ANA LAURA GONÇALVES BIANCOLLI

**Influência dos contaminadores do hidrogênio produzido pela
desidrogenação do etanol no desempenho de células a
combustível de membranas protônicas e aniônicas**

**Tese apresentada ao Instituto de Química de São
Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para a obtenção do título de doutor em
ciências.**

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Edson A. Ticianelli

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS

2019

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

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Biancolli, Ana Laura Gonçalves

Influência dos contaminadores do hidrogênio produzido pela desidrogenação do etanol no desempenho de células a combustível de membranas protônicas e aniônicas / Ana Laura Gonçalves Biancolli. — São Carlos, 2019.
179 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

1. Células a combustível. 2. Eletroquímica. 3. Etanol. 4. Hidrogênio. I.
Título.

Dedico esta tese de doutorado aos meus pais, Oraíde e Leacir, por sempre acreditarem em minha capacidade, pela educação que me deram, carinho, amor e oportunidades que me guiaram até aqui. Obrigada por sempre estarem ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

- Ao Instituto de Química de São Carlos, pelo apoio e infraestrutura;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas concedidas no Brasil e no exterior (Processos: 2015/09210-3 e 2016/13277-9), à CAPES e ao CNPq pela bolsa no início do projeto (Processo: 133604/2014-4);
- Ao Prof. Dr. Edson A. Ticianelli, pela excelente orientação acadêmica, paciência, atenção e, principalmente, pela oportunidade que me proporcionou ir para França durante a graduação, a qual fez despertar meu interesse por eletroquímica, que por fim resultou neste doutorado direto.
- Ao Dr. Valdecir A. Paganin, pelo grande apoio, ideias, histórias, risadas e fundamental ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. John R. Varcoe que me recebeu em seu laboratório durante um ano na Universidade de Surrey, Inglaterra. Agradeço pela orientação, ótima hospitalidade e amizade;
- Aos colegas de laboratório do Q10 com os quais dividi esses 5 anos, obrigada pela ajuda, discussões e por fazerem do nosso ambiente de trabalho um lugar leve e alegre;
- Ao Dr. Thiago Lopes pela valiosa ajuda com impedância e ideias;
- Às minhas companheiras de laboratório na Inglaterra, Lian e Julia pela ajuda e amizade;
- Ao Daniel Herranz da Universidad Autonoma de Madrid pela contribuição no desenvolvimento das membranas e ionômeros de MPRD;
- À minha família na Inglaterra, Fernanda, Marcela, Helen, Elisabete, Alexandre e suas lindas filhas Estela e Catarina. Este um ano de intercâmbio não teria sido tão incrível sem vocês;
- À Dra. Elisabete Santiago (Bete), novamente, pela amizade, enorme contribuição no laboratório, discussões e na melhoria da síntese dos ionômeros;
- Ao Mike, por ter feito de Guildford uma cidade mais colorida mesmo em meio a tanta neblina, pelas incríveis viagens, apoio e paciência durante o período de escrita da tese;
- Aos meus pais, aos quais dedico este trabalho, por serem minha base;
- À minha irmã, Luana, pela admiração, paciência e desabafos;
- Às minhas tias, tios, primos e primas pelos momentos vividos, pelo apoio, incentivo e carinho;
- Às minhas queridas amigas de São Carlos, Lets, Taís, Tati, Mayra e Malú, pela grande amizade de muitos anos, pelos momentos de alegria, distração e por saber que sempre posso contar com vocês;
- Às minhas queridas amigas que conheci durante o curso de graduação, Leticia, Munique, Rebecca e Dawany, por me entenderem, pela amizade, risadas e força durante todo este percurso;
- Aos amigos que a França me deu, Thatá, Denise e Nicolas que apesar da saudade e distância, sei que posso contar para sempre;
- À todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação pessoal e profissional.

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo”.

Winston Churchill

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a influência dos principais contaminadores presentes no hidrogênio produzido pela desidrogenação catalítica do etanol (acetato de etila, acetaldeído e etanol não reagido) no desempenho de células a combustível de membranas protônicas (PEMFCs) e aniônicas (AEMFCs). As investigações compreenderam a elucidação dos processos e reações envolvidos nos correspondentes sistemas eletródicos, bem como dos fenômenos que governam o desempenho eletroquímico nos meios alcalino e ácido, na ausência e na presença dos subprodutos oriundos da desidrogenação. Para as AEMFCs, as pesquisas inicialmente compreenderam a síntese de ionômeros e membranas e a otimização de seus desempenhos em células unitárias, utilizando hidrogênio puro e catalisadores eletródicos convencionais (Pt-Ru/C no ânodo e Pt/C no cátodo). Através da análise por diferentes técnicas, foi possível esclarecer que o etanol não reagido é o principal veneno no caso das PEMFCs, sendo que o acetaldeído e o acetato de etila têm contribuições menores para este envenenamento. Foram investigados diferentes eletrocatalisadores nos eletrodos a fim de se obter melhores desempenhos, sendo que o melhor resultado foi observado quando se utilizou o catalisador de Pt-Co/C no cátodo da célula (e Pt/C no ânodo), sendo que em 0,7 V a perda em densidade de potência foi de apenas 20% em comparação à uma célula alimentada por H₂ puro e com Pt/C em ambos os eletrodos. No caso da AEMFC, foi possível obter ionômeros inéditos, que combinados com as membranas sintetizadas, resultaram em células com densidade de potência máxima acima de 1 W cm⁻². No entanto, devido à instabilidade química, ao serem expostos aos contaminadores, os materiais parecem sofrer degradação, o que leva à perda quase total e irreversível do desempenho da célula.

ABSTRACT

In this work, the influence of the main contaminants present in the hydrogen produced by the catalytic dehydrogenation of ethanol (ethyl acetate, acetaldehyde and unreacted ethanol) on the performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) and anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) were studied. Investigations comprised the elucidation of the processes and reactions involved in the corresponding electrode systems, as well as the phenomena governing the electrochemical performance in the alkaline and acidic media, and in the absence and in the presence of the by-products arising during the dehydrogenation process. For the AEMFCs, the research initially involved the syntheses of ionomers and membranes and the optimization of their performances in single cells, using pure hydrogen and conventional electrocatalysts (Pt-Ru/C in the anode and Pt/C in the cathode). Through analyses by different techniques, it was possible to clarify that unreacted ethanol is the main poison in the case of PEMFCs, with acetaldehyde and ethyl acetate having minor contributions. Different catalysts were tested in order to obtain better fuel cells performances, and the best result was achieved when the Pt-Co/C catalyst was used at the cathode (with Pt/C at the anode), for which the loss of power density was only 20% compared to a cell fed by pure H₂ and with Pt/C on both electrodes (working at 0.7 V). In the case of the AEMFC, new ionomers were obtained that combined with the synthesized membranes resulted in cells with a maximum power density above 1 W cm⁻². However, due to the chemical instability, when exposed to the contaminants, these materials seem to undergo degradation, leading to almost total and irreversible losses of the cell performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Distribuição do consumo de energia primária no mundo por combustível (em porcentagem): petróleo (linha verde), carvão (linha cinza), gás natural (linha vermelha), hidroelétricas (linha azul), energia nuclear (linha amarela) e energias renováveis (linha laranja).	22
Figura 2- Ilustração de um sistema híbrido para aplicação veicular, o qual gera, através da desidrogenação do etanol sobre catalisador de Cu/ZrO ₂ , energia elétrica e uma mistura de combustíveis com calor específico de combustão acima do valor encontrado para o etanol puro.....	27
Figura 3- Gráfico do número de publicações por ano sobre o tópico PEMFCs extraídos da plataforma Web of Science®. Palavras-chaves utilizadas para pesquisa: “proton exchange membrane fuel cell” ou “PEMFC” ou “proton exchange membrane”.	28
Figura 4- Diagrama esquemático de uma PEMFC mostrando as principais espécies sendo transportadas através da célula e as reações envolvidas.	29
Figura 5- Estrutura do Nafion®	30
Figura 6- Diagrama esquemático de uma AEMFC as principais espécies sendo transportadas através da célula.	32
Figura 7- Gráfico do número de publicações por ano sobre o tópico AEMFCs extraídos da plataforma Web of Science®. Palavras-chaves utilizadas para pesquisa: “anion exchange membrane fuel cell” ou “AEMFC” ou “anion exchange membrane”.....	33
Figura 8 - Desempenhos de AEMFCs alimentadas por H ₂ reportados na literatura desde 2000.	34
Figura 9- Molécula de ETFE (poli(etileno-co-tetrafluoroetileno)).....	35
Figura 10- Exemplo de preparação de uma membrana de troca aniônica enxertada via irradiação com polímero base de ETFE enxertado com cloreto de vinilbenzila (VBC) e quaternizado com trimetilamina (TMA).	36
Figura 11- a) Representação das reações de enxertia (primeira seta) e aminação (segunda seta) para a síntese de membranas de troca aniônica; b) Estruturas finais para as AEMs aminadas com três tipos de amina: AEM-TMA, AEM-MPY e AEM-MPRD, respectivamente.	43
Figura 12- Imagem real dos filmes enxertados com VBC após secagem.	44
Figura 13- Imagem real de uma membrana funcionalizada por TMA. A membrana é basicamente transparente com um leve tom amarelado. Na foto colocou-se a membrana sobre um papel sulfite.....	45
Figura 14- Imagem real do pó de ETFE após a reação de enxertia por VBC.	48
Figura 15- Imagem real dos produtos finais: ionômeros em pó após a passagem por moinho de bolas (AEI-TMA à esquerda e AEI-MPY à direita).	49
Figura 16- Arranjo experimental utilizado para a contaminação simulada do sistema de Sato et al.	54

Figura 17- Imagem real do sistema de contaminação e captação de efluentes utilizado. 1- Célula a combustível; 2- umidificador externo para o ânodo, por onde o hidrogênio contaminado entra na célula; 3- recipiente a -5°C contendo a mistura de acetato de etila, etanol e acetaldeído; 4- sistema de captação dos efluentes pós-cátodo e pós-ânodo, resfriado a -1,5°C.....	55
Figura 18- a) Imagem real da bomba seringa acoplada à entrada de hidrogênio da célula a combustível. 1-entrada de H ₂ puro; 2- entrada de O ₂ ; 3- PEMFC; 4- bomba seringa; 5- entrada do contaminador junto à linha de hidrogênio; b) Desenho esquemático representando a imagem em (a).....	60
Figura 19- Espectros Raman do filme ETFE comercial (linha preta) e da membrana intermediária ETFE-g-VBC (linha vermelha).	63
Figura 20- Mapas Raman 3D (a) e 2D (b) de uma secção transversal através do “miolo” do filme de ETFE-g-VBC. A escala de cores representa a razão da área entre a banda de 1612 cm ⁻¹ , característica das cadeias de poli (VBC), normalizada com a banda 835 cm ⁻¹ , correspondente às ligações C-F presentes no polímero-base de ETFE. O eixo y representa a espessura da membrana e o x o comprimento.	64
Figura 21- Espectros Raman da membrana intermediária de ETFE-g-VBC e sucessivas membranas aminadas por diferentes grupos de cabeça.	65
Figura 22- Comparação relativa das condutividades do ânion Cl ⁻ entre as AEMs usadas neste estudo (AEMs 100% hidratadas em água, dados de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando célula de 4 pontos).....	67
Figura 23- Imagens de MEV do pó de ETFE enxertado ampliado a) 90x, b) 450x e c) 1100x e imagens do produto final AEI-TMA ampliado d) 95x, e) 300x e f) 1300x. As barras de tamanho representam 100 µm nas imagens “a” e “d” e 10 µm nas imagens restantes.	70
Figura 24- Análise termogravimétrica sob o fluxo de ar de amostras do pó de ETFE precursor (linha preta), do pó enxertado AEI-ETFE-g-VBC (linha vermelha), do pó AEI-TMA-BB1-e1 (linha verde), do pó AEI-MPY-BB1-e1 (linha azul) e do pó AEI-MPRD-AT1-BB2-e2 (linha laranja).	73
Figura 25- Imagens de MEV das amostras: AEI-TMA-TL081 ampliada em a) 55x, b) 300x e c) 500x e AEI-TMA-TL581 em d) 60x, e) 100x e f) 400x. As barras de tamanho representam 100 µm nas imagens “a”, “d” e “e”, sendo 10 µm nas imagens restantes.....	74
Figura 26- Imagens de MEV de cátodos e ânodos contendo os AEIs TMA-BB1-e1, MPY-BB1-e1 e MPRD-AT1-BB2-e2; material de partida: pó de ETFE Z8820-x; ampliação: 85x para todos. Catalisador do catodo = Pt/C (40%Pt) e catalisador do ânodo = PtRu/C (50% Pt, 25%Ru) - cargas de 0,4 mg _{Pt} cm ⁻²	76
Figura 27- Imagens de MEV de a) pequenas esferas globulares (aglomerados catalíticos PtRu/C) cobrindo uma partícula AEI-MPY; ampliada 1100x; b) partícula de AEI-MPY sem recobrimento por catalisador mas rodeada por PtRu/C; ampliação de 550x; c) catalisador de Pt/C recobrindo as fibras de papel carbono; ampliação de 800x.	77
Figura 28- Eletrodos catódicos e anódicos contendo AEIs TMA-TL081 e TMA-TL581 na camada catalítica, ampliação de 85x para todos. Catalisador do cátodo = Pt/C (40%Pt) e catalisador do ânodo = PtRu/C (50% Pt, 25%Ru) - cargas de 0,4 mg _{Pt} cm ⁻²	78
Figura 29- Análise elementar de um eletrodo anódico contendo PtRu/C e AEI-TMA-BB1-e1 na camada catalítica. Outros elementos como N, O e Cl ⁻ também foram analisados, mas não foram incluídos na tabela abaixo.	79
Figura 30- Análise elementar de uma única partícula de ionômero (MPY-BB1-e1) parcialmente recoberta pelo catalisador PtRu/C. Outros elementos como N, O e Cl ⁻ também foram analisados, mas não foram incluídos na tabela abaixo.	80

Figura 31- Análise elementar de um eletrodo catódico (catalisador de Pt/C, AEI-MPY-BB1-e1l) mostrando uma região onde todas as áreas analisadas possuem alto teor de platina e baixo teor de flúor. Outros elementos como N, O e Cl- também foram analisados, mas não foram incluídos na tabela. abaixo. 80

Figura 32- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três MEAs todos contendo a mesma membrana **AEM-TMA** (IEC=2,05 mmol g⁻¹), mas três diferentes lotes de **AEI-TMA** (IECs entre 1,81 e 1,94 mmol g⁻¹) nos eletrodos. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 83

Figura 33- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três MEAs todos contendo a mesma membrana **AEM-TMA** (IEC=2,05 mmol g⁻¹) e o mesmo ionômero **AEI-TMA** (IEC=1,94 mmol g⁻¹), mas diferentes lotes de eletrodos. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 83

Figura 34- Curvas de polarização e densidade de potência para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três MEAs todos contendo a mesma membrana **AEM-TMA** (IEC=2,05 mmol g⁻¹), mas ionômeros AEI-TMA sintetizados a partir de pós de ETFE com diferentes tamanhos de partículas. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 85

Figura 35- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para diferentes MEAs todos contendo **AEM-TMA** e AEIs em diferentes % em massa em ambos os eletrodos. **a)** Em verde: 30% de AEI-TMA, em preto: 20% de AEI-TMA; **b)** Em verde: 30% de AEI-MPY, em preto: 20% de AEI-MPY; **c)** em verde: 30% de AEI-MPRD, em preto: 20% de AEI-MPRD;. Ânodos: Pt-Ru/C e cátodos: Pt/C; cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 88

Figura 36- Curvas de polarização e densidade de potência para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs cada um contendo AEM e AEIs aminados pelo mesmo grupo quaternário (convenção AEI-ânodo/AEM /AEI-cátodo): **(1)** Em azul: AEI-TMA / AEM-TMA / AEI-TMA; **(2)** Em verde: AEI-MPY / AEM-MPY / AEI-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEI MPRD / AEM-MPRD / AEI-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga AEI de 20% em massa para AEI-TMA e 30% para AEI-MPY e AEI-MPRD, cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 89

