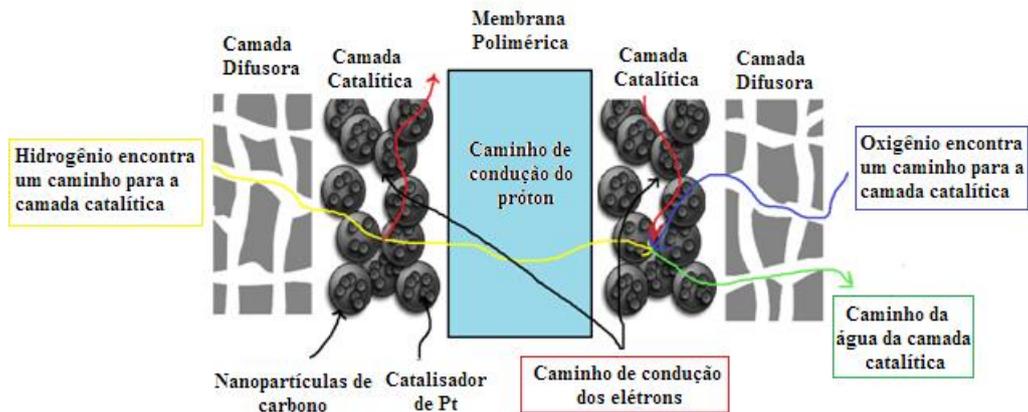


Figura 3. Ilustração dos componentes de um MEA [15].

A estrutura do eletrodo compreende diversas camadas: uma camada feita de papel carbono (ou de tecido de carbono) para dar resistência à estrutura, a qual é revestida por uma camada de difusão de gás (GDL – *gas diffusion layer*) e, em seguida, uma camada de catalisador, que fica em contato direto com a membrana trocadora de prótons. A membrana trocadora de prótons serve como um separador entre o ânodo, onde o hidrogênio é oxidado, e o cátodo, onde o oxigênio é reduzido.

Cada eletrodo consiste em uma camada heterogênea porosa, que serve como condutor de elétrons e de íons, e com uma região de transporte de gás. O catalisador é constituído principalmente de platina dispersa em carbono de grande área específica (por exemplo, Vulcan XC72R), mas qualquer variedade de catalisador, geralmente de metais nobres e suas ligas, pode ser empregado em diferentes condições. A membrana proporciona condução iônica e impede a reação direta do hidrogênio e do oxigênio no catalisador de platina. Ela deve ser também boa condutora de prótons e suficientemente impermeável aos gases para evitar a fuga do combustível e do oxidante. As camadas de catalisador devem permitir o transporte eficaz e equilibrado dos gases, elétrons e prótons. Termodinamicamente, as reações de hidrogênio e oxigênio devem fornecer 1,23 V em condições padrão através de um processo de quatro elétrons / quatro prótons. Muitos fatores contribuem para o baixo desempenho elétrico de uma PEMFC. A cinética das reações do ânodo e do cátodo não é, necessariamente, ideal. Particularmente, a cinética de redução do oxigênio é um fator limitante, mesmo com a utilização de metais nobres como catalisador. Já a cinética da reação de oxidação do hidrogênio usualmente não é um fator limitante.

A membrana de troca protônica permite que a corrente elétrica passe através da célula, devido à condução dos prótons, e impede a passagem de qualquer corrente eletrônica, obrigando os elétrons a circular no circuito elétrico externo para produzir a energia elétrica correspondente à reação de combustão do combustível. A membrana deve impedir qualquer vazamento de gás entre o cátodo e o ânodo, deve ser mecanicamente, quimicamente e termicamente estável, suportando temperaturas de até 150 °C, a fim de permitir elevadas temperaturas de trabalho da CaC. Também deve ter uma vida útil suficiente para aplicações práticas, como por exemplo, maior do que 40.000 h para plantas de energias estacionárias [17].

Atualmente, as PEMFCs utilizam uma membrana perfluorada, como a Nafion, que preenche quase todos os requisitos. A Nafion tem uma excelente estabilidade química devido ao seu esqueleto de perfluorocarbono e uma alta condutividade protônica devido aos grupos sulfônicos ligados às cadeias laterais. Em temperaturas elevadas, acima de 100 °C, a condutividade da Nafion diminui devido à desidratação da membrana. A Nafion também não é completamente impermeável a combustíveis líquidos (por exemplo, alcoóis), além de apresentar um elevado custo (>500 €/m²), o que dificulta o uso de uma PEMFC em carros elétricos de baixo custo [17].

A montagem do conjunto membrana eletrodos (MEA) é fundamental para um bom desempenho da célula a combustível. O método mais empregado consiste na prensagem a quente (130 °C com uma pressão de 35 kg cm⁻²) dos eletrodos sobre a membrana polimérica [17].

As placas bipolares, que separam os eletrodos, devem garantir a condutividade eletrônica, permitir a distribuição dos reagentes para os sítios catalíticos dos eletrodos e a evacuação dos produtos da reação (H₂O e CO₂, no caso de alcoóis), e prover o gerenciamento térmico dentro da célula pela eliminação do excesso de calor. Estas placas são normalmente fabricadas com grafite usinado não poroso ou são placas metálicas resistentes à corrosão, com canais de distribuição dos reagentes gravados.

2.2.2. Termodinâmica de funcionamento

Uma PEMFC tem seu desempenho avaliado por meio da variação do potencial em função da corrente elétrica gerada, conhecido como curva de polarização, obtida durante a descarga da célula [18]. A Figura 4 mostra uma curva de polarização de uma célula tipo PEMFC.

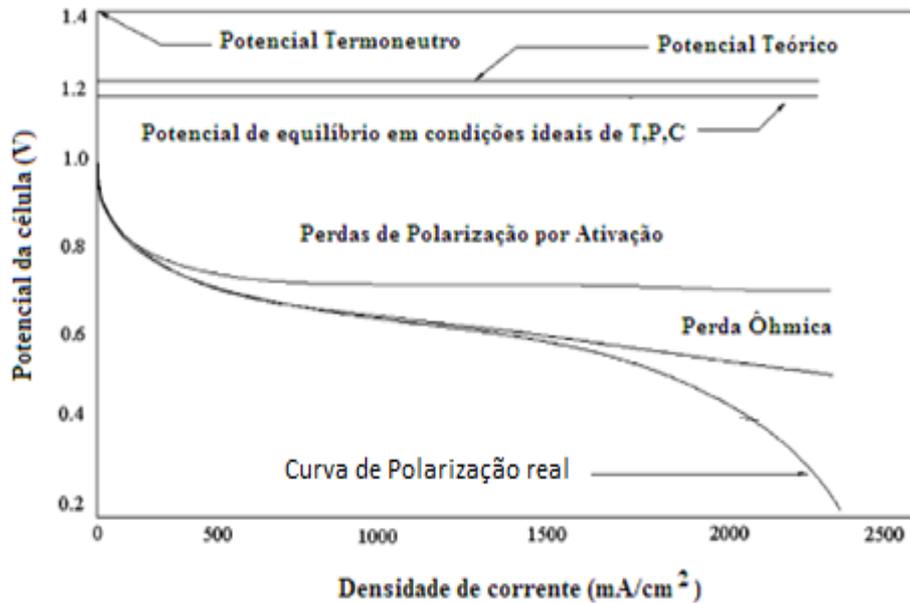


Figura 4. Esquema de uma curva de polarização real com as regiões correspondentes e sobrepotenciais [19].

O potencial teórico ou potencial de equilíbrio da célula depende das reações eletroquímicas entre os diferentes combustíveis e o oxigênio, além de parâmetros termodinâmicos. O trabalho elétrico pode ser definido como:

$$W_{el} = -nFE \quad (8)$$

onde n é o número de elétrons por moléculas de hidrogênio, F número de Faraday e E é o potencial.

Em uma célula galvânica, na qual se inclui a célula a combustível, a quantidade de energia elétrica gerada corresponde à energia livre de Gibbs (ΔG):

$$W_{el} = -\Delta G \quad (9)$$

Das equações 8 e 9 o potencial da célula a combustível, a 25 °C e 1 atm é:

$$E_{25^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}} = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340 \text{ Jmol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ Asmol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad (10)$$

A eficiência da célula pode ser definida como a relação entre a energia elétrica útil produzida e a energia de entrada do gás reagente, que equivale à entalpia do combustível. A energia elétrica produzida numa célula a combustível provem da energia livre de Gibbs (Eq. 9). Portanto, a eficiência termodinâmica máxima de uma CaC operando a 25°C e 1 atm para H₂ e O₂ puros é:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,34}{286,08} \cdot 100 = 83\% \quad (11)$$

O cálculo da eficiência real da célula é definido como [20]:

$$\eta_{cc} = \frac{\text{potência elétrica de saída } (P_{cc})}{\text{alimentação de combustível } (F_w)} \quad (12)$$

A potência elétrica de saída (P_{cc}) é o produto do potencial da célula (V) e a corrente (I).

$$P_{cc} = P I \quad (13)$$

A energia de alimentação do combustível (F_w), expresso em Watts, é o produto da taxa de consumo do combustível (H₂) e seu conteúdo de energia, normalmente dado como entalpia (ΔH) ou como poder calorífico superior (HHV – *Higher Heating Value*). O valor de HHV para o H₂ é 142.000 Jg⁻¹.

A taxa de consumo de H₂ na reação de formação da água é determinada pela Lei de Faraday:

$$q_{H_2} = \frac{m I}{n F} \quad (14)$$

onde m é a massa molar do H₂, I é a corrente, n é o número de elétrons envolvidos e F, a constante de Faraday.

Portanto, para a alimentação de combustível (F_w):

$$F_w = q_{H_2} HHV = \frac{m HHV}{n F} I \quad (15)$$

Para uma reação eletroquímica, a expressão $m HHV/nF$ da equação 15 é chamada de potencial reversível ou termoneutro e tem o valor de 1,482 V. Este potencial corresponde à energia máxima possível (térmica e elétrica) obtida em uma célula a combustível.

Uma curva de polarização ideal para uma célula unitária simples H_2 /ar tem três regiões principais. Em baixas densidades de corrente (região de polarização por ativação), o potencial da célula cai drasticamente e a maioria destas perdas são atribuídas à cinética lenta da reação de redução do oxigênio (RRO) [21]. Em densidades de corrente intermediárias (região de polarização ôhmica), a queda de potencial causada pela resistência ôhmica torna-se significativa devido à resistência ao fluxo de íons no eletrólito e à resistência ao fluxo de elétrons através do eletrodo [19]. Nesta região, o potencial da célula diminui quase que linearmente com a densidade de corrente, enquanto que o sobrepotencial de ativação atinge um valor constante. Em altas densidades de corrente (região de polarização por concentração) dominam os efeitos do transporte de massa devido ao limite de transporte dos gases reagentes através da estrutura porosa das camadas de difusão de gás (GDLs) e das camadas de eletrocatalisadores, fazendo com que o desempenho da célula caia drasticamente [19]. Da Figura 4 pode ser observado que a diferença entre o potencial teórico da célula (1,23V) e a voltagem termoneutra (1,40V) representa a perda de energia sob condição reversível (perda reversível) [19]. Frequentemente, as curvas de polarização são convertidas para a densidade de potência vs. densidade de corrente através da multiplicação do potencial pela densidade de corrente em cada ponto da curva.

O potencial medido, E, pode ser escrito como:

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{at} - \eta_{iR} - \eta_{dif} \quad (16)$$

onde E_{eq} é o potencial de equilíbrio, E_L é a perda de tensão devido a fugas através do eletrólito η_{at} é o sobrepotencial de ativação devido às reações lentas do eletrodo; η_{iR} é o sobrepotencial devido às resistências ôhmicas na célula; e η_{dif} é o sobrepotencial devido às limitações do transporte de massa.

O potencial de equilíbrio, E_{eq} , em princípio, pode ser calculado a partir do conhecimento dos dados termodinâmicos da reação. Primeiramente é determinada a variação na energia livre de Gibbs, ΔG , para a reação. Para a reação: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (3), sob dadas condições, E_{eq} é dado por $-\Delta G/nF$, onde n é o número de elétrons transferidos na reação e F é a constante de Faraday. Para a reação (3), a energia livre de Gibbs é:

$$\Delta G = \Delta G^0(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (17)$$

onde $\Delta G^0(T)$ é a energia livre de Gibbs da reação para o caso em que todas as espécies estão nos seus estados padrões (1 atm, gases puros) e as pressões no segundo termo referirem-se às pressões reais no experimento de célula a combustível. O termo $\Delta G^0(T)$ é tabelado para a maioria das reações de interesse (ou pode ser calculado a partir das energias de formação das espécies envolvidas).

No caso da reação (3), $\Delta G^0(T)$ é $-242 \text{ kJ/mol} + (45,8 \text{ J/mol K}) \times T$, para todos os componentes na fase de vapor [18]. Este termo é utilizado para definir o potencial padrão:

$$E^0(T) = \frac{-\Delta G^0(T)}{nF} \quad (18)$$

de uma determinada reação. Numa célula a combustível operacional, o conhecimento do potencial de equilíbrio (Nernstiano) requer o conhecimento das pressões parciais de todas as espécies que participam na reação.

Em circuito aberto (onde nenhuma corrente é gerada), a medida do potencial deve, em princípio, ser exatamente a tensão Nernstiana. Em células que operam a altas temperaturas, nas quais a cinética da reação dos eletrodos é mais rápida, desvios dessa tensão são atribuídos a vazamentos de gás através da membrana devido à má vedação ou rachaduras no eletrólito, ou à condutividade eletrônica parcial. Estes dois fatores definem E_L . Em células que operam em baixas temperaturas, a cinética lenta das reações

pode impedir a medição do potencial de equilíbrio, mesmo sob condições ideais (sem condutividade eletrônica nem vazamento de gás). Reações lentas dos elétrodos dão origem a sobrepotenciais de ativação no cátodo e no ânodo:

$$\eta_{at} \cong \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (19)$$

onde α , denominado coeficiente de transferência de carga, é a fração do sobrepotencial auxiliar da reação, e I_0 , denominado densidade de corrente de troca, é a corrente que flui igualmente no sentido direto e reverso no equilíbrio (zero de sobrepotencial). Como escrito, a Eq. (19) representa apenas reações no sentido direto (isto é, redução no caso do cátodo e oxidação no caso de o ânodo), e é uma forma simplificada da equação de Butler-Volmer:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (20)$$

que representa as taxas de reação em ambos os sentidos. A forma simples da Eq. (19) pode ser aproximada pela equação empírica de Tafel:

$$\eta_{at} = b \log(I_0) - b \log(I) \quad (21)$$

onde b é definido como o coeficiente de Tafel. A Eq. (21) indica que a cinética lenta da reação de células a combustível de baixa temperatura leva a um deslocamento no potencial do circuito aberto, E_0 , por uma quantidade de:

$$E_0 - E_{eq} \cong b \log I_0 \quad (22)$$

O quarto termo da Eq. (16), o sobrepotencial ôhmico de uma célula, é dado por IR , onde R é a resistência específica, e não inclui somente os termos do eletrólito, mas também dos eletrodos, coletores de corrente e dos cabos do sistema. O termo final, η_{dif} , termo da difusão de massa, tem uma forma que é específica para a geometria

considerada, mas é geralmente estabelecido pela velocidade do fluxo dos reagentes para o eletrólito através dos eletrodos, e a taxa de fluxo dos produtos para fora. O ânodo e o cátodo podem contribuir para este termo. O impacto de todos os termos da Eq. (16) é mostrado na Figura 4. A densidade de potência é simplesmente a multiplicação do potencial pela densidade de corrente. Em contraste, a eficiência, que diminui com o aumento do sobrepotencial, é maior em baixas densidades de corrente.

No contexto da curva de polarização, é evidente que a alta densidade de potência (e elevada eficiência) resulta quando a difusão de gás e o transporte de elétrons através dos eletrodos são lentos, a eletrocatalise nos eletrodos é rápida, a condutividade de cada um dos componentes e, em particular, do eletrólito é elevada, e a difusão de massa é fácil através dos eletrodos porosos. Deste modo, o eletrólito ideal da célula a combustível não deve ser apenas um bom condutor iônico, mas também impermeável aos gases, resistivo eletronicamente e quimicamente estável em uma ampla gama de condições. Além disso, o eletrólito deve apresentar resistência mecânica e química para que não desenvolva fissuras ou poros, durante a fabricação ou durante um longo tempo de operação da célula a combustível.

2.3. MEMBRANAS POLIMÉRICAS UTILIZADAS COMO ELETRÓLITO EM PEMFCs

Membrana polimérica (PEM) é o componente central de uma PEMFC. Para ter uma elevada eficiência, a membrana deve possuir as seguintes propriedades: alta condutividade protônica para suportar altas correntes com perda de resistência mínima, condutividade eletrônica que tenda a zero; adequada resistência mecânica e estabilidade; estabilidade química e eletroquímica nas condições de operação; controle da umidade; mínima permeabilidade ao combustível ou ao oxigênio para maximizar a eficiência coulômbica; e custos de produção compatível com a aplicação pretendida [22].

Em geral, os tipos de materiais usados em membranas poliméricas podem ser classificados em cinco grandes grupos: ionômeros perfluorados, parcialmente perfluorados, hidrocarbonetos não fluorados, membranas aromáticas não fluoradas e blendas ácido-base. A Tabela 2 compara a estrutura, propriedades físicas e o desempenho dos diferentes tipos de membranas.

Tabela 2. Estrutura, propriedades físicas e desempenho dos diferentes materiais poliméricos para PEMFC [22].

Categoria	Estrutura	Propriedades físicas	Desempenho
Membranas perfluoradas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estruturas fluoradas como o Teflon (PTFE) ▪ Cadeia lateral de fluorcarbono ▪ Agrupamentos iônicos constituídos de íons de ácido sulfônico ligado às cadeias laterais 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estáveis tanto em ambientes redutores como oxidativos 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Resistentes até 60.000h de trabalho ▪ A condutividade de prótons em membranas umidificadas é de $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ ▪ A resistência é de $0,05 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ para membranas de $100 \text{ } \mu\text{m}$ com perdas de potencial de 50 mV a 1 A cm^{-2}
Membranas parcialmente perfluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Base de fluorcarbono • Hidrocarbonetos ou cadeias laterais aromáticas enxertadas na estrutura, a qual pode ser modificada 	<ul style="list-style-type: none"> • As membranas são relativamente fortes em comparação com as perfluoradas, porém degradam-se rápido 	<ul style="list-style-type: none"> • Menos duráveis que as perfluoradas • Baixa performance
Membranas de hidrocarbonetos não fluorados	<ul style="list-style-type: none"> • Base de hidrocarboneto, modificada, tipicamente, por 	<ul style="list-style-type: none"> • As membranas possuem boa resistência mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> • Maus condutores de prótons • Apresentam baixa

	grupos polares	<ul style="list-style-type: none"> Baixa estabilidade química e térmica 	<ul style="list-style-type: none"> durabilidade em função do inchamento devido à incorporação de grupos polares na matriz polimérica
Membranas não fluoradas com cadeia aromática	<ul style="list-style-type: none"> Base aromática modificada com grupos de ácido sulfônico / polares 	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência mecânica Quimicamente e termicamente estável, mesmo em altas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> Boa absorção de água Condutividade de prótons relativamente elevada
Membranas de blendas ácido-base	<ul style="list-style-type: none"> Incorporação de componente ácido, em uma base de polímero alcalino 	<ul style="list-style-type: none"> Estáveis em ambientes oxidantes, redutores e ácidos Alta estabilidade térmica 	<ul style="list-style-type: none"> Boa estabilidade dimensional Condutividade de prótons comparáveis a da Nafion

Da Tabela 2 pode ser observado que os ionômeros perfluorados possuem a maioria das propriedades desejadas e, portanto, são as membranas mais utilizadas para aplicações em células a combustível.

2.3.1. Membranas de ácido perfluorossulfônico (PFSA)

PFSA é a melhor escolha para as PEMFC devido a sua alta condutividade protônica. A mais conhecida é a Nafion, desenvolvida pela DuPont há cerca de 40 anos. A Nafion tem uma condutividade protônica em torno de $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ em temperatura ambiente. A principal desvantagem das membranas PFSA é a necessidade de um alto grau de hidratação para apresentarem alta condutividade, de modo que a temperatura de operação da célula é limitada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [23], além do alto custo. A estrutura química da Nafion está representada na Figura 5.

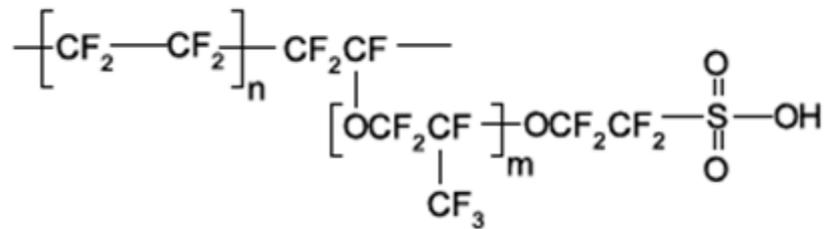


Figura 5. Estrutura química da membrana Nafion [23].

A microestrutura da Nafion combina domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, onde a cadeia principal, cuja composição é semelhante ao politetrafluorcarbono (PTFE ou Teflon), possui organização parcialmente cristalina, responsável pela estabilidade morfológica do polímero. À cadeia principal encontram-se ligadas cadeias laterais de perfluoroéter com um grupo ácido sulfônico terminal, o qual é responsável pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana [24].

2.3.2. Membranas de polímeros hidrocarbonetos

Membranas de polímeros hidrocarbonetos apresentam baixo custo, são disponíveis comercialmente e apresentam estruturas que permitem a introdução de grupos polares como grupos pendentos com o objetivo de aumentar a absorção de água [25]. Entre elas, destaca-se o poli (álcool vinílico) (PVA), que tem sido explorado como

uma alternativa promissora na fabricação de membranas condutoras de prótons devido a sua elevada seletividade para a água no lugar de alcoóis e facilidade para formação de filmes [26,27].

2.3.3. Membranas de polímeros aromáticos

Pesquisas recentes de membranas para PEMFC têm sido dirigidas a temperaturas na faixa de 80-120 °C e baixa umidade relativa (UR < 50%) devido a uma mais alta eficiência de conversão de energia, baixos níveis de envenenamento do catalisador por monóxido de carbono, gestão da água mais fácil e sistemas operacionais relativamente simples encontrados nessas condições [28,29]. Vários esforços no desenvolvimento de copolímeros aromáticos sulfonados baseados em poli (éter arílicos) [30,31] poli (sulfeto arílicos) sulfonados [32,33], poli (ímidas) sulfonadas [34,35], e polibenzimidazóis [36,37] têm procurado atingir as propriedades desejadas para PEMFC. Estes polímeros aromáticos sulfonados são termicamente estáveis até 200 °C. A Figura 6 mostra algumas das estruturas químicas dos polímeros aromáticos mais utilizados para sulfonação e posterior uso como membrana para célula a combustível.

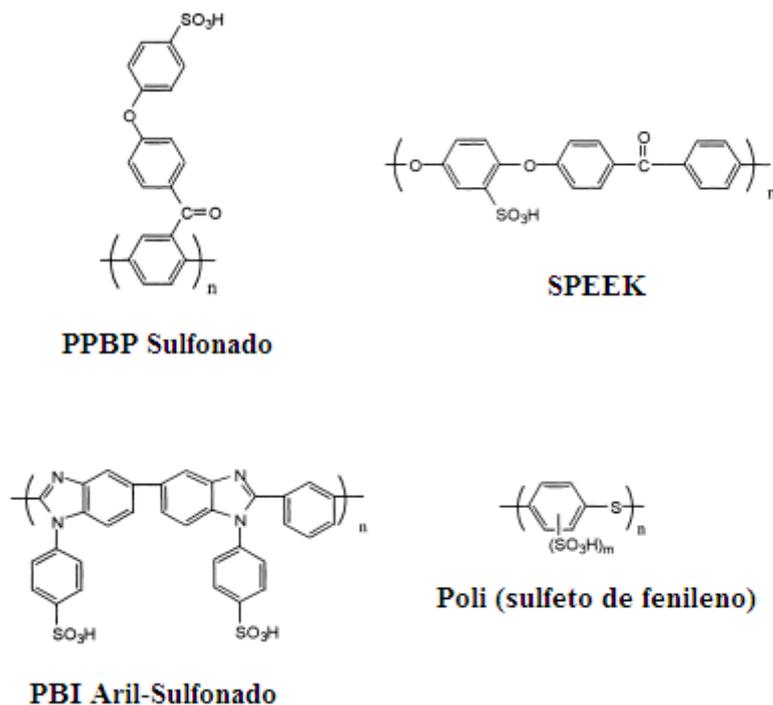


Figura 6. Estrutura de polímeros aromáticos mais utilizados para sulfonação e posterior uso como membrana polimérica para CaC [38].

2.3.4. Membranas de blendas ácido-base

Blendas ácido-base são uma alternativa viável para a preparação de membranas que precisam manter uma alta condutividade em altas temperaturas em condições anidras [39]. Os complexos ácido-base apropriados para confecção de membranas para células a combustível envolvem a incorporação de um componente ácido em um polímero alcalino, a fim de promover a condutividade de prótons [40]. Membranas produzidas a partir de blendas ácido-base, quando livre de umidade, apresentam menor fragilidade do que membranas não reticuladas ou reticuladas através de ligação covalente. Essa menor fragilidade das membranas com reticulação iônica é atribuída à flexibilidade desse tipo de reticulação.

A partir de blendas ácido-base foram desenvolvidos diversos tipos de membranas, tendo como componentes ácidos o poli (sulfona) sulfonado, poli (éter cetona) sulfonado e poli (éter éter cetona) sulfonado e, como componentes básicos, o poli (benzoimidazol), poli (etilenimina) e poli (4-vinilpiridina) [41].

Blendas formadas por poli (éter cetona) sulfonado e poli (benzoimidazol) apresentam reticulações iônicas, as quais diminuem a condutividade protônica na membrana, uma vez que a reticulação interrompe os canais de transporte iônico. O aumento da reticulação diminui a absorção de água e aumenta a resistência à passagem de prótons. Porém, adicionando-se heteropoliácidos (ácido molibdofosfórico e o ácido tungstofosfórico,) a condutividade das membranas é aumentada sem causar um grande aumento na absorção de água, mesmo na temperatura de 90 °C. Isso sugere que os heteropoliácidos se localizam nos poros das membranas [42].

O principal obstáculo encontrado para a síntese de blendas está no reduzido número de polímeros com características básicas disponíveis comercialmente, o que limita a faixa de propriedades possíveis de serem obtidas.

2.3.5. Poli (éter éter cetona) sulfonado (SPEEK)

Nos últimos anos, o PEEK sulfonado (SPEEK) vem sendo amplamente estudado para a formação de membranas para diversas aplicações, como membrana para separação de CO₂ [43], membranas para células a combustível alimentadas com metanol [44] ou com hidrogênio gasoso [45,46].

Vários estudos apontam o SPEEK como um forte candidato para a substituir o Nafion a um baixo custo, exibindo boa estabilidade térmica e química [47,48], que pode permitir a operação em temperaturas elevadas. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) para a SPEEK dependem do grau de sulfonação, ou seja, da sua capacidade de troca (IEC) e, normalmente, são encontrados valores acima de 170 °C [49]. Portanto, são membranas que apresentam suficiente estabilidade térmica para operar em células a combustível com temperaturas intermediárias (120-130°C).

A condutividade e a absorção de água aumentam com o aumento do grau de sulfonação [50] e a dependência da condutividade com a quantidade de água é maior para a SPEEK do que para as membranas Nafion [51]. Em certas condições de temperatura e grau de sulfonação, a condutividade da SPEEK em altos níveis de hidratação supera a da Nafion (~0,1 S cm⁻¹) [52].

Porém, deve ser considerado que o principal objetivo no desenvolvimento de uma membrana de eletrólito polimérico é obter membranas que apresentem elevada

condutividade protônica e baixa condutividade eletrônica, impermeável ao combustível, com baixo coeficiente de arraste eletrosmótico, estabilidade térmica e química elevada e boa resistência mecânica e que ainda apresentem um baixo custo. Portanto, a escolha do PEEK, em vez de estruturas poliméricas perfluoradas como a Nafion, é principalmente devido ao custo, considerações eletroquímicas e estabilidade físico-química.

Atualmente, a Victrex Company é a principal produtora do polímero PEEK e sua sulfonação é geralmente realizada através de grupos de ácido sulfônico (SO_3H), que são diretamente introduzidos às estruturas poliméricas por modificação ou por polimerização dos monômeros sulfonados. Tipicamente, a síntese é feita dissolvendo-se 20 g de PEEK, o qual foi seco sob vácuo a 100°C durante a noite, em 500 mL de ácido sulfúrico concentrado (95-98%) na temperatura de 50°C sob agitação intensa. O tempo de reação depende do grau de sulfonação desejado. Por exemplo, com um tempo de reação de 6 horas obtém-se um polímero com grau de sulfonação de 64% [53] e, com um tempo de sulfonação de 5 dias, obtém-se um polímero com grau de sulfonação de 90% [54].

Estudos confirmaram que a membrana SPEEK pode ser durável em condições de operação de células a combustível [55], com tempo de vida superior a 3.000 h. No entanto, dependendo da variação do grau de sulfonação (GS), as propriedades mecânicas das membranas SPEEK podem deteriorar-se progressivamente. Com aumento do GS, a estabilidade em longo prazo das membranas SPEEK é afetada consideravelmente devido à degradação iniciada pelo radical hidroxila. Já as membranas SPEEK pouco sulfonadas mostram uma elevada estabilidade térmica e química mas, infelizmente, apresentam baixa condutividade de prótons.

A membrana Nafion é baseada no polímero perfluorosulfônico, o qual combina uma hidrofobicidade extremamente alta, relacionada com a espinha dorsal perfluorada, com uma extremamente elevada hidrofiliabilidade induzida pelos grupos funcionais de ácido sulfônico. Quando a Nafion é umidificada, a presença de água enfatiza estes dois comportamentos distintos, possibilitando a coexistência de duas regiões hidrofóbica / hidrofílica completamente separadas. Em particular, um domínio hidrófilo bem ligado é formado devido à agregação de grupos funcionais de ácido sulfônico, que é responsável pelo transporte de prótons e de água. Porém, o domínio hidrofóbico impede que o polímero se dissolva em água, também conferindo a ele uma estabilidade morfológica. A situação em poli (éter cetonas) sulfonadas é diferente em relação a ambas as

propriedades de transporte e estabilidade morfológica. Como resultado de uma menor diferença no caráter hidrofílico / hidrofóbico, pois a espinha dorsal é menos hidrofóbica e o grupo funcional de ácido sulfônico é menos ácido e, portanto, também menos polar, aliada a uma menor flexibilidade da espinha dorsal do polímero, a separação do domínio hidrofílico e hidrofóbico é menos pronunciada [56]. Em detalhe, como mostrado esquematicamente na Figura 7, os canais cheios de água da SPEEK são mais estreitos em comparação com os da Nafion.

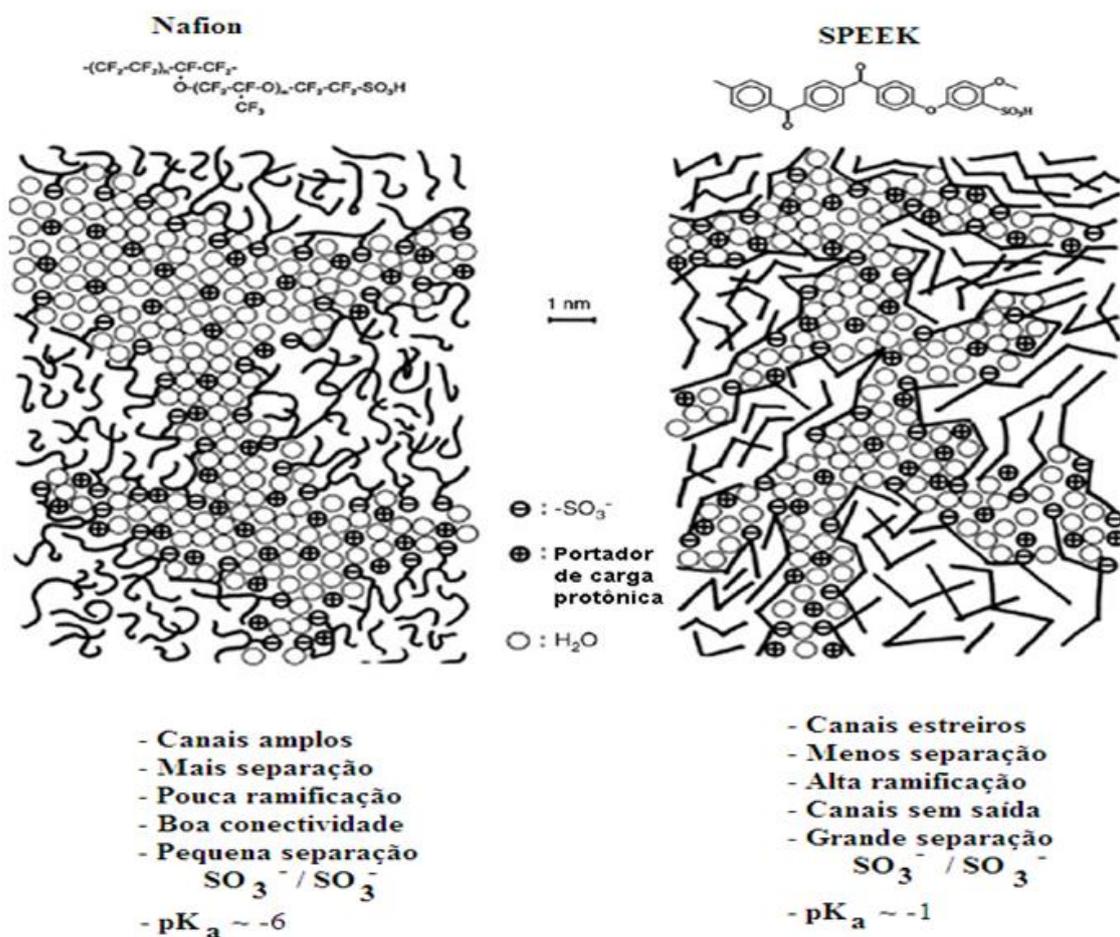


Figura 7. Esquema para comparação entre separação da região hidrofóbica/hidrofílica na microestrutura da Nafion e da SPEEK[56].

Na verdade, os canais são menos separados e mais ramificados com "bolsos" sem saída. Estas características correspondem a uma maior interface hidrofílico / hidrofóbico e, por conseguinte, também a uma maior separação média de grupos funcionais de ácido sulfônico vizinhos [56].

2.4. MODELOS DE MORFOLOGIA DE MEMBRANAS

Vários modelos têm sido propostos para tentar elucidar a morfologia e a forma como o transporte de prótons ocorre nas CaCs, através das membranas condutoras. Os modelos mais estudados são:

- Micela esférica invertida (modelo de Gierke)
- Estruturas lamelares
- Modelo de Inversão Estrutural
- Modelo de Redes de Percolação

Normalmente, todos os modelos morfológicos foram propostos a partir de análises de absorção de água, espalhamento de Raios X em baixo ângulo (SAXS) e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS), englobando técnicas espectroscópicas e microscópicas. Dentre os principais modelos propostos que englobam os transportes iônicos e moleculares, todos concordam com a existência de uma “rede” de agregados iônicos que permite a hidratação e os transportes iônico e molecular significantes. No entanto, tais modelos divergem entre si no que diz respeito à distribuição espacial e geométrica desses agregados [57]. Atualmente, não há um modelo definitivo que explique perfeitamente todos os dados empíricos, porém, o modelo mais aceito e o mais ilustrativo, do ponto de vista do transporte iônico e molecular, é o “*cluster network model*”, ou Modelo da Micela Esférica Invertida, proposto por Gierke e Hsu na década de 80 [57].

Modelo da Micela Esférica Invertida (modelo de Gierke):

No modelo de Gierke [58], a Nafion formaria clusters iônicos (agregados iônicos), aproximadamente esféricos, com estrutura do tipo micela polar invertida, com os grupos sulfônicos dispostos em agregados iônicos interligados por canais de difusão polares, Figura 8.

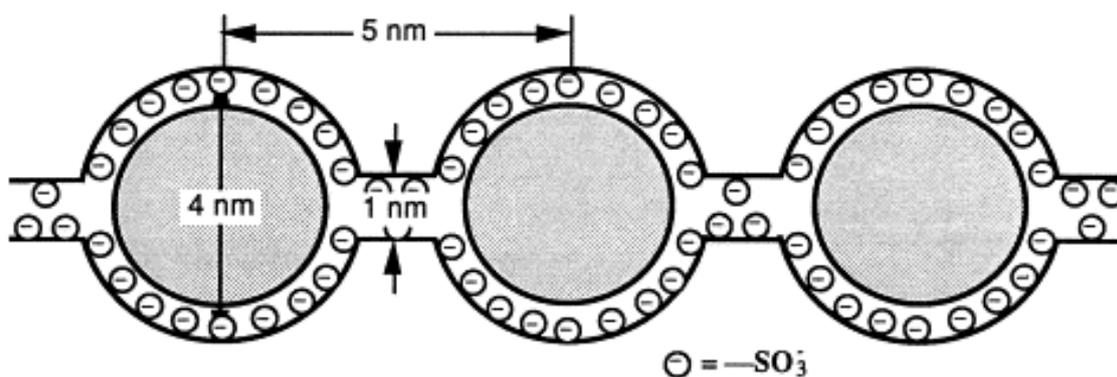


Figura 8. Estrutura interna da membrana Nafion 117: modelo de Gierke [59].

As micelas interconectadas formam uma rede tridimensional de agregados iônicos percolados, fornecendo caminhos contínuos através da membrana, os quais se encontram completamente preenchidos com moléculas de água com diferentes graus de orientação, o que explicaria a alta condutividade apresentada pelo polímero.

Segundo esse modelo, os clusters estão conectados entre si por estreitos canais tubulares hidrofílicos com até 1 nm de diâmetro [60]. Quando a membrana é hidratada, ocorrem mudanças morfológicas e dimensionais. O aumento do conteúdo de água durante a hidratação das membranas provoca expansão do tamanho dos clusters, com redistribuição dos sítios sulfonados e um aumento na quantidade de moléculas de água de hidratação por sítio iônico. No estado hidratado, esses clusters atingem até 4-5 nm de diâmetro, com uma distância média de 5 nm entre si, chegando a cerca de 1000 moléculas de água dentro de um único poro [61].

Estruturas Lamelares:

No modelo de estruturas lamelares [62] as cadeias de TFE estão dispostas paralelamente formando um canal de difusão único, Figura 9.

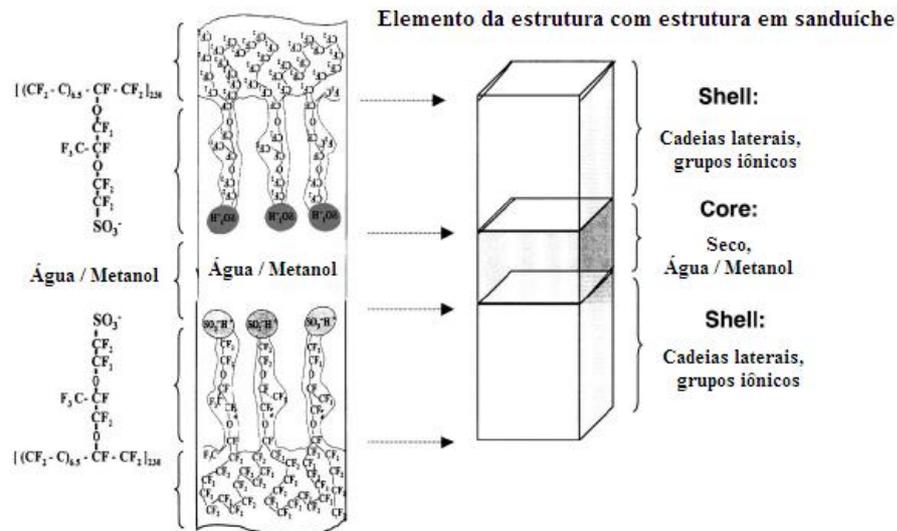


Figura 9. Representação morfológica da Nafion de acordo com o modelo de estrutura lamelares [62].

Os canais hidrofílicos são semelhantes às micelas invertidas do modelo de Gierke, porém sem a interconexão proposta pelos canais de difusão. O modelo de estruturas lamelares considera uma estrutura do tipo core-shell, onde a disposição dos canais apresenta regiões secas e úmidas bem definidas, com os grupamentos laterais, agrupados paralelamente, formando canais hidrofílicos responsáveis pela condução dos prótons, Figura 10.

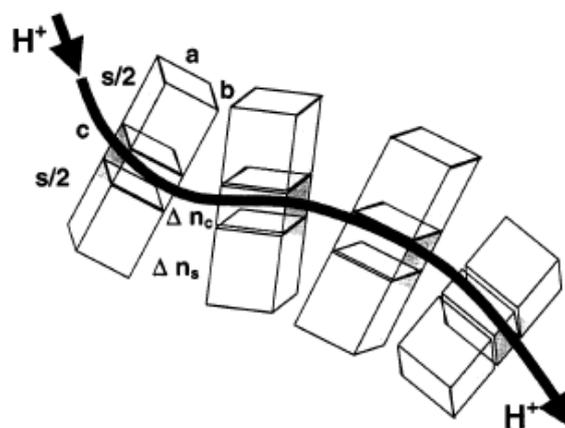


Figura 10. Modelo de estruturas lamelares [62].

Neste modelo, o diâmetro médio dos canais hidrofílicos sofre alterações conforme o grau de hidratação, causando mudanças morfológicas. O diâmetro varia de 1,5 nm quando seco para 5,0 nm quando hidratado a 50% em volume [63].

Modelo de Inversão Estrutural:

No modelo de inversão estrutural, Figura 11, o inchamento e os processos de dissolução foram fenomenologicamente descritos, mostrando uma possível inversão de estrutura entre a água e a estrutura do polímero em alta quantidade de água, porém nenhum estudo quantitativo foi realizado [64].

Por meio de análises de SAXS e SANS foi determinado que os *clusters* são distribuídos de uma forma ordenada na sua vizinhança imediata, apesar da sua distribuição de longo alcance ser considerada aleatória [65]. Aproximadamente quatro primeiros vizinhos de um agregado iônico estão localizados em uma distância bem definida, enquanto que os *clusters* seguintes estão localizados a uma distância assumida a ser randomicamente distribuída. Os quatro primeiros vizinhos estão coordenados em um arranjo aproximadamente tetraédrico [64]. Essa característica indica que a formação dos *clusters* vem acompanhada da formação dos seus vizinhos imediatos e, conseqüentemente, da região hidrofóbica que a circunda. A evolução morfológica pode ser estabelecida através destas contribuições. A membrana seca é caracterizada pela presença de *clusters* iônicos esféricos isolados com diâmetro de aproximadamente 15 Å e uma distância inter *cluster* de 27 Å [64]. O inchamento induz a uma modificação da estrutura do *cluster* que se torna gotas de água esféricas com os grupos iônicos na interface polímero – água de maneira a minimizar a energia interfacial. Com a hidratação, o diâmetro dessas gotas de água aumenta para 20 Å, enquanto que a distância entre os agregados é de aproximadamente 30 Å, indicando que eles ainda estão isolados [64]. Aumentado a quantidade de água, o *cluster* incha e o seu diâmetro aumenta de 20 para 40 Å enquanto que a distância entre os *clusters* é relativamente menor, conduzindo à percolação. O aumento de grupos iônicos por cluster aumenta de maneira a manter constante o número de íons na superfície e, conseqüentemente, o número total de *clusters* diminui, ou seja, ocorre uma reorganização estrutural induzindo uma diminuição do número total de gotas de água. Para uma fração volumétrica de água maior que 20%, o grande aumento da condutividade iônica indica a

percolação dos agregados iônicos. Entre 30% e 50% em volume, a estrutura é formada de domínios iônicos esféricos micelares invertidos conectados com cilindros de água dispersos em uma matriz polimérica. O diâmetro do domínio iônico aumenta de 40 para 50 Å. A conectividade, o comprimento e o diâmetro dos canais não são conhecidos, mas o aumento da condutividade iônica com a hidratação sugere que a conectividade e o diâmetro aumentam. A reorganização polimérica é facilitada acima do limite de percolação desde que um grupo iônico tem de superar uma menor energia para migrar de um agregado a outro. Neste momento, a estrutura passa de micelar inversa para direta. Em maiores quantidades de água, >50% em volume, a membrana é composta por partículas poliméricas conectadas por nós, representados pela cristalinidade do material. As similaridades ente as membranas altamente inchadas e soluções sugerem que as membranas podem ser consideradas como uma rede de partículas poliméricas tipo bastão conectadas. A condutividade iônica está relacionada à mobilidade iônica e à concentração. Em baixa quantidade de água, o aumento da condutividade iônica com o aumento da quantidade de água pode ser atribuído a uma diminuição da tortuosidade da rede de *clusters*, ou seja, a conectividade total entre os clusters aumenta e o caminho através da membrana diminui [64]. Entre 50% e 90% em volume de água absorvida, ocorre a expansão da estrutura. O raio dos bastões é de aproximadamente 25 Å. A expansão é devido ao aumento da distância entre os nós, o que explica a ocorrência da dissolução parcial [64].

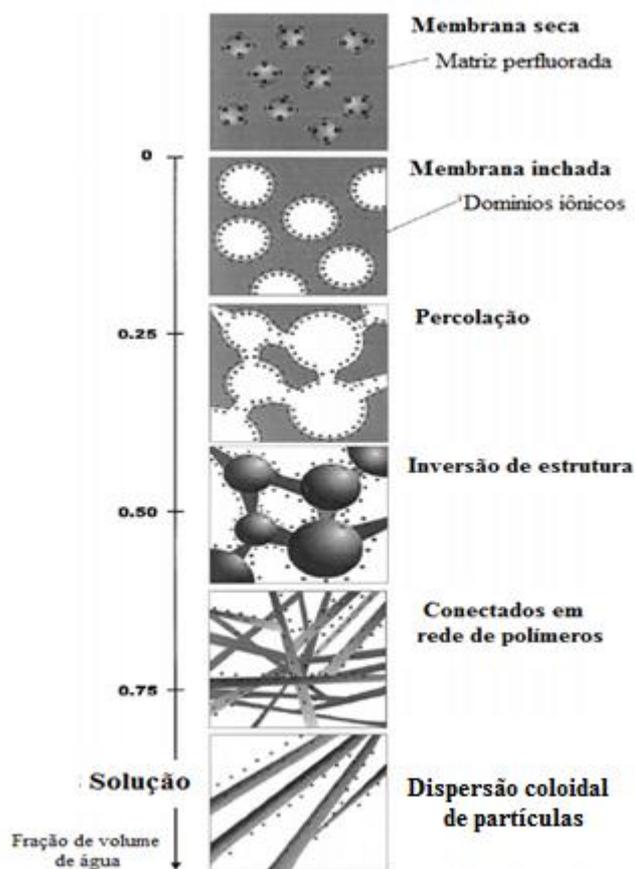


Figura 11. Modelo de inversão estrutural [64].

Modelo de Redes de Percolação:

No modelo de redes de percolação ou Modelo de Weber e Newman, Figura 12, o foco principal é a maneira como a estrutura da membrana se altera em função do teor de água. Na figura 12, λ é o número de moles de água por mol de sítios de ácido sulfônico e é medido através da análise do aumento de massa de uma membrana equilibrada.

Na Figura 12(a), a membrana seca absorve água, de modo a solvatar os grupos de ácido sulfônico. Esta água inicial é fortemente associada com cada sítio. Com a adição de mais água, esta associação diminui e há formação de micelas invertidas na matriz do polímero, Figura 12(b). Com a absorção de mais água, estes *clusters* crescem e formam interconexões entre si. As conexões ou canais colapsados são transitórias e têm hidrofobicidade comparável à da matriz. As redes de *clusters* formam na base um tipo de fenômeno de percolação dos *clusters*; por conseguinte, para formar uma via de

transporte, os *clusters* devem crescer e ficar suficientemente próximos para serem ligados pelos canais colapsados. Os dados da condutividade mostram que esta percolação ocorre quando λ for próximo a 2. A Figura 12(c) corresponde a uma membrana que está em contato com o vapor de água saturado, onde uma completa rede de *clusters* é formada. Quando a água líquida está no limite da membrana, ocorre uma reorganização estrutural porque o meio aquoso repele o filme rico em fluorocarboneto do ionômero. Esta inversão permite que a água líquida se infiltre e expanda os canais, causando assim sua estabilização e a aglomeração de vários *clusters* ao longo deles, resultando na formação de uma estrutura com poros, 12(d). Nesta estrutura, os canais ainda são hidrofóbicos. Devido ao preenchimento dos canais com líquido, a absorção da membrana aumenta sem uma alteração do potencial químico da água (isto é, o Paradoxo de Schröder [66]). No modelo físico, existem duas estruturas separadas para a membrana, dependendo se a água, no limite, está no estado de vapor ou líquida. Estas estruturas são denominadas em equilíbrio-vapor ou em equilíbrio-líquido da membrana. A principal diferença entre elas é que, na membrana em equilíbrio-vapor, 12(c), os canais estão em colapso, enquanto que, no equilíbrio-líquido, 12(d), os canais estão expandidos e cheios de água [67].

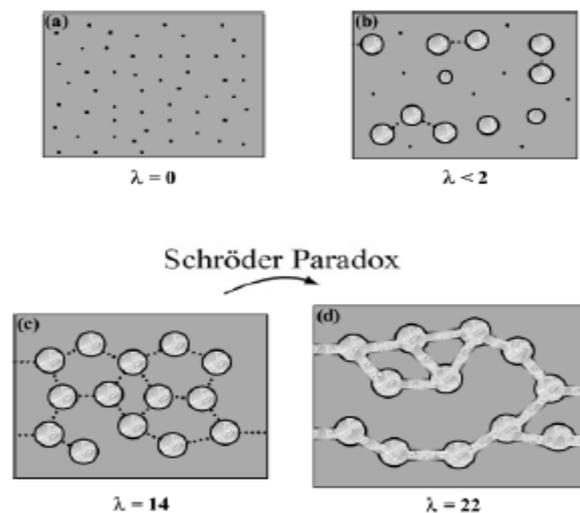


Figura 12. Modelo de redes de percolação [67].

2.5. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE PRÓTON PARA MEMBRANAS POLIMÉRICAS TROCADORAS DE PRÓTONS

O grau de hidratação é um fator importante para uma PEMFC, pois ele é o fator determinante não só da mobilidade do íon H^+ mas também o fluxo eletrosmótico e a difusão de água na membrana. A desidratação da membrana causa uma diminuição do desempenho da célula, enquanto que o excesso de água causa a inundação do cátodo, também diminuído a performance [68]. Portanto, o gerenciamento de água na membrana é essencial para um desempenho estável e com uma alta potência em uma PEMFC. Quando a membrana está seca, sítios iônicos estão espalhados pela membrana de uma forma encolhida. Quando a membrana é hidratada, a hidrofiliicidade aumenta, levando ao inchamento dos sítios iônicos, formando assim agrupamentos iônicos. Essa absorção de água leva um fenômeno chamado percolação, no qual há o aumento do tamanho do cluster e, à medida que eles se aproximam, são ligados uns aos outros por pequenos canais de dimensões de angstroms, permitindo assim a passagem de água e do próton, como mostrado na Figura 13.

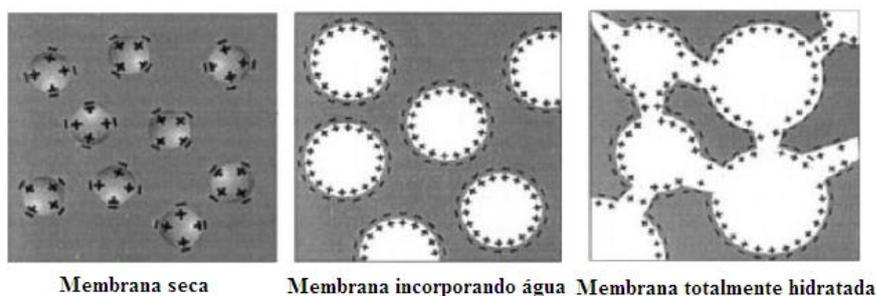


Figura 13. Estrutura simplificada da membrana Nafion de acordo com o teor de água [69].

No nível molecular, o mecanismo de transporte de próton para a membrana hidratada é geralmente descrito como um mecanismo de saltos (mecanismo de Grotthuss) ou como um mecanismo de difusão ou mecanismo veicular, o qual é baseado na água como um veículo para a carga [70,71].

No mecanismo de Grotthuss, os prótons se deslocam pelo eletrólito através de uma série de moléculas de água, via ligações de hidrogênio. Este fenômeno pode ser

visualizado como se os prótons fossem transportados de uma molécula de água para outra com concomitante reorganização das moléculas de água vizinhas, como mostra a Figura 14.

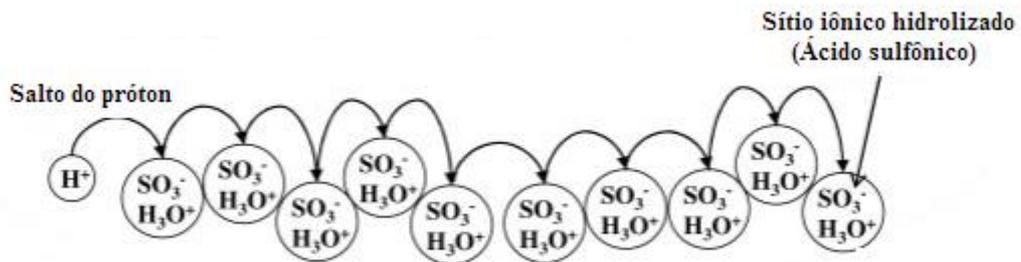


Figura 14. Esquema simples do mecanismo de saltos (mecanismo de Grotthuss). Adaptado da ref. [72].

No mecanismo veicular, o movimento iônico ocorre por um arraste eletrosmótico, similar ao processo de difusão molecular. O íon é transportado junto com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador nas suas diversas formas ácidas (H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$), do ânodo para o cátodo, por gradientes de concentração iônica, como mostra a Figura 15 [73]. O mecanismo veicular é possível devido à existência dos volumes livres dentro das cadeias poliméricas das membranas trocadoras de prótons, as quais permitem a transferência dos prótons hidratados através da membrana.

Como mostrado na Figura 16, os principais processos de gerenciamento de água são o arraste eletrosmótico e a difusão reversa. No arraste eletrosmótico, as moléculas de água são arrastadas do ânodo para o cátodo e, junto com a água produzida na reação de redução do oxigênio, leva a um acúmulo de água na interface eletrodo/eletrólito no cátodo. Porém, regiões desidratadas circundantes ao ânodo são formadas, proporcionando uma difusão reversa de veículos não protonados (H_2O) do cátodo para o ânodo por gradiente de concentração de água no interior da membrana [75].

2.6. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais fundidos em baixa temperatura, isto é, líquidos compostos apenas por íons e diferem das soluções iônicas por não conterem solvente. Alguns íons que estão frequentemente presentes nos LIs são mostrados na Figura 17. Os sais são caracterizados por uma fraca interação, devido à combinação de um grande cátion com um ânion de carga deslocalizada. Isso resulta em uma baixa tendência para cristalizar devido à flexibilidade (ânion) e assimetria (cátion) [76].

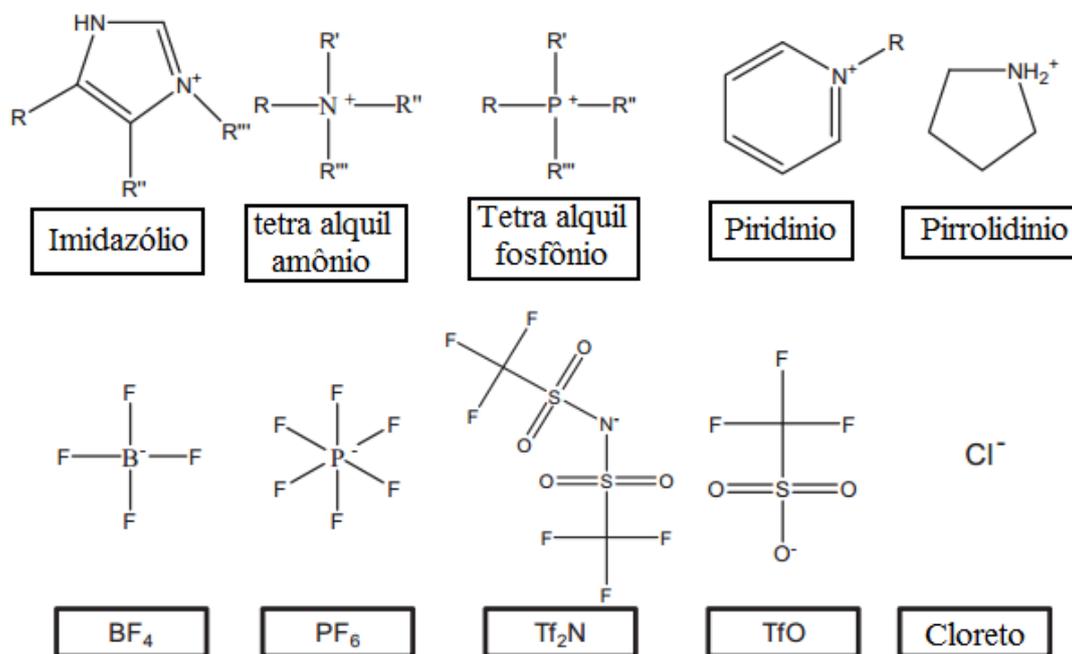


Figura 17. Principais cátions e ânions usados para formar líquidos iônicos [77].

Os líquidos iônicos costumam apresentar propriedades físico-químicas pouco usuais, das quais se destacam ampla janela eletroquímica, pressão de vapor negligenciável, elevada condutividade elétrica, elevada mobilidade iônica, elevada estabilidade térmica e química, baixa inflamabilidade, além de apresentarem uma baixa toxicidade [78]. Essas propriedades permitem seu uso em várias aplicações, Figura 18, como solventes em reações orgânicas e catalíticas [79], processos de separação e extração [80,81], síntese de novos materiais, preparação de nanomateriais [82], processos enzimáticos catalíticos multifásicos, obtenção de materiais híbridos [83,84], dispositivos eletroquímicos [85], supercapacitores [86], baterias de lítio [87] e células a combustível [88,89].

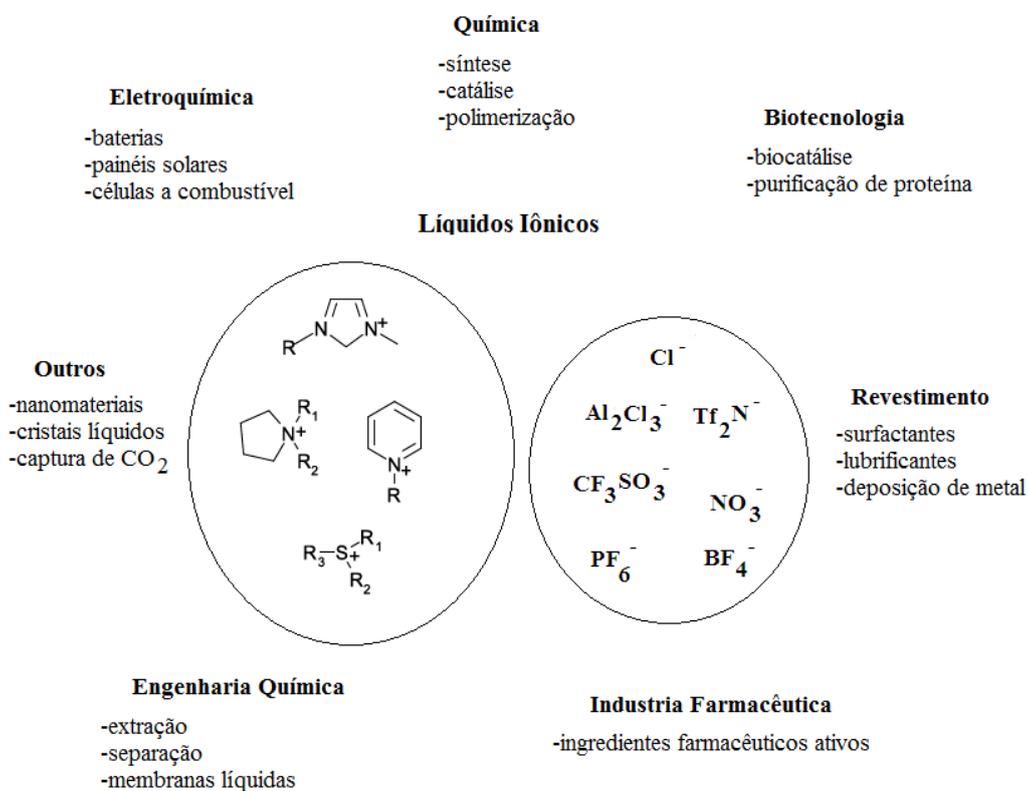


Figura 18. Possíveis aplicações dos líquidos iônicos [90].

A condutividade dos líquidos iônicos na temperatura ambiente varia de 0,1 a 18 mS cm⁻¹. Condutividades na ordem de 10 mS cm⁻¹ são típicas de líquidos iônicos baseados no cátion dialquil imidazólio. Já líquidos iônicos baseados em cátions tetra alquil amônio, pirrolidínio e piridínio têm baixas condutividades, de aproximadamente 0,1 a 5,0 mS cm⁻¹. O potencial de redução do cátion e o de oxidação do ânion dependem

do contra íon. Portanto, ânions de halogênios, com flúor e bromo, limitam a estabilidade em 2-3 V. Entretanto, ânions bis (trifluorometilsulfonil) imida (Tf_2N) oxidados em altos potenciais anódicos, permitindo estabilidades em aproximadamente 4,5 V [91]

Os líquidos iônicos que apresentam um ou mais sítios ativos ácidos são os mais importantes e são os mais amplamente estudados. Com base nas propriedades ácidas dos sítios ativos, eles são divididos em três categorias. A primeira são os líquidos iônicos ácidos de Lewis, cujo sitio ativo tem características ácidas de Lewis, podendo então aceitar o par de elétrons isolado de uma base de Lewis. A segunda são os líquidos iônicos ácidos de Bronsted ou líquidos iônicos próticos, que têm os sítios ácidos ativos com características de ácidos próticos. As propriedades que o distinguem de outros líquidos iônicos são a transferência de prótons do ácido para a base, que conduz à presença de doador de prótons e do sitio acceptor. A terceira categoria são os líquidos iônicos combinados de Brønsted-Lewis, nos quais as características ácidas de Brønsted e de Lewis existem simultaneamente [92].