Figura 37- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs todos contendo **AEI-TMA** nos eletrodos combinados com as diferentes membranas: **(1)** Em azul: AEM-TMA; **(2)** Em verde: AEM-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEM-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 91

Figura 38- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs todos contendo **AEI-MPRD** nos eletrodos combinados com as diferentes membranas: **(1)** Em azul: AEM-TMA; **(2)** Em verde: AEM-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEM-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 30% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻². 91

Figura 39- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs todos contendo **AEI-MPY** nos eletrodos combinados com as diferentes membranas: **(1)** Em azul: AEM-TMA; **(2)** Em verde: AEM-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEM-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 30% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻²..... 92

Figura 40- Gráficos do potencial de célula x log₁₀(densidade de corrente) para os dados extraídos das Figuras 37, 38 e 39 entre 0,02 e 0,2 A cm⁻²..... 93

Figura 41- Mudanças nos gráficos do potencial de célula x log₁₀(densidade de corrente) de 0,02 a 0,2 A cm⁻², extraídos dos testes de AEMFCs com MEAs contendo: **a)** AEM-MPRD e AEI-MPRD e **b)** AEM-TMA e AEI-TMA. Dados coletados imediatamente após a ativação da célula e depois de 20, 42 e 70 h a 0,7 V e a 60 °C (88% e 92% de umidades relativas para o H₂ no ânodo e o O₂ no cátodo, respectivamente. Catalisadores: Pt-Ru/C nos ânodos e Pt/C nos cátodos, 0,4 mg_{Pt} cm⁻²). 96

Figura 42- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos **a)** efluentes pós ânodo e **b)** efluentes pós cátodo, quando a AEMFC TMA/TMA/TMA era alimentada por H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol no ânodo e O₂ puro no cátodo. Detector: índice de refração (RID-10A)..... 98

Figura 43- Curvas de polarização no estado estacionário de uma AEMFC **TMA/TMA/TMA** com ânodo de PtRu/C alimentado com um fluxo de H₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol (após 20, 40 e 60 min de contaminação) em comparação com H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo: 300 mL min⁻¹, umidificado no umidificador externo a 55 °C); Cátodo: O₂ puro (taxa de fluxo: 500 mL min⁻¹, umidificado no umidificador interno da estação de testes a 55 °C); T_{célula}= 60 °C. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻²..... 99

Figura 44 - Curvas de polarização no estado estacionário de uma AEMFC **MPRD/MPRD/MPRD** com ânodo de PtRu/C alimentado com um fluxo de H₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol (por 60 min) em comparação com H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo: 500 mL min⁻¹, umidificado no umidificador externo a 55°C); Cátodo: O₂ puro (taxa de fluxo: 500 mL min⁻¹, umidificado no umidificador interno da estação de testes a 55°C); T_{célula}=60°C. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻²..... 99

Figura 45- Voltametrias cíclicas do ânodo (Pt-Ru/C) das AEMFCs **a)** **MPRD/MPRD/MPRD** e **b)** **TMA/TMA/TMA** após a alimentação da célula a combustível unitária com O₂ no cátodo e H₂ contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a 60 °C com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻²..... 100

Figura 46- **a)** Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt/C. 105

Figura 47- **a)** Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Sn/C..... 105

Figura 48- **a)** Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-W/C 106

Figura 49- **a)** Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Co/C 106

Figura 50 - **a)** Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Cr/C 106

Figura 51- Difratogramas de raios X para os diferentes eletrocatalisadores estudados.	107
Figura 52- Espectros de absorção de raios X (XAS) in situ dos catalisadores de Pt/C, Pt-W/C e Pt-Sn/C, potencial do eletrodo em 0,5 V, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L	108
Figura 53- a) Curvas de polarização no estado estacionário e b) cronoamperometrias a 0,7 V da PEMFC com ânodo operado sob H ₂ envenenado com os principais produtos de reações do etanol em comparação com: H ₂ puro, H ₂ advindo do sistema real de desidrogenação do etanol e H ₂ contaminado com 100 ppm de CO. Ânodo de Pt/C: H ₂ puro ou H ₂ contaminado (taxa de fluxo = 150 mL min ⁻¹); Cátodo de Pt/C: oxigênio puro. T = 70°C. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,01 mg _{Pt} cm ⁻²	109
Figura 54- Espectros de massa padrões (Corrente Relativa vs m/z) do Etanol, CO ₂ , CO, Acetaldeído, Ácido Acético e Acetato de Etila.	111
Figura 55- a) Cronoamperometria da célula PEM unitária alimentada por hidrogênio contaminado por acetato de etila no potencial da célula de 0,7 V, variando-se a concentração do contaminador. b) Espectro de massas obtido online durante o experimento citado em (a).	112
Figura 56- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt/C alimentado com um fluxo de H ₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com H ₂ puro. Ânodo: H ₂ puro ou H ₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min ⁻¹); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min ⁻¹). T = 70°C, b) Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,01 mg _{Pt} cm ⁻²	114
Figura 57 - a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt-W/C alimentado com um fluxo de H ₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com um ânodo de Pt/C alimentado com H ₂ puro. Ânodo: H ₂ puro ou H ₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min ⁻¹); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min ⁻¹). T = 70°C, b) Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,01 mg _{Pt} cm ⁻²	114
Figura 58- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt-Sn/C alimentado com um fluxo de H ₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com um ânodo de Pt/C alimentado com H ₂ puro. Ânodo: H ₂ puro ou H ₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min ⁻¹); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min ⁻¹). T = 70°C, b) Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,01 mg _{Pt} cm ⁻²	115
Figura 59- Gráfico de barras comparando as densidades de corrente em 0,7 V de PEMFCs com os três catalisadores anódicos em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado por acetato de etila, acetaldeído ou etanol (Cátodos: Pt/C).	116
Figura 60- Voltametrias cíclicas do ânodo de a) Pt/C, b) Pt-Sn/C e c) Pt-W/C após a alimentação da célula a combustível unitária com O ₂ no cátodo e H ₂ contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a 70 °C com velocidade de varredura de 20 mVs ⁻¹	117
Figura 61- Voltametrias cíclicas do cátodo enquanto a célula a combustível unitária era alimentada com argônio no cátodo e H ₂ contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo de a) Pt/C, b) Pt-Sn/C e c) Pt-W/C. Curvas obtidas a 70°C com taxa de varredura de 20 mVs ⁻¹	119

Figura 62- Circuito equivalente do modelo de linha de transmissão para um conjunto membrana eletrodos de uma célula a combustível tipo PEM alimentada com H_2/O_2 . $R_{membrana}$ se refere à resistência ôhmica ao transporte de prótons na membrana de Nafion[®], R_{cc} representa a resistência ôhmica ao transporte de prótons ao longo da camada catalítica catódica, C_{cc} representa a capacitância do eletrodo, R_{tc} representa a resistência à transferência de carga para a reação de redução de oxigênio e $R_{elétrica}$ representa a soma das resistências de contato e dos materiais (camada difusora e placas coletoras de corrente elétrica, bem como de todos os contatos elétricos entre os diferentes materiais). 120

Figura 63- Gráfico tipo Nyquist da impedância do plano complexo do conjunto membrana eletrodos tendo como catalisadores Pt/C em ambos os eletrodos. DC sob densidade de corrente de $\sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e AC de 5% do valor de DC, com frequências de variação de AC entre 100 kHz até 0.1 Hz. Membrana polimérica utilizada: Nafion[®] 115, com célula a 70°C e alimentada com H_2/O_2 sob um fluxo de 100/150 mL min^{-1} , respectivamente. 121

Figura 64- Gráficos tipo Nyquist da impedância do plano complexo de uma PEMFC com catalisadores Pt-Sn/C no eletrodo anódico e Pt/C no eletrodo catódico, quando a célula foi submetida a uma densidade de corrente de $64,9 \text{ mA cm}^{-2}$, na ausência e presença de contaminadores. 122

Figura 65- Curvas do sobrepotencial total da célula, ânodo e cátodo (diferença entre os sobrepotenciais de células não contaminadas e contaminadas) em diversas densidades de corrente: 15,8; 43,3; 64,9; 86,6 e 108,2 mA.cm^{-2} 124

Figura 66- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes do ânodo da PEMFC quando exposto a 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula e nos diversos catalisadores estudados. Detectores: índice de refração (RID-10A) e UV-vis (210nm). Picos observados: ácido acético em 15 min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores anódicos: Pt/C **a,d,g**; Pt-W/C **b,e,h**; Pt-Sn/C **c,f,i**. Catalisador catódico: Pt/C em todas as células. A inserção em "a" mostra picos de etanol detectados pelo RID. 125

Figura 67- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt/C e cátodo de **Pt-Cr/C**, sendo o ânodo alimentado com um fluxo de H_2 envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com H_2 puro. Ânodo: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min^{-1}); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min^{-1}). $T = 70^\circ\text{C}$, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ 130

Figura 68- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt/C e cátodo de **Pt-Co/C**, sendo o ânodo alimentado com um fluxo de H_2 envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com H_2 puro. Ânodo: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min^{-1}); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min^{-1}). $T = 70^\circ\text{C}$, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,01 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ 131

Figura 69- Gráfico de barras comparando a densidade de corrente em 0,7 V de PEMFCs com os três catalisadores **catódicos** em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado por acetato de etila, acetaldeído ou etanol (Ânodos: Pt/C). 132

Figura 70- a) Voltametrias cíclicas do ânodo de Pt/C: Primeiros ciclos após a alimentação da célula a combustível unitária com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. **b)** Voltametrias cíclicas do cátodo de PtCo/C enquanto a célula a combustível unitária era alimentada com argônio no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a 70°C com taxa de varredura de 20 mVs^{-1} 133

Figura 71- a) Voltametrias cíclicas do ânodo de Pt/C: Primeiros ciclos após a alimentação da célula a combustível unitária com O₂ no cátodo e H₂ contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. **b)** Voltametrias cíclicas do cátodo de PtCr/C enquanto a célula a combustível unitária era alimentada com argônio no cátodo e H₂ contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a 70°C com taxa de varredura de 20 mVs⁻¹. 133

Figura 72- Gráficos tipo Nyquist da impedância do plano complexo de uma PEMFC com catalisadores Pt/C no eletrodo anódico e Pt-Co/C no eletrodo catódico, quando a célula foi submetida a uma densidade de corrente de 43,3 mA cm⁻², na ausência e presença de contaminadores. 134

Figura 73- Curvas do sobrepotencial total da célula, ânodo e cátodo (diferença entre os sobrepotenciais de células não contaminadas e contaminadas) em função da densidade de corrente. Células com catalisadores bimetálicos no lado do cátodo: Pt-Co/C e Pt-Cr/C. Ânodo: Pt/C 135

Figura 74- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós cátodo da PEMFC quando exposta a 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: **Pt/C no ânodo e Pt/C, Pt-Cr/C ou Pt-Co/C no cátodo**. 137

Figura 75- a) Curvas de polarização no estado estacionário de PEMFCs com membranas de diferentes espessuras: Nafion 212, Nafion 117 e Nafion 115. Ânodos alimentados com fluxo de H₂ passando por uma solução resfriada a -5°C contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação, em comparação com H₂ puro. Ânodo Pt/C: H₂ puro ou H₂ contaminado; Cátodo Pt/C: oxigênio puro. T = 70°C, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. 140

Figura 76- Gráfico de barras comparando a densidade de corrente em 0,7 V de PEMFCs com as três membranas em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado pela mistura contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação do etanol (Ânodos e Cátodos: Pt/C). 141

Figura 77- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós ânodo (esquerda) e pós cátodo (direita) da PEMFC contendo membrana **Nafion 117** quando exposta ao H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: Pt/C ânodo e cátodo. 142

Figura 78- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós ânodo (esquerda) e pós cátodo (direita) da PEMFC contendo membrana **Nafion 115** quando exposta ao H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: Pt/C ânodo e cátodo. 143

Figura 79- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós ânodo (esquerda) e pós cátodo (direita) da PEMFC contendo membrana **Nafion 212** quando exposta ao H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: Pt/C ânodo e cátodo. 143

Figura 80- Curvas de polarização no estado estacionário das PEMFCs PtSn/Pt, PtSn/PtCo e Pt/PtCo quando o ânodo era alimentado com fluxo de H₂ passando por uma solução resfriada a -5°C contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação, em comparação com as respectivas células alimentadas por H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min⁻¹); Cátodo Pt/C: oxigênio puro (taxa de fluxo = 200 mL min⁻¹). T = 70°C, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. 146

Figura 81- Gráfico de barras comparando a densidade de corrente em 0,7 V de PEMFCs com as três membranas em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado pela mistura contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação do etanol (Ânodos e Cátodos: Pt/C). 147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades químicas e físicas das membranas sintetizadas. IEC- capacidade de troca iônica; WU- capacidade de absorção de água; t_{hyd} – espessura da membrana hidratada; t_{dehyd} – espessura da membrana desidratada; TPS - porcentagem de intumescimento das membranas em termos de espessura devido à absorção de água.	66
Tabela 2- Condições da reação de enxertia e valores de IEC para nove sínteses de AEI-TMA.	68
Tabela 3- Condições da reação de enxertia e valores de IEC obtidos para os AEIs funcionalizados por MPY e MPRD	72
Tabela 4- Condições da reação de enxertia e valores de IEC para AEIs sintetizados a partir de materiais de partida com diferentes tamanhos de partículas: TL581 (200-300 μm) e TL081 (80-150 μm).	74
Tabela 5- Valores da resistência iônica da membrana ($m\Omega cm^2$) antes e durante a contaminação nas correntes 73, 300 e 500 mA.	102
Tabela 6- Caracterização estrutural dos eletrocatalisadores utilizados por energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.	104
Tabela 7- Valores da concentração de ácido acético dos efluentes catódicos quando o hidrogênio era contaminado por cada um dos subprodutos da desidrogenação do etanol (acetato de etila, acetaldeído e etanol). Dados para célula operando a 0,7 V e com os diferentes catalisadores catódicos sob investigação.	138
Tabela 8- Valores da concentração dos efluentes anódicos e catódicos ($mmol L^{-1}$) quando o hidrogênio era contaminado pela mistura dos subprodutos da desidrogenação do etanol (acetato de etila, acetaldeído e etanol). Dados para célula operando a 0,7 V e com as diferentes membranas sob investigação.	144