2.7. MEMBRANAS POLIMÉRICAS MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS

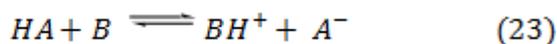
Uma membrana ideal deve ser quimicamente e mecanicamente estável a temperaturas elevadas, inibir a transferência de oxigênio e do substrato, permitir a passagem dos íons através dela de forma eficiente e, de preferência, ser de baixo custo. Um dos principais obstáculos para o avanço da tecnologia de células tipo PEMFC é a demanda por novas membranas poliméricas duráveis e de baixo custo que permitam a operação da célula a altas temperaturas e sem grande umidificação.

O eletrólito polimérico mais comum continua sendo a Nafion, porém esta membrana possui algumas limitações, como a temperatura de operação em torno de 80°C, o que resulta na desidratação e perda de sua condutividade. A necessidade de se aumentar a temperatura de operação das membranas poliméricas trocadoras de prótons é desejável, pois, com isso, é aumentada também a tolerância do catalisador ao envenenamento por CO, proveniente do H_2 originado por reforma [93].

Muitas pesquisas têm sido feitas para obter membranas poliméricas com alta estabilidade térmica e alta condutividade a altas temperaturas em condições anidras.

A literatura mostra que o líquido iônico mais utilizado para modificação de membranas poliméricas para células a combustível é constituído por grandes íons assimétricos, tais como o sal de imidazólio. A escolha do sal de imidazólio é devido a propriedades como: (1) baixa pressão de vapor, (2) grande condutividade iônica, devido a sua alta viscosidade e (3) grande janela eletroquímica. Além disso, os sais de imidazólio não solidificam facilmente a baixas temperaturas, possuem baixa temperatura de transição vítrea o que facilita a sua solubilidade em uma variedade de solventes orgânicos [94,95].

Líquidos iônicos próticos à base de imidazólio são ácido-base de Brønsted. A síntese de líquidos iônicos próticos é baseada na reação de neutralização ácido-base: o próton é transferido de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted:



O imidazol, precursor dos líquidos iônicos à base de imidazólio, possui dois tipos de mecanismos de condução protônica, o mecanismo de Grotthuss e o veicular. O mecanismo majoritário desses LIs é o mecanismo Grotthuss [96]. O mecanismo veicular é uma etapa mais lenta, o íon H^+ se liga ao imidazólio, e este é transportado do ânodo até o cátodo pelo mesmo veículo.

Além de suas boas características químicas, os líquidos iônicos apresentam boas características estruturais, o que pode fazer deste material um aditivo promissor para ser incorporado na matriz de um polímero [97]. Sua estrutura ajuda no transporte de cátions móveis em eletrólitos poliméricos que, posteriormente, dá origem a uma excelente condutividade iônica. Isto é atribuído à presença de grupos polares na sua estrutura que proporcionam um trânsito local adicional para o salto de íons móveis ao longo da espinha dorsal do polímero [98].

Quando se utiliza um LI prótico em uma célula a combustível, foi mostrado que ela pode operar em temperaturas acima de 100°C em condições anidras porque o transporte de prótons é independente da quantidade de água [99]. Na maioria dos LIs próticos, a migração do próton ocorre através do mecanismo veicular. Além disso, líquidos iônicos próticos com altas condutividades são aqueles com mais alta fluidez, ou seja, menor viscosidade [100].

Liew e colaboradores [101] prepararam um polímero condutor de prótons baseado no poli (álcool vinílico) (PVA)/acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) /cloreto de 1-butil-3- metilimidazólio (BMI.Cl) pelo método *casting*. A condutividade aumentou com o aumento de massa do LI. Esse aumento na condutividade foi atribuído ao forte efeito plastificante do LI, que aumenta a flexibilidade tanto da espinha dorsal do polímero, quanto das cadeias poliméricas, favorecendo o mecanismo de transporte de Grotthuss, já que este mecanismo é suportado pelo transporte de íons por uma curta distância e acontece quando as cadeias poliméricas têm mobilidade suficiente. O LI também atua como transportador de prótons, aumentando a condutividade iônica através do mecanismo veicular. Uma condutividade de $5,74 \text{ mS cm}^{-1}$ foi obtida com a adição de 50% em massa de BMI.Cl e, nos testes em uma PEMFC, foi alcançada uma densidade de potência de 18 mW cm^{-2} na temperatura ambiente.

Poli-imidas sulfonadas são polímeros com boas propriedades para a formação de filmes e têm alta estabilidade térmica. Eles podem formar blendas com LIs para formar eletrólitos com alta condutividade protônica. Watanabe e colaboradores [102,103] estudaram membranas poli-imida sulfonada/líquido iônico para a células a combustível não umidificadas. O LI prótico trifluorometanosulfonato de dietilmetilamônio [TfO] exibe alta estabilidade térmica e alta condutividade a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ em condições anidras e pode ser usado como eletrólito condutor de prótons em células a combustível alimentadas com H_2/O_2 . Estas membranas têm uma condutividade de aproximadamente 10 mS cm^{-1} a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma densidade de corrente máxima de 250 mA cm^{-2} e uma densidade de potência máxima de 63 mW cm^{-2} foram obtidas.

Jothi e Dharmalingam [53] prepararam membranas SPEEK modificadas com o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazol dietil fosfato (EMIM.DEF). Em condições anidras e a uma temperatura de $145 \text{ }^\circ\text{C}$, a membrana SPEEK com 50% em massa do LI apresentou uma condutividade de $3,16 \text{ mS cm}^{-1}$ e uma densidade de potência máxima de 204 mW cm^{-2} , enquanto que a membrana SPEEK sem adição de líquido iônico apresentou uma condutividade de $0,30 \text{ mS cm}^{-1}$ na mesma temperatura. Porém, não foram realizados testes de descarga de célula a combustível com a membrana não modificada.

Yuso e colaboradores [104] avaliaram a modificação da membrana Nafion-112 pela incorporação do cátion n-dodeciltrimetilamônio (DTA^+) para aplicação em DMFC. Um grau de incorporação de 68% foi obtido após 22h de imersão da membrana numa

solução de DTACl. Os resultados mostraram que a inclusão do cátion DTA^+ causa um indesejado aumento na resistência elétrica da membrana, mas isso reduz significativamente a permeabilidade da membrana ao etanol, o que é um requisito básico para sua aplicação em DMFC.

Martinez e colaboradores [105] neutralizaram a membrana Nafion com trietilamina (Nafion-TEA). Depois de lavadas e secas durante 48h sob vácuo a 130 °C, as membranas foram imersas em LI a 80 °C. Os líquidos iônicos testados foram o trietilamônio metanosulfonato (MS-TEA), trietilamônio trifluorometanosulfonato (TF-TEA), trietilamônio perfluorobutano sulfonato (PFBu-TEA), trietilamônio perfluorooctano sulfonato (PFOc-TEA) e o benzoato de trietilamônio (AB-TEA). Os autores mostraram a importância do controle da quantidade de LI impregnada na membrana, já que o LI de melhor condutividade não necessariamente resulta na membrana mais condutiva. O LI que mostrou maior condutividade a elevadas temperaturas foi o TF-TEA, com aproximadamente $0,5 \text{ mS cm}^{-1}$ a 127 °C. A membrana Nafion incorporada com 25% em massa do LI MS-TEA apresentou uma condutividade de aproximadamente 10 mS cm^{-1} na mesma temperatura. A membrana Nafion modificada com 27% em massa do LI TF-TEA apresentou uma condutividade de $1,0 \text{ mS cm}^{-1}$. A comparação das análises de infravermelho da membrana Nafion-TEA e da membrana Nafion-TEA/MS-TEA mostra que não há modificação significativa na forma ou no número de onda no intervalo de $1000\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo que o confinamento do LI MS-TEA na matriz do polímero não altera a estrutura nem a organização da membrana. No caso das membranas Nafion-TEA/TF-TEA, a banda da ligação S-O do LI se desloca de 1226 cm^{-1} para 1229 cm^{-1} , o que pode indicar a presença de novas interações entre o LI e a membrana. Essas novas interações podem ser a explicação para a baixa condutividade das membranas Nafion-TEA/TF-TEA.

Neves e colaboradores [9] mostraram que as membranas Nafion incorporadas com líquido iônico têm uma capacidade muito maior do que a Nafion pura para reter água em temperaturas elevadas. Essa maior capacidade de retenção de água é resultado do processo de troca de cátions entre a membrana e o LI. Entretanto, o fato das membranas modificadas terem um teor de água mais elevado não atribui a elas uma maior condutividade ou uma menor resistência ao transporte de íons. Muito provavelmente esta maior retenção de água é resultado do fato da água dentro da membrana modificada não ser tão livre quanto na Nafion. Provavelmente, a água está

envolvida em um processo de solvatação adicional dos cátions volumosos do LI incorporados. As análises termogravimétricas sustentam essa afirmação, pois pode ser observado que a taxa de perda de água das membranas modificadas é menor do que a taxa de perda de água da Nafion.

Schauer e colaboradores [106] prepararam membranas Nafion, Poli (vinilideno fluoreto-co-hexafluoropropeno), derivado de polibenzimidazol (PBI-O-Ph) e polisulfona pelo método *casting* com os líquidos iônicos trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.TfO) e trifluorometanosulfonato de 1-etilimidazol (EI.TfO), que são representantes típicos de líquidos iônicos apróticos e próticos, respectivamente. Não foi detectada condutividade iônica nas membranas polisulfona / LI na faixa de temperatura estudada (25 °C a 175 °C). Isto se deve à baixa solubilidade dos dois LIs em estudo no polímero. Pequenas quantidades de LI na fase homogênea não permitem a formação de canais condutores de íons na estrutura da membrana. Ao mesmo tempo, poros da membrana preenchidos com LI não atingem o nível de percolação e, portanto, não podem contribuir para a condutividade da membrana. As membranas PBI-O-Ph / LI apresentaram uma condutividade de aproximadamente 3,2 mS cm⁻¹ a 150 °C para a membrana com 60% em massa do LI BMI.TfO, e de aproximadamente 5 mS cm⁻¹ a 150 °C para a membrana com 70% em massa do LI EI.TfO. As membranas Poli (vinilideno fluoreto-co-hexafluoropropeno) / LI apresentaram uma condutividade de aproximadamente 20 mS cm⁻¹ a 150 °C para a membrana com 70% em massa do LI BMI.TfO e de aproximadamente 10 mS cm⁻¹ a 100 °C para a membrana com 70% em massa do LI EI.TfO. Já as membranas Nafion / LI apresentaram uma condutividade ligeiramente maior do que as outras membranas, que foi de aproximadamente 25 mS cm⁻¹ a 150 °C para a membrana com 70% em massa do LI BMI.TfO e de aproximadamente 20 mS cm⁻¹ a 150 °C para a membrana com 75% em massa do LI EI.TfO. Este aumento na condutividade pode ser causado pela presença de grupos de ácido sulfônico no polímero, os quais podem participar no transporte de íons através da membrana ou pela estrutura diferente da matriz do polímero, que tem influência na mobilidade dos íons através da membrana. Esta diferença na matriz polimérica é referente, em particular, à acumulação de LI dentro dos domínios hidrofílicos, os quais são ligados por canais estreitos. Tal estrutura permite a formação de uma rede cheia com o LI, o que proporciona a membrana uma condutividade relativamente elevada.

Díaz e colaboradores [107] testaram dois tipos de membranas baseadas nos LIs próticos em uma PEMFC, em condições anidras. Membranas Nafion 112 impregnadas com os LIs bis(trifluorometil-sulfonil)-imida de 1-metil-3-(4-sulfobutil)-imidazol ($[\text{HSO}_3\text{-BIM}][\text{NTf}_2]$) e trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-(4-sulfobutil)-imidazol ($[\text{HSO}_3\text{-BBIM}][\text{OTf}]$), e membranas baseadas na polimerização do líquido iônico trifluorometanosulfonato de 1-(4-sulfobutil)-3-vinilimidazol ($[\text{HSO}_3\text{-BVIM}][\text{OTf}]$). Nos testes com uma PEMFC, as membranas de Nafion impregnadas com o LI $[\text{HSO}_3\text{-BBIM}][\text{OTf}]$ atingiram densidades de corrente de 217 mA cm^{-2} e densidades de potência de 44 mW cm^{-2} , sob condições anidras, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a membrana obtida a partir da polimerização do LI $[\text{HSO}_3\text{-BVIM}][\text{OTf}]$ atingiu densidades de corrente de 154 mA cm^{-2} e densidades de potência de 33 mW cm^{-2} , nas mesmas condições.

Yang e colaboradores [108] modificaram membranas Nafion 115 pela incorporação do cátion de LI 1-butil-3-metilimidazólio (BMI^+) e dopagem com o ácido fosfórico (AF). Medidas de permeabilidade ao metanol mostraram que a incorporação do cátion BMI na membrana diminuiu a permeabilidade das membranas ao metanol por duas ordens de magnitude, de 10^{-6} para 10^{-8} . Entretanto, a incorporação do cátion do LI diminuiu também a condutividade das membranas. Porém, as membranas incorporadas com LI e dopadas com ácido fosfórico mostraram um aumento na condutividade quando a temperatura é aumentada sem umidade. Uma condutividade de $10,9 \text{ mS cm}^{-1}$ foi atingida pela membrana Nafion / 2,3 % em massa de BMI / 5,2 % em massa de AF a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, sem umidificação. A dopagem com ácido fosfórico aumentou a temperatura de trabalho das membranas Nafion para temperaturas acima de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem substancial redução da resistência da membrana a elevadas temperaturas. Os resultados indicam que a membrana compósita de Nafion / BMI / AF tem potencial para ser usada como eletrólito para PEMFC a altas temperaturas. No entanto, a presença de água no estado líquido é um risco para a dopagem com excesso ácido nas membranas, pois pode provocar a perda do ácido das membranas.

A presente revisão bibliográfica mostra uma vasta pesquisa visando modificar membranas trocadoras de prótons, como a Nafion, através da inserção de íons que levem a um aumento da sua estabilidade térmica, permitindo a operação em CaCs em temperaturas mais elevadas. Os resultados demonstram que a adição de líquidos iônicos em membranas poliméricas melhora a capacidade térmica dessas membranas, aumentando também sua condutividade em altas temperaturas quando em condições

anidras. Entretanto, mais pesquisas são necessárias para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem durante o processo de troca iônica e seu impacto sobre as propriedades das membranas.

Este trabalho tem por objetivo contribuir na pesquisa do desenvolvimento de materiais condutores protônicos para serem utilizados durante a operação de CaCs. Muito pouco é encontrado na literatura sobre a modificação de membranas SPEEK e testes de descarga em PEMFC. A presente pesquisa procura modificar duas diferentes membranas, Nafion e SPEEK, com o líquido iônico tetrafluoroborato do 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e comparar seu desempenho durante a descarga de uma célula a combustível, visando alcançar melhorias no desempenho da SPEEK, uma membrana de menor custo que a Nafion.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS

3.1.1. Membrana Nafion

As membranas Nafion 117, com espessura de 180 μm , que foram utilizadas neste trabalho foram submetidas a um tratamento prévio. O tratamento realizado tem por finalidade a remoção de possíveis contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos na superfície da membrana. O procedimento é dividido em nove etapas consecutivas, sendo cada etapa realizada a 80 °C por uma hora. Na primeira, a membrana foi imersa em água deionizada. Após, na segunda etapa, imersa em solução de H_2O_2 3%, a fim de retirar contaminantes orgânicos [109]. A membrana foi então novamente imersa em água deionizada por 3 etapas consecutivas. Em sequência, foi imersa em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} durante uma hora. As três etapas finais consistiram na imersão da membrana em água deionizada. Após este processo, as membranas foram armazenadas em água deionizada até a sua utilização.

3.1.2. Preparação da membrana SPEEK

O PEEK foi previamente sulfonado dissolvendo-se 35 g (Victrex 450 PF) do polímero em 750 mL de ácido sulfúrico concentrado (95-98%) em temperatura ambiente sob agitação intensa durante 15 h. A solução polimérica foi precipitada com excesso de água deionizada e gelo, sob agitação mecânica contínua. O precipitado, SPEEK, foi lavado diversas vezes até o pH da água de lavagem ser igual a 5. O SPEEK foi seco, em temperatura ambiente sob vácuo, até sua coloração mudar de branco para amarelo. Para a preparação da membrana, 0,65g de SPEEK foram dissolvidos em *n*-metil pirrolidona (NMP), em um banho de água a 80 °C sob constante agitação. Após a dissolução, a solução foi vertida sobre moldes em placas de vidro niveladas. Para evaporação do solvente e formação das membranas, as placas de vidro foram mantidas sob exaustão na temperatura ambiente durante uma semana e, posteriormente,

transferidas para uma estufa na temperatura de 80 °C durante 72 horas, sendo então armazenadas em sacos plásticos dentro de um dessecador para posterior caracterização. O grau de sulfonação (GS) do polímero obtido foi determinado por espectroscopia de RMN ¹H.

3.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄

Para a síntese do tetrafluoroborato do 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄), foi feita a reação de substituição (SN₂) de um haleto de alquila ao imidazol, seguido pela troca metatética do haleto pelo ânion BF₄⁻ [110].

A síntese do cloreto do 1-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl) iniciou com a adição de 1,9 mol (150 mL) de 1-metilimidazol, 1,9 mol (200 mL) de 1-clorobutano e 100 mL de acetonitrila (previamente destilada) em um balão de 1 L. O sistema foi mantido sob agitação e refluxo durante 48 horas a 70 °C. Após o resfriamento, foram retirados, sob pressão reduzida, a acetonitrila e o clorobutano não reagidos. A solução remanescente é gotejada, sob atmosfera inerte e com agitação forte, em 500 mL de acetato de etila, resultando em um precipitado branco. O produto foi levado à refrigeração e, após um dia, os cristais formados foram secos sob vácuo. Foi obtido 1,64 mol de BMI.Cl (286,05 g), com rendimento de 87 %. A reação envolvida é mostrada na Figura 19 (1).

A etapa seguinte é a síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄), na qual 0,63 mol (110 g) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) reage com 0,64 mol de tetrafluoroborato de potássio (KBF₄) (80 g), em 200 mL de acetona, sob agitação constante durante 24 horas. Após, o produto foi filtrado para remoção do cloreto de potássio e obtenção do BMI.BF₄ que está dissolvido em acetona. Obteve-se 0,57 mol de BMI.BF₄ (128,09 g), com rendimento da reação de 90 %. A reação envolvida é mostrada na Figura 19 (2).

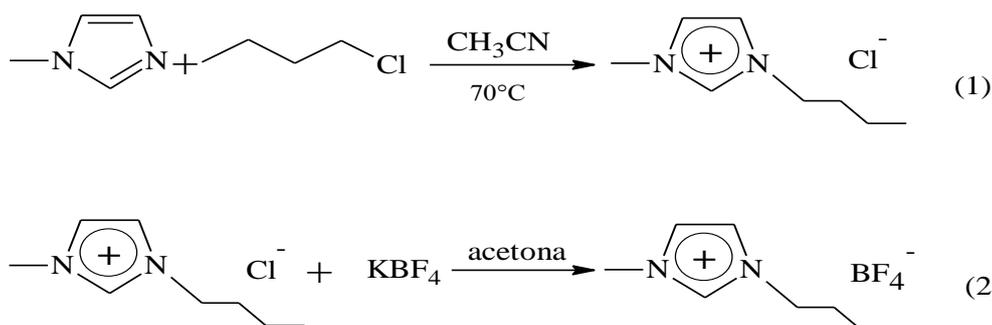


Figura 19. Reações da síntese do líquido iônico BMI.BF₄.

3.3. INCORPORAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO NAS MEMBRANAS

Os testes de troca iônica foram realizados dissolvendo 5 mmol do líquido iônico BMI.BF₄ em 50 mL de água deionizada (2 μS cm⁻¹), produzindo uma solução com concentração de 0,1 mol L⁻¹. As membranas foram imersas nessa solução por tempos pré-determinados, variando de 2 a 90 min. Após a remoção da solução, a membrana foi lavada com água deionizada ou não. A massa do LI absorvido foi determinada pela diferença de massa após a secagem das membranas impregnadas sob vácuo a 70°C por 6 horas antes e depois da incorporação com LI. A quantidade de LI absorvida pelos grupos de ácido sulfônico (λ) pode ser calculada pela equação (24) [111]:

$$\lambda = \left(\frac{W_s - W}{139,2} \right) \times \left(\frac{1100}{W} \right) \quad (24)$$

onde W_s é a massa da membrana trocada, W é a massa da membrana sem LI, 139,2 g mol⁻¹ é a massa molar do cátion do LI e 1100 g equiv.⁻¹ é a massa molar da Nafion 117. A estrutura química da Nafion é mostrada na Figura 20.

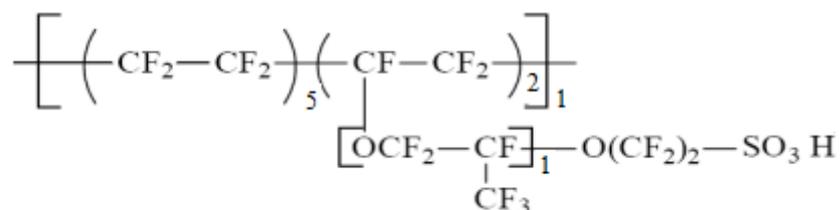


Figura 20. Estrutura química da Nafion.

Para as membranas SPEEK incorporadas com LI, a quantidade de LI absorvida pelos grupos de ácido sulfônico (λ) pode ser calculada pela equação (25):

$$\lambda = \left(\frac{W_s - W}{139.2} \right) \times \left(\frac{370}{W} \right) \quad (25)$$

onde W_s é a massa da membrana trocada, W é a massa da membrana sem LI, 139,2 g mol⁻¹ é a massa molar do cátion do LI e 370 g equiv.⁻¹ é a massa molar da unidade repetitiva da SPEEK, a qual foi calculada a partir da estrutura mostrada na Figura 21.

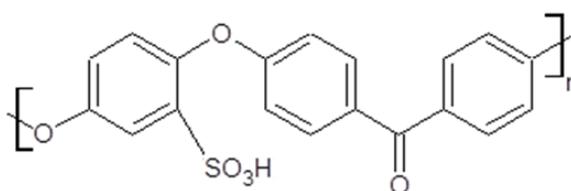


Figura 21. Estrutura química da SPEEK.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O líquido iônico BMI.BF₄ foi caracterizado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e de carbono (RMN-¹³C) e por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) quanto a sua estrutura química.

As membranas foram caracterizadas quanto a sua composição química por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Quanto as suas propriedades térmicas, foram analisadas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A capacidade de troca iônica das membranas foi avaliada por titulação e a condutividade (σ), por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As membranas modificadas também foram testadas na descarga de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, para avaliação do seu desempenho através de curvas de polarização.

3.4.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e de carbono (RMN-¹³C)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) e de carbono (RMN-¹³C) do líquido iônico BMI.BF₄ foram obtidos em um espectrômetro Varian modelo VXR-300 usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. CDCl₃ (Merck) foi utilizado como solvente, à temperatura ambiente.

O grau de sulfonação (GS) das membranas SPEEK obtidas foi determinado por espectroscopia de RMN-¹H [112,113], no espectrômetro Varian modelo VXR-300. Para esta análise, foi preparada uma solução com 2% em massa do polímero em DMSO-d₆ e TMS foi usado como padrão interno.

3.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier do líquido iônico BMI.BF₄ e das membranas foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Shimadzu modelo IR Prestige-21. As membranas foram analisadas na forma de filmes e o líquido iônico por deposição sobre substrato de NaCl.

3.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das membranas incorporadas foi analisado em uma balança termogravimétrica da TA Instruments TGA modelo Q50. As amostras, pesando cerca de 10 mg, foram aquecidas sob atmosfera de N₂, na temperatura inicial de 20 °C e aquecimento, com taxa de 10°C min⁻¹, até 700 °C.

3.4.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises das membranas foram realizadas em um calorímetro da TA Instruments DSC modelo Q20. As amostras da membrana Nafion, pesando cerca de 6-9 mg, foram aquecidas, sob atmosfera de N₂, à taxa de 20 °C/min até 400 °C e mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, estas foram resfriadas a uma taxa de 20 °C/min até 20 °C, mantidas por 5 minutos nesta temperatura e, a seguir, novamente aquecidas à taxa de 20 °C/min até 400 °C [114]. Já para as membranas SPEEK, as amostras foram preaquecidas sob atmosfera de N₂ até 160°C à taxa de 10 °C/min para remover a

umidade, após resfriadas até 90°C, e reaquecidas a partir desta temperatura até 250°C à taxa de 10 °C/min [115].

3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi realizada no equipamento SEM EVO-50 Carl Zeiss operando a tensões de aceleração na faixa de 4-10 kV. Foram analisadas as membranas Nafion, Nafion incorporada com 90 min de LI, SPEEK e SPEEK incorporada com 45 min de LI.

3.4.6. Inchamento

A absorção de água foi avaliada pelo inchamento das membranas em diferentes temperaturas foi determinado pela diferença de massa entre a membrana completamente hidratada e a membrana completamente seca [116,117]. As membranas foram secas sob pressão reduzida a 70°C por 6 h, pesadas e imersas em água deionizada por 24 h em diferentes temperaturas. Após este período, foram secas com papel para remover a água da superfície e então rapidamente pesadas. O inchamento, *I*, foi calculado gravimetricamente:

$$I (\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} 100 \quad (26)$$

onde W_s e W_d são as massas das membranas úmida e seca, respectivamente.

3.4.7. Capacidade de troca iônica (IEC)

As membranas de aproximadamente 500 mg foram pesadas e mergulhadas em 50 mL de uma solução de NaOH 0,01 M durante 12 horas à temperatura ambiente. Após este tempo, foi retirada uma alíquota de 10 mL desta solução e titulada com uma solução 0,01 M de HCl, utilizando-se fenolftaleína como indicador. A IEC foi calculada partir da equação (27)

$$IEC = \frac{(B - P) \times 0,01 \times 5}{m} \quad (27)$$

onde a IEC é dada em meq.g⁻¹, B é a quantidade de HCl em mL gasto para neutralizar 10 mL de solução de NaOH 0,01 M, P é a quantidade de HCl usada para neutralizar 10 mL da solução da membrana mergulhada em NaOH 0,01 M, 5 é o fator correspondente à proporção de NaOH usado na titulação e m é a massa em gramas de membrana [118].

3.4.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A condutividade dos prótons (σ) das membranas foi determinada como função da temperatura (de 25 a 100°C) por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A membrana previamente umidificada foi colocada em uma célula com eletrodos de ouro. As análises foram feitas em potencial de circuito aberto, com amplitude de 0,01 V e na faixa de frequência 10 Hz a 100 kHz em um potenciostato Autolab PGSTAT30. Os dados de impedância obtidos foram analisados através do software Nova 1.9. Os valores das resistências das amostras (R) foram obtidos através do intercepto com o eixo “Z_{real}” de semicírculos que melhor se ajustassem aos semicírculos resultantes das medidas, Figura 22(a). Contudo, na maioria das medidas o arco de alta frequência não estava presente, então o valor de R foi obtido como sendo o valor do “Z_{real}” no qual o “Z_{imaginário}” é igual a zero, Figura 22(b).

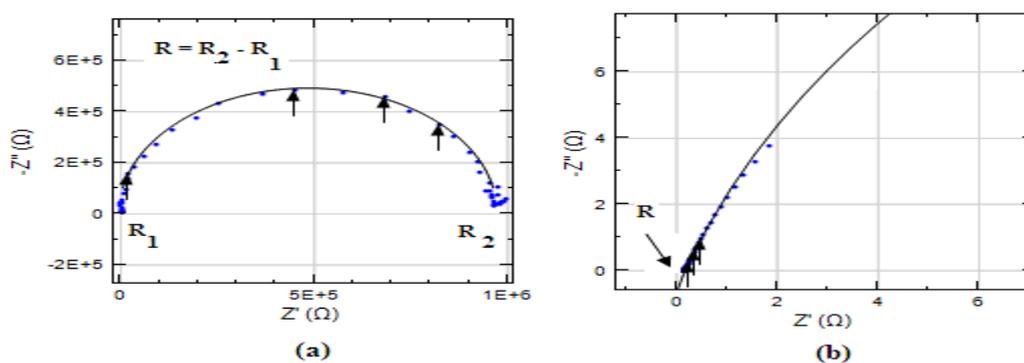


Figura 22. Exemplos de diagramas de Nyquist construídos no *software* Nova 1.9 (a) diagrama com a presença de arco de alta frequência e (b) diagrama com arco de alta frequência ausente.

Os valores de condutividade assim obtidos, a partir dos resultados experimentais, são valores estimados, porém, são válidos para efeito de comparação entre as amostras analisadas, já que a mesma aproximação foi feita para todas as amostras. A membrana previamente umidificada foi colocada em uma célula tipo capacitor, isto é, com dois eletrodos paralelos de ouro, sendo um conectado como eletrodo de trabalho e outro, como eletrodo de referência e contra eletrodo curto circuitados. A temperatura foi controlada colocando-se à célula numa resistência em coleira com termopar acoplado, conforme Figura 23.

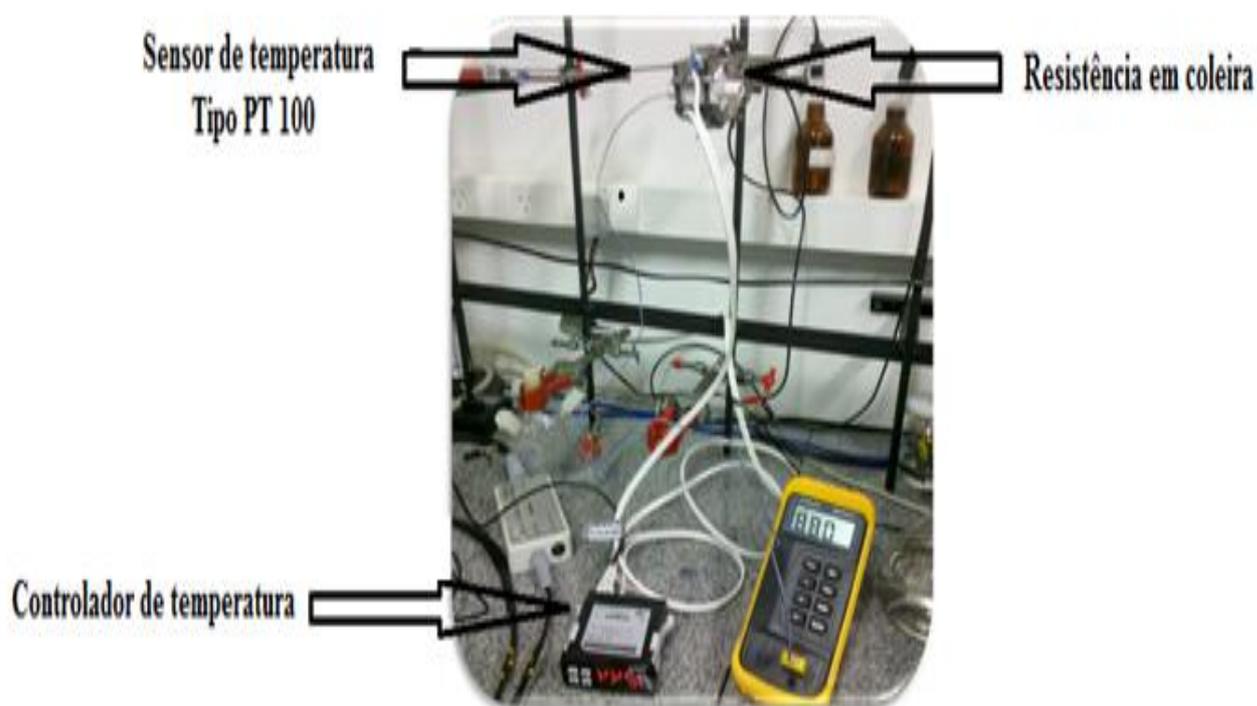


Figura 23. Fotografia da montagem do sistema de aquecimento para medidas de condutividade por EIE.

A condutividade (σ) das amostras foi calculada através dos dados de impedância do diagrama de Nyquist, de acordo com a relação (28):

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (28)$$

onde d é a espessura da membrana em cm, R é o valor da resistência em Ω , obtida através dos experimentos de impedância, A é a área da superfície da amostra em contato com os eletrodos de Au, em cm^2 , e equivale a $A = 2\pi \times 0,76(d + 0,76) \text{ cm}^2$.

3.4.9. Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa das membranas foi testada por sua imersão no Reagente de Fenton (solução de 3% H_2O_2 com 5 ppm de Fe (II)) em temperatura ambiente [119]. As membranas foram cortadas no tamanho de 0,5 cm x 2,0 cm e colocadas em 20 mL da solução e mantidas em temperatura ambiente por vários dias até sua completa dissolução no reagente de Fenton. Durante o tempo que a membrana ficou imersa no Reagente de Fenton observava-se sua aparência física, utilizando-se os seguintes critérios: intacta, destruída ou dissolvida.

3.4.10. Testes de desempenho das Células a Combustível (CaC)

Para realizar os testes de desempenho das membranas na célula a combustível, foi preparado o conjunto membrana-eletrodos (MEA), e foram realizados testes de descarga, com obtenção de curvas de polarização e ensaios espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

3.4.10.1. Preparação do conjunto membrana-eletrodos (MEA)

Os eletrodos foram preparados com a mistura do catalisador (metal+carbono), solução alcoólica de 5% de Nafion e de isopropanol. A mistura foi submetida ao processo de ultrassom por 15 minutos. Após, o isopropanol foi evaporado lentamente até todo o Nafion ser incorporado ao catalisador. A técnica utilizada para aplicação do catalisador foi a deposição por pintura sobre a camada difusora de gás (GDL). Após a deposição do eletrodo, o eletrodo de difusão de gás (GDE) foi colocado na estufa por 2 h a 80 °C. Os eletrodos de Pt/C foram compostos por 0,5 mgPt cm^{-2} (ânodo e cátodo). Os MEAs, ânodo/membrana/cátodo, foram prensados a 50 kgf cm^{-2} por 2 minutos a 125 °C. Um espaçador de Teflon foi adicionado para isolar as placas bipolares. A PEMFC foi fechada com um torque de 5 N m.

3.4.10.2. Determinação das curvas de polarização

O desempenho da PEMFC foi avaliado utilizando uma célula a combustível unitária (FC5-1H Electrocell) com placas bipolares e canais de fluxo tipo serpentina de área 4,84 cm². Os combustíveis utilizados foram hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo. Estes gases foram umidificados com água. A célula a combustível foi mantida a temperatura de 80 °C. Uma estação de testes (ETC-500 -Electrocell) para avaliar o desempenho da célula a combustível foi utilizada. Nesta estação, o controle do *backpressure* dos gases (2 bar tanto para o ânodo como no cátodo) e da temperatura das garrafas umidificadoras e da célula é realizado. Duas garrafas térmicas foram acopladas à célula a combustível para garantir a adequada umidificação dos gases antes de serem alimentados neste dispositivo. Cada MEA foi testado com pelo menos cinco testes de descarga, com obtenção das curvas de polarização.

3.4.10.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados durante a descarga da célula a combustível unitária, de acordo com o mesmo sistema descrito para obter as curvas de polarização, conforme itens 3.4.10.1 e 3.4.10.2.

Os experimentos de EIE foram realizados em um potenciostato PGSTAT 30, com módulo FRA/2. As análises foram conduzidas em diferentes potenciais, com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década. Esses experimentos foram realizados após os testes de desempenho da célula a combustível nos potenciais de circuito aberto (*OCP*), 0,80 V e 0,70 ou 0,60 V. Os circuitos elétricos equivalentes foram obtidos através do *software* NOVA 1.9.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄

O líquido iônico BMI.BF₄ foi obtido através de reações de substituição (S_N2) e simples troca, como mostrado na Figura 19. A Figura 24 apresenta o espectro de RMN-¹H do BMI.BF₄ sintetizado.

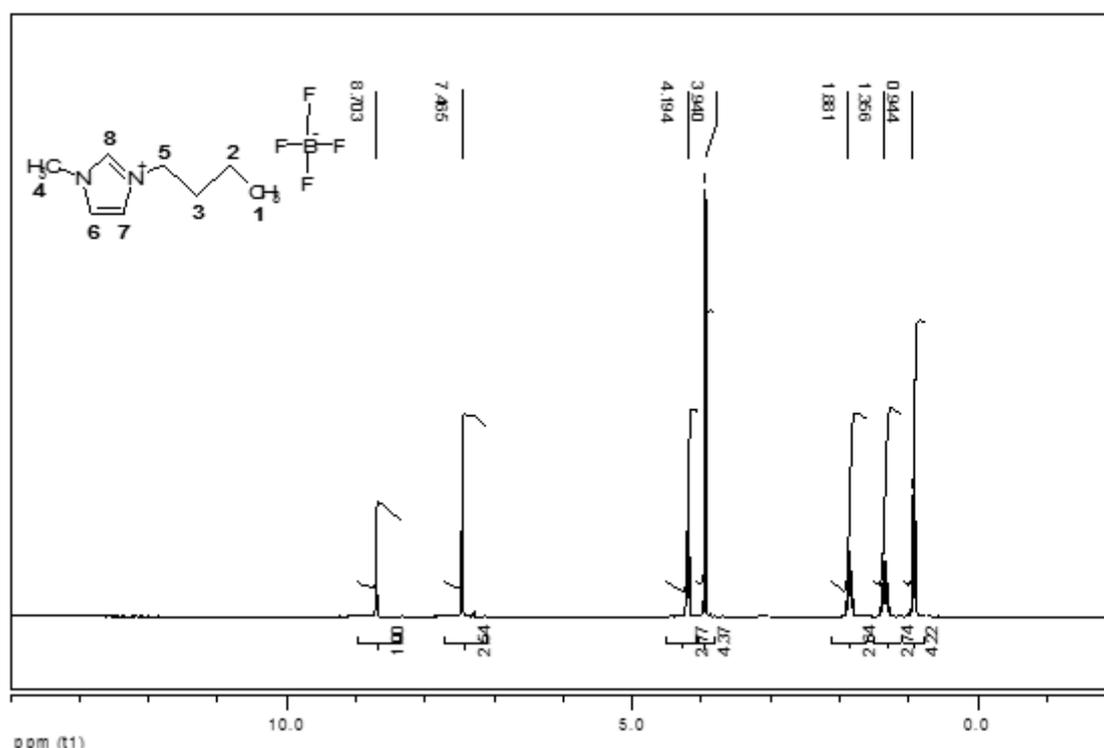


Figura 24. Espectro de RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) do líquido iônico BMI.BF₄.

Os assinalamentos dos hidrogênios do BMI.BF₄ observados no espectro de RMN-¹H, Figura 24, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Picos dos espectros de RMN-¹H do líquido iônico BMI.BF₄.

Posição	1	2	3	4	5	6	7	8
Deslocamento ¹ H [ppm]	0,94	1,35	1,88	3,94	4,19	7,46	7,33	8,70
Multiplicidade	t	m	m	s	t	d	d	s

A Tabela 3 descreve a posição, a multiplicidade (singleto–s, dubleto–d, tripleto–t e multipeto–m) e os deslocamentos para os átomos de hidrogênio no cátion BMI.

A Figura 25 apresenta o espectro de RMN¹³C para o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.

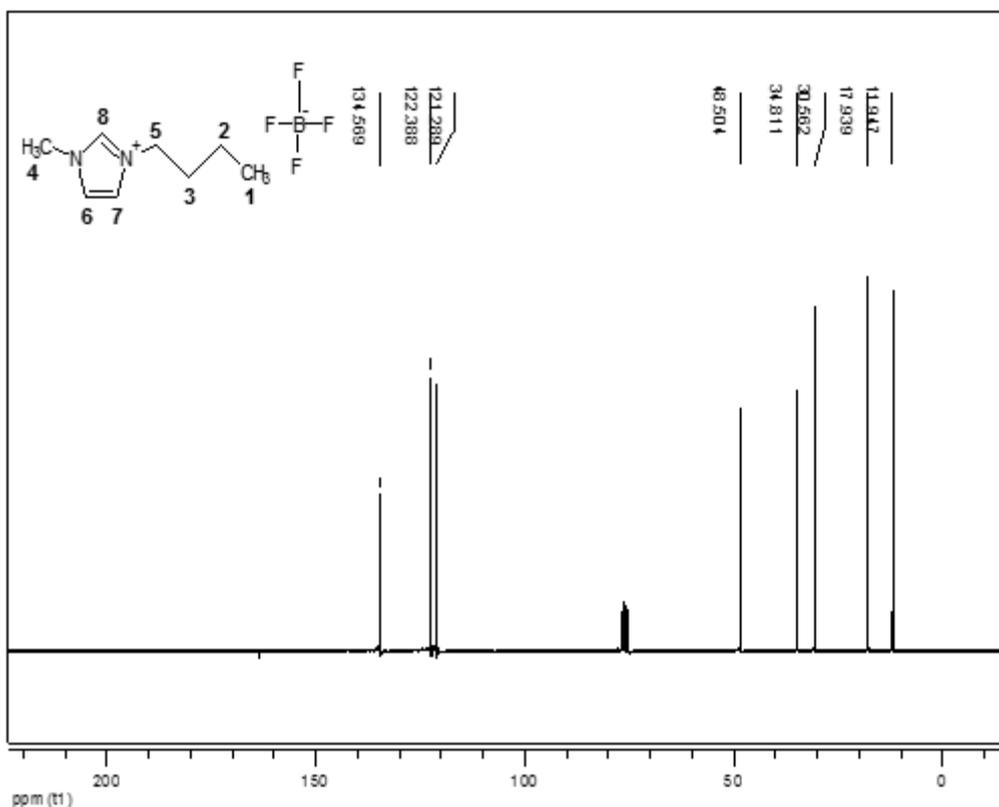


Figura 25. Espectro de RMN ¹³C (300 MHz, CDCl₃) do líquido iônico BMI.BF₄.

A análise do espectro de RMN ¹³C do LI obtido apresentou o seguinte resultado: δ /ppm: 134,50 (posição 8), 122,40 (posição 6), 121,30 (posição 7), 48,50 (posição 5), 30,56 (posição 3), 17,93 (posição 2), 11,94 (posição 1), 34,80 (posição 4). Estes resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura [120].

A Figura 26 apresenta o espectro de FTIR do LI BMI.BF₄ sintetizado.

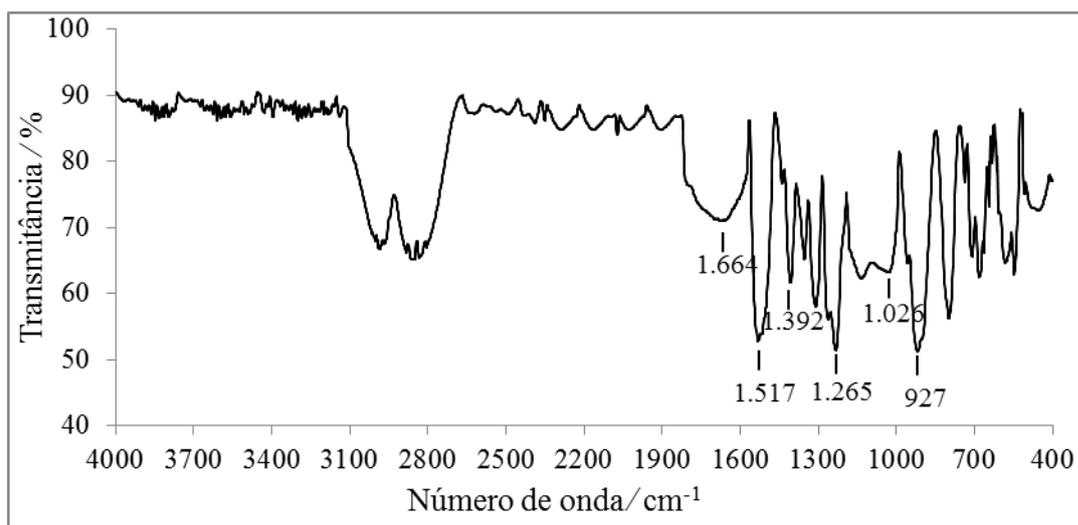


Figura 26. Espectro de FTIR do líquido iônico BMI.BF₄.

Em 2964 cm⁻¹ e 2841 cm⁻¹ aparecem os picos de deformação axial das ligações C–H do ciclo de BMI⁺, em 1664 cm⁻¹ e 1517 cm⁻¹ os picos são atribuídos, respectivamente, às ligações C–C e C=N do ciclo de BMI⁺. As deformações axiais das ligações C–H dos –CH₂ e do –CH₃ da cadeia butílica aparecem em 1392 cm⁻¹. As deformações da ligação C–N do ciclo absorvem em 1265 cm⁻¹. Em 1026 cm⁻¹ se observam as ligações B–F do íon BF₄⁻ e em 927 cm⁻¹ as ligações C–N–C [121,122].

Os resultados das análises indicam que o líquido iônico sintetizado foi o BMI.BF₄.

4.2. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SULFONAÇÃO DAS MEMBRANAS SPEEK

O grau de sulfonação (GS) da membrana SPEEK foi determinado pela análise de RMN-¹H. A Figura 27 mostra o espectro de RMN-¹H e a nomenclatura usada para a atribuição dos picos dos hidrogênios aromáticos da unidade repetitiva da membrana. Na Figura 27, o hidrogênio vizinho ao grupo SO₃H é identificado como H_E (em torno de 7,5 ppm) e todos os outros hidrogênios aromáticos são identificados como H_{A,A',B,B',C,D}. A razão entre o número de H_E (n) e todos os outros hidrogênios aromáticos (12-2n) por unidade repetitiva pode ser obtida da razão entre a área do pico do sinal H_E (AH_E), e

o somatório da área dos picos correspondentes aos outros hidrogênios aromáticos ($H_{A,A',B,B',C,D}$), e pode ser expressa por:

$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{AH_E}{\sum AH_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1) \quad (29)$$

onde AH_E é a área do pico de sinal H_E , e $\sum AH_{A,A',B,B',C,D}$ é o somatório da área do pico dos sinais correspondente aos outros hidrogênios aromáticos.

Assim, o valor do grau de sulfonação corresponde a:

$$GS(\%) = n \cdot 100 \quad (30)$$

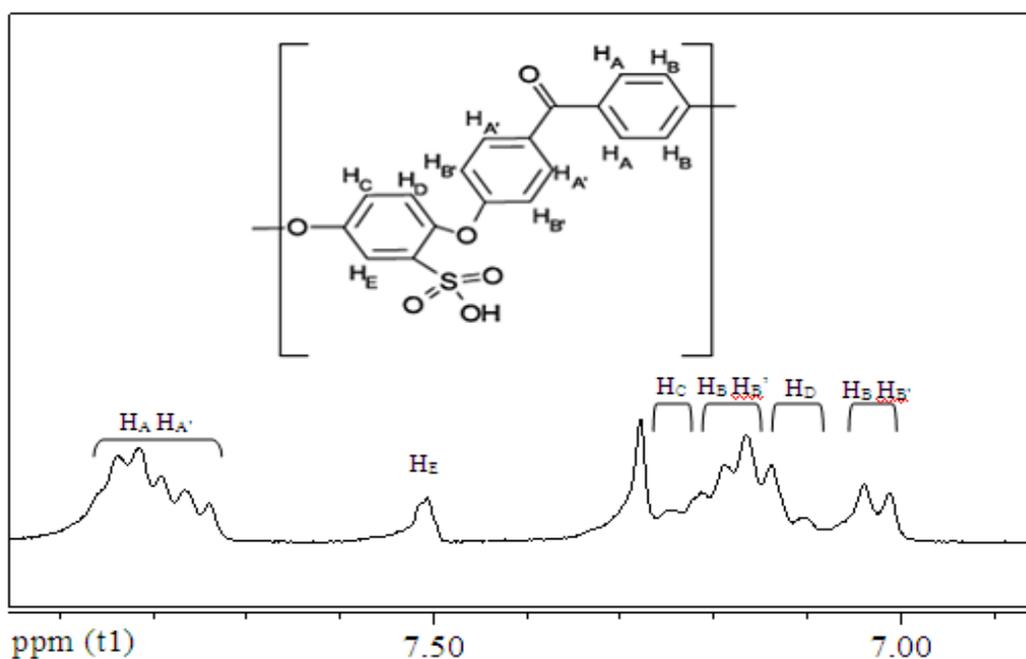


Figura 27. Espectro de RMN- 1H da membrana SPEEK.

O Grau de sulfonação (GS) do polímero obtido foi de 60% e corresponde ao valor encontrado na literatura para membranas SPEEK testadas em células a combustível com membrana trocadora de prótons [45].

4.3. INCORPORAÇÃO DOS CÁTIOS DO LI NAS MEMBRANAS

A incorporação de líquidos iônicos como o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) em membranas trocadoras de prótons para aplicação em células a combustível melhora o desempenho destes dispositivos [123,124]. Entretanto, o mecanismo de incorporação do LI nas membranas ainda não é completamente claro.

A troca iônica na Nafion consiste na troca do cátion H⁺ presente originalmente no grupo –SO₃H pelo cátion 1-butil-3-metilimidazólio do LI, como representado na Figura 28.

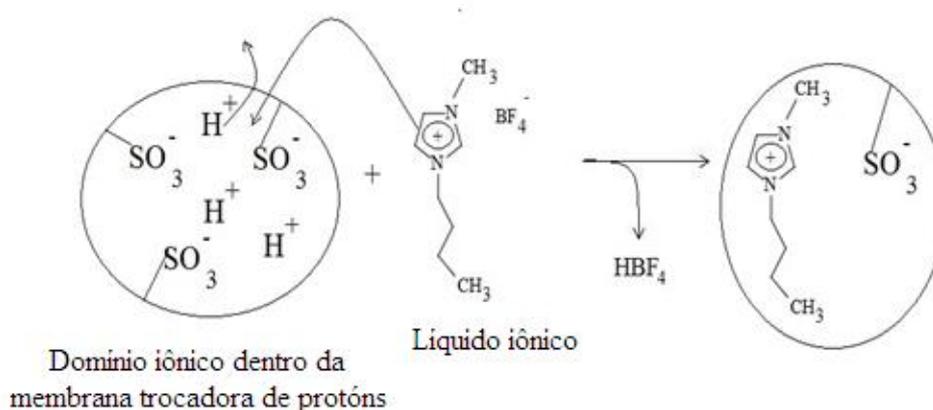


Figura 28. Representação esquemática da troca dos cátions H⁺ da membrana Nafion pelos cátions do LI BMI.BF₄.

Para as membranas Nafion, foram aplicados dois procedimentos para determinar o grau de incorporação [108]. O primeiro consistiu em lavar a membrana Nafion com água deionizada para remover o líquido iônico residual, que pode ter ficado na superfície da membrana. O segundo procedimento foi realizado sem lavar a membrana após a incorporação, para comparar a quantidade de cátion BMI⁺ incorporada à membrana e a quantidade de líquido iônico adsorvida na superfície. O primeiro procedimento foi testado, porque o LI pode ser incorporado tanto por troca catiônica como por adsorção física.

Os tempos de incorporação estudados para a membrana Nafion foram 2, 10, 30 e 90 min. Com os resultados das massas obtidas para a membrana com e sem LI, nesses diferentes tempos de imersão, foi calculada a quantidade de líquido iônico absorvida pelos grupos de ácido sulfônico (λ), conforme a equação (24), que leva em conta a

massa molar do cátion BMI⁺, já que a incorporação é feita pela troca do H⁺ pelo BMI⁺. Os resultados obtidos para os dois procedimentos experimentais, isto é, com ou sem lavagem com água deionizada após a incorporação do LI, são mostrados na Figura 29.

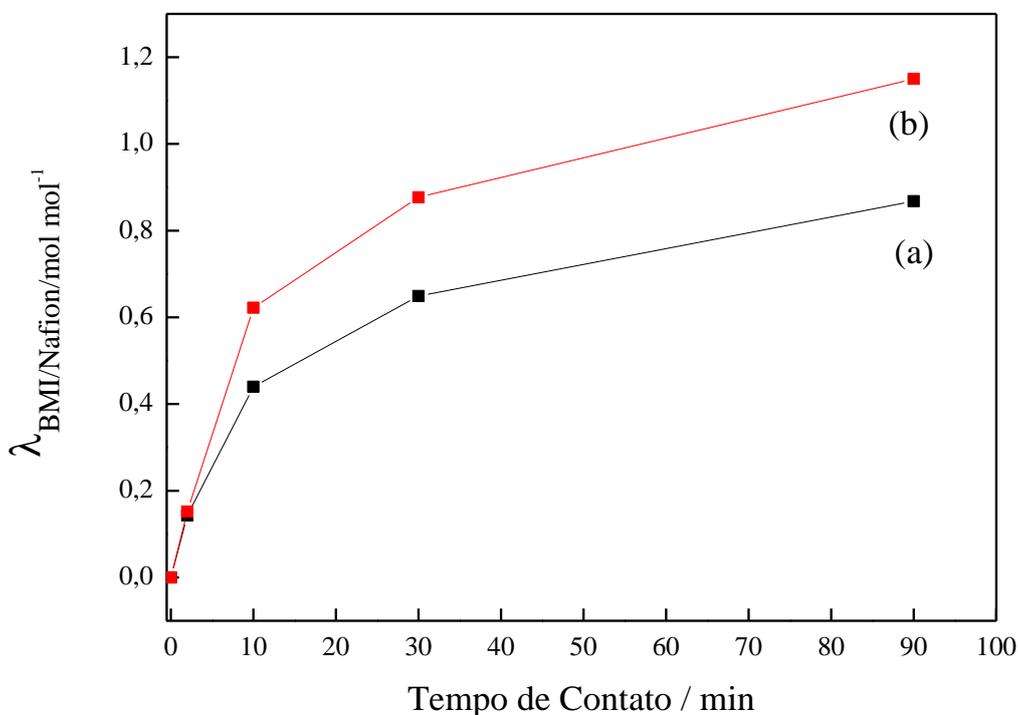


Figura 29. Proporção molar das unidades BMI/Nafion usando uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄ para incorporação (a) com e (b) sem lavagem com água deionizada.

A Figura 29 mostra que a incorporação do cátion BMI⁺ na membrana Nafion é dependente do tempo de contato, ou seja, do período durante o qual a membrana é mantida imersa em solução de líquido iônico. A diferença entre a quantidade de LI incorporado sem a lavagem da membrana e a quantidade de LI incorporado quando a mesma é lavada, mostra que 6 a 29% mol de LI absorvido foi removido pela lavagem com água, dependendo do tempo de imersão. Entretanto, quando o tempo de troca ultrapassou 1h, uma troca de 80% de mol de LI absorvido é obtido para ambos os procedimentos. Yang e colaboradores [108] estudaram a incorporação do cátion BMI⁺ dos LIs hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.OH) e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) na membrana Nafion por estes dois métodos. Os autores observaram que cerca de 50 a 80% do LI absorvido foi removido com a lavagem da

membrana com a água e concluíram que o LI que permaneceu na membrana tem, portanto uma forte interação com os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$.

A incorporação dos cátions BMI^+ nas membranas SPEEK foi avaliada com a lavagem após a imersão, pois, como mostrado para a membrana Nafion, até 29% mol de LI absorvido é removido pela água. Como a membrana SPEEK será utilizada em uma CaC e os gases utilizados são umidificados, conseqüentemente o LI absorvido na superfície seria removido pela água, não permitindo determinar a quantidade de cátions BMI incorporados na membrana. A estrutura química e a possível interação da membrana SPEEK com o cátion do LI é mostrada na Figura 30.

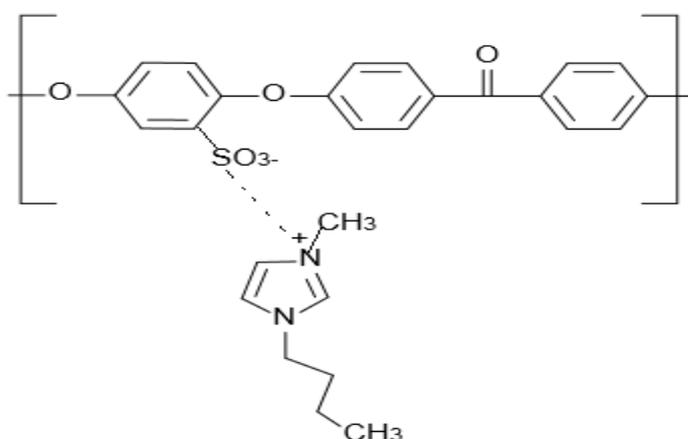


Figura 30. Representação esquemática da interação do grupo $-\text{SO}_3^-$ da membrana SPEEK com o cátion BMI^+ do LI $\text{BMI}.\text{BF}_4$.

O resultado da incorporação obtido para as membranas SPEEK nos tempos de 2, 15, 30, 45 e 90 minutos de imersão é mostrado na Figura 31.

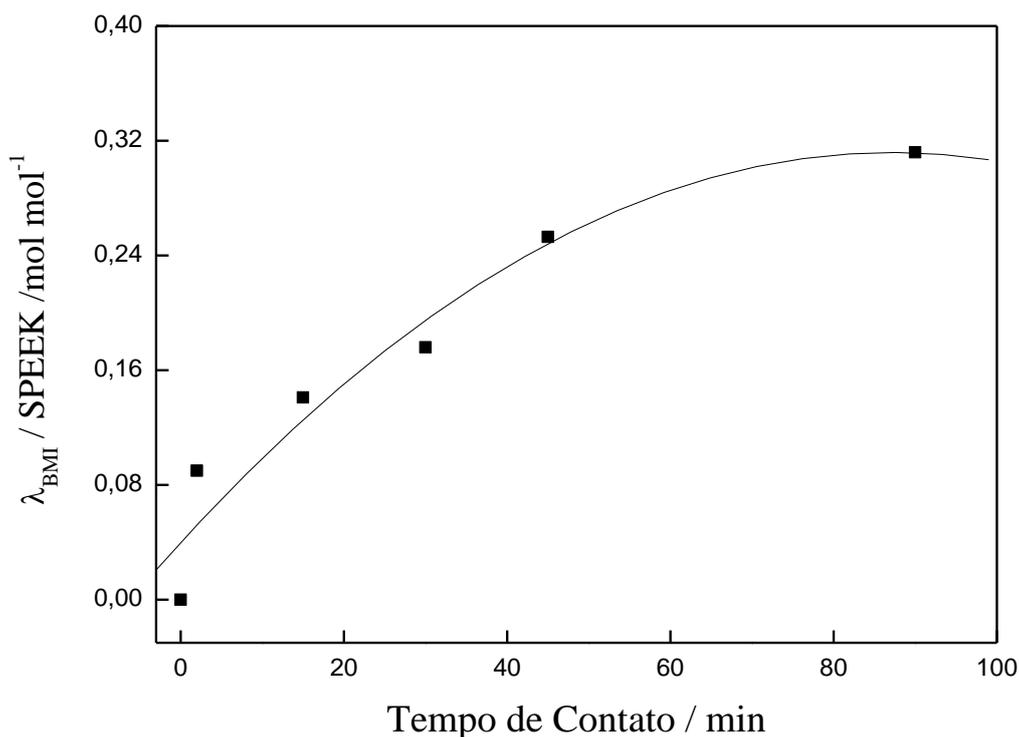


Figura 31. Proporção molar das unidades BMI/SPEEK usando uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄ para incorporação e lavagem com água deionizada.

A Figura 31 mostra que a incorporação dos cátions BMI⁺ nas membranas SPEEK é dependente do tempo no qual a membrana ficou imersa na solução. Neste caso, o processo de troca catiônica é mais lento do que no observado para a membrana Nafion. Após 90 minutos de contato, pouco mais de 25% dos prótons foram trocados, enquanto que no mesmo período de tempo quase 80% de prótons da membrana Nafion foram trocados. Essa diferença entre as membranas na quantidade de líquido iônico incorporada com o tempo é possivelmente devido à diferença na microestrutura das membranas. De fato, as membranas SPEEK possuem canais mais estreitos e menos separados do que a Nafion e sua separação hidrofóbica / hidrofílica é menos pronunciada. Esses canais mais estreitos podem dificultar a troca do íon H⁺ pelo cátion BMI⁺ do líquido iônico, fazendo com que a incorporação seja mais lenta para a membrana SPEEK.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A comprovação qualitativa da incorporação do LI nas membranas poliméricas foi feita por Espectroscopia de Infravermelho, que revelou as bandas de adsorção características do líquido iônico nas membranas incorporadas. A Figura 32 mostra o espectro para a Nafion 117 e para a membrana Nafion incorporada com líquido iônico.

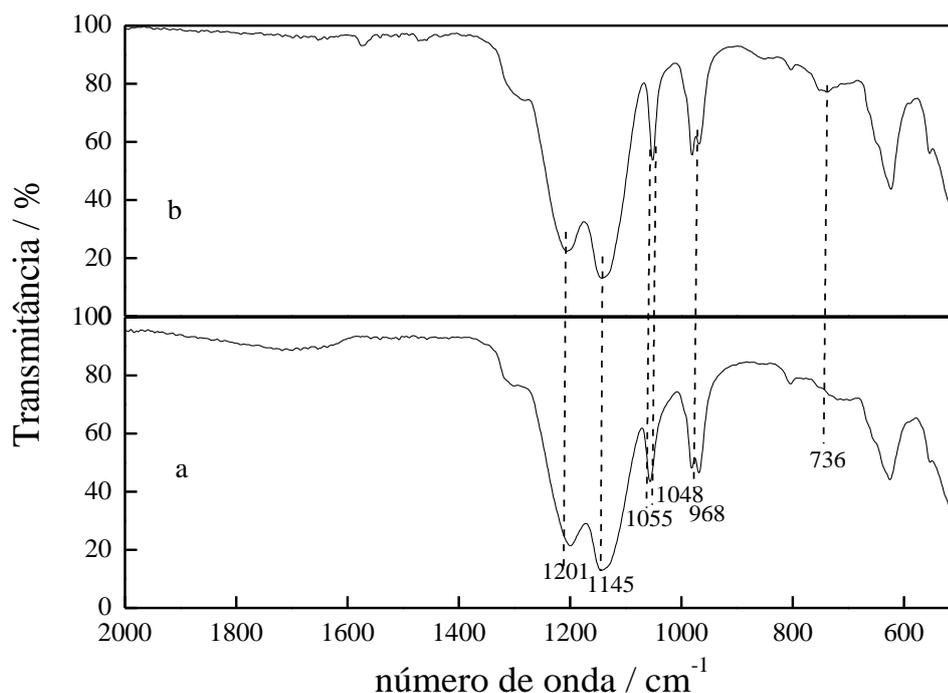


Figura 32. Espectros de IV (a) da membrana Nafion 117 e (b) da membrana Nafion 117 após 90 min de troca numa solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BMI.BF₄.

Os picos que aparecem em 1201 cm^{-1} e 1145 cm^{-1} são característicos do estiramento CF das bandas C-F nos grupos $-\text{CF}_2$ da membrana Nafion [125]. As bandas em 1055 cm^{-1} , 968 cm^{-1} e 736 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico das bandas S=O do ácido sulfônico, dos grupos C-O-C e dos grupos $-\text{CF}_3$, respectivamente [126,127]. Após a troca com líquido iônico, os picos associados com os grupos de ácido sulfônico são sensivelmente deslocados, principalmente a banda em 1055 cm^{-1} , que é deslocada para 1048 cm^{-1} devido à interação dos grupos $-\text{SO}_3^-$ com os cátions do LI [125]. Os resultados confirmam que houve a incorporação do cátion BMI na membrana Nafion.