LISTA DE ABREVIATURAS

AEI – Ionômero de troca aniônica
AEM – Membrana de troca aniônica
AEMFC – Célula a combustível de membrana de troca aniônica
AFC – Célula a combustível alcalina
CL – Camada catalítica
DEFC – Célula a combustível de etanol direto
DRX – Difractometria de raios X
ECSA – Área eletroquimicamente ativa
EDX – Espectroscopia por dispersão de energia de Raios X
ETFE – Poli(etileno-co-tetrafluoroetileno)
EW – Peso equivalente
GDE – Eletrodo de difusão gasosa
GDL – Camada de difusão gasosa
IEC – Capacidade de troca iônica
MEA – Conjunto eletrodos/membrana
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MPL – Camada microporosa
MPRD – N-metilpiperidina
MPY – N-metilpirrolidina
PEM – Membrana de troca protônica
PEMFC – Célula a combustível de membrana de troca protônica
ROH – Reação de oxidação de hidrogênio
RRO – Reação de redução de oxigênio
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão
TMA – Trimetilamina
UPW – Água ultrapura
VBC – Cloreto de vinilbenzila
WU – Capacidade de absorção de água
XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 A CRISE ENERGÉTICA GLOBAL	21
1.2 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	23
1.3 ETANOL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DESIDROGENAÇÃO	25
1.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA PROTÔNICA (PEMFCs)	28
1.4.1 Membranas de Nafion® em PEMFCs.....	29
1.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ANIÔNICA (AEMFCs)	31
1.5.1 As membranas de troca aniônica (AEMs)	34
1.5.2 Ionômeros de troca aniônica (AEIs)	37
1.5.3 AEMFCs e o gerenciamento da água.....	38
1.6 A INFLUÊNCIA DOS CONTAMINADORES.....	39
 2 OBJETIVOS	 41
 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	 42
3.1 PARTE A – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA ANIÔNICA (AEMFC)	42
3.1.1 Síntese das Membranas de Troca Aniônica (AEMs).....	42
3.1.1.1 Enxertia dos filmes irradiados	43
3.1.1.2 Funcionalização das membranas enxertadas.....	44
3.1.1.3 Conversão total das ETFE-AEMs para a forma Cl⁻	45
3.1.2 Síntese dos Ionômeros de Troca Aniônica (AEIs).....	45
3.1.2.1 Enxertia dos pós de ETFE irradiados	47
3.1.2.2 Funcionalização dos pós enxertados com TMA, MPY e MPRD	48
3.1.2.3 Conversão total do ETFE-AEI para a forma de cloreto (Cl⁻).....	48
3.1.3 Caracterização das AEMs e AEIs.....	49
3.1.3.1 Capacidade de Absorção de Água (WU – do inglês water uptake)	49
3.1.3.2 Capacidade de Troca Iônica (IEC – do inglês Ion Exchange Capacity).....	50
3.1.3.3 Condutividade das membranas sintetizadas	51
3.1.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) dos ionômeros sintetizados.....	51
3.1.3.5 Espectros Raman.....	51
3.1.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de Raios X (EDX).....	52
3.1.4 Investigação dos materiais sintetizados em células a combustível.....	52

3.1.4.1	<i>Fabricação dos eletrodos</i>	52
3.1.4.2	<i>Montagem do conjunto eletrodos/membrana (MEA) e estudos eletroquímicos em células unitárias</i>	53
3.1.4.3	<i>Contaminação das AEMFCs - Sistema de contaminação simulado</i>	53
3.1.4.4	<i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)</i>	55
3.2	PARTE B – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)	56
3.2.1	<i>Preparação dos eletrocatalisadores</i>	56
3.2.2	<i>Caracterização físico-química dos materiais e eletrodos</i>	56
3.2.2.1	<i>Energia Dispersiva de Raios X (EDX)</i>	57
3.2.2.2	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	57
3.2.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	58
3.2.2.4	<i>Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)</i>	58
3.2.3	<i>Preparação do eletrodo de difusão de gás, camada catalisadora e MEA</i>	58
3.2.4	<i>Contaminação da PEMFC - bomba seringa acoplada à célula</i>	59
3.2.5	<i>Estudos eletroquímicos em célula unitária</i>	60
3.2.6	<i>Espectrometria de Massas online acoplada ao ânodo</i>	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1	PARTE A – AEMFC	62
4.1.1	<i>Síntese e Caracterização dos materiais sintetizados</i>	63
4.1.1.1	<i>Membranas de troca aniônica (AEMs)</i>	63
4.1.1.2	<i>Ionômeros de troca aniônica (AEIs)</i>	67
4.1.1.2.1	<i>Testes de repetibilidade da síntese</i>	67
4.1.1.2.2	<i>Síntese de AEIs com diferentes grupos quaternários</i>	70
4.1.1.2.3	<i>Estudo de diferentes tamanhos de pó precursor de ETFE</i>	73
4.1.2	<i>Caracterização dos eletrocatalisadores utilizados</i>	75
4.1.3	<i>Caracterização dos eletrodos contendo os pós de ionômero de troca aniônica estudados na camada de catalisador</i>	75
4.1.4	<i>Testes dos materiais sintetizados em Células a Combustível</i>	81
4.1.4.1	<i>Testes de repetibilidade com AEI aminado por TMA</i>	81
4.1.4.2	<i>AEIs com diferentes tamanhos de partículas – grupo funcional TMA</i>	84
4.1.4.3	<i>Efeito da quantidade de AEI nos eletrodos</i>	86
4.1.4.4	<i>Efeito da combinação de AEIs e AEMs funcionalizados por diferentes grupos amônio-quaternários (TMA, MPY e MPRD)</i>	89
4.1.4.5	<i>Estudos in-situ da estabilidade a curto prazo</i>	95

4.1.5 Contaminação das AEMFCs com os subprodutos da reação de desidrogenação do etanol.....	97
4.1.6 Conclusões Parciais da Parte A.....	102
4.2 PARTE B – PEMFC.....	103
4.2.1 Caracterização dos eletrocatalisadores utilizados.....	104
4.2.2 Contaminação e desempenho eletroquímico – Ânodo e cátodo de Pt/C.....	109
4.2.3 Comparação dos desempenhos da célula com os ânodos: Pt/C, Pt-W/C e Pt-Sn/C. Contaminadores a 1000 ppm.	113
4.2.4 Estudos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	120
4.2.5 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	125
4.2.5.1 Distribuição de contaminadores versus potencial	127
4.2.6 Comparação dos desempenhos da célula com os cátodos Pt-Cr/C e Pt-Co/C. Contaminadores a 1000 ppm	129
4.2.6.1 Estudos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	134
4.2.7 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – efluentes do cátodo e ânodo.....	136
4.2.8 Simulação da atmosfera real do sistema envolvendo o reator de desidrogenação do etanol.....	139
4.2.8.1 Contaminação simulada usando membranas de Nafion® 115, 117 e 212.....	139
4.2.8.1.1 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – efluentes do cátodo e ânodo durante contaminação simulada – PEMFCs com membranas de Nafion® 117, 115 e 212.	142
4.2.8.2 Contaminação simulada com MEAs contendo os catalisadores menos afetados pela contaminação – membrana Nafion® 115	144
4.2.9 Conclusões Parciais da Parte B.....	148
5 CONCLUSÕES	149
REFERÊNCIAS	150
APÊNDICE A.....	163
APÊNDICE B.....	167
ANEXO A	169

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

1.1 A CRISE ENERGÉTICA GLOBAL

Desde 1970, o mundo tem presenciado um rápido crescimento na demanda de energia, a qual tem sido satisfeita principalmente pelo uso de combustíveis fósseis¹. De acordo com o relatório do World Energy Council de 2016¹, desde 1970, o consumo de energia mais do que dobrou. O período de 1970 a 2015 foi marcado por um notável crescimento econômico em escala mundial e um exagerado crescimento populacional, de 3,7 bilhões em 1970 para 7,4 bilhões em 2015.

De acordo com previsões feitas neste relatório, o Consumo Total de Energia Final (TFC) crescerá em 25% de 2014 a 2030, sendo este impulsionado pelo aumento da atividade industrial, aumento na demanda por transporte e crescimento ao acesso à energia elétrica, o que aumenta a demanda residencial e comercial. Além disso, a previsão¹ é que a demanda por eletricidade dobrará até 2060, uma vez que os estilos de vida urbanos baseados em tecnologia exigem muito mais eletricidade. Os fatores que contribuem para isso são o crescimento da classe média, aumento da renda *per capita* e, por consequência, o maior uso de aparelhos e máquinas que demandam eletricidade.

A energia para o setor de transportes representa quase um terço do consumo total final da energia global^{2,3}. O setor de transporte é composto de vários subsetores, incluindo transporte rodoviário, marítimo, aéreo e ferroviário. Apesar dos ganhos em eficiência, a demanda global de energia neste setor aumentou em 39% entre 2000 e 2016, um crescimento atribuído à expansão do movimento global de mercadorias e a alta geral na demanda por transporte em países emergentes e em desenvolvimento, entre outros fatores³. Além disso, o setor de transporte responde por cerca de 23% das emissões globais de gases do efeito estufa relacionados à energia⁴.

Neste contexto, ao longo dos últimos anos, a demanda por fontes alternativas de energia (combustíveis não fósseis) vem aumentando como resultado do crescimento supracitado. As questões climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases nocivos ao meio ambiente também motivaram a procura por fontes

de energia limpas⁵. Além disso, os combustíveis fósseis, incluindo carvão e petróleo, têm disponibilidade limitada e, também, muitos fatores sociais, políticos, econômicos e geográficos podem influenciar no preço e na disponibilidade dos mesmos, o que pode impactar negativamente a economia mundial.

Em decorrência destes fatores, como pode ser visto na Figura 1 extraída da referência 6, o uso de energias renováveis vem crescendo nos últimos 10 anos, entretanto, o petróleo advindo de combustíveis fósseis ainda é o combustível dominante no mundo.

Figura 1- Distribuição do consumo de energia primária no mundo por combustível (em porcentagem): petróleo (linha verde), carvão (linha cinza), gás natural (linha vermelha), hidroelétricas (linha azul), energia nuclear (linha amarela) e energias renováveis (linha laranja).

Fonte: BP. **Statistical Review of World Energy**. Londres, Reino Unido, Junho de 2018, Edição 67 (Relatório).

Em 2017, cinco países anunciaram sua intenção de proibir vendas de novos carros a diesel e gasolina - até 2030 (Índia, Holanda e Eslovênia) e até 2040 (França e Reino Unido). Além disso, no final do ano, uma coalizão entre empresas da China, Europa e Estados Unidos lançou o EV100, uma nova campanha para acelerar a absorção de veículos elétricos (EVs) e a criação da infraestrutura associada. Além da introdução do EV100 e outras iniciativas, 2017 foi um ano marcante para os fabricantes de automóveis ao anunciarem as linhas de produtos elétricos³, sendo mais de US\$ 90 bilhões em investimentos neste setor. De acordo com a BNEF (Bloomberg New Energy Finance), até 2021 haverá mais de 300 diferentes modelos de EVs disponíveis, 150 acima dos disponíveis ao final de 2017⁴.

Em face ao cenário apresentado, considerando o crescimento na demanda energética e toda a poluição causada pelo uso de combustíveis fósseis, parece urgente mais incentivos ao desenvolvimento de fontes renováveis e limpas de energia. Dentro deste contexto, o uso de hidrogênio como combustível em células a combustível parece oferecer uma solução promissora e sustentável.

1.2 AS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são consideradas conversores de energia eficientes e não poluentes; elas oferecem densidades de energia e eficiência energética muito mais elevadas quando comparadas aos outros dispositivos não eletroquímicos de conversão de energia atuais. São, portanto, consideradas promissoras para aplicações em transporte, aparelhos portáteis, entre outros, nos quais o seu funcionamento envolve a transformação de energia química diretamente em energia elétrica. No entanto, a eficiência com que isto é feito depende em grande parte dos eletrodos catalíticos, dos materiais utilizados e da natureza do combustível e do agente oxidante utilizado. Nas células convencionais, estes são o hidrogênio e oxigênio (do ar), respectivamente ^{7,8}.

Nas últimas décadas, diferentes tipos de células a combustível têm sido desenvolvidos, sendo a classificação desses dispositivos dada em função do eletrólito utilizado. Como exemplos tem-se a célula combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), a de ácido fosfórico (PAFC, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*); a de carbonato fundido (MCFC, do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*); a de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*); além das células a combustível alcalinas que podem ser subdivididas em eletrólito líquido (AFC, do inglês *Alkaline Fuel Cell*) e em membrana trocadora de ânions (AEMFC, do inglês *Anion Exchange membrane Fuel Cell*). Outros dois subtipos de células a combustível são aquelas alimentadas por metanol ou etanol no ânodo, sendo nestes casos conhecidas como célula a combustível de metanol ou etanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell* ou DEFC, do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell*), podendo ser formadas por membranas trocadora de prótons ou ânions ^{7,8,9,10,11}.

Entre as citadas, as PEMFCs têm sido amplamente exploradas para uma vasta gama de aplicações nas últimas duas décadas, devido à sua inicialização já a

temperatura ambiente e alta densidade de potência, que são particularmente adequadas para uso em veículos de transporte, dispositivos portáteis e aplicações estacionárias residenciais de energia⁷. No entanto, há problemas ainda não resolvidos relativos a elas, incluindo o alto custo das membranas, a complexa gestão da água e a lenta cinética da reação de redução de oxigênio^{8,9,10}. Neste contexto, as células alcalinas também tem sido alvo de grande interesse nos últimos anos, uma vez que esse tipo de célula pode potencialmente resolver muitos dos inconvenientes das PEMFCs, incluindo eletrocinéticas mais fáceis (especialmente no cátodo) e a possibilidade do uso de catalisadores de metais não nobres^{7,11,12}.

Um fator importante a ser considerado em células a combustível movidas a hidrogênio é que o principal componente da célula, o conjunto eletrodos/eletrólito (denominado MEA – do inglês *Membrane Electrode Assembly*), é sensível a contaminadores presentes no combustível. Dessa forma, impurezas presentes no combustível podem ser responsáveis pela queda do seu rendimento energético.

A pureza do hidrogênio gasoso é fortemente dependente da fonte, ou seja, da forma como é produzido. Enquanto o hidrogênio produzido por eletrólise é essencialmente limpo, o gás rico em hidrogênio produzido por reforma de biocombustíveis, entre os quais etanol, ou combustíveis fósseis contém quantidades consideráveis de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Além disso, pequenas quantidades de impurezas orgânicas (níveis de ppm) e de espécies contendo enxofre podem estar presentes. Algumas das espécies gasosas, tais como CO e as que contêm enxofre, são conhecidas por serem altamente venenosas para o MEA e devem ser removidas do fluxo de gás antes de entrar na célula a combustível¹³.

Por outro lado, um obstáculo para o uso mais intenso das AFC é a baixa tolerância à presença de CO₂ no hidrogênio que é usado como combustível, o que dificulta o uso do gás obtido por reforma; o CO₂ é absorvido pelo eletrólito (KOH) gerando um sal insolúvel (K₂CO₃) que se deposita no ânodo e bloqueia o acesso do gás reagente¹⁴. Apesar de já existirem sistemas externos à célula que procuram evitar esse problema¹⁵, recentemente têm sido desenvolvidas membranas poliméricas aniônicas sólidas para substituir o eletrólito líquido, o que diminui os efeitos negativos do CO₂¹⁶.

Em resumo, as pesquisas sobre a tolerância da PEMFC e AEMFC a certas impurezas, bem como dos mecanismos de contaminação, recentemente, começaram

a ganhar mais atenção^{17,18}. Mais adiante este assunto será discutido em maiores detalhes.

1.3 ETANOL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR DESIDROGENAÇÃO

O etanol representaria a escolha ideal como combustível para oxidação direta dada à sua alta energia específica teórica (8030 Wh kg^{-1}), não toxicidade e a sua disponibilidade a partir de fermentação da biomassa (o que o classifica um combustível renovável)^{19,20}. Adicionalmente, a utilização do etanol – líquido a temperatura ambiente – evita a inconveniente e difícil estocagem física de gás hidrogênio necessária para alimentação das células.

No entanto, o desenvolvimento das DEFCs é bastante limitado pela enorme dificuldade de quebra da ligação C-C do etanol em temperaturas baixas (80 a 120°C), resultando num desempenho eletroquímico muito baixo em relação às células PEM alimentadas com H_2 puro. Assim, para que a tecnologia de DEFCs se torne viável, uma série de entraves tecnológicos precisa ser superada^{21,22}. No caso de células alcalinas, apesar de apresentarem uma maior eficiência do que no caso de células PEM, o uso do etanol é dificultado, entre outros fatores, pela grande quantidade de CO_2 produzida durante a sua oxidação²³.

Entretanto, conforme acima mencionado, o etanol também pode ser utilizado para a produção de H_2 através de sua reforma, sendo este assunto objeto de inúmeras investigações^{24,25,26,27}. Inúmeras reações acontecem durante esse processo sobre catalisadores metálicos²⁷, sendo que muitas delas têm como produto o monóxido de carbono que inicialmente é gerado em grandes quantidades, o que inviabiliza o uso direto do hidrogênio produzido em células a combustível, pois nesse caso a quantidade de CO deve ser menor que 10 ppm²². De fato, levar o teor de CO a este nível é ainda um importante e custoso desafio tecnológico que tem envolvido a reação de deslocamento gás-água²⁸, oxidação parcial do CO²⁹, etc.