Os espectros da membrana SPEEK e da membrana SPEEK imersa por 90 minutos para a troca iônica são mostrados na Figura 33.

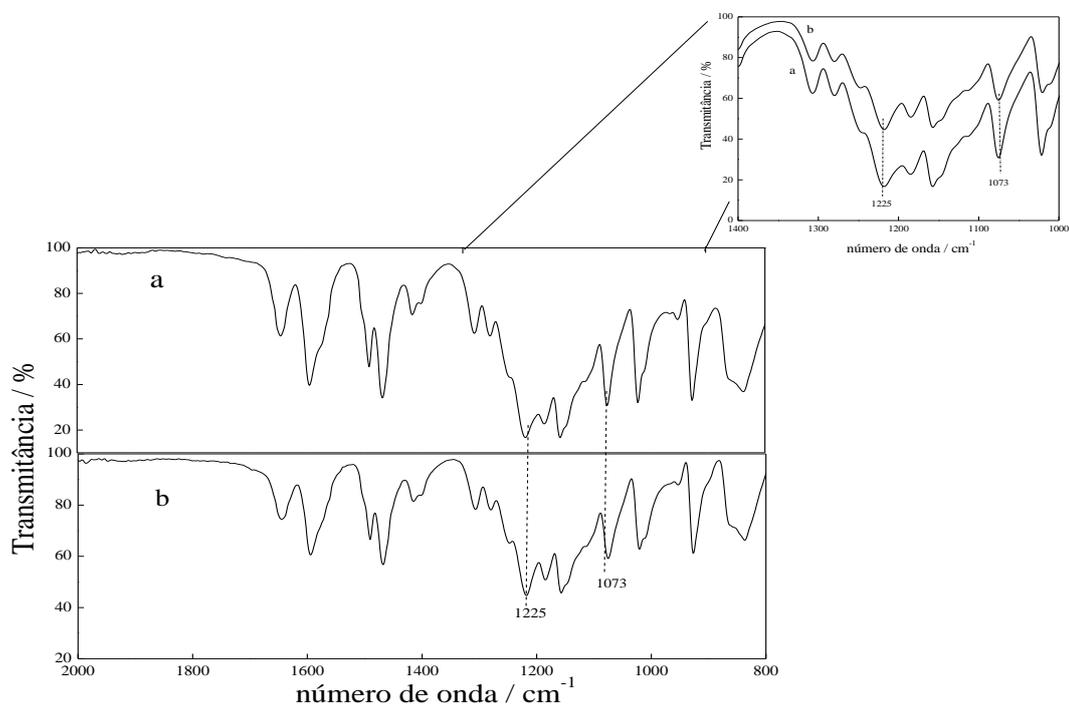


Figura 33. Espectros de IV (a) da membrana SPEEK e (b) da membrana SPEEK após 90 min de troca numa solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BMIBF_4 .

As bandas 1225 e 1073 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento $\text{S}=\text{O}$ e ao estiramento simétrico dos grupos de ácido sulfônico ($-\text{SO}_3^-$), respectivamente. A comparação das intensidades de absorção das bandas 1073 e 1225 cm^{-1} da membrana SPEEK pura com a membrana incorporada com os cátions BMI^+ , mostra um aumento da intensidade de absorção dos picos para a membrana incorporada, indicando a formação do complexo entre os grupos do ácido sulfônico e os cátions BMI^+ por atração eletrostática [119, 128].

4.5. PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS MEMBRANAS

Um critério importante para aplicação das membranas poliméricas em células a combustível é sua estabilidade térmica. Para avaliar a estabilidade térmica das membranas, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA).

As características térmicas do LI BMI.BF₄, da membrana Nafion 117 e da membrana trocada com o BMI.BF₄ com os tempos de contato de 2 e 90 minutos são mostradas no termograma da Figura 34.

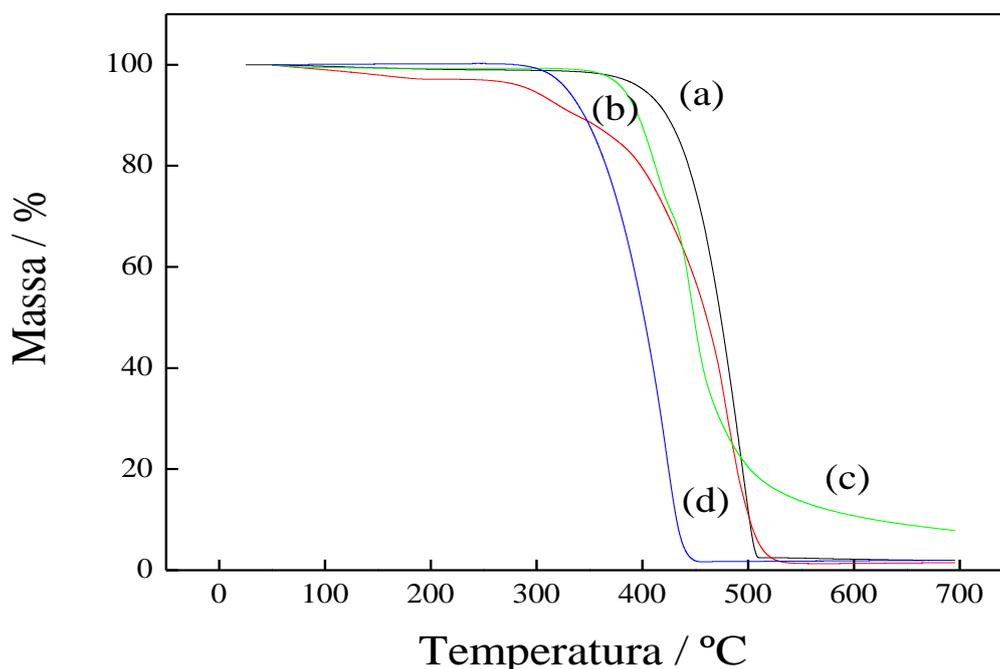


Figura 34. Termograma para (a) BMI.BF₄; (b) Nafion 117 e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄.

A Figura 34 mostra que o líquido iônico BMI.BF₄ (curva a) apresenta apenas um estágio de decomposição, que inicia em aproximadamente 350 °C. A membrana Nafion mostra dois estágios de degradação na curva da TGA (curva b). O primeiro é em torno de 329 °C, que é atribuído à decomposição do grupo sulfônico [129]. O segundo estágio de degradação, em torno de 409 °C, é devido à degradação do C-F na Nafion [130]. A membrana Nafion trocada durante 2 minutos (curva c) também mostra dois estágios de degradação. O primeiro é em torno de 400 °C, que é atribuído à decomposição do grupo sulfônico. O segundo estágio de degradação, em torno de 450 °C, é atribuído à

degradação do C-F na Nafion. A membrana Nafion trocada durante 90 minutos (curva d) mostra apenas um estágio de degradação em aproximadamente 350 °C, que é atribuído à decomposição do grupo sulfônico. Os resultados mostram que a adição do cátion BMI⁺ nas membranas Nafion provoca uma diminuição nas temperaturas de degradação.

A Figura 35 apresenta a derivada das análises termogravimétricas (DTG) do LI BMI.BF₄, da membrana Nafion 117 e da membrana trocada com o BMI.BF₄ com o tempo de contato de 2 e 90 minutos.

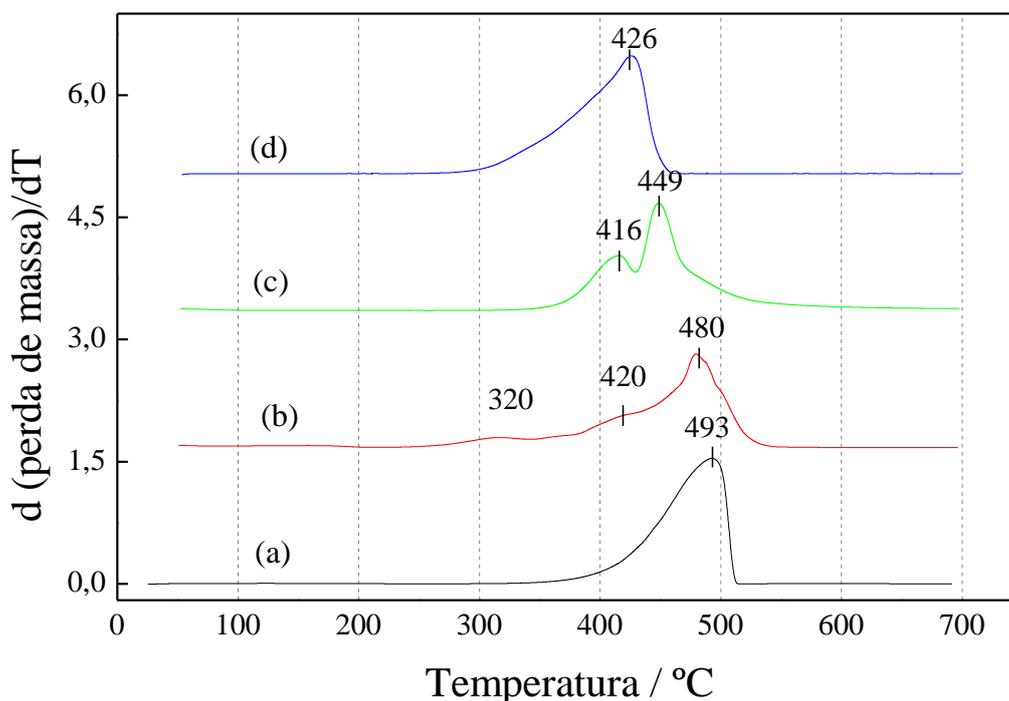


Figura 35. Curva de DTG do (a) BMI.BF₄; (b) Nafion 117 e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄.

Conforme os resultados apresentados nos termogramas da Figura 35, o BMI.BF₄ apresenta apenas um estágio de decomposição, o qual começa em aproximadamente 350°C (curva a). Já a membrana Nafion apresenta três regiões de perda de massa (curva b), a seguir descritas.

A perda de massa gradual de cerca de 5% no aquecimento de 20 °C até 290 °C, pode ser atribuída à perda de moléculas de água que são gradualmente volatilizadas ao

longo desse intervalo de temperatura [131]. O primeiro estágio de 290 °C a 400 °C pode ser associado ao processo de dessulfonação [114]. O segundo estágio, de 400 °C a 450 °C, pode ser relacionado com a decomposição da cadeia lateral do polímero [114]. E o terceiro, de 450 °C a 550 °C, é atribuído à decomposição do esqueleto de PTFE da Nafion [114].

A membrana Nafion trocada durante 2 minutos (curva c) mostra dois estágios de degradação. O primeiro apresenta um pico máximo em 416 °C, que corresponde à decomposição do grupo sulfônico. O segundo estágio de degradação, apresenta um pico máximo em 449 °C, que corresponde à degradação do C-F na Nafion. Já a membrana Nafion trocada durante 90 minutos (curva d), apresenta apenas um pico, com máximo em 426 °C, que é atribuído à decomposição do grupo sulfônico. As membranas Nafion incorporadas com o BMI.BF₄ apresentam um aumento na temperatura de decomposição em comparação com a membrana Nafion sem LI. Este aumento indica a presença de fortes interações eletrostáticas entre os grupos do ácido sulfônico da Nafion e os cátions BMI, o que aumenta a estabilidade térmica das membranas Nafion/BMI [132].

A Figura 36 mostra as curvas da TGA do LI BMI.BF₄, da membrana SPEEK e da membrana trocada com o BMI.BF₄ com o tempo de contato de 2 e 90 minutos.

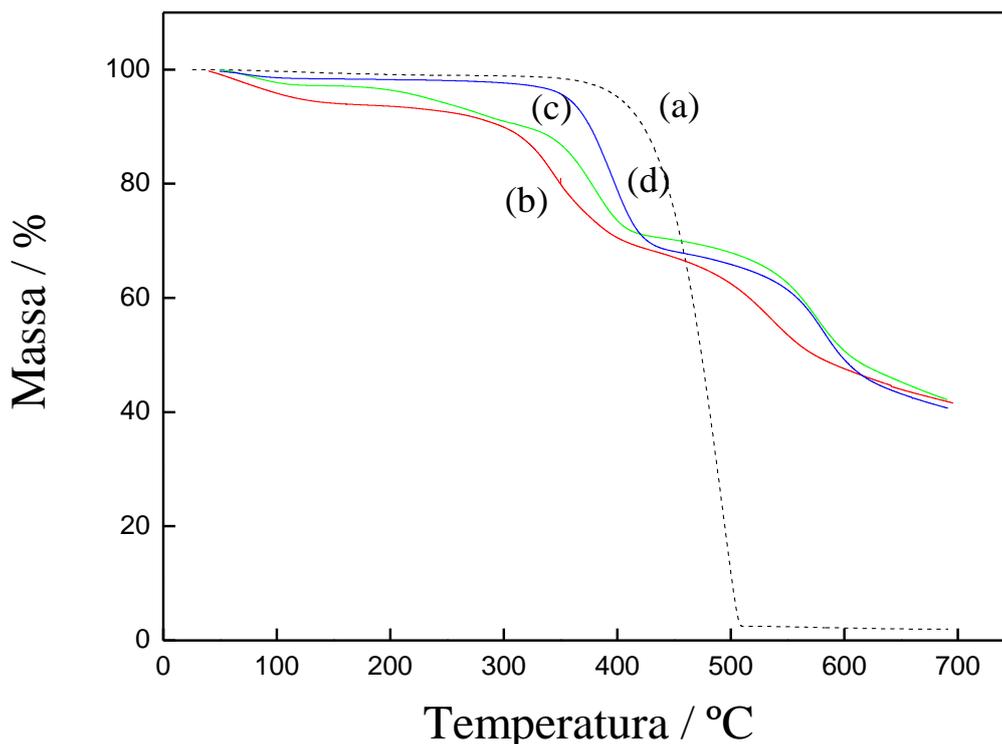


Figura 36. Termograma para o (a) líquido iônico BMI.BF₄, (b) SPEEK pura e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄.

O líquido iônico BMI.BF₄ apresenta apenas um estágio de decomposição, que começa em aproximadamente 350 °C. Já a membrana SPEEK apresenta três estágios de perda de massa (curva b). O primeiro estágio de perda de massa entre 50-190 °C é devido principalmente a evaporação da água e do solvente [133,134]. O segundo entre 220-350 °C está associado à degradação dos grupos de ácido sulfônico [135,136]. O último estágio em temperatura acima de 450 °C é atribuído à degradação da cadeia principal do polímero [115, 134].

A membrana SPEEK incorporada com o LI BMI.BF₄ durante 2 minutos (curva c) apresenta três regiões de perda de massa. A primeira entre 50-190 °C é devido principalmente à evaporação da água e do solvente [134,135]. A segunda, entre 250-400 °C, está associada à degradação dos grupos de ácido sulfônico [133, 134]. A terceira, em temperaturas acima de 450 °C está associada à degradação da cadeia principal do polímero [115, 134].

A temperatura de decomposição das membranas SPEEK incorporada com o cátion BMI⁺ é aproximadamente 50 °C maior do que a da membrana SPEEK, indicando que a interação entre o grupo -SO₃⁻ e o cátion BMI⁺ promove uma maior estabilidade térmica às membranas.

A Figura 37 apresenta a derivada das análises termogravimétricas (DTG) do LI BMI.BF₄, da membrana SPEEK e da membrana trocada com o BMI.BF₄ com os tempos de contato de 2 e 90 min.

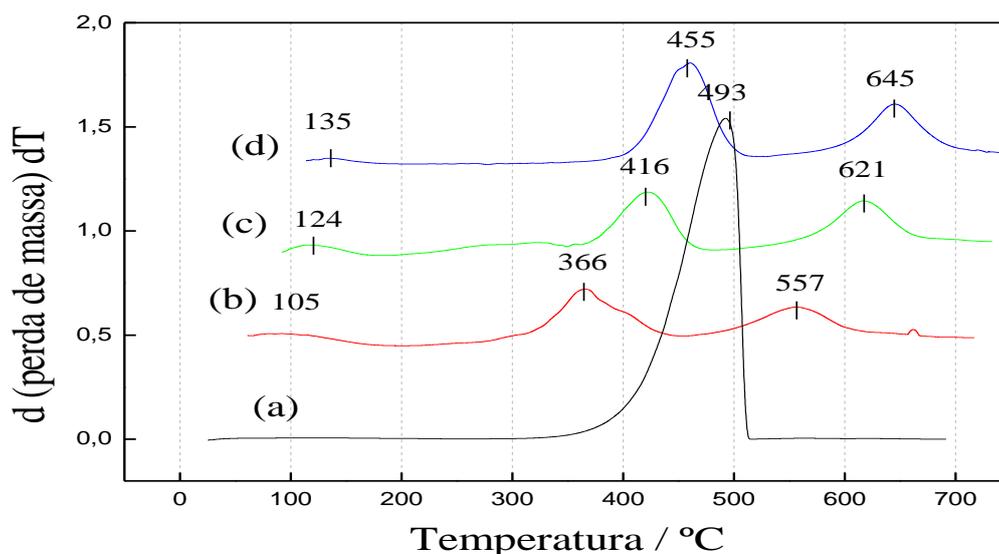


Figura 37. Curvas de DTG do (a) líquido iônico BMI.BF₄, (b) SPEEK pura e para membrana trocada durante (c) 2 min e (d) 90 min em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMIBF₄.

Conforme os resultados apresentados nas curvas da Derivada da Perda de Massa (DTG) da Figura 37, o BMI.BF₄ apresenta apenas um estágio de decomposição, que inicia em aproximadamente 350 °C (curva a). A membrana SPEEK apresenta três regiões de perda de massa (curva b). A primeira, próxima a 100 °C, é atribuída à perda de umidade e do solvente residual. A segunda, entre 300 °C e 450 °C, é atribuída à degradação do ácido sulfônico. E a terceira, acima de 500 °C, é relativa à degradação da cadeia principal do polímero.

A membrana SPEEK trocada durante 2 minutos (curva c) mostra três estágios de degradação. O primeiro apresenta um pico máximo em 124 °C, que corresponde à perda de água e de solvente residual. O segundo estágio de degradação apresenta um pico máximo em 416 °C, que corresponde à degradação do grupo de ácido sulfônico. O

terceiro estágio, com pico máximo em 621 °C, corresponde à degradação da cadeia principal do polímero.

A membrana SPEEK trocada durante 90 minutos (curva d), também apresenta três estágios de degradação. O primeiro apresenta um pico máximo em 135 °C, que corresponde à perda de água e de solvente residual. O segundo estágio de degradação apresenta um pico máximo em 455 °C, que corresponde à degradação do grupo de ácido sulfônico. O terceiro estágio, com pico máximo em 645 °C, corresponde à degradação da cadeia principal do polímero.

Portanto, a adição de cátions BMI⁺ nas membranas SPEEK aumenta a estabilidade térmica das membranas, como mostrado nas curvas da Derivada da Perda de Massa (DTG) da Figura 37.

A Tabela 4 apresenta os resultados de variação de perda de massa em função da temperatura, para a membrana SPEEK pura e modificada.

Tabela 4. Perda de massa em função da temperatura para a membrana SPEEK e para a membrana SPPEK trocada com o BMI.BF₄ com os tempos de contato de 2 e 90 min.

Denominação	Percentual de massa (%)		
	150 °C	200 °C	300 °C
SPEEK	6,1	6,4	10,1
SPEEK 2 min	3,1	3,6	9,0
SPEEK 90 min	1,6	1,6	2,4

Analisando os resultados de variação da perda de massa em função da temperatura, pode ser verificado que a adição do cátion BMI⁺ nas membranas SPEEK provoca uma diminuição da perda de massa. Essa diminuição é influenciada tanto pela temperatura quanto pelo tempo de troca catiônica. Quanto maior o tempo de imersão na solução de BMI.BF₄ e menor a temperatura, menor a perda de massa das membranas. Os resultados obtidos por termogravimetria mostram que a membrana SPEEK incorporada com o cátion BMI⁺ durante 2 minutos pode ser utilizada em temperaturas até 200 °C, enquanto que a membrana SPEEK modificada durante 90 minutos pode ser utilizada em temperaturas até 300 °C.

4.6. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para investigar o comportamento térmico das membranas Nafion e SPEEK, puras e modificadas com BMI.BF₄. A Figura 38 apresenta as curvas de DSC do primeiro aquecimento para a Nafion e para a Nafion modificada com LI em dois diferentes tempos de imersão.

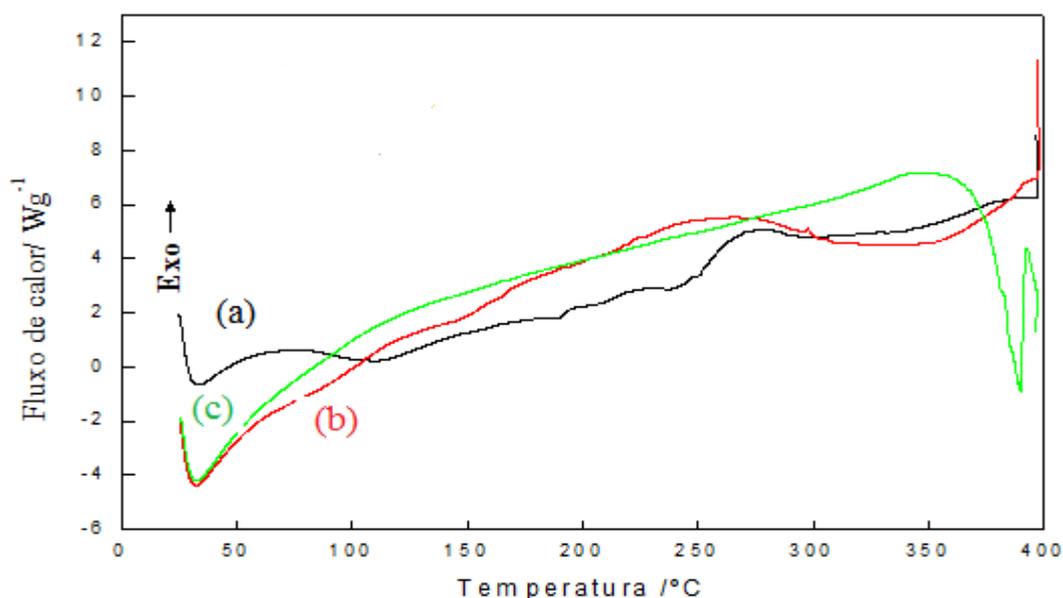


Figura 38. Curvas de calorimetria exploratória diferencial do primeiro aquecimento para Nafion (a) e para membrana trocada durante 2 min (b) e 90 min (c) em solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄.

De acordo com a literatura, a membrana Nafion 117 [114] apresenta dois picos endotérmicos. O primeiro em, 145 °C, é atribuído à transição dos *clusters* iônicos, e o segundo pico, em 230 °C, é atribuído à fusão das regiões cristalinas. A curva obtida para a Nafion (curva (a)) apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 110 °C e outro pico endotérmico fraco e largo em aproximadamente 230 °C, que podem ser associados a esses eventos térmicos. Os eventos térmicos que ocorrem em temperaturas acima de 250 °C podem estar relacionados à degradação térmica da membrana Nafion conforme as curvas de TGA (Figura 34).

Entretanto, para as membranas Nafion incorporadas com LI não foi observado o pico endotérmico em 110 °C, já que este pico é dependente do contra íon associado ao grupo $-\text{SO}_3^-$, neste caso o cátion BMI^+ , e do grau de hidratação da membrana [114]. A transição em 250 °C aparece alargada e distribuída numa larga faixa de temperatura para a membrana com tempo de imersão de 2 minutos e não é observada para a membrana com o tempo de imersão de 90 minutos.

As curvas de DSC do segundo aquecimento obtidas para a membrana Nafion pura e modificada com o líquido iônico em diferentes tempos de imersão são mostradas na Figura 39.

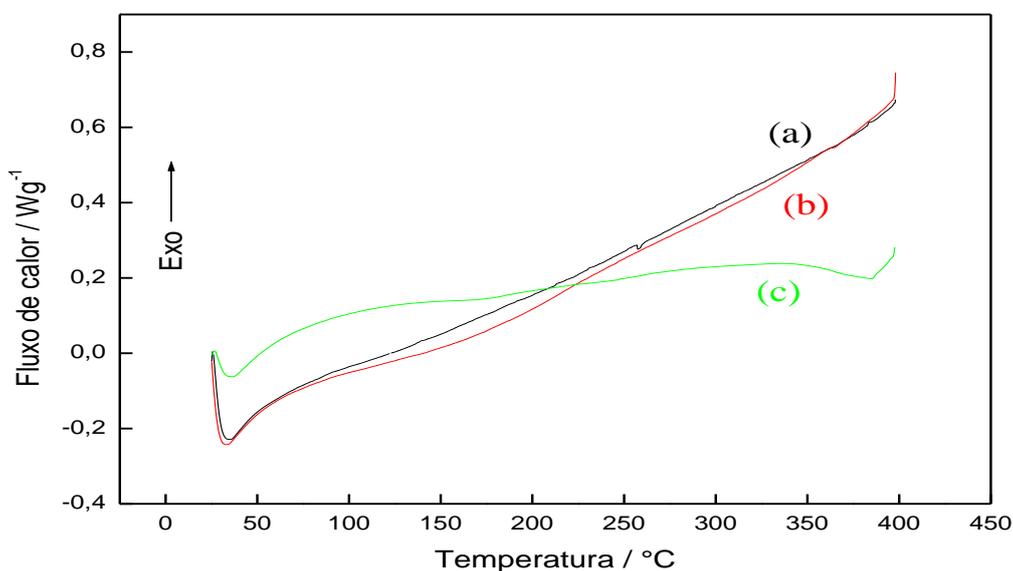


Figura 39. Curvas de calorimetria exploratória diferencial do segundo aquecimento para Nafion (a) e para membrana trocada durante 2 min (b) e 90 min (c) em solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄.

O desaparecimento do primeiro pico endotérmico tanto para a Nafion como para as membranas Nafion modificadas no segundo aquecimento pode ser explicado de acordo com Almeida e Kawano [114]. Segundo os autores, quando a membrana é aquecida para temperaturas maiores do que a temperatura do primeiro pico endotérmico (110 °C) ocorre um rearranjo molecular dentro dos *clusters*, permitindo assim uma maior mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica. Entretanto, no segundo

aquecimento o sistema não tem tempo suficiente para retornar ao estado inicial e o primeiro pico endotérmico, assim como a segunda transição, não são observados.

As curvas de DSC do segundo aquecimento obtidas para a membrana SPEEK pura e modificada com o líquido iônico em diferentes tempos de imersão são mostradas na Figura 40.

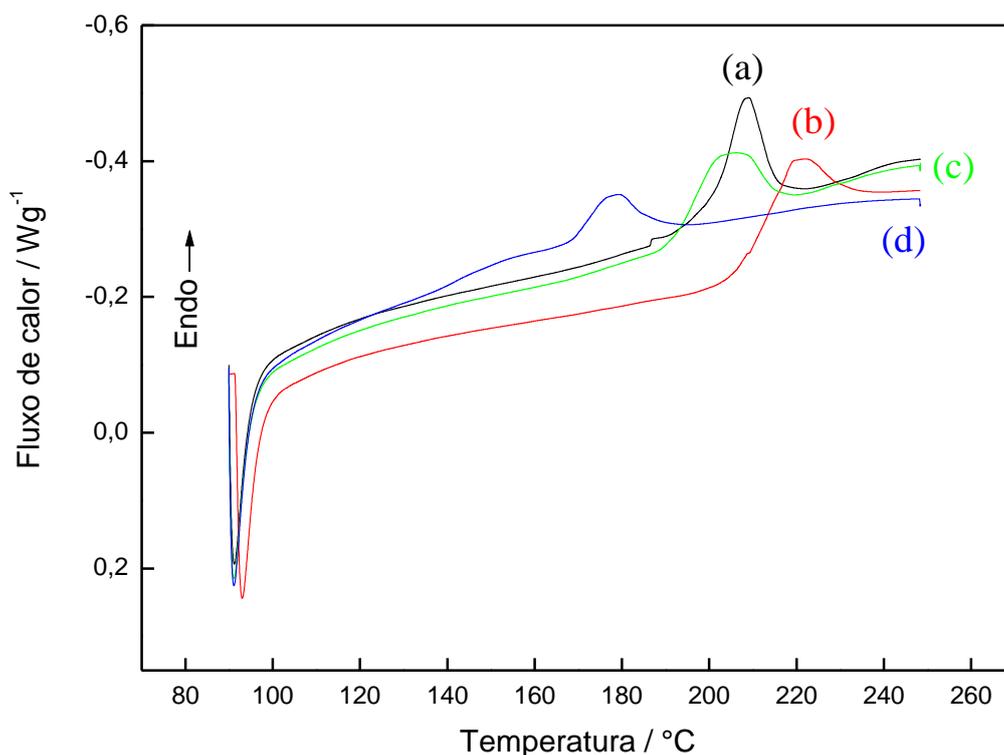


Figura 40. Curvas de calorimetria exploratória diferencial do segundo aquecimento para SPEEK (a) e para membrana trocada durante 2 min (b), 15 min (c) e 45 min (d) em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de BMI.BF₄.

Segundo a literatura, o PEEK possui uma T_g a aproximadamente 150 °C e uma temperatura de fusão a 335 °C e a T_g do SPEEK ocorre em temperaturas maiores (200-220 °C) dependendo o grau de sulfonação [115]. Os resultados de DSC mostram a T_g para SPEEK em 200 °C, associada a um pico endotérmico de relaxação [115, 135]. A SPEEK incorporada com LI durante 2 minutos apresenta T_g superior a da membrana pura (215 °C). A incorporação de LI com 15 minutos de imersão diminui a T_g em 10 °C (190 °C) e, aumentando este tempo para 45 minutos, a T_g diminui em 30 °C (170 °C). Os

resultados mostram, portanto, que quanto maior o tempo de imersão em solução do LI, menor a temperatura de transição vítrea [137].

As T_g de todas as membranas modificadas ficaram acima de 170 °C, que é um valor superior ao da Nafion descrito na literatura [114]. Esta diferença nas temperaturas de T_g está relacionada com o grau de mobilidade (flexibilidade) da cadeia carbônica no domínio amorfo. Os resultados mostram, portanto, que quanto maior o tempo de imersão em solução do LI, maior o grau de incorporação do cátion BMI, o que indica que há um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, fazendo com que a transição vítrea ocorra em menores temperaturas.

A troca catiônica provoca um aumento da mobilidade da cadeia carbônica na região amorfa da membrana e, conseqüentemente, de sua porosidade. Com isso, aumenta a capacidade de absorção de água, o que não contribui para as propriedades mecânicas, mas aumenta sua condutividade elétrica, relacionada com a mobilidade iônica [137].

4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A informação visual da superfície das membranas, puras ou modificadas com LI, foram obtidas através da observação em um microscópio eletrônico de varredura. A Figura 41 mostra as imagens de MEV para a superfície da membrana Nafion pura e após 90 minutos de imersão em solução aquosa do LI, bem como da membrana SPEEK sem imersão e após 45 minutos de imersão no líquido iônico. Em ambos os casos, após a imersão em LI, as membranas foram lavadas com água e secas.