Em um outro enfoque, inúmeros catalisadores têm sido investigados para promover maior tolerância do ânodo da célula a este contaminador, que são, por exemplo, os casos dos materiais bimetálicos nanoparticulados, conforme será discutido mais adiante. Dificuldades associadas com o fato de que a tolerância se estende razoavelmente somente até 100 ppm de CO e que os materiais produzidos não

apresentam a estabilidade requerida, indicam que este problema ainda não está resolvido^{30,31,32}.

Outra forma de se produzir hidrogênio através do etanol é pela desidrogenação catalítica deste álcool e que foi recentemente proposta^{33,34,35} como uma alternativa que leva à produção de hidrogênio livre de CO e contendo apenas traços de CO₂, tendo sido proposto o seguinte conjunto de reações para o processo global:

Desidrogenação do etanol para **acetaldeído**:

Reação entre etanol e acetaldeído para **acetato de etila**:

Adição aldólica do acetaldeído para a espécie intermediária acetaldol:

Desidratação do acetaldol para **crotonaldeído**:

Oxidação do acetaldol para espécie de carboxilato adsorvido:

Hidrogenação / oxidação do acetaldol para **2-butanol** e/ou **butanona**:

Descarboxilação do carboxilato a **propanona**:

Dentro deste contexto, Sato et al. desenvolveram um sistema inédito de geração de hidrogênio livre de CO obtido por meio das reações de desidrogenação do etanol em presença de catalisador Cu/ZrO₂ a 250°C^{34,35}. Nesse sistema, o fluxo reacional, rico em hidrogênio, alimenta diretamente o ânodo de uma célula PEM, sem a necessidade de uma unidade adicional de remoção do CO, ou seja, um sistema que compreende uma unidade de desidrogenação catalítica de etanol acoplada a uma célula PEM^{34,35}. O efluente condensado líquido desta reação é uma mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol não convertido contendo traços de propanona, crotonaldeído, éter dietílico e butanol, o qual possui calor específico de combustão acima do valor encontrado para o etanol puro e, portanto, pode ser utilizado como combustível ou aditivo para o etanol ou gasolina em motores de combustão interna. Além disso, a concentração de CO₂ produzido pelas reações secundárias da

desidrogenação é insignificante e, se necessário, este pode ser facilmente eliminado por um condensador contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ³⁶. A Figura 2, extraída da referência 34, mostra um desenho esquemático de como esse sistema funcionaria em um veículo automotivo.

Figura 2- Ilustração de um sistema híbrido para aplicação veicular, o qual gera, através da desidrogenação do etanol sobre catalisador de Cu/ZrO_2 , energia elétrica e uma mistura de combustíveis com calor específico de combustão acima do valor encontrado para o etanol puro.

Fonte: SATO, A.G et al. "New, efficient and viable system for ethanol fuel utilization on combined electric/internal combustion engine vehycles". **J. Power Sources**, v. 294, p.569-573, 2015.

Avaliada por curvas de polarização num potenciostato/galvanostato, a célula PEM alimentada com o H_2 oriundo das reações do etanol, a um potencial de célula de 0,7 V, apresentou densidade de corrente próxima a 60% com relação à célula alimentada com H_2 puro (99,997%), o que mostra, possivelmente, a ocorrência de um envenenamento do ânodo devido à presença de resíduos da fase líquida produzida. No entanto, deve ser mencionado que a causa da perda de eficiência encontrada no sistema ainda não foi elucidada na literatura e, dessa forma, os efeitos dos subprodutos advindos da reação de desidrogenação do etanol ainda devem ser alvo de investigação, o que constitui um dos objetivos do presente trabalho. Outro fato relevante relacionado à desidrogenação do etanol é que este processo não leva à formação de CO ou CO_2 em quantidades significantes o que torna interessante o uso do gás produzido não somente nas células PEM como também em células alcalinas, pelas razões acima discutidas.

1.4 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA PROTÔNICA (PEMFCs)

As células a combustível de membrana trocadora de prótons têm sido estudadas desde a década de 50, mas apenas ganharam força a partir dos anos 70, quando a membrana de Nafion[®] foi introduzida pela DuPont Co.^{37,38}. Após isso, os estudos relacionados ao desenvolvimento de eletrodos mais eficientes permitiram o uso de menores quantidades de Pt nos eletrodos (particularmente catalisadores dispersos em suporte de carbono), fazendo desta um dos tipos de células a combustível com maior visibilidade no cenário atual³⁷. A Figura 3 mostra um gráfico da quantidade de artigos publicados, segundo a plataforma Web of Science[®], contendo as palavras-chave: “proton exchange membrane fuel cell” ou “PEMFC” ou “proton exchange membrane” desde 2008. Como pode ser visto, o número de publicações anual é quase constante, sendo a média em torno de 1200 artigos por ano.

Figura 3- Gráfico do número de publicações por ano sobre o tópico PEMFCs extraídos da plataforma Web of Science[®]. Palavras-chaves utilizadas para pesquisa: “proton exchange membrane fuel cell” ou “PEMFC” ou “proton exchange membrane”.

Fonte: autoria própria. Data da pesquisa: 04/12/2018.

O principal componente das PEMFCs é o núcleo central da célula formado pelo conjunto de eletrodos e membrana (MEA do inglês *membrane electrode assembly*). Os eletrodos, mais conhecidos como GDE (do inglês *gas diffusion electrodes*), são normalmente formados pela deposição do catalisador em um substrato de carbono

poroso (tecido ou papel) e muitas vezes também há introdução de uma camada microporosa (MPL) entre estes dois últimos, a qual permite melhor gerenciamento da água no eletrodo³⁹. É no eletrodo que a produção de corrente elétrica (reação eletroquímica) será realizada. O papel da membrana polimérica entre os eletrodos é a condução dos prótons produzidos no ânodo até o cátodo e, também, atuar como barreira física ao cruzamento dos gases H_2 e O_2 , evitando assim, a combustão não faradáica do combustível. As reações envolvidas neste tipo de célula e o diagrama esquemático são mostrados na Figura 4.

Figura 4- Diagrama esquemático de uma PEMFC mostrando as principais espécies sendo transportadas através da célula e as reações envolvidas.

Fonte: Adaptado de DEKEL, D.R. "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells". *Journal of Power Sources*, v. 375, p. 158–169, 2018.

1.4.1 Membranas de Nafion® em PEMFCs

Para que a membrana seja apropriada para ser utilizada em células PEMFCs, esta deve possuir propriedades específicas, como morfologia e estrutura molecular adequadas, além de condução de prótons satisfatória⁴⁰. Devido as suas propriedades físico-químicas, os polímeros mais promissores são os perfluorados, sendo o Nafion®, produzido pela DuPont, o mais utilizado nas PEMFCs. O Nafion® é obtido através da copolimerização do vinil éter perfluorado, contendo como grupo terminal $-SO_2F$, com tetrafluoretileno (TFE- Teflon)⁴¹, que tem como resultado a estrutura representada na Figura 5.

Figura 5- Estrutura do Nafion[®].

Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/274674?lang=pt®ion=BR> – Acessado em 22/11/2018.

Neste trabalho, utilizou-se três tipos de membranas de Nafion[®], sendo elas Nafion[®] 115 (N115), Nafion[®] 117 (N117) e Nafion[®] 212 (N212), tendo a N115 como foco principal. É importante salientar que o último algarismo de cada é referente à espessura da membrana em milésimos de polegadas (mil)⁴⁰. Assim, a N115 tem espessura de 5 mil, que equivale a 127 μm ; a N117 tem 7 mil ou 183 μm de espessura e a N212 tem espessura de aproximadamente 50 μm (2 mil)⁴².

O Nafion[®] é um condutor de prótons devido a presença dos grupos sulfônicos em sua cadeia polimérica e a sua capacidade de absorver água⁴³. Além disso, por causa de suas propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas, esta última, responsável pela hidratação e mobilidade de prótons na membrana, o Nafion[®] torna-se viável para as trocas protônicas por meio de seus poros e canais preenchidos com moléculas de água⁴⁰. Ademais, ele possui estabilidade morfológica, consequência de sua organização parcialmente cristalina^{44,45}. Entretanto, observa-se que, a altas temperaturas, ocorre a desidratação do Nafion[®], o que faz com que sua condutividade protônica seja diminuída, limitando o seu uso para temperaturas abaixo de 95°C^{46,47}.

A nível molecular, o transporte de prótons em matrizes poliméricas hidratadas é geralmente descrito com base em dois principais mecanismos: (i) “difusão estrutural” (mecanismo de Grotthus) e (ii) “difusão veicular”, no qual a água é o “veículo” da difusão^{48,49,50}.

No primeiro mecanismo, os prótons “saltam” de um sítio iônico hidrolisado ($\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$) para outro através da membrana. O próton produzido pela oxidação do hidrogênio no ânodo adere à molécula de água e um íon hidrônio provisório é formado, assim um próton diferente do mesmo íon hidrônio salta para outra molécula de água, ou seja, o H^+ é transportado através da formação e clivagem de ligações de

hidrogênio, migrando através de estruturas de clusters de água em equilíbrio³⁸. O mecanismo de salto tem alta contribuição para a condutividade de membranas como o Nafion[®].

No segundo mecanismo, o próton hidratado (H_3O^+) difunde-se através do meio aquoso em resposta à diferença eletroquímica, ou seja, os prótons ligados à água ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$) migram do ânodo para o cátodo impulsionado pela diferença de potencial existente entre as meia-células. Na migração, as moléculas de água de hidratação do próton são carregadas consigo. A principal função da formação do mecanismo veicular é a existência de volumes livres dentro das cadeias poliméricas da membrana, que permitem a transferência dos prótons hidratados através da mesma³⁸.

A água também tem dois mecanismos de transporte sugeridos: o arraste eletrosmótico e difusão induzida pelo gradiente de concentração (isso provavelmente ocorre como aglomerados autoassociados: $(\text{H}_2\text{O})_y$). A diferença de "concentração" de água entre as duas meia-células é responsável pela força-motriz de difusão da água no sentido contrário ao fluxo eletro-osmótico (difusão reversa ou "back diffusion"), fenômeno que auxilia a manutenção da umidade e sua homogeneidade na membrana, minimizando os efeitos negativos da desidratação local no ânodo, resultante do fluxo eletrosmótico³⁸. A natureza hidrofóbica da cadeia polimérica do Teflon facilita a transferência de água através da membrana, uma vez que as superfícies das regiões hidrofóbicas tendem a repelir as moléculas de água⁴⁰. É importante salientar que essas informações serão valiosas no capítulo de Resultados e Discussão.

1.5 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA ANIÔNICA (AEMFCs)

A tecnologia de células a combustível alcalinas, especificamente, ficou estagnada por cerca de três décadas devido a dificuldades operacionais, especialmente por causa da intolerância ao CO_2 e a consequente formação de carbonatos – quando da utilização de eletrólitos líquidos – e também, devido ao relativo maior interesse nas células PEM. No entanto, no início dos anos 2000, a pesquisa no campo de células alcalinas foi retomada graças à possibilidade do uso de membranas poliméricas de troca aniônica, que evitariam o problema de carbonatação e, também, devido ao alto custo das PEMFCs ligado especificamente à necessidade de metais nobres nos eletrodos⁵¹.

Os estudos sobre catalisadores sem Pt (*Pt-free*) para a reação de redução de oxigênio (RRO) em meio alcalino já têm sido feitos^{52,53}, porém estudos sobre os catalisadores *Pt-free* para a reação de oxidação do hidrogênio (ROH) para AEMFCs constituem um campo relativamente inexplorado^{54,55}. Enquanto a cinética da oxidação do hidrogênio em PEMFCs é tão rápida que as perdas de tensão da célula no ânodo são consideradas insignificantes⁵⁶, em sistemas alcalinos, a catálise anódica é um desafio devido à lenta cinética da ROH em pH elevados⁵⁷. Esta é uma das razões pelas quais existem apenas alguns poucos artigos mostrando AEMFCs com catalisadores isentos de Pt nos dois eletrodos ao mesmo tempo⁵⁸. O catalisador anódico mais utilizado atualmente para esses sistemas é o Pt-Ru/C devido ao seu comprovado melhor desempenho se comparado à Pt/C⁵⁹. Wang e colaboradores⁵⁹ afirmam que a incorporação de Ru na rede cristalina da Pt melhora a cinética da ROH provavelmente devido a um efeito eletrônico que enfraquece a interação Pt-H_{ad}.

A Figura 6, extraída da referência 58, mostra a estrutura interna de uma AEMFC. Em células alcalinas, o hidrogênio é consumido no ânodo junto com íons OH⁻, gerando elétrons e água. No cátodo, o oxigênio se combina com a água para produzir OH⁻, que são, então, transportados para a reação anódica.

Figura 6- Diagrama esquemático de uma AEMFC as principais espécies sendo transportadas através da célula.

Fonte: DEKEL, D.R. "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells". **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 158–169, 2018.

A Figura 7 mostra o número de publicações no campo da AEMFCs desde o ano 2008 segundo a plataforma Web of Science®, sendo que as palavras-chave utilizadas para pesquisa foram: “anion exchange membrane fuel cell” ou “AEMFC” ou “anion exchange membrane”, similarmente ao que foi feito para as PEMFCs. Como pode ser visto, houve um aumento contínuo e rápido no número de publicações nos últimos anos. Mais de 2000 publicações foram relatadas sobre este tipo de tecnologia ao longo dos anos, sendo que a maioria delas foi publicada nos últimos 5. É interessante comparar esses dados com os da Figura 3, através dos quais pode ser visto que esses dois tipos de células estão em fases de maturação muito diferentes, enquanto as PEMFCs já atingiram um nível constante de publicações anuais acima de mil desde 2009, as AEMFCs acabaram de atingir 320 publicações em 2018.

Figura 7- Gráfico do número de publicações por ano sobre o tópico AEMFCs extraídos da plataforma Web of Science®. Palavras-chaves utilizadas para pesquisa: “anion exchange membrane fuel cell” ou “AEMFC” ou “anion exchange membrane”.

Fonte: autoria própria. Data da pesquisa: 04/12/2018.

Outro dado interessante é sobre a densidade de potência máxima atingida por esse tipo de célula. No começo dos anos 2000, os valores encontrados não passavam de 100 mW cm^{-2} , entretanto, com o advento das membranas poliméricas baseadas em ETFE e enxertadas via irradiação e, principalmente, devido ao ionômero sólido produzido por Poyton et al.⁶⁰ (discutido mais adiante), novos recordes foram quebrados. Rapidamente as AEMFCs atingiram densidades de potências comparáveis às das PEMFCs; como pode ser visto na Figura 8, extraída da referência

58, mostrando o grande potencial deste tipo de tecnologia. Apesar disso, é importante salientar que os resultados acima de 1 mW cm^{-2} ainda são muito recentes na literatura e em sua grande totalidade são produzidos no laboratório do Professor Dr. John R. Varcoe, da Universidade de Surrey, e em laboratórios parceiros.

Figura 8 - Desempenhos de AEMFCs alimentadas por H_2 reportados na literatura desde 2000.

Fonte: DEKEL, D.R. "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells". **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 158–169, 2018.

1.5.1 As membranas de troca aniônica (AEMs)

Em geral, as membranas de troca aniônica (AEMs) são formadas por polímeros ionoméricos - da mesma forma como a membrana trocadora de prótons usada na tecnologia PEMFC - mas neste caso os íons hidroxila (OH^-) se ligam ionicamente a grupos amônio-quaternários presentes na cadeia polimérica formando a rede condutora de carga, que é caracterizada por ter um alto pH equivalente⁶¹. As principais vantagens, quando comparadas às células alcalinas de eletrólito líquido convencionais, são: i) ausência de precipitação de carbonatos, uma vez que os grupos catiônicos estão fixados ao eletrólito sólido, ao contrário de soluções aquosas de hidróxido de sódio ou potássio; ii) não há variação na concentração do eletrólito; (iii) redução de corrosão de materiais e (iv) menores taxas de *crossover* de combustível quando usadas em células a combustível de álcool direto^{60,62}.