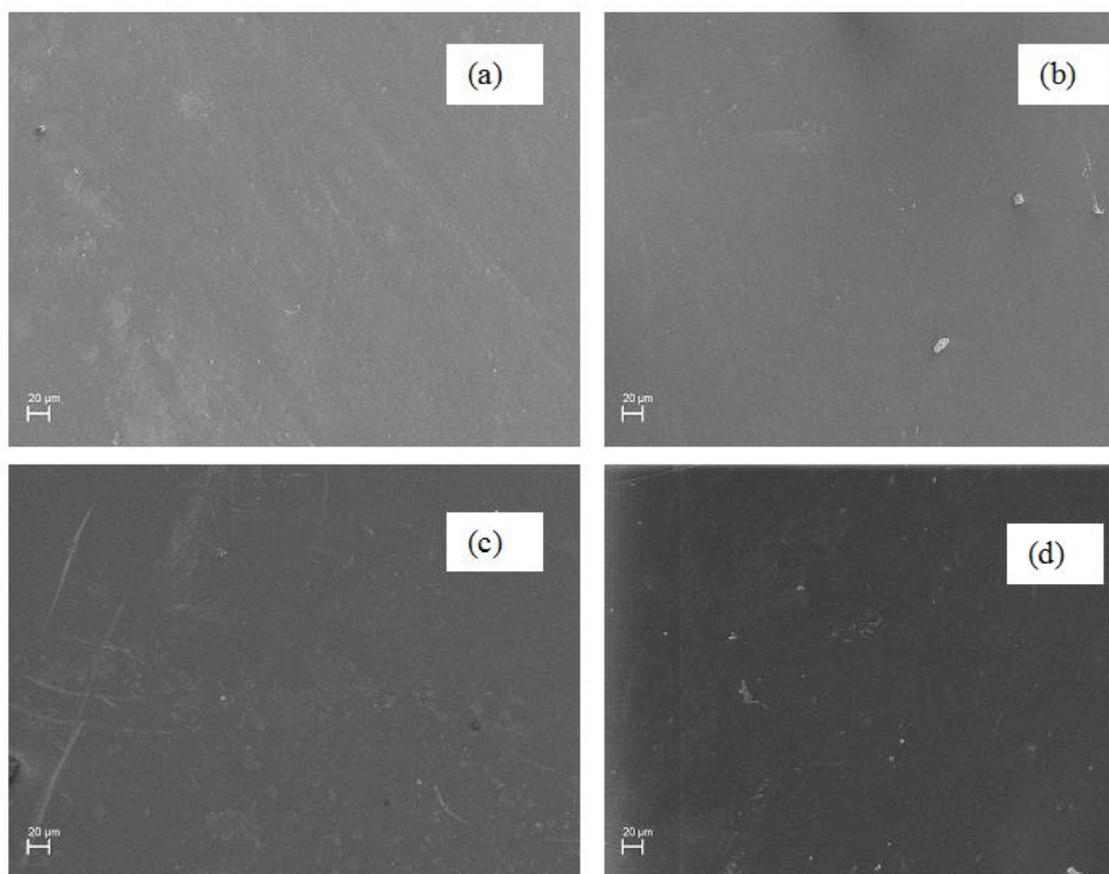


Figura 41. (a) Imagem de MEV para Nafion sem BMI.BF₄, (b) Imagem de MEV para Nafion após 90 min no LI, (c) Imagem de MEV para SPEEK sem BMI.BF₄ e (d) Imagem de MEV para SPEEK após 45 min no LI.

A partir destas imagens é possível observar que a superfície das membranas continua homogênea, de forma semelhante às membranas sem LI, mostrando que o líquido iônico BMI.BF₄ é bem incorporado tanto na Nafion, quanto na SPEEK. Este resultado confirma que a incorporação não altera a homogeneidade das membranas.

4.8. INCHAMENTO DAS MEMBRANAS

Outra propriedade importante das membranas poliméricas é a capacidade de absorção de água, pois desempenha um papel importante em membranas trocadoras de prótons por estar relacionada com a sua força mecânica e condutividade protônica [138]. Os resultados experimentais da quantidade de água absorvida em função da

temperatura, para diferentes tempos de imersão na solução aquosa 0,1 M de LI, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Quantidade de água absorvida em diferentes temperaturas pelas membranas puras e pelas membranas modificadas com o líquido iônico BMIBF₄, em diferentes tempos de imersão na solução 0,1 M do LI.

Membrana	Quantidade de água absorvida (massa%)			
	25°C	50°C	70°C	90°C
Nafion	20,12	23,41	23,81	24,36
Nafion 2 min	15,66	15,87	22,65	24,30
Nafion 30 min	8,84	9,22	14,87	17,13
Nafion 90 min	4,67	5,50	8,98	13,00
SPEEK	17,75	51,38	79,68	-
SPEEK 2 min	16,79	11,82	-	-
SPEEK 15 min	16,59	11,76	-	-
SPEEK 45 min	14,56	11,02	-	-

A inserção do cátion BMI⁺ na membrana Nafion induz a uma diminuição significativa na absorção de água pela membrana. Quanto maior o tempo de imersão da membrana na solução com LI e, conseqüentemente, maior a quantidade de cátion BMI⁺ incorporado, menor a quantidade de água absorvida pela membrana Nafion modificada. Entretanto, com o aumento da temperatura aumenta o teor de água absorvida, tanto para a Nafion pura quanto para as membranas modificadas com LI.

Para as membranas SPEEK, a absorção de água também diminuiu com o aumento do tempo de imersão no LI, mas de forma menos drástica que na Nafion. Da mesma forma anterior, o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da absorção de água, até 50 °C. Porém, a partir de 70 °C, a membrana, tanto pura quanto

modificada, absorve muita água e se dissolve. A razão do inchamento excessivo pode estar relacionada à localização dos grupamentos sulfônicos na membrana SPEEK, os quais são ligados diretamente à cadeia principal do polímero. Essa estrutura resulta em pequena separação espacial das regiões hidrofílicas e a cadeia principal hidrofóbica do polímero, limitando a coesão das regiões hidrofóbicas quando a membrana absorve água. O aumento da pressão de inchamento leva à quebra da morfologia interna e a desintegração da membrana [139].

O fato das membranas modificadas apresentarem uma retenção de água menor do que as membranas não modificadas indica a formação de fortes interações entre os grupos de ácido sulfônico e os cátions BMI⁺. Estas interações reduzem o número de locais hidrofílicos no polímero, resultando numa diminuição no número de grupos de ácido sulfônico disponíveis para a absorção de água.

O grau de hidratação é um fator importante para a membrana polimérica trocadora de prótons, pois é determinante da mobilidade do íon H⁺, do fluxo eletrosmótico e da difusão de água na membrana. A desidratação da membrana causa uma diminuição do desempenho da célula, entretanto o excesso de água causa a inundação do cátodo, também afetando a sua performance [68]. Portanto, o gerenciamento de água na membrana é essencial para um desempenho estável e com uma alta potência em uma PEMFC.

4.9. CAPACIDADE DE TROCA (IEC)

A capacidade de troca (IEC) é definida como o número de miliequivalentes de íons em 1 g de polímero seco. A capacidade de troca iônica (IEC) fornece uma indicação dos grupos de troca de íons presentes na espinha dorsal do polímero, os quais são responsáveis pela condução de prótons, sendo uma aproximação indireta e confiável da condutividade de prótons [140,141]. A Tabela 6 mostra os valores de IEC obtidos para as membranas Nafion e SPEEK puras e para as membranas incorporadas com o LI BMI.BF₄ com diferentes tempos de imersão.

Tabela 6. Capacidade de troca iônica das membranas Nafion e SPEEK puras e para as membranas incorporadas com o LI BMI.BF₄ em diferentes tempos de contato.

Membrana	IEC [meq. g ⁻¹]
Nafion	1,35
Nafion 2 min	0,45
Nafion 15 min	0,34
Nafion 90 min	0,07
SPEEK	1,77
SPEEK 2 min	0,99
SPEEK 45 min	0,25

Os resultados mostram que o aumento da quantidade de LI incorporado em ambas as membranas, Nafion e SPEEK, provoca uma diminuição na sua capacidade de troca iônica, indicando uma redução dos grupamentos sulfônicos disponíveis. Esta redução pode ser atribuída à modificação destas membranas pela incorporação do cátion BMI, que fica associado ao grupo sulfônico, formando um aduto ácido-base.

4.10. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

A condutividade iônica é uma propriedade da membrana que afeta diretamente o desempenho da célula a combustível, pois quanto maior sua condutividade, menor a resistência em série associada ao efeito Joule, o que facilita a descarga. Geralmente, os mecanismos que descrevem a difusão do próton através da membrana são o Veicular e o de Grotthus. É possível que a água ligada à membrana participe da transferência protônica pelo mecanismo de Grotthus, enquanto a água livre participe pelo mecanismo veicular [71]. Os diagramas de impedância de Nyquist da membrana Nafion, sem inserção de líquido iônico, em função da temperatura são mostrados na Figura 42.

Os diagramas de impedância apresentaram um único arco incompleto seguido de um segmento reto, indicando o caráter capacitivo da membrana, no potencial de circuito aberto. Esse comportamento pode estar associado à impedância por transferência de massa através da membrana. Os valores de resistência, obtidos na alta frequência, e os correspondentes valores de condutividade, calculados de acordo com a equação 28, são apresentados na Tabela 7, para diferentes temperaturas.

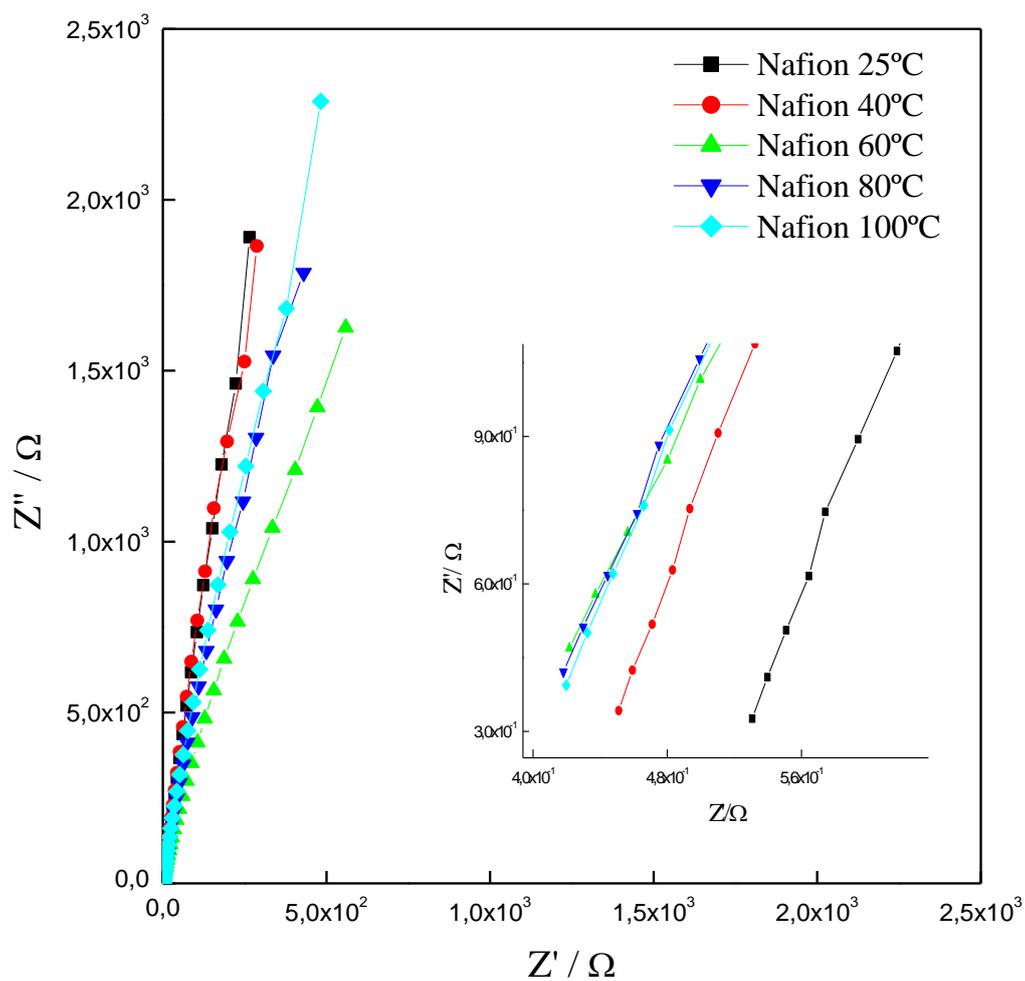


Figura 42. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion com variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Tabela 7. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, sem modificação com LI, em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [mS.cm ⁻¹]
25	$0,53 \pm 0,1$	9,0
40	$0,45 \pm 0,2$	11,0
60	$0,42 \pm 0,2$	11,0
80	$0,42 \pm 0,2$	12,0
100	$0,42 \pm 0,1$	12,0

Os resultados experimentais mostram que, com o aumento da temperatura, há uma diminuição da resistência da membrana e, conseqüentemente, um aumento da condutividade. A partir de 60 °C, a membrana atinge um valor estável de condutividade, de $11,5 \pm 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$.

Schmidt e colaboradores [142] mediram a condutividade da membrana Nafion 117 seca em função da temperatura por EIE e observaram que a condutividade da membrana diminui com o aumento da temperatura, variando de $0,95 \text{ mS cm}^{-1}$ a 40 °C a $0,01 \text{ mS cm}^{-1}$ a 122 °C. Para a temperatura de 60 °C o valor de condutividade encontrado foi de aproximadamente $0,75 \text{ mS cm}^{-1}$.

Já Casciola e colaboradores [143] investigaram a condutividade da membrana Nafion 117 nas temperaturas de 70 °C e 130 °C, com umidade relativa variando de 50 a 90%, por EIE. A membrana Nafion 117 foi colocada entre os elétrodos de difusão de gás, que foram então prensados sobre a membrana por meio de discos de aço inoxidável poroso. Os autores observaram que a condutividade aumenta com aumento da umidade relativa e com o aumento da temperatura. Na temperatura de 70 °C, a condutividade varia de $0,035 \text{ S cm}^{-1}$ a $0,12 \text{ S cm}^{-1}$, com umidade relativa de 50% e 90% respectivamente. Com aumento da temperatura para 130 °C, os valores de condutividade variam de $0,06 \text{ S cm}^{-1}$ a $0,21 \text{ S cm}^{-1}$, com umidade relativa de 50% e 90% respectivamente.

Comparando os resultados obtidos com os encontrados na literatura, pode ser visto que os valores de condutividade medidos são maiores do que os valores de condutividade em condições anidras. Porém, são menores do que os valores encontrados quando a umidade relativa é controlada durante as medidas. Portanto, a membrana Nafion é altamente dependente da hidratação para fornecer uma alta condutividade. O fato de a membrana ter sido previamente umidificada antes das medidas explica os valores de condutividade maiores do que em condições anidras.

Portanto, em condições não anidras, ocorre dissociação entre os íons H^+ e os grupos sulfônicos da Nafion, aumentando sua condutividade, que é favorecida pelo aumento da temperatura.

Os diagramas de impedância de Nyquist obtidos para a membrana Nafion, após 2 minutos de imersão em solução aquosa de LI, em função da temperatura são mostrados na Figura 43. Os diagramas mostram arcos incompletos, com valores de impedância maiores que os apresentados pela membrana sem LI, mas que diminuem

com o aquecimento. Os valores de resistência e de condutividade, avaliados por EIE, são apresentados na Tabela 8.

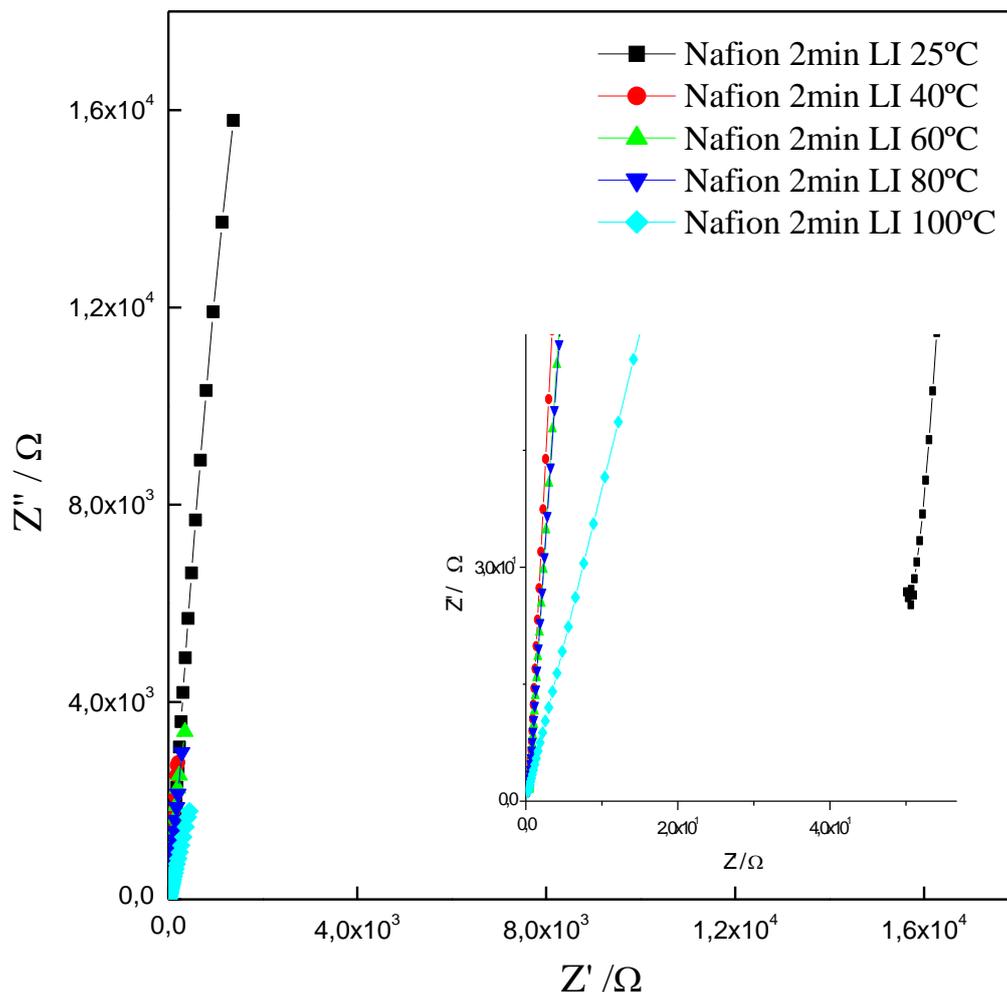


Figura 43. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion modificada com 2 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Tabela 8. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, modificada com 2 minutos de imersão em LI, em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [mS.cm ⁻¹]
25	$50,4 \pm 0,2$	0,10
40	$0,54 \pm 0,2$	8,8
60	$0,50 \pm 0,2$	9,7
80	$0,45 \pm 0,2$	10,8
100	$0,30 \pm 0,2$	16,1

Quando a membrana é modificada através de sua imersão durante 2 minutos em uma solução de LI, há uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura. Na temperatura de 80 °C, o valor de condutividade obtido é próximo o da Nafion pura na mesma temperatura. O valor máximo de condutividade é obtido a 100 °C, maior que a da Nafion sem LI. Portanto, a inserção de LI na membrana, aliada ao aumento da temperatura, torna a membrana Nafion mais condutora, facilitando o transporte protônico durante a descarga da célula a combustível.

Os diagramas de impedância de Nyquist da membrana Nafion, após 15 minutos de imersão em LI, em função da temperatura são mostrados na Figura 44 e os valores de resistência e condutividade, avaliados por EIE, estão na Tabela 9.

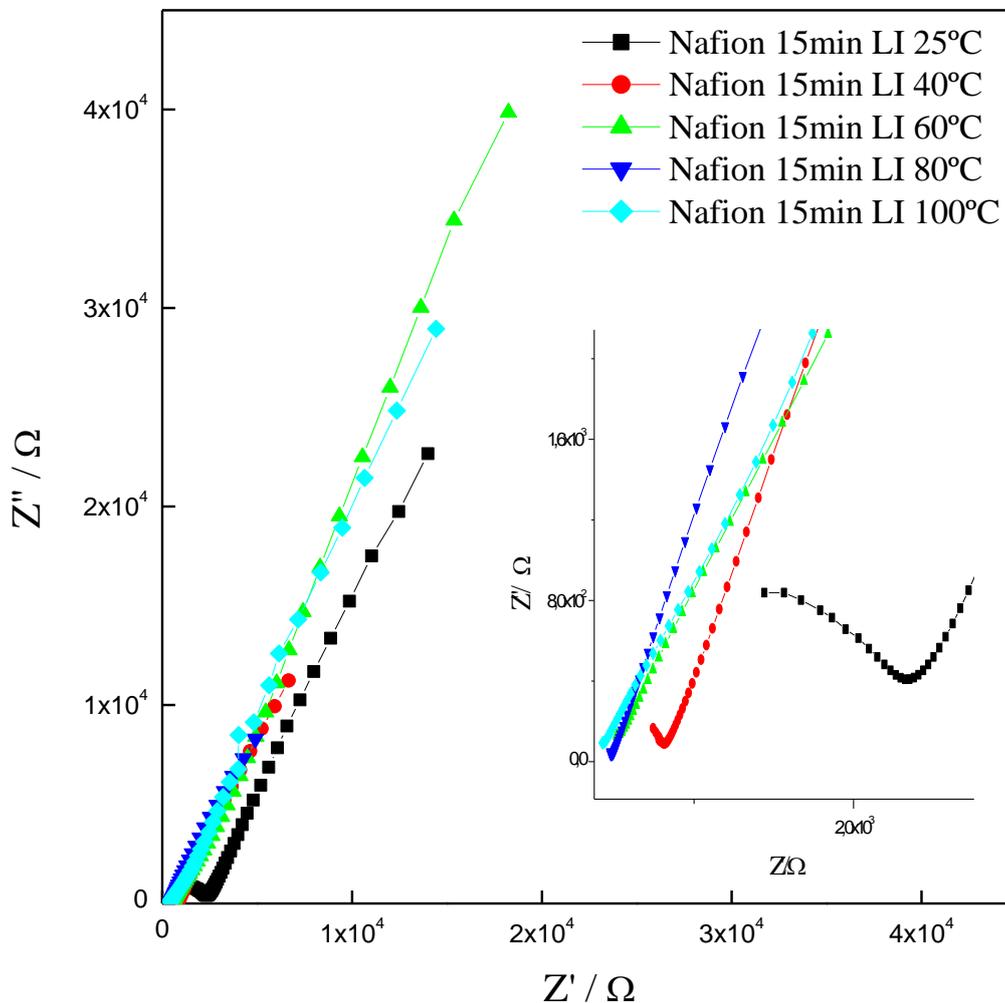


Figura 44. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion modificada com 15 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Os diagramas de Nyquist apresentam um arco capacitivo em altas frequências, associado à interface membrana/fase aquosa, seguido de uma reta inclinada, em baixas frequências, relacionada com o transporte de massa através da membrana. Com o aumento do conteúdo de LI inserido na membrana, a impedância total aumenta, bem como o caráter resistivo, em relação à membrana sem líquido iônico.

Tabela 9. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, modificada com 15 min de imersão em LI, em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [μS.cm ⁻¹]
25	877,2 ± 0,2	6,0
40	822,0 ± 0,2	6,0
60	519,0 ± 0,2	9,0
80	484,0 ± 0,2	10,0
100	428,0 ± 0,2	11,0

Quando a membrana é modificada através de sua imersão durante 15 minutos em uma solução de LI, também há uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura. Porém, há um aumento na resistência em comparação com a membrana Nafion com 2 minutos de imersão em LI. O valor máximo de condutividade obtido foi de 11,3 μS cm⁻¹ a 100 °C.

Os diagramas de impedância de Nyquist da membrana Nafion, após 90 minutos de imersão em LI em função da temperatura, são mostrados na Figura 45 e os valores de condutividade e resistência, avaliados por EIE, estão na Tabela 10.

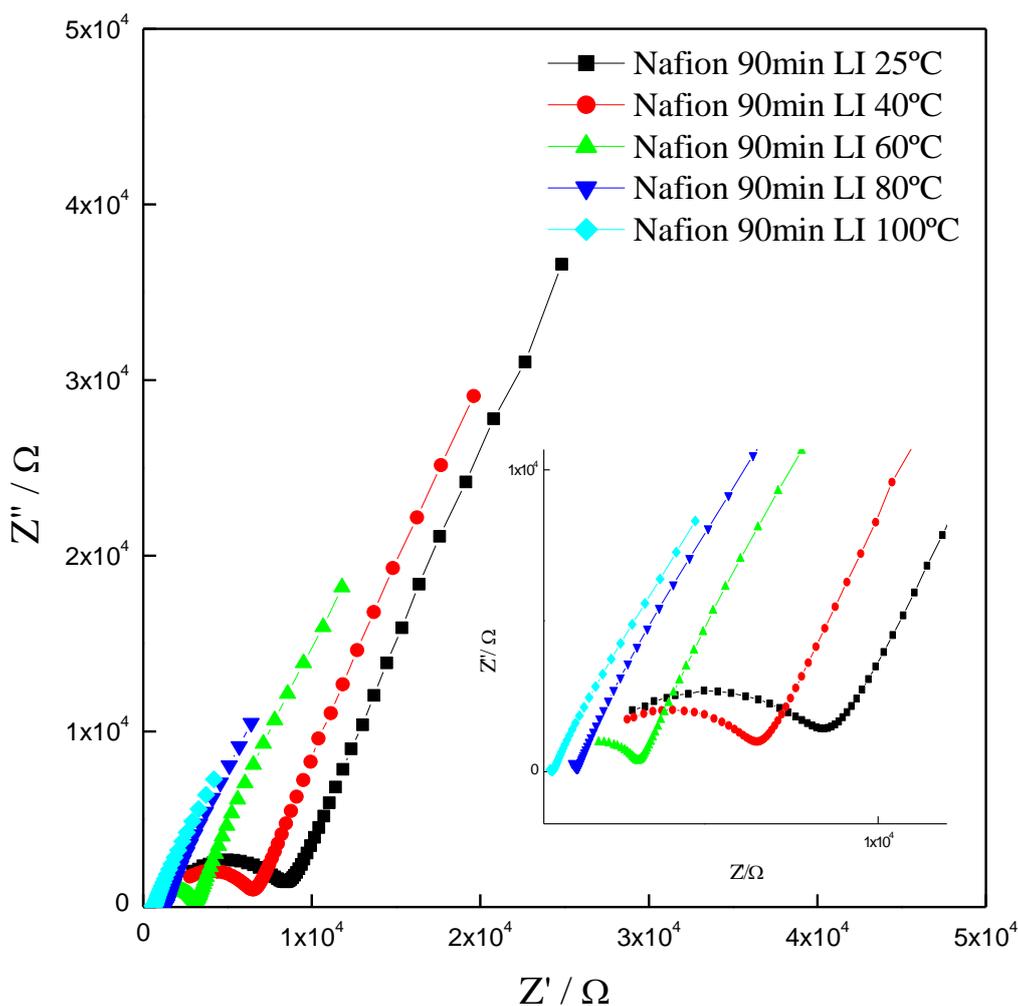


Figura 45. Diagrama de Nyquist da membrana Nafion modificada com 90 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Os diagramas de Nyquist apresentam arcos capacitivos incompletos na alta frequência, seguidos por retas que representam impedância por transporte de massa nas baixas frequências. Quanto maior a temperatura, maior o deslocamento das retas para menores valores de impedância, mas os valores são maiores que os obtidos para a Nafion sem LI, ou para a Nafion com menor quantidade de LI inserido.

Tabela 10. Resistência e condutividade para a membrana Nafion, modificada com 90 min de imersão em LI, em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
25	5520,0 \pm 0,2	1,0
40	3727,0 \pm 0,2	1,0
60	1121,0 \pm 0,2	4,0
80	1322,0 \pm 0,2	4,0
100	611,0 \pm 0,2	8,0

Quando a membrana é modificada através de sua imersão durante 90 minutos em uma solução de LI, há uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura. Porém, com o aumento da quantidade de LI na membrana, há um aumento na resistência em comparação com a membrana Nafion imersa durante 2 minutos em LI. O valor máximo de condutividade encontrado foi de 7,90 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 100°C.

O aumento da quantidade de líquido iônico inserido nas membranas Nafion resulta em um aumento da resistência e uma diminuição da condutividade iônica da membrana. A condução de prótons nas membranas Nafion pode ocorrer por dois mecanismos distintos: o mecanismo de Grotthuss e o mecanismo veicular [144-146]. No mecanismo de Grotthuss, os prótons saltam do sitio ácido doador de H_3O^+ para qualquer molécula de água receptora vizinha, enquanto que no mecanismo veicular a transferência de prótons é feita pelos íons hidrônio, ou seja, o agente transportador de prótons no mecanismo de Grotthuss é imóvel, ao passo que no mecanismo veicular o agente transportador de prótons é móvel [146].

Com o aumento da quantidade de cátions BMI incorporados na membrana, a diminuição da condutividade protônica pode ser atribuída a um efeito bloqueador das partículas do cátion BMI^+ , que interrompem a continuidade dos clusters dos grupos de ácido sulfônico, os quais são responsáveis pela movimentação do próton no mecanismo de Grotthuss. Além disso, as partículas não condutoras dos cátions BMI^+ podem ficar encaixadas nos canais de ligação entre os clusters, restringindo o transporte de prótons pelo mecanismo veicular [144]. Portanto, a inserção de cátions BMI^+ pode diminuir a porosidade da membrana, alterando a mobilidade protônica.

Os diagramas de impedância de Nyquist obtidos para a membrana SPEEK, sem inserção de líquido iônico, em função da temperatura são mostrados na Figura 46. Os diagramas de impedância apresentam um segmento linear em toda a faixa de frequência, caracterizando uma impedância por transporte de massa no potencial de circuito aberto. O aumento da temperatura provoca uma diminuição do componente real da impedância, associado à resistência ao fluxo de massa.

Os valores de resistência, avaliada na alta frequência, e de condutividade, obtidos por EIE, estão na Tabela 11.

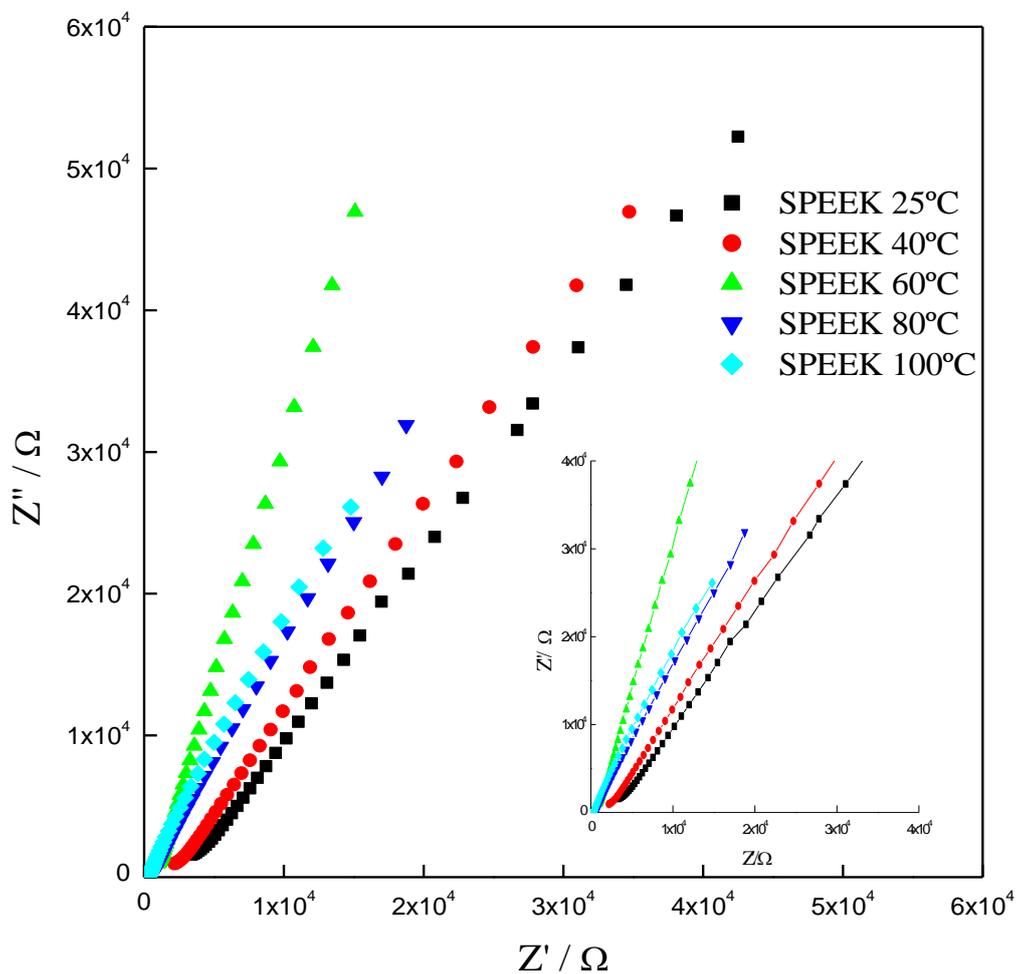


Figura 46. Diagrama de Nyquist da membrana SPEEK em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Tabela 11. Resistência e condutividade para a membrana SPEEK em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
25	$2846,0 \pm 0,2$	1,0
40	$1498,0 \pm 0,2$	1,0
60	$987,0 \pm 0,2$	2,0
80	$352,0 \pm 0,2$	5,0
100	$184,0 \pm 0,2$	9,0

Com o aumento da temperatura há uma diminuição da resistência da membrana, aumentando assim a condutividade, até um valor máximo de $8,91 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 100°C .

Os diagramas de impedância de Nyquist obtidos para a membrana SPEEK, após 2 minutos de imersão em solução de LI, em função da temperatura são mostrados na Figura 47. As retas obtidas apresentam valores de impedância menores do que os apresentados pela membrana sem líquido iônico, e o componente resistivo da impedância é menor que o componente capacitivo, mostrando uma diminuição da resistência da membrana. O aumento da temperatura também causa uma diminuição da impedância da membrana. Os valores de resistência, na alta frequência, e de condutividade, avaliados por EIE, estão na Tabela 12.

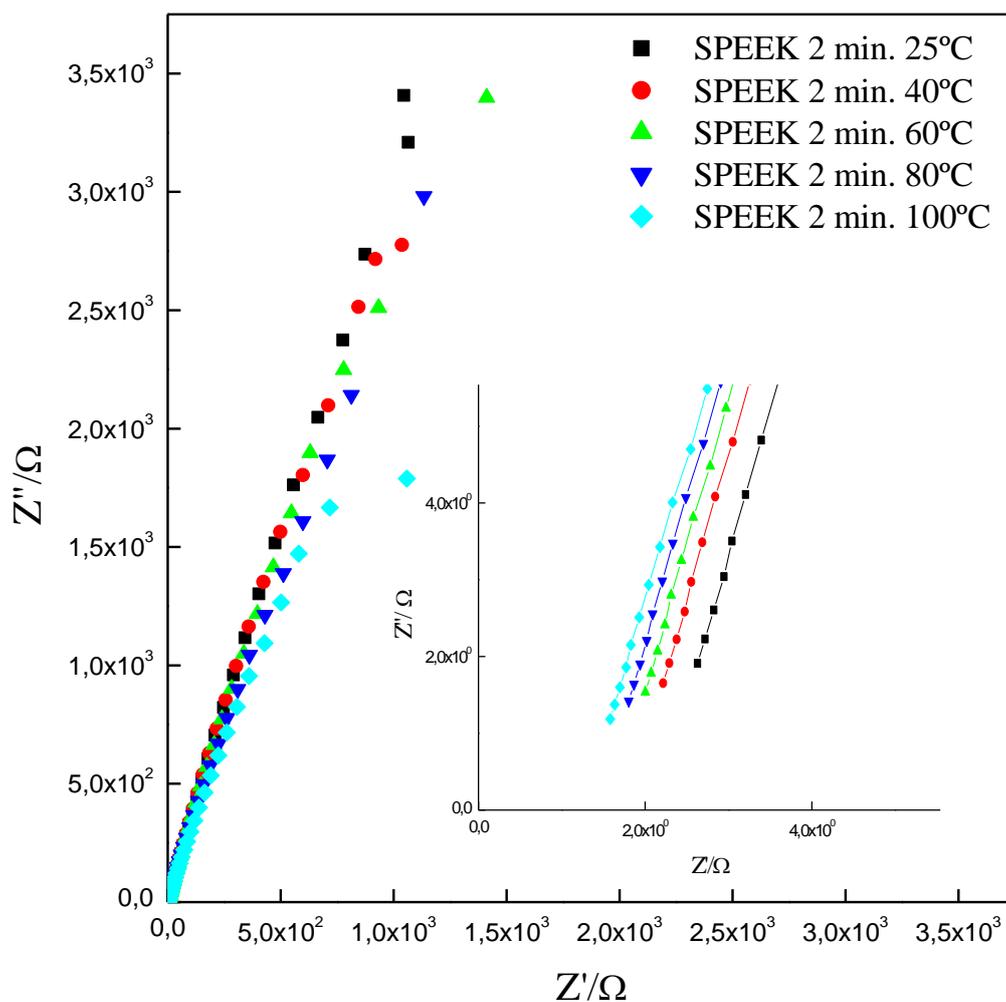


Figura 47. Diagrama de Nyquist da membrana SPEEK modificada com 2 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Tabela 12. Resistência e condutividade para a membrana SPEEK modificada com 2 min de LI em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
25	$2,6 \pm 0,2$	638
40	$2,2 \pm 0,2$	745
60	$2,0 \pm 0,2$	820
80	$1,9 \pm 0,2$	877
100	$1,6 \pm 0,2$	1018

Quando a membrana é modificada através de sua imersão durante 2 minutos em uma solução de LI, há uma diminuição da resistência com o aumento da temperatura. Na temperatura de 100°C, o valor de condutividade obtido é de 1,0 mS cm⁻¹, valor semelhante ao encontrado na literatura para a membrana Nafion modificada com o cátion imidazol a 120 °C[143]. Os resultados mostram que a troca iônica aumentou em mais de 10 vezes a condutividade da membrana SPEEK.

Os diagramas de impedância de Nyquist da membrana SPEEK, após 15 minutos de imersão em LI, em função da temperatura são mostrados na Figura 48. Os valores de impedância capacitiva são maiores que o de impedância resistiva, mas a impedância total do sistema aumentou em relação à membrana SPEEK sem troca ou com troca durante 2 minutos de imersão no LI, ou seja, uma maior quantidade de LI inserido na membrana provoca um aumento de sua resistência. Porém, a impedância total tende a diminuir com o aumento da temperatura. Os valores de resistência, na alta frequência, e de condutividade, avaliados por EIE, estão na Tabela 13.

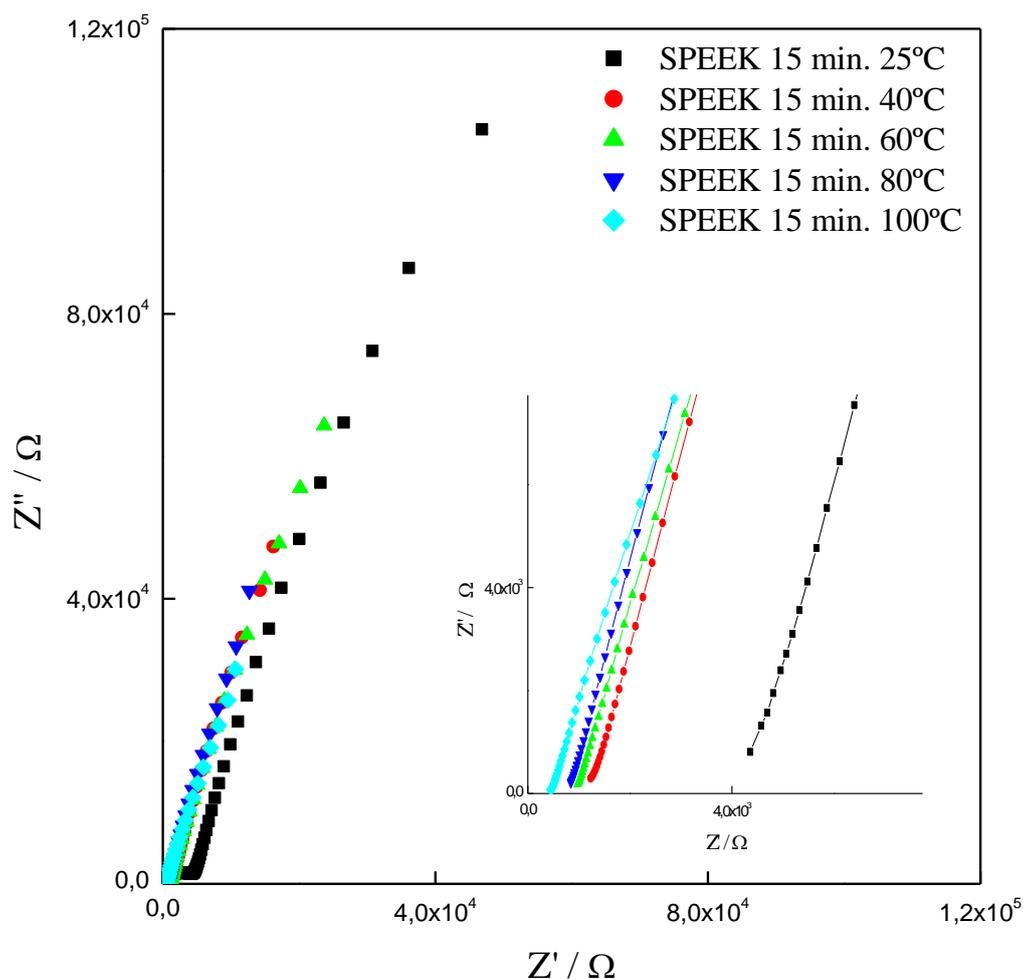


Figura 48. Diagrama de Nyquist da membrana SPEEK modificada com 15 min de LI em função da variação da temperatura, em potencial de circuito aberto.

Tabela 13. Resistência e condutividade para a membrana SPEEK modificada com 15 min de LI em função da temperatura.

Temperatura (°C)	R[Ω]	σ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
25	$4346,0 \pm 0,2$	<1
40	$1245,0 \pm 0,2$	1,0
60	$1009,0 \pm 0,2$	2,0
80	$844,0 \pm 0,2$	2,0
100	$466,0 \pm 0,2$	4,0

Quando a membrana é modificada através de sua imersão durante 15 minutos em uma solução de LI, há uma diminuição da resistência com o aumento da

temperatura. Porém, com o aumento da quantidade de LI na membrana há um aumento na resistência em comparação com a membrana SPEEK com troca iônica durante 2 minutos em solução de LI. O valor máximo de condutividade obtido foi de $3,52 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 100°C .

Foi observado para a membrana SPEEK o mesmo comportamento observado para a membrana Nafion, ou seja, com o aumento da quantidade de líquido iônico inserido, aumenta a resistência e diminui a condutividade iônica da membrana modificada. Porém, as membranas Nafion modificadas apresentaram uma condutividade superior à da membrana SPEEK, para o mesmo tempo de imersão em LI.

A condutividade superior apresentada pela membrana Nafion em comparação com a membrana SPEEK, é atribuída a três fatores: (a) domínios hidrofílicos melhor conectados internamente, (b) a água entre os domínios está mais livre para atuar na condução dos prótons e (c) os grupos funcionais $-\text{SO}_3^-$ estão condensados formando clusters iônicos (agregados iônicos) que são conectados entre si por estreitos canais tubulares hidrofílicos [147].

Os resultados de medidas de condutividade das membranas Nafion e SPEEK mostram que a adição de uma pequena quantidade de LI, durante um tempo de contato de 2 minutos, melhora a condutividade com o aumento da temperatura. Os resultados mostram que estas membranas têm potencial para serem utilizadas em uma PEMFC operando em altas temperaturas e em condições de umidade reduzida pois cumprem os requisitos de uma condutividade de prótons razoável e uma boa estabilidade térmica, como mostrado nas análises de TGA.

4.11. ESTABILIDADE OXIDATIVA

Em uma PEMFC em operação, os iniciadores mais prováveis da decomposição química da membrana são os radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e hidroperoxil ($\cdot\text{OOH}$), que são gerados na interface membrana-eletrodo. Ambos os radicais são muito reativos com polímeros, contribuindo, assim, para a sua degradação [148]. O teste Fenton, usando solução de H_2O_2 contendo uma pequena quantidade de Fe^{2+} , possibilita uma medida da estabilidade à oxidação das membranas utilizadas como trocadoras de prótons em

células a combustível. [115, 149]. O íon Fe^{2+} é um bom catalisador para a decomposição do H_2O_2 e formação dos radicais $\cdot\text{OH}$, como mostrado na equação:



A Figura 49 mostra a estabilidade das membranas Nafion e SPEEK sem e com líquido iônico no teste de Fenton, utilizando solução aquosa com H_2O_2 3% em volume e 5 ppm de sal de Fe(II). O número adicionado após o nome da membrana indica o tempo de contato entre a membrana e o LI.

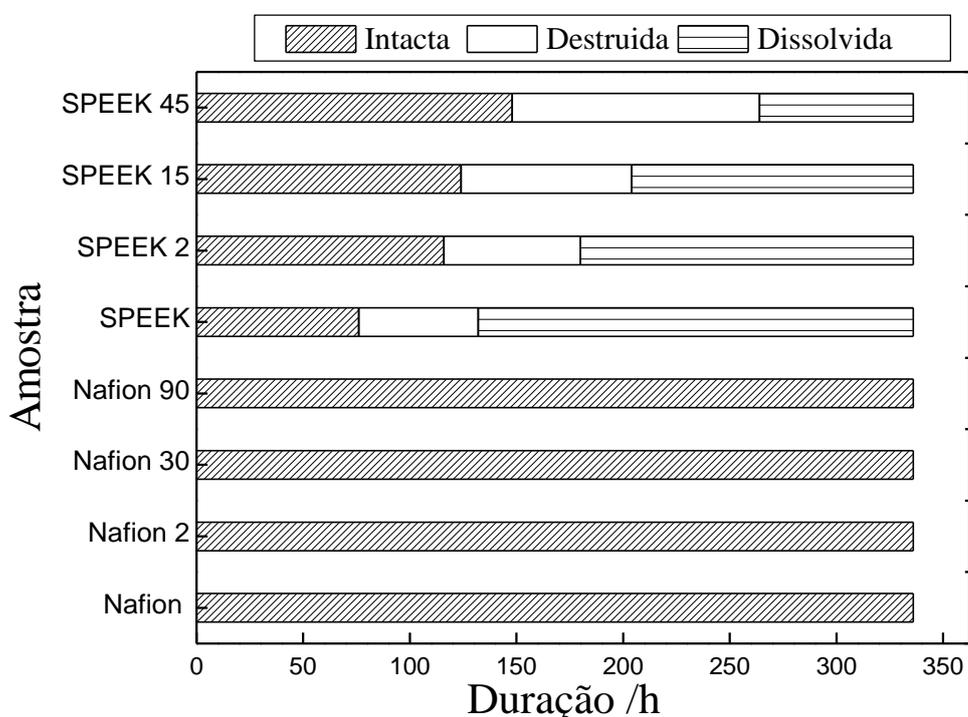


Figura 49. Degradação química da SPEEK, Nafion e membranas modificadas com o LI BMI.BF₄ no teste de Fenton por 336 h em temperatura ambiente.

A Figura 49 mostra que, após 336 h de medida, a membrana Nafion permanece intacta no reagente de Fenton, ou seja, nenhuma modificação na membrana foi observada. A adição de diferentes quantidades de LI na membrana Nafion também não provocou nenhuma modificação na membrana durante as 336 h de imersão no reagente.

A membrana SPEEK permanece intacta durante 76 h de imersão no reagente Fenton. Após esse tempo, começa a ser destruída, ou seja, a membrana fica fragmentada

e, após 56 h, inicia sua dissolução. A membrana SPEEK, com tempo de contato de 2 minutos no LI, permanece intacta durante 116 h. O processo de destruição tem duração de 64 h e, após este tempo, começa a sua dissolução. A SPEEK com tempo de contato de 15 minutos no LI, permanece intacta durante 124 h. O processo de destruição tem duração de 80 h e, após este tempo, começa a sua dissolução. Finalmente, a membrana SPEEK com tempo de contato de 45 minutos no LI permanece intacta durante 148 h. O processo de destruição tem duração de 116 h e, após este tempo começa, a sua dissolução.

Os resultados mostram que as membranas SPEEK e as membranas SPEEK modificadas ficam frágeis após um período de tempo imerso no reagente de Fenton porque apresentam rompimento. Os fragmentos da membrana sofrem completa dissolução com o aumento do tempo de imersão neste reagente. Porém, foi observado que a adição do líquido iônico nas membranas SPEEK retarda o início da destruição. Quanto maior a quantidade de líquido iônico inserida na SPEEK, maior sua estabilidade ao ataque pelo reagente de Fenton. A estabilidade das membranas SPEEK foi calculada segundo a equação:

$$E(\%) = \frac{T_{LI} - T}{T} 100 \quad (32)$$

onde T_{LI} é o tempo no qual a membrana com LI permaneceu intacta no reagente de Fenton e T é o tempo no qual a membrana pura permaneceu intacta no reagente.

As membranas aumentam sua estabilidade em 52, 63 e 95% para 2, 5 e 45 minutos em líquido iônico respectivamente.

Os resultados mostram que a incorporação do cátion BMI^+ nas membranas Nafion e SPEEK depende do tempo durante o qual as membranas foram imersas na solução de líquido iônico, ou seja, quanto maior o tempo de contato, maior a quantidade de íons H^+ trocados por cátions BMI^+ , sem que, nos tempos testados, o sistema atingisse um equilíbrio. As análises de espectroscopia de infravermelho confirmaram que houve a incorporação dos cátions BMI^+ nos polímeros. Os resultados das análises termogravimétricas mostraram uma melhoria na estabilidade térmica das membranas modificadas, aumentando a estabilidade térmica da Nafion em aproximadamente 70 °C e da SPEEK em 50 °C, provavelmente porque a interação entre o grupo $-SO_3^-$ e o cátion

BMI⁺ promove a estabilidade térmica das membranas. As medidas de condutividade mostraram que um aumento na quantidade dos cátions BMI⁺ incorporados diminui a condutividade para ambas as membranas. Contudo, a adição de uma pequena quantidade do cátion, durante 2 minutos de contato com o LI, mostra um aumento da condutividade com o aumento da temperatura. A condutividade aumentou em 40% para a membrana Nafion a 100 °C, enquanto a membrana SPEEK apresentou uma condutividade de 1,0 mS cm⁻¹, sendo este valor três ordens de magnitude maior do que a condutividade da membrana SPEEK a 100 °C, sem modificação com LI. Estes resultados mostram que tanto a membrana Nafion quanto a SPEEK, modificadas com LI durante 2 minutos, são promissoras candidatas para operar em uma PEMFC a elevadas temperaturas e em condições de umidade reduzida.

4.12. TESTES DAS MEMBRANAS EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

As curvas de polarização permitem avaliar o comportamento das membranas em uma PEMFC. As membranas modificadas com 2 minutos de imersão no LI foram selecionadas para produção dos MEAs, porque foram aquelas que apresentaram maior condutividade e boa estabilidade dimensional tanto para a Nafion como para a SPEEK. A Figura 50 apresenta as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente para a membrana Nafion e para a membrana Nafion modificada durante 2 minutos de imersão em solução aquosa de LI. A pressão dos gases H₂ e O₂ na célula foi de 2 bar, e a temperatura operacional durante a descarga, de 80 °C.

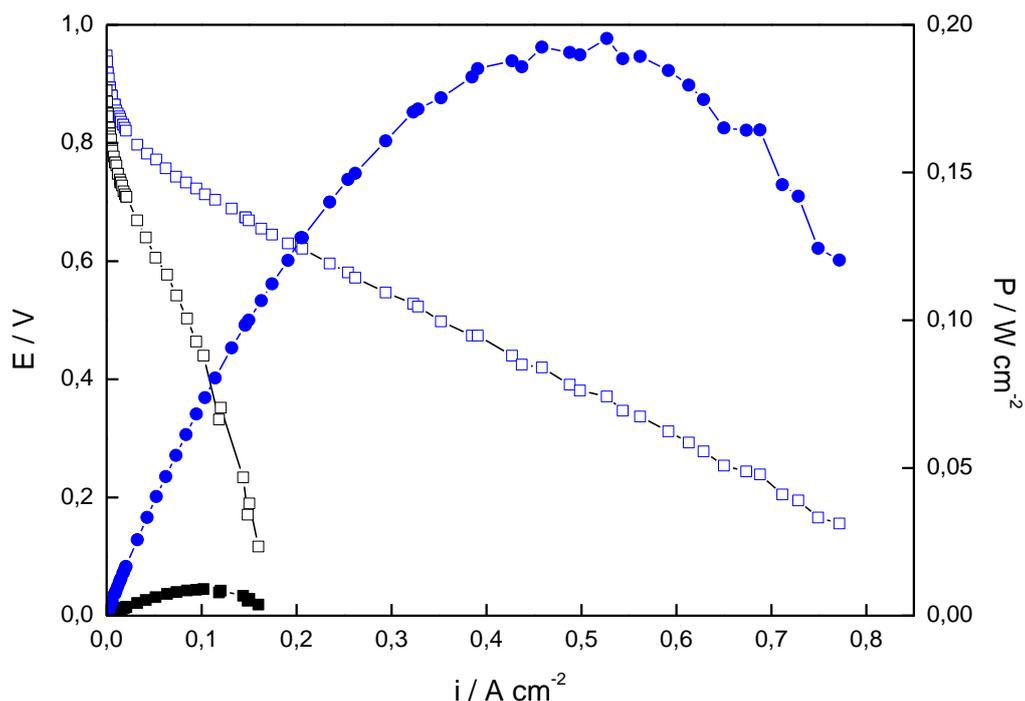


Figura 50. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana Nafion (●) e da membrana Nafion modificada com 2 minutos no LI (■). $P_{H_2} = 2$ bar, $P_{O_2} = 2$ bar. $T_{PEMFC} = 80$ °C.

Os dados de potencial de circuito aberto (OCP), de corrente máxima alcançada durante a descarga da célula e a potência máxima, obtidos pela análise das curvas de polarização e da densidade de potência, são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima da membrana Nafion e da membrana Nafion modificada com 2 minutos em LI.

Membrana	OCP (V)	$i_{m\acute{a}x}$ (mA cm ⁻²)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW cm ⁻²)
Nafion 117	0,95	771,0	190,0
Nafion /2min LI	0,89	160,0	44,0

O valor de OCP da membrana Nafion após imersão durante 2 minutos em LI foi de 0,89 V, que é próximo ao da Nafion[®] 117, de 0,95 V. A curva de descarga, quando se utiliza a Nafion sem modificação, apresenta uma região de sobrepotencial de ativação, entre 0,95 e 0,80 V, em que a reação é controlada por energia de ativação.

Quando se utiliza a membrana Nafion modificada com LI, a região de sobrepotencial de ativação se estende até 0,70 V. Após, a curva apresenta a região de sobrepotencial por queda ôhmica, indicando a resistência à condução protônica. Na presença da membrana Nafion modificada, essa região possui uma inclinação mais acentuada, relacionada com a resistência ao transporte iônico. Provavelmente a grande concentração de LI pode aumentar tanto a quantidade de pares iônicos neutros entre o cátion imidazólio e o ânion $-\text{SO}_3^-$ quanto à de agregados iônicos. Dessa forma, diminui a condutividade iônica na membrana, o que pode levar a uma redução na condução protônica [150]. Conseqüentemente, ocorre uma redução da corrente de descarga e da potência máxima, porque a reação é controlada pela resistência ao transporte protônico entre o ânodo e o cátodo, através da membrana.

A fim de elucidar cada fenômeno de polarização devido à transferência de carga e aos efeitos de transporte de massa e resistivos, foram realizadas análises de EIE durante a descarga da célula no potencial de 0,80 V, ou seja, ainda no sobrepotencial de ativação, onde a reação de descarga é controlada pela energia de ativação. A avaliação das propriedades elétricas das membranas modificadas com LI é de relevante importância para a aplicação dessas membranas como membranas trocadoras de prótons. Os diagramas de Nyquist e as simulações do circuito elétrico equivalente para os MEAs contendo a membrana Nafion ou a membrana Nafion modificada com LI estão apresentados na Figura 51.

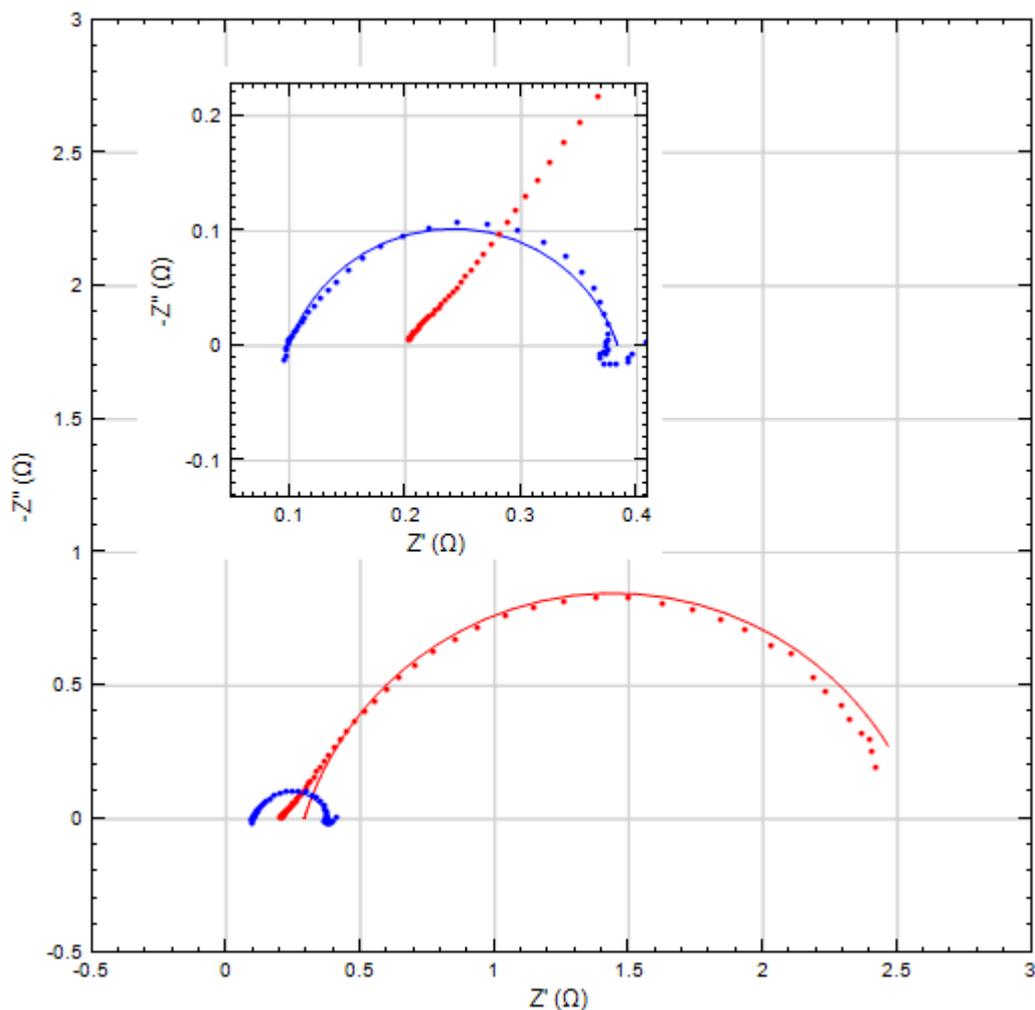


Figura 51. Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs com a membrana Nafion (azul) e Nafion modificada com LI durante 2 min (vermelho) à 0,80 V.; $P_{H_2} = 2$ bar, $P_{O_2} = 2$ bar. $T_{PEMFC} = 80$ °C.

Tanto para a Nafion quanto para a Nafion modificada, os diagramas de Nyquist apresentam dois semicírculos achatados e acoplados, um na região de alta frequência, relacionado à transferência de carga e outra na de baixa frequência, relacionado ao transporte de massa. O achatamento dos arcos é causado pela heterogeneidade da matriz do MEA. A análise da Figura 51 possibilita visualizar a modificação nos diagramas de impedância associada com a incorporação do cátion BMI^+ , que altera fortemente seu comportamento elétrico. O circuito equivalente de Randles que melhor se ajusta aos dados obtidos por impedância durante a descarga da CaC com o MEA Pt /C, tanto para a membrana Nafion quanto para a membrana Nafion modificada por 2 minutos em LI, no potencial *cc* de 0,80 V e considerando o sistema formado por eletrodo/LI/membrana/LI/eletrodo, é $[R_{\Omega}(R_1[Q_1Q_2])]$, conforme representado na Figura

52, e os valores dos elementos do circuito, obtidos na simulação, são apresentados na Tabela 15. Nesse circuito, R_{Ω} representa a resistência ôhmica na alta frequência e pode ser expressa como a soma das contribuições para a condutividade elétrica da membrana, da camada catalítica, da camada difusora dos gases e das placas bipolares, sendo que a maior contribuição é da membrana Nafion, com ou sem modificação com LI. R_{Ω} aumenta com a troca iônica, provavelmente devido a uma diminuição do grau de dissociação entre os cátions BMI^+ e os grupos aniônicos HSO_3^- , levando a uma diminuição da condutividade e comprometendo a mobilidade do próton do ânodo para o cátodo. O subcircuito (R_1Q_1) está relacionado com o diâmetro do arco capacitivo na frequência intermediária e representa o transporte através da membrana. A incorporação do cátion BMI^+ , muito maior que o H^+ presente inicialmente, parece ser a razão para o aumento da resistência da membrana, R_1 , de 1,5 para $11,7 \Omega \text{ cm}^2$. A capacitância da membrana é substituída pelo elemento de constante de fase (Q_1) porque essa capacitância é distribuída ao longo de toda a extensão de seus poros. O valor de n_1 , próximo a unidade, demonstra que o elemento de fase constante tem caráter capacitivo, mas não tem comportamento de um capacitor ideal devido a não homogeneidade da matriz polimérica. Q_2 é o elemento de fase constante que representa uma combinação apropriada de resistência e capacitância, nas baixas frequências, e representa a difusão dos íons devido ao gradiente de concentração, na interface eletrodo/solução. O valor de n_2 diminui com a incorporação do cátion BMI^+ , mostrando que o elemento de fase Q_2 muda de propriedade capacitiva para resistiva. O valor de Q_2 , em unidades de admitância Y_0 , aumenta de valor com a inserção de cátion BMI^+ , indicando maior facilidade de transporte dentro da camada de difusão.

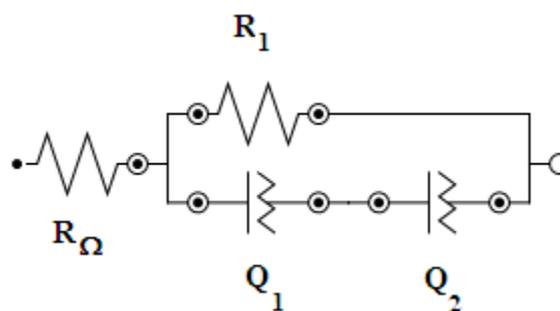


Figura 52. Circuito equivalente [$R_{\Omega}(R_1[Q_1Q_2])$].