As AEMs têm sido formadas por uma variedade de polímeros-base, incluindo polímeros não fluorados, parcialmente fluorados ou totalmente fluorados. Cadeias laterais ligadas à estrutura do polímero base que servem para ligar os componentes iônicos podem ser incorporadas por copolimerização de monômeros por enxertia pós-

irradiação, que apresenta como principal vantagem o uso de filmes poliméricos pré-fabricados, tornando o processo de produção de AEMs mais fácil e rápido⁶⁷.

O objetivo da irradiação é criar sítios ativos nas cadeias poliméricas aos quais podem ser ligadas cadeias poliméricas laterais (quando em contato com monômeros adequados). No entanto, outras modificações podem ocorrer induzidas pela irradiação, incluindo a cisão da cadeia principal (produção de materiais mecanicamente mais fracos), formação de ligações covalentes cruzadas e a introdução de grupos químicos insaturados (reativos)⁶³.

Polímeros parcialmente fluorados podem combinar estruturas de hidrocarbonetos com estruturas baseadas em fluorocarbonetos, como ETFE (poli(etileno-co-tetrafluoroetileno)) e PVDF (poli(fluoreto de vinilideno)), e também são excelentes polímeros para a produção de membranas de troca iônica enxertadas via radiação. O ETFE, com estrutura de copolímero consistindo de componentes alternados de PE (polietileno) e PTFE (politetrafluoretileno) (Figura 9), confere propriedades únicas que correspondem às propriedades físico-químicas de ambos os polímeros (fluorocarbonetos e hidrocarbonetos). Este tipo de polímero-base também oferece excelentes estabilidades térmica e química, sendo, portanto, uma escolha promissora para o uso em AEMFCs^{64,65}.

Figura 9- Molécula de ETFE (poli(etileno-co-tetrafluoroetileno)).

Fonte: <https://www.coleparmer.com/tech-article/fluoropolymers-chemical-resistance> - Acessado em 22/11/2018.

Um ponto-chave no desenvolvimento das AEMs ainda são as limitadas estabilidades química, térmica e mecânica, as quais são fortemente dependentes da natureza dos grupos funcionais (capazes de conduzir os ânions hidroxila) e também da cadeia principal. Além da temperatura, a principal causa de degradação de vários grupos condutores de ânions e cadeias poliméricas é a alcalinidade do meio (pH alto), especialmente quando se tem menores níveis de hidratação^{51,66}.

Diferentes tipos de aminas têm sido estudadas^{51,67} para se obter membranas mais estáveis quando em meio altamente alcalino. A trimetilamina (TMA) tem sido

amplamente utilizada na funcionalização de AEMs devido ao seu eficiente e fácil processo de quaternização⁶⁸, no entanto, este tipo de amina é mais suscetível à degradação. Nesse contexto, Ponce-González et al.⁶⁷ conduziram um estudo interessante envolvendo diferentes grupos funcionais baseados em aminas heterocíclicas não aromáticas como grupo quaternários. Neste estudo, por exemplo, membranas à base de N-metilpirrolidina (MPY) e N-metilpiperidina (MPRD) mostraram desempenho em células a combustível satisfatórios e baixa perda de capacidade de troca iônica em testes de estabilidade *ex-situ*. A título de ilustração, a Figura 10 mostra um exemplo de uma membrana à base de ETFE enxertada com cloreto de vinilbenzila (VBC) e quaternizada com trimetilamina (TMA).

Figura 10- Exemplo de preparação de uma membrana de troca aniônica enxertada via irradiação com polímero base de ETFE enxertado com cloreto de vinilbenzila (VBC) e quaternizado com trimetilamina (TMA).

Fonte: POYTON, S.D. et al. "Preparation of radiation-grafted powders for use as anion exchange ionomers in alkaline polymer electrolyte fuel cells", **Journal of Materials Chemistry A**, 2, p. 5124, 2014.

O desempenho, até recentemente, inferior das AEMFCs em relação às mais bem estabelecidas PEMFCs está associado à menor mobilidade dos íons OH^- em comparação com os íons H^+ das PEMs, o que geralmente demanda a produção de AEMs com IEC (capacidade de troca iônica) mais alta, podendo gerar instabilidades químicas e mecânicas adicionais. Além disso, a disponibilidade de ionômeros de troca aniônica (AEI) adequados, os quais são necessários para condução dos íons OH^- nas camadas catalíticas nos eletrodos, é ainda extremamente restrita⁶⁹.

1.5.2 Ionômeros de troca aniônica (AEIs)

A falta de eletrodos de difusão de gás otimizados (GDEs) que combinem alta acessibilidade dos gases, condutividade iônica e transporte eficiente de reagentes, produtos e água na tripla fase reacional, tem sido um desafio para as AEMFCs. Neste contexto, a presença de um AEI desempenha um papel essencial na camada catalítica (CL) que forma a microestrutura do GDE, pois tem participação ativa no transporte iônico na tripla fase reacional. Os AEIs são frequentemente eletrólitos poliméricos condutores de ânions em forma de solução ou dispersão, que combinam o papel de ligante e condutor de íons OH^- na CL.

Similarmente às AEMs, os principais requisitos para o uso de AEIs no GDE são a combinação de alta condutividade iônica e estabilidade em meio alcalino, especialmente no cátodo, onde a desidratação pode levar à redução da condutividade e durabilidade. Ao contrário das AEMs, o desenvolvimento de AEIs é muito mais recente, devido à dificuldade da formulação de dispersão ou soluções do mesmo sem deterioração de suas propriedades químicas. Os conceitos de AEI baseados em polímeros reticulados e não-reticulados têm sido propostos^{70,71,72,73,74} mas seus desempenhos em AEMFCs ainda são pobres em comparação com as PEMFCs e, portanto, os avanços na área requerem melhorias adicionais.

Nesse contexto, Poynton et al.⁶⁰ relataram, pela primeira vez, o uso de AEIs funcionalizados em pó como um conceito. Os autores prepararam o pó de AEI através da irradiação de pó de ETFE, enxertado pelo monômero de VBC (cloreto de vinilbenzila) e funcionalizado por trimetilamina (grupo amônio-quaternário), que pode, então, ser utilizado diretamente nas CLs. Este pó AEI tem sido usado em combinação com AEMs otimizadas que tem resultado em AEMFCs com desempenhos muito expressivos, demonstrando que ionômeros na forma sólida podem ser incorporados às CLs para obtenção de AEMFCs de alto desempenho.

Assim como as AEMs, as funcionalizações por aminas tem sido o caminho adotado para conferir condutividade iônica aos AEIs. O mais comum tem sido usar TMA para isto, porém há alto potencial para o emprego de MPY e MPRD, que são aminas mais estáveis em ambientes alcalinos para este fim. No entanto, este tipo de estudo ainda não havia sido realizado para os pós de AEI, o que representa um dos objetivos deste trabalho e que resultou na publicação da referência 75.

1.5.3 AEMFCs e o gerenciamento da água

Para AEMFCs, o gerenciamento eficaz da água é muito crítico quando estas são operadas a altas densidades de potência. A água é produzida pela reação de oxidação do hidrogênio (ROH) no ânodo e se difunde para o cátodo, onde participa da reação de redução do oxigênio (RRO) (Figura 6). Os íons hidróxido formados pela RRO transportam a água por arraste eletrosmótico de volta para o ânodo e, essa combinação de produção de água e eletrosmose, pode ocasionar no encharcamento (ou, do inglês, *flooding*) no lado do ânodo, enquanto que, em altas densidades de corrente, essa combinação pode levar à desidratação do cátodo.

Além da água produzida internamente na célula, os gases reagentes são umidificados e a água é levada para a camada catalítica (CL) através do fluxo destes. Por causa das preocupações com a estabilidade das AEMFCs, essas células normalmente operam a baixas temperaturas, como 60°C ou menos, e por consequência, o acúmulo de água líquida nas CLs pode ser significativo. Por outro lado, um estudo recente feito por Huai-Suen Shiau et al.⁷⁶ mostrou que a desidratação catódica contribui para dois tipos de perdas de polarização: a) por cinética da reação (porque a água é um reagente estequiométrico) e b) por queda ôhmica, pois as condutividades da membrana e do ionômero dependem diretamente da presença de água. A conclusão é que um efetivo balanço hídrico é necessário para fornecer água suficiente para reagir na RRO e, ao mesmo tempo, não encharcar a camada catalítica do ânodo.

As AEMFCs com ionômeros sintetizados por enxertia via irradiação (caso dos ionômeros utilizados neste trabalho) têm mostrado extrema sensibilidade à umidificação. Um trabalho recente com essas matérias⁷⁷, por exemplo, mostrou que diferenças de 1 a 5°C nas temperaturas de umidificação causam drásticas mudanças nas densidades de potência máxima. Esses mesmos tipos de resultado também têm sido observados quando as membranas e ionômeros produzidos no grupo do Prof. John Varcoe são testados no Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos. Variações pequenas nas temperaturas de umidificação, principalmente do cátodo, causam grandes alterações nas respostas das curvas de polarização, muitas vezes encharcando a célula irreversivelmente.

1.6 A INFLUÊNCIA DOS CONTAMINADORES

Investigações sobre os efeitos de diversos contaminadores sobre o desempenho do ânodo da célula PEM são bastante numerosas, particularmente quando estes são o monóxido de carbono e os derivados de enxofre tipicamente encontrados no hidrogênio produzido na reforma do etanol ou de gás natural⁷⁸. Em todos os casos tem sido demonstrado que o efeito de envenenamento é causado pela forte adsorção do CO ou dos componentes de S sobre a superfície da Pt, que bloqueia o acesso do hidrogênio a esta superfície.

Por outro lado, tem sido observado que eletrocatalisadores formados por compósitos bimetálicos de Pt com Ru, W, Sn e Mo são os que têm apresentado maiores tolerâncias à presença monóxido de carbono, sendo este fenômeno atribuído aos chamados efeitos bifuncionais e eletrônicos^{79,80,81,82}. O efeito bifuncional se relaciona com o fato de que o segundo metal (Ru, W, Sn, Mo) atua de forma a produzir óxidos hidratados superficiais que são essenciais para a oxidação do CO adsorvido sobre a Pt, com produção de CO₂ e liberação dos sítios para o processo dissociativo e oxidativo do hidrogênio. O efeito eletrônico refere-se à interação específica dos átomos do segundo metal com a Pt, cuja consequência deve ser o esvaziamento de sua banda 5d. Este fenômeno leva a uma diminuição da retrodoação de elétrons da Pt para o CO adsorvido, reduzindo a força da ligação e deslocando o equilíbrio de adsorção para resultar em maior número de sítios livres^{83,84}.

Eletrocatalisadores deste tipo (Pt-Ru/C, Pt-W/C, Pt-Sn/C, Pt-Mo/C) têm sido também investigados para oxidação direta do etanol, mostrando desempenhos superiores ao da Pt pura. Estes estudos têm evidenciado, em particular no caso de Pt-Ru/C, que há um processo dissociativo do etanol no eletrodo que leva à formação de compostos do tipo -CHO e -COH, cuja ação de envenenamento é similar à do próprio CO. Por outro lado, catalisadores do tipo Pt-Sn/C e Pt-W/C não são eficientes para a ruptura da ligação C-C do etanol, o que minimiza a ação destes intermediários, porém leva a um muito menor aproveitamento energético e à intensificação da produção de ácido acético como produto principal, ao invés de CO₂^{85,86,87,88}.

Eletrocatalisadores catódicos tolerantes a álcool, como Pt-Co/C e Pt-Cr/C também têm sido estudados e seus melhores desempenhos, comparados à Pt/C, podem ser atribuídos às propriedades eletrônicas da superfície e/ou do bulk que promovem uma baixa taxa de adsorção das moléculas orgânicas na superfície

catalítica^{89,90}. Essa fraca adsorção, que resulta em uma maior tolerância à presença do etanol, tem sido atribuída a diferentes parâmetros, como compressão da rede cristalina devido à liga, aumento da vacância de elétrons no orbital d da Pt ou mudança na energia livre de Gibbs da RRO⁹⁰.

No caso de células alcalinas de etanol direto, eletrocatalisadores de Pd têm sido muito estudados^{91,92,93}, uma vez que têm mostrado altas atividades frente a oxidação do etanol quando comparado a catalisadores de Pt/C. Isso deve-se, principalmente, ao fato de os catalisadores de Pd/C serem praticamente inertes à quebra da ligação C-C, ocasionando em um menor envenenamento do eletrodo e levando o etanol diretamente à acetato⁹¹. Por outro lado, estudos que envolvem AEMFCs são ainda inexistentes.

Pesquisas sobre a contaminação de células PEM por outras impurezas, como por exemplo, metanol⁹⁴, ácido fórmico, etc.^{95,17} já foram feitas, mas, até o momento, nada foi encontrado sobre a influência dos subprodutos da reação de desidrogenação do etanol nesse tipo de célula, tampouco em células alcalinas.

CAPÍTULO II

2 OBJETIVOS

Em face ao panorama apresentado no Capítulo I, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a influência dos subprodutos da reação de desidrogenação do etanol, presentes no hidrogênio produzido, sobre os desempenhos das células a combustível com membranas trocadoras de hidroxila (AEMFC) e de prótons (PEMFC) de altas performances. As investigações compreenderam a elucidação dos processos e reações envolvidos nos sistemas eletródicos, bem como dos fenômenos que governam o desempenho eletroquímico em meios alcalino e ácido, na ausência e na presença dos subprodutos oriundos da desidrogenação.

Para as AEMFCs, as pesquisas inicialmente compreenderam a síntese de ionômeros e membranas e a otimização de seus desempenhos em células unitárias, utilizando hidrogênio puro e catalisadores eletródicos convencionais (Pt-Ru/C no ânodo e Pt/C no cátodo). Isto foi seguido pelos estudos envolvendo a utilização do hidrogênio advindo da reação de desidrogenação do etanol.

Já no caso das PEMFCs, o trabalho englobou a investigação da influência de cada um dos principais subprodutos que se formam nas reações de desidrogenação sobre o desempenho do sistema PEMFC convencional, em função das seguintes variáveis específicas: uso de membranas com diferentes espessuras, ânodos de Pt/C, Pt-Sn/C e Pt-W/C e cátodos de Pt/C, Pt-Co/C e Pt-Cr/C.

CAPÍTULO III

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PARTE A – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA DE TROCA ANIÔNICA (AEMFC)

Como já visto, o desenvolvimento das células de membrana de troca aniônica de alto desempenho ainda é muito recente e há pouca disponibilidade comercial de ionômeros e membranas adequadas. Dentro deste contexto, antes de dar-se início aos experimentos de contaminação neste tipo de célula, foram realizados estudos sobre membranas e ionômeros que possibilitassem a montagem de AEMFCs de alto desempenho.

A descrição da parte experimental desta seção foi subdividida em cinco partes: i) síntese de membranas de troca aniônica; ii) síntese de ionômeros em pó para células a combustível de troca aniônica; iii) caracterização das membranas e dos pós; iv) testes dos materiais sintetizados em AEMFCs e v) contaminação das AEMFCs pelos subprodutos da desidrogenação do etanol.

3.1.1 Síntese das Membranas de Troca Aniônica (AEMs)

Este trabalho envolveu a síntese de membranas baseadas em filmes poliméricos de ETFE (25 μm de espessura - Nowofol Kunststoffprodukte GmbH) irradiados por uma fonte de feixe de elétrons na presença de ar. O equipamento utilizado para irradiação foi uma unidade de feixe de elétrons contínua (*e-beam*) de 4,5 MeV Dynamatron (STERIS Synergy Health, South Marston, Reino Unido), sendo que as doses absorvidas foram controladas pelo número de passagens pelo feixe (10 kGy por passagem)^{67,96,97}. Os filmes de ETFE foram expostos a doses de 30 ou 40 kGy e, em seguida, transportados de South Marston até a Universidade de Surrey em gelo seco (-78,5 °C), onde foram mantidos a -40 °C em um ultra-freezer para uso em até 3 meses. Para obtenção do produto final, os filmes irradiados foram submetidos a uma etapa de enxertia e posterior aminação, conforme pode ser observado na Figura 11 e nos itens a seguir.