Tabela 15. Dados do diagrama Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente $[R_{\Omega}(R_1[Q_1Q_2])]$.

Membrana	R_{Ω}	R_1	Q_1	n_1	Q_2	n_2
	$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(\Omega \text{ cm}^2)$	(mF cm^2)		$(Y_0, \Omega^{-1} \text{ cm}^2)$	
Nafion	0,48	1,50	25	0,80	0,17	0,82
Nafion / 2 min LI	1,22	11,7	38	0,80	6,60	1,45

A Figura 53 apresenta as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente para a membrana SPEEK e para a membrana SPEEK modificada durante 2 minutos em imersão no LI.

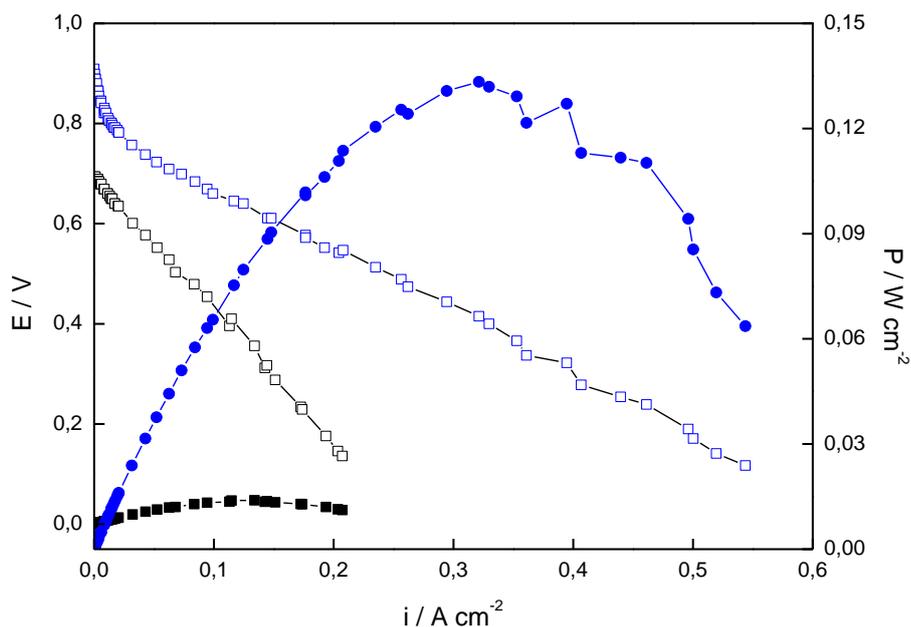


Figura 53. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana SPEEK (■) e da membrana SPEEK modificada durante 2 min de imersão em LI (●). $P_{H_2} = 2 \text{ bar}$, $P_{O_2} = 2 \text{ bar}$. $T_{PEMFC} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados de potencial de circuito aberto (OCP), corrente máxima durante a descarga da célula e potência máxima, obtidos pela análise das curvas de polarização e de densidade de potência, são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. OCP, densidade de corrente máxima e densidade de potência máxima da membrana SPEEK e da membrana SPEEK modificada com 2 min LI.

Membrana	OCP (V)	$i_{m\acute{a}x}$ (mA cm ⁻²)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW cm ⁻²)
SPEEK	0,690	207,0	15,0
SPEEK /2min LI	0,909	544,0	133,0

O valor de OCP da membrana SPEEK modificada com LI durante imersão de 2 minutos foi de 0,9 V, que é superior ao da SPEEK, de 0,69 V. Este valor de OCP para SPEEK com troca iônica é similar ao encontrado para a Nafion nas mesmas condições (0,948 V). A modificação da membrana SPEEK com LI melhorou o desempenho total da PEMFC, aumentando tanto a corrente máxima de descarga, de 207,0 para 544,0 mA cm⁻², como a densidade de potência máxima, de 15,0 para 133,0 mW cm⁻². A reta que representa o sobrepotencial de queda ôhmica diminuiu de inclinação com a troca iônica, demonstrando uma diminuição da resistência ao transporte iônico através da membrana.

Experimentos de impedância também foram feitos durante a descarga da célula, no potencial *cc* 0,80 V, com o objetivo de avaliar as modificações nas propriedades elétricas da membrana SPEEK introduzidas pela troca dos íons H⁺ por cátions BMI⁺. Os diagramas de Nyquist e as simulações do circuito para os MEAs contendo a membrana SPEEK ou a membrana SPEEK modificada com LI estão apresentados na Figura 54.

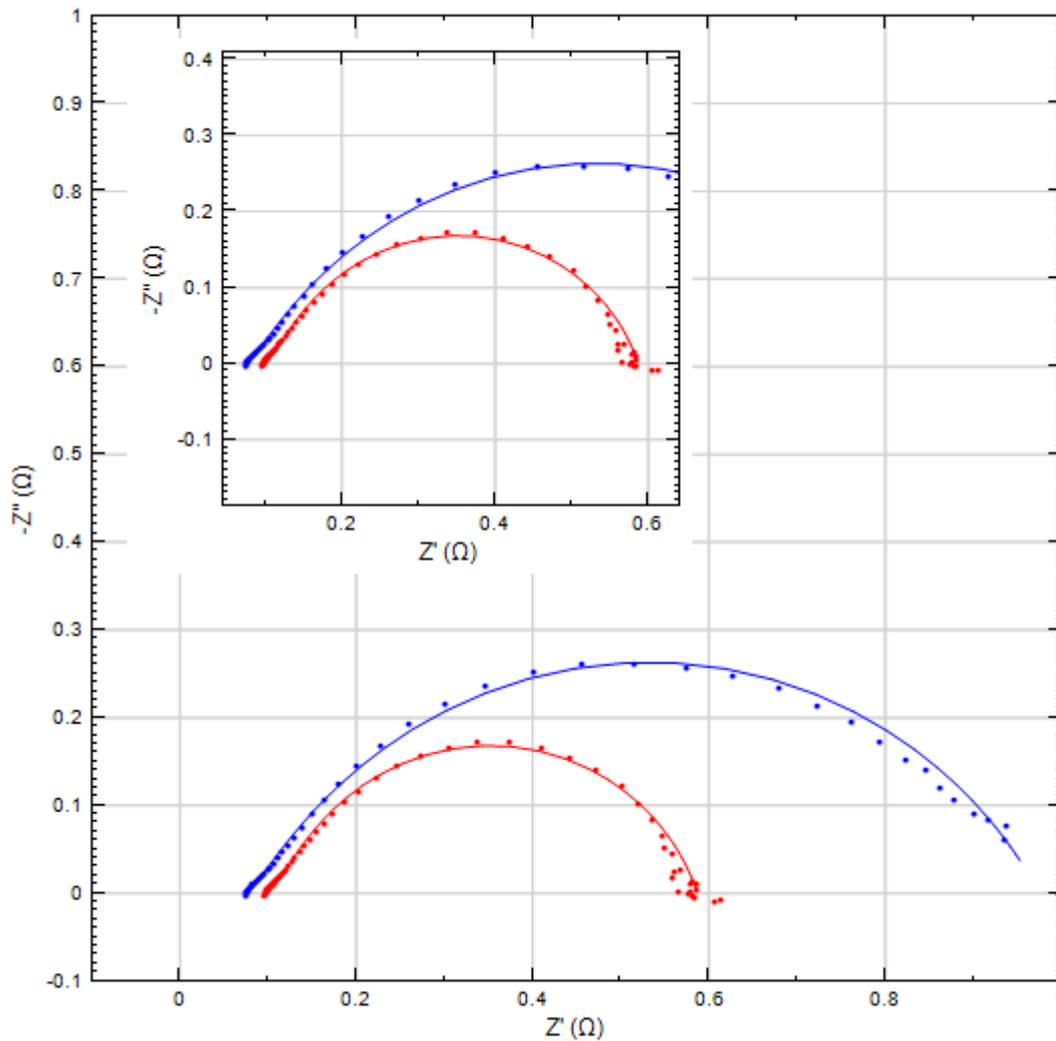


Figura 54. Diagrama de Nyquist e a simulação de circuito equivalente dos MEAs com a membrana SPEEK (azul) e SPEEK / 2 min LI (vermelho) a 0,800 V.; $P_{H_2} = 2$ bar, $P_{O_2} = 2$ bar. $T_{PEMFC} = 80$ °C.

Da mesma forma anterior, para a membrana Nafion, os diagramas de Nyquist mostram dois semicírculos achatados e acoplados, um na baixa frequência e outra na alta frequência. Os diagramas foram simulados com o circuito equivalente de Randles apresentado na Figura 52, com os mesmos elementos de circuito já descritos para MEA Pt/C com Nafion, com e sem modificação. A Tabela 17 resume os valores obtidos para cada elemento de circuito.

Tabela 17. Dados do diagrama Nyquist obtidos pela simulação do circuito equivalente $[R_{\Omega}(R_1[Q_1Q_2])]$.

Membrana	R_{Ω}	R_1	Q_1	n_1	Q_2	n_2
	($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega \text{ cm}^2$)	(mF cm^{-2})		($Y_0, \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	
SPEEK	0,36	4,35	11,2	0,80	7,31	0,48
SPEEK / 2 min LI	0,46	2,57	0,63	0,30	1,07	0,80

A adição do cátion BMI^+ aumenta a resistência R_{Ω} , provavelmente porque diminui o grau de dissociação entre esses cátions e os ânions $-\text{SO}_3^-$, formando agregados que diminuem a condutividade iônica e, conseqüentemente, a mobilidade protônica. Entretanto, a resistência R_1 , associada à membrana, diminui com a adição do LI. Da mesma forma, Q_1 também diminui, e n_1 muda de propriedades capacitivas para propriedades resistivas, e com valores menores. Isso mostra que a porosidade da membrana parece não ter sido afetada pela troca iônica, permitindo o transporte protônico através de seus canais, o que corrobora os resultados obtidos durante a descarga da célula, com a diminuição do sobrepotencial de queda ôhmica. A admitância Y_0 , relacionada com o transporte de massa até a superfície do eletrodo, através da camada de difusão, diminui com a inserção do LI.

5. CONCLUSÕES

A quantidade de cátions BMI⁺ incorporados nas membranas Nafion e SPEEK é dependente do tempo durante o qual as membranas ficaram imersas na solução de líquido iônico. A Espectroscopia de Infravermelho confirmou a incorporação dos cátions BMI⁺ nas membranas e as análises de TGA indicaram uma melhora na estabilidade térmica das membranas modificadas em relação às membranas puras. Resultados de capacidade de troca indicaram que o líquido iônico interage com os sítios de ácido sulfônico do polímero através do processo de troca iônica. A condutividade das membranas impregnadas com líquido iônico aumenta com o aumento da temperatura, porém, membranas com grande quantidade de líquido iônico incorporado têm um aumento na sua resistência, o que leva a uma diminuição da condutividade. Esse aumento da resistência pode ser atribuído à troca do próton do grupo do ácido sulfônico da membrana pelo cátion BMI⁺. Essa troca leva a uma menor condutividade devido ao menor grau de dissociação das espécies iônicas, o que conseqüentemente diminui a mobilidade protônica. O cátion BMI⁺ pode atuar como um bloqueador, interrompendo a continuidade dos clusters dos grupos do ácido sulfônico, que são responsáveis pela movimentação do próton no mecanismo de Grotthuss. Além disso, as partículas não condutoras dos cátions BMI⁺ podem bloquear a passagem dos íons através dos canais de ligação entre os clusters, restringindo o transporte de prótons pelo mecanismo veicular. Entretanto, em pequenas quantidades, resultantes da imersão durante 2 min de incorporação, e a 100 °C, o cátion BMI⁺ aumenta a condutividade da membrana Nafion em 40% e a membrana SPEEK apresenta uma condutividade de 1,0 mS cm⁻¹ a 100 °C, que é maior em três ordens de magnitude em relação à SPEEK pura na mesma temperatura. Ensaio de estabilidade oxidativa mostraram que a adição de LI na membrana SPEEK aumenta sua estabilidade em 52, 63 e 95% para 2, 5 e 45 minutos de imersão em líquido iônico, respectivamente. Entretanto, a adição de LI na membrana Nafion não altera sua estabilidade frente ao reagente de Fenton. Testes de descarga em uma PEMFC operando a 80°C e utilizando MEAs com as membranas Nafion e SPEEK modificadas durante 2 minutos com LI e ânodo e cátodo de Pt/C mostraram que a membrana Nafion com LI não apresenta um bom desempenho em comparação com a membrana Nafion comercial. Entretanto a adição de LI a membrana SPEEK aumentou tanto sua potência máxima como sua densidade de corrente máxima. Portanto, a

incorporação do cátion BMI^+ durante 2 minutos nas membranas SPEEK aumenta sua condutividade, melhorando assim o desempenho de uma PEMFC a 80 °C. Portanto, é promissora a utilização da membrana SPEEK modificada em com LI BMI.BF_4 em PEMFC operando em temperaturas superiores a 80 °C.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Wan, Z.; Liu, J.; Luo, Z.; Tu, Z.; Liu, Z.; Liu, W., *Appl. Energy* **2013**, 104, 751.
- [2] Tu, Z.; Zhang, H.; Luo, Z.; Liu, J.; Wan, Z.; Pan, M., *J. Power Sources* **2013**, 222, 277.
- [3] Pei, H.; Liu, Z.; Zhang, H.; Yu, Y.; Tu, Z.; Wan, Z.; Liu, W., *J. Power Sources* **2013**, 227, 72.
- [4] Li, L.; Zhang, Y.M., *J. Power Sources* **2008**, 175, 256.
- [5] Adjemian, K.T.; Lee, S.J.; Srinivasan, S.; Benziger, J.; Bocarsly, A.B., *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A256.
- [6] Vona, M.L.D.; Ahmed, Z.; Bellitto, S.; Lenci, A.; Traversa, E.; Licoccia, S., *J. Membr. Sci.* **2007**, 296, 156.
- [7] Lee, S.Y.; Ogawa, A.; Kanno, M.; Nakamoto, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9764.
- [8] Yasuda, T.; Nakamura, S.-I.; Honda, Y.; Kinugawa, K.; Lee, S.-Y.; Watanabe, M., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1783.
- [9] Neves, L. A.; Benavente, J.; Coelho, I. M.; Crespo, J. G., *J. Membr. Sci.* **2010**, 347, 42.
- [10] Tigelaar, D. M., Waldecker, J. R., Peplowski, K. M., Kinder, J. D., *Polymer* **2006**, 47, 4269.
- [11] Schmidt, C., Glück, T., Schmidt-Naake, G., *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 13.
- [12] Seddon, K.R., *Nat Mater* **2003**, 2, 363.
- [13] Seddon, K.R., *J Chem Tech Biotechnol* **1997**, 68, 351.
- [14] Amado, R. S.; Malta, L. F. B.; Garrido, F. M. S.; Medeiros, M. E., *Quím. Nova* **2007**, 30, 189.
- [15] Linardi, M., *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*, Artliber Editora: São Paulo, **2010**, p.63.
- [16] Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari, A., *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, 16, 981.
- [17] Lamy, C.; Jones, D.J.; Coutanceau, C.; Brault, P.; Martemianov, S.; Bultel, Y., *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 10406.
- [18] Haile, S.M., *Acta Mater.* 2003, 51, 5981.

- [19] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, Jiujun Zhang *Int. J. Hydrogen Energ* **2008**, 33, 1735.
- [20] Barbir, F.; Gomez, T., *Int. J. Hydrogen Energ* **1997**, 22, 1027.
- [21] Wan, Z.; Chang, H.; Shu, S.; Wang, Y.; Tang, H., *Energies* **2014**, 7, 3179.
- [22] Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A.A., *J. Membr. Sci.* **2005**, 259, 10.
- [23] Motupally, S.; Becker, A.J.; Weidner, J.W., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3171.
- [24] Mauritz, K. A.; Moore, R. B., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535.
- [25] Savadogo, O., *J. Power Sources* **2004**, 127, 135.
- [26] Neburcchilov, V.; Martin, J.; Wang, H.; Zhang, J., *J. Power Sources* **2007**, 169, 221.
- [27] Morancho, J.M.; Salla, J.M.; Cadenato, A.; Fernández-Francos, X.; Colomer, P.; Calventus, Y.; Ramis, X.; Ruíz, R., *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, E57.
- [28] Parka, C.H.; Lee, C.H.; Guiver, M.D.; Lee, Y.M., *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1443.
- [29] Chandan, A.; Hattenberger, M.; El-kharouf, A.; Du, S.; Dhir, A.; Self, V.; Pollet, B.G.; Ingram, A.; Bujalski, W., *J. Power Sources* **2013**, 231, 264.
- [30] Li, N.; Wang, C.; Lee, S.Y.; Park, C.H.; Lee, Y.M.; Guiver, M.D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9158.
- [31] Bae, B.; Miyatake, K.; Watanabe, M., *J. Membr. Sci.* **2008**, 310, 110.
- [32] Lee, S.Y.; Kang, N.R.; Shin, D.W.; Lee, C.H.; Lee, K-S.; Guiver, M.D.; Lib, N.; Lee, Y.M., *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9795.
- [33] Shin, D.W.; Lee, S.Y.; Kang, N.R.; Lee, K.H.; Guiver, M.D.; Lee, Y.M., *Macromolecules* **2013**, 46, 3452.
- [34] Perrot, C.; Gonon, L.; Marestin, C.; Gebel, G., *J. Membr. Sci.* **2011**, 379, 207.
- [35] Miyatake, K.; Furuya, H.; Tanaka, M.; Watanabe, M., *J. Power Sources* **2012**, 204, 74.
- [36] Xu, N.; Guo, X.X.; Fang, J.H.; Xu, H.J.; Yin J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, 47, 6992.
- [37] Xiao, L.; Zhang, H.; Jana, T.; Scanlon, E.; Chen, R.; Choe, E.W.; Ramanathan, L.S.; Yu, S.; Benicewicz, B.C., *Fuel Cells* **2005**, 5, 287.
- [38] Rikukawa, M.; Sanui, K., *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1463.

- [39] Wang, J.T.; Zhang, Y.M.; Wu, H.; Xiao, L.L.; Jiang, Z.Y., *J. Power Sources* **2010**, 195, 2526.
- [40] Gao, Y.; Robetson, G.P.; Guiver, M.D.; Jian, X.G.; Mikhailenko, S.D.; Kaliaguine, S., *Solid State Ionics* **2005**, 176, 409.
- [41] Kerres, J.A., *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 3.
- [42] Kerres, J.; Tang, C-M.; Graf, C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 4571.
- [43] Yang, T.; Liu, C., *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 5666.
- [44] Jaafar, J.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Nagai, K., *J. Membr. Sci.* **2011**, 382, 202.
- [45] Hande, V.R.; Rath, S.K.; Rao, S.; Patri, M., *J. Membr. Sci.* **2011**, 372, 40.
- [46] Luu, D.X.; Kim, D., *J. Membr. Sci.* **2011**, 371, 248.
- [47] Intaraprasit, N.; Kongkachuichay, P., *J Taiwan Inst Chem Eng* **2011**, 42, 190.
- [48] Sengül, E.; Erdener, H.; Akay, R.G.; Yücel, H.; Baç, N.; Eroglu, I., *Int. J. Hydrogen Energ.* **2009**, 34, 4645.
- [49] Carbone A, Pedicini R, Portale G, Longo A, D'Ilario L, Passalacqua E. *J. Power Sources* **2006**, 163, 18.
- [50] Jiang, R.; Kunz, H.R.; Fenton, J.M., *J. Power Sources* **2005**, 150, 120.
- [51] Roziere, J.; Jones, D.J., *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 503.
- [52] Do, K.N.T.; Kim, D., *J. Power Sources* **2008**, 185, 63.
- [53] Jothi, P.R.; Dharmalingam, S., *J. Membr. Sci.* **2014**, 450, 389.
- [54] Di Vona, M.L.; Marani, D.; D'Epifanio, A.; Traversa, E.; Trombetta, M.; Licocchia S., *Polymer* **2005**, 46, 1754.
- [55] Peighambardoust, S.J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M., *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, 35, 9349.
- [56] Kreuer, K.D., *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 29.
- [57] Perles, C.E., *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2008**, 18, 281.
- [58] Hsu, W.Y.; Gierke, T.D., *J. Membr. Sci.* **1983**, 13, 307.
- [59] Lteif, R.; Dammak, L.; Larchet, C.; Auclair, B., *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1187.
- [60] Kim, M.-H.; Glinka, C. J.; Grot, S. A.; Grot, W. G., *Macromolecules* **2006**, 39, 4775.
- [61] Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A.A., *J. Membr. Sci.* **2005**, 259, 10.

- [62] Haubold, H.-G.; Vad, T.; Jungbluth, H.; Hiller, P., *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 1559.
- [63] Fujimura, M.; Hashimoto, T.; Kawai, H., *Macromolecules* **1981**, 14, 1309.
- [64] Gebel, G., *Polymer* **2000**, 41, 5829.
- [65] Gebel, G.; Lambard, J., *Macromolecules* **1997**, 30, 1914.
- [66] Freger, V., *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 24.
- [67] Weber, A.Z.; Newman, J., *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4679.
- [68] Ihonen, J.; Mikkol, M.; Lindbergh, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, A1152.
- [69] Hwang, G.S.; Kaviany, M.; Gostick, J.T.; Kientiz, B.; Weber, A.Z.; Kim, M.H., *Polymer* **2011**, 52, 2584.
- [70] Agmon, N., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 456.
- [71] Kreuer, K.D.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610.
- [72] Deluca, N.W.; Elabd, Y.A., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, 44, 2201.
- [73] Eikerling, M.; Kornyshev, A. A.; Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J.; Walbran, S., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3646.
- [74] Hogarth, W.H.J.; Costa, J.C.D.; Lu, G.Q., *J. Power Sources* **2005**, 142, 223.
- [75] Ye, X.; Yang, C., Wang, J. *Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B676.
- [76] Liang, L.; Ganb, Q.; Nancarrow, P., *J. Membr. Sci.* **2014**, 450, 407.
- [77] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 373, 1.
- [78] Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- [79] Earle, M.J., Seddon, K.R., *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391.
- [80] Larriba, M.; Navarro, P.; Garcia, J.; Rodriguez, F., *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 120, 392.
- [81] Müller, A.; Górak, A., *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 97, 130.
- [82] Tunckol, M.; Serp, P.; Toulouse, D., *Carbon* **2012**, 50, 4303.
- [83] Ammam, M.; Fransaer, J., *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 818.
- [84] Rymarczyk, J.; Carewska, M.; Appetecchi, G.B.; Zane, D.; Alessandrini, F.; Passerini, S., *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2153.
- [85] Montanino, M.; Alessandrini, F.; Passerini, S.; Appetecchi, G.B., *Electrochim. Acta* **2013**, 96, 124.

- [86] Basiricò, L.; Lanzara, G., *J. Power Sources* **2014**, 271, 589.
- [87] Yang, B.; Li, C.; Zhou, J.; Liu, J.; Zhang, Q., *Electrochim. Acta* **2014**, 148, 39.
- [88] Dahi, A.; Fatyeyeva, K.; Langevin, D.; Chappey, C.; Rogalsky, S.P.; Tarasyuk, O.P.; Marais, S., *Electrochim Acta* **2014**, 130, 830.
- [89] Malik, R.S.; Tripathi, S.N.; Gupta, D.; Choudhary, V., *Int. J. Hydrogen Energ.* **2014**, 39, 12826.
- [90] Bubalo, M.C.; Radošević, K.; Redovniković, I.R.; Halambek, J.; Srček, V.G.; *Ecotox. Environ. Safe.* **2014**, 99, 1.
- [91] Hagiwara, R.; Lee, J.S., *Electrochemistry* **2007**, 75, 23.
- [92] Yue, C.; Fang, D.; Liu, L.; Yi, T-F., *J. Mol. Liq.* **2011**, 163, 99.
- [93] Shao, Y.Y.; Yin, G.P.; Wang, Z.B.; Gao, Y.Z., *J. Power Sources* **2007**, 167, 235.
- [94] Rao, G.R.; Rajkumar, T.; Varghese, B., *Solid State Sci.* **2009**, 11, 36.
- [95] Chagnes, A.; Allouchi, H.; Carré, B.; Lemordant, D., *Solid State Ion.* **2005**, 176, 1419.
- [96] Susan, Md.A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M., *Chem. Commun.*, **2003**, 15, 938.
- [97] Sandoval, A.P.; Feliu, J.M.; Torresi, R.M.; Suarez-Herrera, M.F., *RSC Adv.* **2014**, 4, 3383.
- [98] Ramesh, S.; Uma, O.; Shanti, R.; Yi, L.J.; Ramesh, K., *Measurement* **2014**, 48, 263.
- [99] Lee, S.-Y.; Yasuda, T.; Watanabe, M., *J. Power Sources* **2010**, 195, 5909.
- [100] Rana, U.A.; Forsyth, M.; Macfarlane, D.R.; Pringle, J.M., *Electrochim. Acta* **2012**, 84, 213.
- [101] Liew, C.-W.; Ramesh, S.; Arof, A.K., *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 39, 2917.
- [102] Lee, S.Y.; Ogawa, A.; Kanno, M.; Nakamoto, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9764.
- [103] Lee, S.-Y.; Yasuda, T.; Watanabe, M., *J. Power Sources* **2010**, 195, 5909.
- [104] Yuso, M.V.M.; Cuberes, M.T.; Romero, V.; Neves, L.; Coelho, I.; Crespo, J.G.; Rodríguez-Castellón, E.; Benavente, J., *Int. J. Hydrogen Energ.* **2014**, 39, 4023.
- [105] Martinez, M.; Molmeret, Y.; Cointeaux, L.; Iojoiu, C.; Lepretre, J.-C.; Kissi, N.E.; Judeinstein, P.; Sanchez, J.-Y., *J. Power Sources* **2010**, 195, 5829.

- [106] Schauer, J.; Sikora, A.; Pliskova, M.; Malis, J.; Mazúr, P.; Paidar, M.; Bouzek, K., *J. Membr. Sci.* **2011**, 367, 332.
- [107] Díaz, M.; Ortiz, A.; Vilas, M.; Tojo, E.; Ortiz, I., *Int. J. Hydrogen Energ.* **2014**, 39, 3970.
- [108] Yang, J.; Che, Q.; Zhou, L.; He, R.; Savinell, R.F. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 5940.
- [109] Cai, K.D.; Yin, G.P.; Zhang, H.; Wang, Z.B.; Du, C.Y.; Gao, Y.Z., *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 238.
- [110] Padilha, J.C., Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas. Tese de doutorado a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Porto Alegre, **2007**, p 12.
- [111] Sekhon, S. S.; Lalia, B. S.; Park, J. S.; Kim, C. S.; Yamada, K., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2256.
- [112] Zaidi, S.M.J., *Arab. J. Sci. Eng.* **2003**, 28, 183.
- [113] Yee, R. S. L.; Zhang, K.; Ladewig, B. P., *Membranes* **2013**, 3, 182.
- [114] de Almeida, S. H.; Kawano, Y., *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, 58, 569.
- [115] Xing, P.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Mikhailenko, S.D.; Wang, K.; Kaliaguine, S., *J. Membr. Sci.* **2004**, 229, 95.
- [116] Chen, J.; Guo, Q.; Li, D.; Tong, J.; Li, X., *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2012, 22, 26.
- [117] Hande, E V. R.; Rath, S. K.; Rao, S.; Patri, M., *J. Membr. Sci.* **2011**, 372, 40.
- [118] Ramadhan, L.O.A.N.; Radiman, C.L.; Suendo, V.; Wahyuningrum, D.; Valiyaveetil, S., *Procedia Chemistry* **2012**, 4, 114.
- [119] Mikhailenko, S. D.; Celso, F.; Kaliaguine, S., *J. Membr. Sci.* **2009**, 345, 315.
- [120] Holbrey, J.D; Seddon, K.R., *J.Chem. Soc., Dalton Trans* **1999**, 13, 2133.
- [121] Li, X.; Roberts, E.; Holmes, S.M.; Zholobenko, V., *Solid State Ionics.* **2007**, 178, 1248.
- [122] Tan, S.; Belanger, D., *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23480.
- [123] Malik, M. A.; Hashim, M. A.; Nabi, F., *Chem. Eng. J.* **2011**, 171, 242.
- [124] Moganty, S. S.; Baltus, R. E.; Roy, D., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 483, 90.

- [125] Yang, J.; Che, Q.; Zhou, L.; He, R.; Savinell, R. F., *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 5940.
- [126] Sen, U.; Çelik, S.Ü.; Ata, A.; Bozkurt, A., *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 2808.
- [127] Mistry, M.K.; Subianto, S.; Choudhury, N.R.; Dut, N.K., *Langmuir* **2009**, 25, 9240.
- [128] Yi, S.; Zhang, F.; Li, W.; Huang, C.; Zhang, H.; Pan, M., *J. Membr. Sci.* **2011**, 366, 349.
- [129] Hietala, S.; Koel, M.; Skou, E.; Elomaa, M.; Sundholm, F., *J. Mater Chem* **1998**, 8, 1127.
- [130] Zhai, M.L.; Chen, J.H.; Hasegawa, S.; Maekawa, Y., *Polymer* **2009**, 50, 1159.
- [131] Stefanithis, I.D.; Mauritz, K.A., *Macromolecules* **1990**, 23, 2397.
- [132] Bose, S.; Kuila, T.; Nguyen, T. X. H.; Kim, N. H.; Lau, K.; Lee, H., *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 813.
- [133] Li, D.; Guo, Q.; Zhai, W.; Tong, J.; Tan, X., *Procedia Engineering* **2012**, 36, 34.
- [134] Malik, R.S.; Verma, P.; Choudhary, V., *Electrochim. Acta* **2015**, 152, 352.
- [135] Zaidi, S.M.J.; Mikhailenko, S.D.; Robertson, G.P.; Guiver, M.D.; Kaliaguine, S., *J. Membr.* **2000**, 173, 17.
- [136] Che, Q.; He, R.; Yang, J.; Feng, L.; Savinell, R.F., *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, 647.
- [137] Moore, R.B.; Martin, C.R., *Macromolecules* **1988**, 21, 1334.
- [138] Zawodzinski, T.A.; Davey, J.; Valerio, J.; Gottesfeld, S., *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 297.
- [139] Wang, F.; Hickenr, M.; Kim, Y.S.; Zawodzinski, T.A.; Mcgrath, J.E. - *J. Memb. Sci.* 2002, **197**, 231.
- [140] Salgado, J.R., *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 3766.
- [141] Rinaudo, M., *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 603.
- [142] Schmidt, C.; Glueck, T.; Schmidt-Naake, G. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 13.
- [143] Casciola, M.; Donnadio, A.; Sassi, P., *J. Power Sources* **2013**, 235, 129.
- [144] Eikerling, M.; Kornyshev, A. A.; Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J.; Walbran, S., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3646.
- [145] Shao, Z. G.; Joghee, P.; Hsing, I-M., *J. Membr. Sci.* **2004**, 229, 43.

- [146] Amjadi, M.; Rowshanzamir, S.; Peighambaroudost, S.J.; Hosseini, M.G.; Eikani, M.H., *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 9252.
- [147] Kreuer, K.D.; *Solid State Ionics* **2000**, 136, 149.
- [148] Lei, Z.; Sanjeev, M., *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**, 153, A1062.
- [149] Hübner, G.; Roduner, E., *J.Mater.Chem.* **1999**, 9, 409.
- [150] Liew C.; Ramesh S.; Arof A.K.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 2917.
- [151] Yuan X.Z.; Wang H.J.; Sun J.C.; Zhang J.J.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 4365.