Figura 11- a) Representação das reações de enxertia (primeira seta) e aminação (segunda seta) para a síntese de membranas de troca aniônica; **b)** Estruturas finais para as AEMs aminadas com três tipos de amina: AEM-TMA, AEM-MPY e AEM-MPRD, respectivamente.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018.

3.1.1.1 Enxertia dos filmes irradiados

Os filmes de ETFE previamente irradiados (com tamanho 13 cm x 13 cm) foram pesados e imersos em solução aquosa contendo 5% em volume de solução de isômeros de 3- e 4-cloreto de vinilbenzila (VBC, Sigma-Aldrich, sem remoção de inibidores), 1% do surfactante 1-Octil-2-pirrolidona (Sigma-Aldrich) e 94% de água ultrapura (cada frasco de 200 mL continha duas folhas do filme). A mistura foi desoxigenada com purga de N_2 por 2 h e, posteriormente, selada e aquecida a 70 °C por 16 h.

Após finalizada a reação, os filmes foram removidos da solução e lavados exaustivamente com tolueno - este processo foi utilizado para remover o excesso de VBC não reagido e quaisquer vestígios de homopolímeros ligados à superfície da membrana. As amostras foram, então, secas a 70 °C durante 5 h numa estufa a vácuo para remover todos os vestígios de solvente. O grau de enxertia (DoG(%)) de cada membrana foi calculado segundo a Equação 1:

$$DoG (\%) = \frac{m_g - m_i}{m_i} \times 100$$

Equação 1

onde m_g é a massa da membrana após a enxertia e m_i é a massa inicial do filme irradiado. É importante salientar que o DoG traz informações sobre o sucesso ou não da reação. Altos graus de enxertia podem prejudicar as características mecânicas da membrana final e baixos graus proporcionarão membranas com pouca condutividade iônica devido à falta de grupos funcionais. Para estes tipos de membranas, especificamente, o DoG (%) ideal é entre 70-85%, conforme estabelecido em trabalhos prévios^{62,98,99}. A Figura 12 mostra a imagem real dos filmes pós enxertia, os quais eram completamente translúcidos antes da reação e ficaram esbranquiçados após ela. Uma membrana ideal deve apresentar-se extremamente uniforme, indicando a presença de VBC enxertado em toda sua extensão.

Figura 12- Imagem real dos filmes enxertados com VBC após secagem.

Fonte: autoria própria.

3.1.1.2 Funcionalização das membranas enxertadas

Os filmes de ETFE já enxertados por VBC foram funcionalizados com três tipos aminas: TMA (trimetilamina), MPY (N-metilpirrolidina) e MPRD (N-metilpiperidina). Cada aminação ocorreu sob diferentes condições, como poderá ser visto a seguir. É importante salientar, que cada procedimento foi desenvolvido previamente, após uma sequência de testes em laboratório.

Para a reação de aminação com TMA, os filmes de ETFE enxertados foram imersos em solução aquosa de TMA (45% em volume) e deixados sob agitação por 24 h, a temperatura ambiente. Após o término da reação, lavou-se as membranas com

água e, para remover qualquer excesso de TMA, as mesmas foram imersas em água ultrapura pura (UPW) a 70 °C por 4 h. As aminações com MPY e MPRD seguiram o mesmo procedimento descrito para o TMA, com a diferença de que para o MPY a solução aquosa foi de 50% em volume e o tempo de reação foi de 16 h, a 70 °C. Já para o MPRD, a solução de amina utilizada foi de 15% em volume e a reação foi mantida sob agitação durante 18 h, a 60 °C (para remover o excesso de MPRD, as AEMs foram imersas em água ultrapura pura a 60 °C por 1 h).

3.1.1.3 Conversão total das ETFE-AEMs para a forma Cl⁻

Após a aminação, as membranas resultantes (predominantemente já na forma Cl⁻) foram totalmente convertidas à forma Cl⁻ após a submersão em NaCl aquoso (1 mol L⁻¹). As amostras foram deixadas na solução por 12 h e esta foi trocada por mais 2 vezes após este período. As AEMs resultantes foram então lavadas rigorosamente com água ultrapura para remover qualquer excesso de íons Na⁺ e Cl⁻ (uma vez que os únicos ânions Cl⁻ presentes devem ser aqueles que equilibram a carga na ligação covalente dos grupos amônio catiônicos). Os produtos finais foram então armazenados cuidadosamente em água ultrapura. A Figura 13 mostra uma membrana funcionalizada por TMA pronta para o uso na preparação da célula a combustível.

Figura 13- Imagem real de uma membrana funcionalizada por TMA. A membrana é basicamente transparente com um leve tom amarelado. Na foto colocou-se a membrana sobre um papel sulfite.

Fonte: autoria própria.

3.1.2 Síntese dos Ionômeros de Troca Aniônica (AEIs)

Os ionômeros são uma peça fundamental em células a combustível pois são utilizados como “*binders*” poliméricos para introduzir condutividade iônica nos eletrodos (camadas catalíticas) e responsáveis pela fração condutora de íons na

região trifásica reacional do EDG. No caso das células PEM, o ionômero mais conhecido é a dispersão Nafion[®], no entanto, para AEMFCs, assim como no caso das membranas, não há bons ionômeros comerciais disponíveis no mercado. Sendo assim, para que fosse possível executar os estudos em AEMFCs neste trabalho, houve a necessidade de se sintetizar os ionômeros de troca aniônica. Esta etapa, assim como a descrita no item 3.1.1, foi executada na Inglaterra, no laboratório do Prof. Dr. John R. Varcoe, na Universidade de Surrey.

É importante ressaltar que o grupo do Prof. John Varcoe já havia sintetizado um tipo de AEI sólido⁶⁰ (proposta promissora frente as dificuldades de solubilização ou dispersão deste tipo de ionômero), porém a capacidade de troca iônica deste era muito baixa se comparada às membranas (1,24 mmol g⁻¹). Além disso, até o momento, o grupo apenas dispunha de ionômero funcionalizado por TMA. Diante disso, neste trabalho, uma nova metodologia de síntese foi introduzida seguindo o método otimizado já utilizado para a síntese de membranas^{67,96} e assim AEIs funcionalizados por outros tipos de amina puderam também ser explorados.

Como polímero base dos AEI foram utilizados pós de ETFE (AGC Chemicals, Z8820-X) com tamanhos de partícula entre 20 e 30 µm. A metodologia utilizada para confecção destes foi muito semelhante à dos filmes de ETFE. Os pós base foram irradiados pela mesma fonte de feixe de elétrons na presença de ar, no entanto, foram expostos a uma dose maior do que os filmes, sendo esta de 100 kGy. Após a irradiação, também foram armazenados a -40 °C, enxertados e aminados.

O isopropanol utilizado pelo antigo método⁶⁰ foi substituído por água como solvente e a quantidade de VBC foi reduzida de 20% para 5%, sendo que a dose de irradiação foi de 70 para 100 kGy (este aumento na dose de irradiação permitiu a obtenção de ionômeros com maior capacidade de troca iônica, como será visto mais a frente). Além disso, os pós foram aminados por TMA, MPY e MPRD. O Esquema 1 mostra em resumo os passos de síntese de AEI-TMA antes e depois da otimização do método.

Esquema 1- Etapas da síntese do ionômero em pó funcionalizado por TMA (AEI-TMA) antes⁶⁰ (esquerda) e depois (direita) da otimização do método de preparação.

3.1.2.1 Enxertia dos pós de ETFE irradiados

Nesta etapa, 1,5 g ou 20 g de pós de ETFE irradiados foram imersos em soluções aquosas contendo 5% em volume de VBC, 1% de surfactante 1-octil-2-pirrolidona e 94% de água ultrapura (100 mL de solução para 1,5 g de material e 1,33 L para 20 g). As soluções foram então desoxigenadas através do borbulhamento de N₂ durante 2 h. Posteriormente, os tubos de reação foram selados e aquecidos a 60 °C, onde a mistura foi agitada durante 24 h. Após as reações de enxertia serem completadas, os pós foram filtrados e lavados com tolueno diversas vezes - este processo foi utilizado para remover o excesso de VBC não reagido e quaisquer vestígios de homopolímero de VBC que poderiam estar presentes. Os pós enxertados resultantes (AEI-g-VBC) foram, então, secos a 50 °C em uma estufa a vácuo durante 5 h afim de remover-se todos os vestígios de solvente, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14- Imagem real do pó de ETFE após a reação de enxertia por VBC.

Fonte: autoria própria.

3.1.2.2 Funcionalização dos pós enxertados com TMA, MPY e MPRD

Assim como as membranas, os pós de ETFE enxertados foram aminados com as três aminas: TMA (trimetilamina), MPY (N-metilpirrolidina) e MPRD (N-metilpiperidina). Cada aminação ocorreu sob diferentes condições, como será descrito a seguir, sendo que, para 1,5 g de material de partida, as soluções de amina foram de 100 mL e, para 20 g de material de partida, foi utilizado 1 L de solução.

Os pós de ETFE já enxertados foram submersos em solução aquosa de MPY (50% em volume) e deixados sob agitação durante 16 h, a 50 °C. Após o término da reação, foram filtrados e lavados diversas vezes com água. Para remoção total de qualquer traço de amina não reagida, os AEI foram mergulhados em água ultrapura, onde permaneceram sob agitação durante 12 h a 50 °C. Por fim, foram novamente filtrados e lavados com mais água. As aminações com TMA e MPRD seguiram o mesmo procedimento descrito para MPY, com a diferença de que a solução aquosa de TMA foi de 45% em volume e o tempo de reação foi de 24 h, a temperatura ambiente. Já para o MPRD, a solução de amina utilizada foi de 15% em volume e a reação foi mantida sob agitação durante 18h, a 60°C.

3.1.2.3 Conversão total do ETFE-AEI para a forma de cloreto (Cl⁻)

Assim como as membranas, os pós ionoméricos foram mantidos na forma de cloreto com o objetivo de garantir as propriedades intrínsecas do AEI e/ou evitar a interferência de outros íons, tal como carbonato (CO_3^{2-}), decorrente da reação entre os íons OH^- com gás carbônico (CO_2) proveniente do ar. Para isso, os pós foram

mantidos em solução de NaCl (1 mol L^{-1}) sob agitação por 15 h, tendo a solução alterada três vezes em um intervalo de 2 h após esse período, sendo que estas trocas foram feitas utilizando-se uma centrífuga. Em seguida, os pós foram lavados rigorosamente com água ultrapura para eliminar o excesso de Na^+ e Cl^- e deixados em água, sob agitação, por uma noite. No dia seguinte, foram repetidamente lavados com água por filtração até que o filtrado não contivesse nenhum traço de Cl^- (a remoção completa do excesso de ânions Cl^- foi verificada testando-se o filtrado com AgNO_3 aquoso. A não formação de precipitado (AgCl) indica a eliminação total do ânion em excesso).

Os pós aminados, na forma Cl^- , foram então secos em estufa a vácuo a 50°C durante um dia e submetidos a moagem vibratória de alta frequência (*vibro-milling*), em moinho de bolas por 8 h para desaglomeração dos pós. A Figura 15 mostra a imagem dos produtos finais.

Figura 15- Imagem real dos produtos finais: ionômeros em pó após a passagem por moinho de bolas (AEI-TMA à esquerda e AEI-MPY à direita).

Fonte: autoria própria.

3.1.3 Caracterização das AEMs e AEIs

3.1.3.1 Capacidade de Absorção de Água (WU – do inglês *water uptake*)

A capacidade de absorção de água é uma característica extremamente importante das membranas, uma vez que isto afeta diretamente o gerenciamento da água nas células a combustível. Para se obter este valor, pequenas peças de membrana foram cortadas (de tamanho aproximado de $1 \times 1 \text{ cm}$) e o excesso superficial de água foi removido por um papel de filtro (as AEMs estavam armazenadas em água). As massas das amostras hidratadas foram registradas rapidamente (m_{hyd}) e, em seguida, os pedaços de AEM foram secos em uma estufa à

vácuo a 50 °C durante 12 h. As amostras secas também foram pesadas rapidamente (m_{dry}), pois as AEM são higroscópicas, e então os valores de WU puderam ser calculados utilizando-se a Equação 2:

$$WU (\%) = \frac{m_{hyd} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

3.1.3.2 Capacidade de Troca Iônica (IEC – do inglês *Ion Exchange Capacity*)

Uma das principais propriedades das AEMs e AEIs sintetizados é sua capacidade de troca iônica (IEC), sendo estas quantificadas pelo o número de grupos funcionais (em equivalentes molares, eq.) por unidade de massa de polímero¹¹.

A IEC de cada AEM(Cl^-) e AEI(Cl^-) foi determinada por titulação potenciométrica utilizando eletrodos de prata. Para este propósito, amostras secas foram pesadas (cerca de 0,1 g para cada pó e membrana) e imersas em 20 mL de solução aquosa de nitrato de sódio ($NaNO_3$, 2,4 mol L^{-1}) onde ficaram sob agitação por 24 h. Esse procedimento faz com que os íons Cl^- , que equilibram a carga na ligação covalente dos grupos amônio-quaternários, sejam deslocados para a solução pelos íons NO_3^- . As soluções foram, posteriormente, acidificadas com 2 mL de solução de ácido nítrico (HNO_3 , 2 mol L^{-1} , Sigma-Aldrich) e mantidas sob agitação por 4 h. Finalmente, as amostras foram tituladas com solução aquosa de nitrato de prata ($AgNO_3$, 20,00 $\pm$ 0,06 mmol L^{-1}) utilizando-se um titulador (Titrino 848 Plus, Metrohm) equipado com eletrodo seletivo a Cl^- . A titulação dá-se através da reação entre Ag^+ e os íons Cl^- que formam $AgCl_{(s)}$ e retiram os íons cloreto da solução. A IEC de cada material, dada em mmol g^{-1} , foi então calculada utilizando-se o ponto de viragem (E_p , mL) apresentado pelo titulador e as massas secas (m_{dry}), de acordo com a Equação 3.

$$IEC(Cl^-) = \frac{E_p \times 0,02}{m_{dry}} \quad \text{Equação 3}$$

É importante salientar que as medidas foram feitas em triplicata para cada membrana e pó e um branco sem amostra foi medido para cada lote para confirmar a precisão e exatidão dos autotituladores.

3.1.3.3 Condutividade das membranas sintetizadas

As condutividades das membranas na forma de cloreto foram obtidas utilizando-se um equipamento Solartron 1260/1287 controlado pelo programa ZPlot (Scribner Associates, EUA). As amostras (três peças de cada membrana, de tamanho 1 x 4 cm) foram colocadas em células de teste de quatro pontos BektTech BT-112 (fornecida pela Alvatek, Reino Unido) as quais foram submersas em água ultrapura a temperaturas controladas (25, 40, 60 e 80 ° C). Em seguida, coletou-se os espectros de impedância na faixa de frequência de 0,3 Hz a 100,0 kHz (com amplitude ac de 10 mV_{pp}). Os valores da resistência iônica (R, Ω) foram extraídos dos interceptos de alta frequência no eixo x e a condutividade (σ, S cm⁻¹) de cada amostra foi então calculada segundo a Equação 4.

$$\sigma = \frac{d}{R \times w \times t} \quad \text{Equação 4}$$

onde d é a distância entre os fios de Pt na célula de testes (0,425 cm), w é a largura da amostra de AEM utilizada (hidratada) e t a espessura da mesma em cada temperatura.

3.1.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) dos ionômeros sintetizados

O perfil de perda de massa em função da temperatura dos ionômeros em pó foi realizado em um Analisador Termogravimétrico Q500 da Universal Instruments. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, sob fluxo de gás O₂, e a perda de massa neste intervalo de temperatura foi analisada.

3.1.3.5 Espectros Raman

Os espectros Raman de todos os materiais, pós e filmes de ETFE de partida, pós e filmes enxertados e produtos finais funcionalizados por TMA, MPY e MPRD, foram coletados utilizando-se um Espectrômetro de Raman Renishaw InVia equipado com CCD e microscópio Leica. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser verde de comprimento de onda 785 nm após 128 varreduras. Uma grade de

1200 mm⁻¹ foi usada em todas as medidas, possibilitando uma resolução espectral de ± 1 cm⁻¹. O laser foi focado na superfície da amostra usando um objetiva de 50x. O tamanho da abertura do laser foi de aproximadamente 1,28 μ m e a potência foi ajustada em 300 mW.

3.1.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de Raios X (EDX)

Os pós de ETFE (material de partida e após funcionalização) e os eletrodos utilizados neste trabalho foram avaliados morfologicamente por MEV acompanhado de análise qualitativa da composição por EDX.

Uma pequena quantidade de cada pó foi colocada sobre uma resina epóxi em um porta-amostras e, posteriormente, submetida a um processo de recobrimento por filme de ouro (9 nm de espessura) para garantir a condutividade da amostra. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (FE-SEM, do inglês *Field Emission- Scanning Electronic Microscopy*), modelo JSM-7100F da JEOL. O mapeamento das amostras dos eletrodos por EDX foi feito no mesmo equipamento pela análise dos elementos C, N, O, Cl, F, Pt e Ru, usando um detector de raios X SSD.

3.1.4 Investigação dos materiais sintetizados em células a combustível

3.1.4.1 Fabricação dos eletrodos

Neste trabalho, eletrodos de difusão gasosa (GDE) com camada catalítica suportada em papel de carbono foram utilizados para a composição da AEMFC. Para cada GDE catódico, utilizou-se na camada catalítica o catalisador de Pt/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSpec 4000, Pt 40% em massa) e os ionômeros em pós sintetizados (20% em peso da massa sólida total para AEI-TMA e 30% para AEI-MPY e MPRD). O catalisador e ionômero foram pesados e misturados com 1 mL de água e 9 mL de isopropanol e, em seguida, homogeneizados em banho de ultrassom por 30 minutos. A tinta foi então pulverizada, com o auxílio de um aerógrafo, em substrato de papel de carbono (Toray TGP-H-60, Alfa Aesar) não Teflonado e seca em chapa

aquecedora a 100 °C até a obtenção, avaliada por pesagem, de uma carga de Pt de aproximadamente 0,4 mg cm⁻².

Já para a preparação do GDE anódico, o catalisador utilizado foi Pt-Ru/C (Alfa Aesar, Johnson Matthey HiSpec 12100, 50% de Pt em massa e 25% de Ru em massa), tendo sido usado o mesmo procedimento acima descrito. As áreas de superfície geométrica de todos os GDEs foram de 5,0 cm² e as cargas de Pt para todos os ânodos e cátodos foram de 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻² (geométricas).

3.1.4.2 Montagem do conjunto eletrodos/membrana (MEA) e estudos eletroquímicos em células unitárias

Antes da etapa de fabricação do MEA, os eletrodos e membranas foram imersos em uma solução de KOH (1 mol L⁻¹) por 1 h, seguido de lavagem com água para remover os íons K⁺ e OH⁻ em excesso. Dessa forma, os íons Cl⁻ foram deslocados e os materiais passaram à forma hidroxila.

O conjunto eletrodos/membrana foi, então, montado colocando-se o eletrodo anódico e catódico, um de cada lado da membrana previamente preparada (4 cm x 4 cm) e entre duas placas de grafite com canais de distribuição do tipo serpentina, aplicando-se um torque de 5,5 N m. É importante observar que, diferentemente das PEMFCs (ver mais adiante), neste caso não utilizou-se prensagem a quente para a produção dos MEAs, uma vez que os materiais se degradam facilmente se desidratados totalmente.

A célula a combustível foi alimentada por H₂ no ânodo e O₂ no cátodo; as temperaturas de umidificação foram mantidas em 58 ± 2 °C para ambos os lados e a temperatura da célula foi mantida a 60 ± 1 °C. Não houve pressurização do sistema e os fluxos utilizados foram de 1 L min⁻¹ para ambos os gases. Finalmente, as curvas de polarização foram obtidas no modo galvanostático em uma estação de testes Scribner Associates, modelo 850C.

3.1.4.3 Contaminação das AEMFCs - Sistema de contaminação simulado

Após a obtenção de excelentes desempenhos de célula com os materiais sintetizados foi possível, então, contaminar as AEMFCs de maior interesse com os subprodutos da reação de desidrogenação do etanol. É importante salientar que todas

as etapas anteriores foram realizadas no laboratório do Professor John Varcoe, na Universidade de Surrey, Inglaterra, e as etapas a seguir foram realizadas no grupo de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos, Brasil. Portanto, foram feitos ajustes nos fluxos e temperaturas de operação, uma vez que a estação de testes utilizada era de outro modelo.

Os experimentos de contaminação foram feitos utilizando-se misturas formadas por hidrogênio contendo as impurezas contidas no gás produzido pelo sistema de Sato et al.^{34,35}, de forma a simular os efeitos dos mesmos sobre o desempenho da célula. Nesta etapa, portanto, o hidrogênio puro foi borbulhado em um recipiente resfriado à -5 °C que continha uma mistura de acetato de etila (38,6%), acetaldeído (17,3%) e etanol (38,9%), sendo essas as proporções em volume idênticas às obtidas no condensador após a desidrogenação do etanol^{34,35}. Um umidificador externo foi acoplado à célula a combustível de forma que o hidrogênio já contaminado passasse por ele antes de entrar no ânodo da célula, simulando o sistema de Sato et al.^{34,35}. Assim, a célula foi contaminada pelos três contaminadores simultaneamente e respeitando as proporções do sistema real, como mostrado na Figura 16.

Figura 16- Arranjo experimental utilizado para a contaminação simulada do sistema de Sato et al^{34,35}.

Fonte: autoria própria.

Os fluxos de operação utilizados foram de 300 ou 500 mL min⁻¹ para o H_2 e 500 mL min⁻¹ para o O_2 , enquanto que as temperaturas dos umidificadores foram mantidas em $55 \pm 2^\circ C$ para ambos os gases e $60^\circ C$ para a célula a combustível. As curvas de polarização foram obtidas no modo galvanostático em uma estação de testes fornecida pela FCT - Fuel Cell Technologies, Inc.

As curvas de voltametria cíclica (VC) do ânodo foram obtidas diretamente na célula unitária com a alimentação com Ar no ânodo e H₂ no cátodo, o qual operou, simultaneamente, como eletrodo de referência e auxiliar. A voltametria cíclica do cátodo foi obtida alimentando-se Ar no cátodo, enquanto H₂ puro ou contaminado foi alimentado no ânodo. A velocidade de varredura foi de 20 mV s⁻¹ e ambos os experimentos foram realizados a 60 °C.

3.1.4.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para a análise dos efluentes do cátodo e ânodo, amostras foram captadas a -1,5 °C em cada potencial de célula, que foram armazenadas em Eppendorfs® para a posterior análise por HPLC, assim como pode ser visto na Figura 17. A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para analisar a composição dos produtos que saíram do ânodo e cátodo quando o hidrogênio contaminado alimentou a célula. Após a condensação, os líquidos foram injetados num equipamento HPLC Shimadzu, modelo *Prominence Ultra Fast Liquid Chromatograph*, com detector de índice de refração (RID-10A) e com detector UV-VIS (SPD-20A), sendo a fase móvel de H₂SO₄ (3,33 mmol L⁻¹) e a coluna Aminex HPX-87H. O fluxo foi de 0,6 mL min⁻¹, a temperatura da coluna de 40 °C e o tempo de varredura foi de 40 min. Cabe observar aqui que os cromatogramas foram corrigidos pelas correspondentes linhas de base para melhor interpretação dos resultados.

Figura 17- Imagem real do sistema de contaminação e captação de efluentes utilizado. 1- Célula a combustível; 2- umidificador externo para o ânodo, por onde o hidrogênio contaminado entra na célula; 3- recipiente a -5 °C contendo a mistura de acetato de etila, etanol e acetaldeído; 4- sistema de captação dos efluentes pós-cátodo e pós-ânodo, resfriado a -1,5 °C.

Fonte: autoria própria.

3.2 PARTE B – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)

Conforme mencionado, na parte A deste trabalho, verificou-se a possibilidade do uso do hidrogênio advindo da reação de desidrogenação do etanol em AEMFCs. Já na parte B, objetivou-se obter melhores performances em PEMFCs alimentadas por este tipo de hidrogênio, além de procurar entender o processo de contaminação que ocorre neste sistema^{34,35}.

3.2.1 Preparação dos eletrocatalisadores

Os catalisadores utilizados nesta etapa do trabalho foram: Pt/C (20% Pt em massa, E-tek®) para ânodo e cátodo; Pt-Sn/C e Pt-W/C para ânodos (sintetizados); Pt₃Co/C (20% em massa de metal, E-tek®) e Pt₃Cr/C (20% em massa de metal, E-tek®) para cátodos.

A síntese dos catalisadores Pt-Sn/C e Pt-W/C (20% em mistura metálica contendo 75% Pt e 25% W ou Sn) foi realizada pelo método de redução por ácido fórmico^{100,101}. Neste método, os precursores metálicos são reduzidos simultaneamente pelo ácido fórmico como descrito a seguir: uma massa apropriada de substrato de carbono em pó (Vulcan XC-72C) foi suspensa em uma solução de ácido fórmico 0,1 mol L⁻¹. Esta suspensão foi aquecida até 80 °C e a solução com os precursores metálicos foi adicionada em três porções. Empregou-se um teste com iodeto de potássio para detectar a presença de H₂PtCl₆ para verificar se a reação tinha sido completa. A suspensão foi, então, resfriada até temperatura ambiente e, em seguida, filtrada. O sólido resultante foi, finalmente, seco em forno a 80 °C durante 1 h. Os precursores metálicos utilizados foram SnCl₄.5H₂O para o estanho e Na₂WO₄.2H₂O para o tungstênio.

3.2.2 Caracterização físico-química dos materiais e eletrodos

A caracterização física dos materiais foi efetuada usando técnicas de energia dispersiva de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e espectroscopia de absorção de raios X (XAS).

A primeira abordagem para caracterizar os materiais catalisadores foi feita com energia dispersiva de raios X (EDX) e difração de raios X (DRX). A técnica de EDX permitiu conhecer a composição atômica dos elementos constituintes dos determinados materiais, enquanto a técnica de DRX permitiu conhecer a cristalinidade/amorficidade dos materiais e a(s) características da(s) célula(s) unitária(s), ou seja, seus parâmetros estruturais. Já a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para a determinação do tamanho das partículas sintetizadas, já que a área superficial do catalisador tem grande influência na cinética das reações.

Finalmente, a espectroscopia de absorção de raios X *in situ*, no modo de transmissão, foi utilizada para avaliar a estrutura eletrônica dos átomos de Sn e W nos eletrocatalisadores preparados.

3.2.2.1 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises de Energia Dispersiva (EDX) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detetor de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra, pastilhada, analisada foi de 640 x 640 µm.

3.2.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

As difratometrias de raios X foram obtidas em um equipamento da marca Rigaku Rotaflex®, modelo Ru200B. As medidas foram conduzidas em um intervalo de 2θ de 10° a 100° usando radiação Cu Kα, com velocidade de varredura de 1° min⁻¹.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As análises de TEM foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IQSC-USP. Utilizou-se um equipamento da marca JEOL, modelo JEM2100 LaB₆, 200KV. As amostras foram solubilizadas em álcool isopropílico e depositadas em uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono (EMS, 400 mesh).

3.2.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas. As medidas foram realizadas na borda de absorção L₃ da platina para todos os eletrocatalisadores, usando uma célula eletroquímica feita em nosso laboratório¹⁰². A magnitude do pico de absorção é diretamente relacionada à ocupação dos estados eletrônicos 5d, e assim, quanto maior a absorção, menor é a ocupação e vice-versa. Os eletrodos de trabalho utilizados foram preparados a partir do material catalisador disperso em uma solução Nafion®, contendo 4 mg de Pt por cm². As medidas foram realizadas em dois potenciais, 150 mV e 500 mV vs ERH. O contra eletrodo foi formado por uma tela de platina cortada no centro para permitir a passagem do feixe.

3.2.3 Preparação do eletrodo de difusão de gás, camada catalisadora e MEA

Os eletrodos de difusão de gás (GDE) foram preparados com uma camada difusora formada pela aplicação de uma mistura de carbono em pó (Vulcan XC-72, Cabot) e 15% em massa de politetrafluoretileno (PTFE, TE-306, DuPont) em ambas as faces de um substrato de tecido de carbono (PWB-3, Stackpole), usando uma carga (carbono + PTFE) de 3 mg cm⁻² por face. Para preparar a camada catalítica, uma suspensão, formada por uma solução de 0,1 mL de Nafion® (Aldrich, 5wt.%), uma massa apropriada do catalisador para incorporar 0,4 mg de Pt por cm² e 0,05 mL de isopropanol, foi homogeneizada em banho de ultrassom por 10 minutos e, posteriormente, o solvente foi evaporado até a secagem completa. O sólido resultante foi disperso novamente em isopropanol para produzir uma tinta, a qual foi depositada, quantitativamente, sobre uma das faces da camada difusora com o auxílio de um pincel¹⁰³.

O conjunto de membrana e eletrodos foi montado de acordo com a membrana utilizada. No caso das membranas de Nafion® 115 e 117 pré-tratadas, o par de eletrodos (4,62 cm² cada) foi unido, um de cada lado da membrana, por prensagem a quente a 125°C e 5 ton, durante dois minutos¹⁰³. O pré-tratamento das membranas consistiu em colocá-las durante 1 h em solução de peróxido de hidrogênio 30% a 80 °C. Em seguida, elas foram transferidas para uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ onde permaneceu por 1 h, também a 80 °C. Por fim, as membranas permaneceram durante 1 h em um béquer com água Milli-Q® a 80 °C, sendo que esse último procedimento foi repetido por mais duas vezes. No caso da membrana Nafion® 212 a prensagem foi feita a 145 °C durante 5 min com apenas 0,6 ton e ela recebeu o mesmo pré-tratamento que as anteriores.

O MEA foi, então, colocado entre duas placas de grafite, as quais continham termopar para o controle de temperatura e os correspondentes canais para a entrada e saída dos gases. A célula já montada foi monitorada por uma estação de trabalho fornecida pela FCT - Fuel Cell Technologies, Inc. que permite o controle das variáveis de temperatura, fluxo e pressão do gás, corrente e potencial.

3.2.4 Contaminação da PEMFC - bomba seringa acoplada à célula

O sistema simulado de contaminação e captação de efluentes pós-cátodo e ânodo foram exatamente iguais aos utilizados para AEMFCs, já descritos nos itens 3.1.4.3 e 3.1.4.4. No entanto, para obter-se informações adicionais sobre a contaminação em PEMFCs, também se estudou os contaminadores separadamente. Para isto, utilizou-se uma bomba seringa (fornecida pela KD Scientific Inc) acoplada à célula para injeção individual e controlada de cada contaminador.

Essa bomba seringa é controlada eletronicamente e permite a injeção precisa de volumes extremamente pequenos (da ordem de ppm) na determinada faixa de tempo. Dessa forma, foram feitas soluções com cada contaminador e estes foram injetados individualmente junto ao hidrogênio limpo, como pode ser visto na Figura 18. A velocidade utilizada foi de 10 mL h⁻¹ e as concentrações foram variadas, conforme poderá ser apreciado no Capítulo IV de Resultados e Discussão.

É importante ressaltar que os efluentes pós ânodo e cátodo captados após esta forma de contaminação também foram analisados por HPLC, sendo as configurações do equipamento idênticas às já citadas no item 3.1.4.4.

Figura 18- a) Imagem real da bomba seringa acoplada à entrada de hidrogênio da célula a combustível. 1-entrada de H_2 puro; 2- entrada de O_2 ; 3- PEMFC; 4- bomba seringa; 5- entrada do contaminador junto à linha de hidrogênio; **b)** Desenho esquemático representando a imagem em (a).

Fonte: autoria própria

3.2.5 Estudos eletroquímicos em célula unitária

Os estudos foram realizados na célula a combustível unitária com uma área eletródica geométrica exposta de $4,62 \text{ cm}^2$. A célula foi operada trabalhando-se com H_2 puro mais os subprodutos das reações do etanol no ânodo e O_2 puro no cátodo. Os eletrocatalisadores foram previamente ativados em fluxo de H_2 puro à temperatura de 70°C por um período de 2 h e essa temperatura foi mantida durante todos os experimentos. As curvas de polarização foram obtidas no modo galvanostático em uma estação de testes fornecida pela FCT - Fuel Cell Technologies, Inc.

As curvas de voltametria cíclica (VC) do ânodo foram obtidas alimentando-se argônio no ânodo enquanto H₂ foi alimentado no cátodo, o qual operou, simultaneamente, como eletrodo de referência e auxiliar. A voltametria cíclica do cátodo foi obtida alimentando-se Ar no cátodo, enquanto H₂ foi alimentado no ânodo. A velocidade de varredura foi de 20 mV s⁻¹ e ambos os experimentos foram realizados a 70 °C.

Curvas de impedância foram obtidas para células unitárias alimentadas com H₂ no ânodo e O₂ no cátodo, para todos os eletrocatalisadores estudados. As células foram submetidas a cinco correntes fixadas em: 73 mA, 200 mA, 300 mA, 400 mA e 500 mA. As medidas foram feitas para ânodos alimentados com hidrogênio puro e com hidrogênio contaminado com os subprodutos da desidrogenação do etanol. O intervalo de frequências utilizado foi de 100 mHz a 100 kHz e as amplitudes do sinal AC (rms) foram de: 2,6 mA, 7,1, mA, 10,6 mA, 14,2 mA e 17,7 mA, respectivamente para cada corrente fixada (5% do valor das correntes utilizadas). O arranjo experimental teve como eletrodo de trabalho o cátodo e o ânodo como eletrodo de referência e contra eletrodo.

3.2.6 Espectrometria de Massas *online* acoplada ao ânodo

Medidas de espectrometria de massas eletroquímica (EMS) foram realizadas para a compreensão dos processos ocorridos quando as impurezas são injetadas junto ao hidrogênio. A célula unitária em funcionamento foi conectada ao espectrômetro de massa GSD 301 Omnistar (Pfeiffer Vacuum) para se obter medidas *online* da quantidade dos produtos formada no lado do ânodo conforme os subprodutos da reação de desidrogenação do etanol eram adicionados. O sistema de análise de gás é formado por um quadrupolo (SGQ 200, Prisma), sendo que a detecção de íons é efetuada por uma unidade multiplicadora de elétrons. É importante destacar que, durante a operação do sistema, o capilar à saída do ânodo foi aquecido a 100 ° C para evitar a condensação de água.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTE A – AEMFC

A parte A desta seção é dividida em três tópicos principais. O primeiro tratará dos resultados da caracterização das membranas (AEMs) e ionômeros (AEIs) preparados: capacidade de troca iônica, condutividade, espectros de Raman, TGA, SEM e EDX. As sínteses das membranas são procedimentos bem estabelecidos no grupo do Professor John Varcoe, Universidade de Surrey, e fazem parte da rotina de laboratório. Já as sínteses dos pós a serem utilizados como ionômeros em AEMFCs foram o principal foco desta parte do trabalho, uma vez que o método de preparo foi aprimorado e funcionalizações por diferentes aminas foram estudadas. Além disso, a escala de reação foi aumentada de 2 g de produto final para 30 g de AEI (material de partida de 1,5 g para 20 g), sendo 30 g de ionômero o suficiente para preparar mais de 3000 eletrodos com 5 cm², ou seja, aproximadamente 1500 células a combustível unitárias. Este aumento na escala foi extremamente importante, pois no futuro possibilitará a comercialização destes AEIs.

A segunda parte deste tópico discutirá os resultados destes materiais em células a combustível para várias combinações entre diferentes AEIs e diferentes AEMs. Como será visto, os resultados foram extremamente satisfatórios e com ótima repetibilidade, uma vez que quase todas as AEMFCs apresentaram densidades de potência superiores a 1 W cm⁻².

Finalmente, a terceira parte deste tópico discutirá sobre a contaminação das AEMFCs pelos subprodutos da desidrogenação do etanol.

É importante salientar que quase todos os resultados desta seção estão publicados em “BIANCOLLI, A.L.G. et al. ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, 24330-24341, 2018 - DOI: 10.1039/c8ta08309f.”

4.1.1 Síntese e Caracterização dos materiais sintetizados

4.1.1.1 Membranas de troca aniônica (AEMs)

Como já relatado na parte experimental, no primeiro passo da síntese das AEMs, os filmes de ETFE irradiados foram enxertados pelo monômero VBC¹⁰⁴ (Figura 11 e 12). É importante salientar que o ETFE representa um excelente substrato para a produção de membranas irradiadas por *e-beam* e enxertadas por VBC devido ao seu alto rendimento na formação de radicais e boa retenção das propriedades mecânicas⁶³. Os espectros de Raman do filme intermediário enxertado (AEM-ETFE-g-VBC, em vermelho) e filme de ETFE de partida (linha preta) estão representados na Figura 19.

O aparecimento das novas bandas, em adição às do precursor de ETFE, confirmou o enxerto bem-sucedido das cadeias de poli(VBC)^{60,67,97}. As principais novas bandas estão em 1612 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , a primeira correspondendo às vibrações do anel aromático, a segunda representa a deformação dos grupos CH_2Cl presentes nas cadeias de poli(VBC) e a terceira é característica de anéis aromáticos meta-di-substituídos, que também são componentes das cadeias de poli(VBC)^{60,67,97}. As bandas de menor intensidade observadas nas regiões de 1200 cm^{-1} e 700 cm^{-1} são características das vibrações C-C das cadeias de poli(VBC).

Figura 19- Espectros Raman do filme ETFE comercial (linha preta) e da membrana intermediária ETFE-g-VBC (linha vermelha).

Fonte: autoria própria.

A espectroscopia Raman resolvida espacialmente (Figura 20) também serviu para confirmar o sucesso da reação de enxertia dos monômeros de VBC no polímero-base de ETFE. Esta análise foi realizada em sessões transversais de uma amostra de AEM-ETFE-g-VBC para investigar a distribuição das cadeias enxertadas através das espessuras da membrana. A escala de cores representa a razão da área do pico entre a banda 1612 cm^{-1} , relacionada às cadeias de poli(VBC) enxertadas, normalizada com a banda 835 cm^{-1} , relacionada às ligações C-F presentes no polímero de ETFE. Como pode ser visto, altos níveis de enxerto e boa distribuição destes foram obtidos, portanto, este filme foi considerado pronto para a etapa de funcionalização. É importante salientar que as Figuras 19 e 20 servem de representação para todos os filmes utilizados neste trabalho, uma vez que os resultados para todos foram praticamente idênticos.

Figura 20- Mapas Raman 3D (a) e 2D (b) de uma secção transversal através do “miolo” do filme de ETFE-g-VBC. A escala de cores representa a razão da área entre a banda de 1612 cm^{-1} , característica das cadeias de poli (VBC), normalizada com a banda 835 cm^{-1} , correspondente às ligações C-F presentes no polímero-base de ETFE. O eixo y representa a espessura da membrana e o x o comprimento.

Fonte: autoria própria.

As membranas enxertadas foram, então, funcionalizadas com três tipos de amina para posterior uso em células a combustível. A membrana funcionalizada por TMA será identificada como AEM-TMA, aquela com MPY como amônia quaternária será AEM-MPY e a com MPRD será identificada como AEM-MPRD. A Figura 21 mostra os espectros Raman da membrana intermediária AEM-ETFE-g-VBC e as correspondentes membranas aminadas com os diferentes grupos quaternários.

A funcionalização efetiva com TMA (linha magenta) pode ser comprovada pelo aparecimento de bandas em 755 e 1385 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos do grupo $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ e também pelo desaparecimento da banda a 1267 cm^{-1} , devido à conversão dos grupos $-\text{CH}_2\text{Cl}$ à grupos amônio quaternários^{67,75}. A funcionalização por MPY (linha verde) foi observada através da nova banda em 900 cm^{-1} , que deriva da presença de grupos pirrolidínicos catiônicos^{67,75}. Para a funcionalização por MPRD (linha azul), pode ser observada uma nova banda em 700 cm^{-1} , que não aparece em nenhum dos outros espectros, sendo esta relacionada aos grupos piperidínicos catiônicos^{67,75}. Nestes dois últimos casos, a banda a 1267 cm^{-1} também desapareceu, confirmando a reação de aminação.

Figura 21- Espectros Raman da membrana intermediária de ETFE-g-VBC e sucessivas membranas aminadas por diferentes grupos de cabeça.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

A Tabela 1 resume as propriedades das membranas sintetizadas, como a capacidade de absorção de água (WU), capacidade de troca iônica (IEC), espessura das AEMs hidratadas (t_{hyd}) e desidratadas (t_{dehyd}) e a porcentagem de intumescimento das membranas em termos de espessura devido à absorção de água (TPS- do inglês *through-plane swelling*). É importante notar que muitas membranas foram sintetizadas, mas esta tabela mostra apenas os valores para as membranas finais utilizadas nos estudos de célula a combustível aqui incluídos.

Tabela 1- Propriedades químicas e físicas das membranas sintetizadas. IEC- capacidade de troca iônica; WU- capacidade de absorção de água; t_{hyd} – espessura da membrana hidratada; t_{dehyd} – espessura da membrana desidratada; TPS - porcentagem de intumescimento das membranas em termos de espessura devido à absorção de água.

Propriedade	AEM-TMA	AEM-MPY	AEM-MPRD
IEC (mmol g⁻¹)	2,05 ± 0,05	2,09 ± 0,08	1,73 ± 0,03
WU (%)	67 ± 7	121 ± 5	84 ± 8
t_{hyd} (μm)	56 ± 3	70 ± 2	55 ± 2
t_{dehyd} (μm)	45 ± 2	47 ± 2	43 ± 2
TPS (%)*	24	49	28

*TPS= $100 \times (t_{hyd} - t_{dehyd}) / t_{dehyd}$.

Como pode ser visto, a AEM-MPY apresentou o maior WU e IEC, enquanto que AEM-TMA teve o menor valor para WU e valor similar de IEC se comparada a anterior. No caso da AEM-MPRD, estudos anteriores em AEMs baseadas em filmes de ETFE mais espessos (50μm)⁶⁷ mostraram que as AEMs funcionalizadas com MPRD apresentam capacidades intrínsecas de absorção de água muito maiores do que as membranas baseadas em TMA e MPY. Desta forma, um menor valor de IEC foi propositalmente obtido para esta membrana, de forma a prevenir uma excessiva absorção de água e, por consequência, maior valor de TPS, fatores que levariam a uma AEM com indesejáveis propriedades mecânicas.

Outra característica importante das membranas é sua condutividade iônica, e esta propriedade está apresentada na Figura 22. Normalmente a IEC está diretamente relacionada à condutividade da membrana, portanto maiores valores de IEC refletem em condutividades iônicas mais altas (exceto quando IECs muito altas levam a alta absorção de água, então a condutividade pode diminuir). Portanto, as membranas funcionalizadas MPRD apresentaram condutividades mais baixas em todas as temperaturas em comparação as outras duas (62,6 mS cm⁻¹ para TMA, 58,8 mS cm⁻¹ para MPY, 42,8 mS cm⁻¹ para MPRD a 80 ° C).

Vale ressaltar que a IEC de uma membrana de Nafion[®] (utilizadas em célula PEM) é de 0,92 mmol g⁻¹, porém a condutividade dos íons H⁺ em Nafion[®] é maior do que o OH⁻ na membrana aniônica equivalente (em torno de 100 mS cm⁻¹)³⁸. Esse fato se deve à maior presença dos íons H⁺ nos clusters iônicos do Nafion[®], que favorece, significativamente, a eficiência do transporte por “saltos” de H⁺ nas PEMs (ver seção 1.4.1 do Capítulo I), sendo este mecanismo reconhecidamente menos eficiente em meios alcalinos⁵¹. Apesar disso, as membranas aqui apresentadas possuem condutividades iônicas satisfatórias e suficientes para a aplicação em AEMFCs,

resultando em densidades de potência comparáveis às PEMFCs de mesma espessura.

Figura 22- Comparação relativa das condutividades do ânion Cl^- entre as AEMs usadas neste estudo (AEMs 100% hidratadas em água, dados de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando célula de 4 pontos).

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

4.1.1.2 Ionômeros de troca aniônica (AEIs)

A síntese e caracterização dos pós de ETFE envolveram basicamente três diferentes estudos: i) repetibilidade da síntese; ii) estudo da funcionalização por diferentes grupos quaternários e iii) estudo dos diferentes tamanhos de partícula do pó de ETFE precursor.

4.1.1.2.1 Testes de repetibilidade da síntese

O estudo de repetibilidade da síntese de ionômeros foi realizado através de inúmeras repetições das reações, variando alguns parâmetros na etapa de enxertia, como controle de temperatura durante a purga de N_2 , escala de reação e sessão de *e-beam*. Observando-se que a etapa de aminação por TMA foi exatamente igual para todas as amostras. O pó de ETFE utilizado nesta etapa foi o Z8820-X, de tamanho de partícula 20 - 30 μm , e o principal parâmetro usado para comparação entre as amostras foi a capacidade de troca iônica (IEC).

A Tabela 2 mostra os resultados de IEC para nove sínteses de AEI-TMA. As amostras denominadas como AT1-BagX-e1, onde X = A, B ou C, foram sintetizadas simultaneamente em três tubos de vidros separadamente. Esses pós passaram pelo procedimento de enxertia depois de 27 dias estocados a -40°C , após a sessão de *e-beam* de número 1 (e-1). Como pode ser visto pelos resultados, a diferença entre os valores finais da IEC foi menor que 10%, o que representa um alto grau de repetibilidade.

Tabela 2- Condições da reação de enxertia e valores de IEC para nove sínteses de AEI-TMA.

Nome da amostra	Condições da reação de enxertia	IEC (mmol g^{-1})
AT1-BagA-e1	<i>E-beam</i> 1 / 24 h sob agitação à 60°C – 1,5 g	$1,81 \pm 0,04$
AT1-BagB-e1	<i>E-beam</i> 1 / 24 h sob agitação à 60°C – 1,5 g	$1,82 \pm 0,02$
AT1-BagC-e1	<i>E-beam</i> 1 / 24 h sob agitação à 60°C – 1,5 g	$1,94 \pm 0,01$
AT3-CT-e1	<i>E-beam</i> 1/ Temperatura controlada durante a purga de N_2 / 24 h sob agitação à 60°C em atmosfera de N_2 – 1.5 g	$1,89 \pm 0,02$
AT5-BagA-e2	<i>E-beam</i> 2/ 24 h sob agitação à 60°C – 1,5 g	$1,81 \pm 0,01$
AT5-BagB-e2	<i>E-beam</i> 2 / 24 h sob agitação à 60°C – 1,5 g	$1,97 \pm 0,01$
TMA-BB1-e1	<i>E-beam</i> 1 / lote grande 1 (BB1) -24 h sob agitação à 60°C em atmosfera de N_2 – 20 g	$2,01 \pm 0,01$
TMA-BB2-e2	<i>E-beam</i> 2 / lote grande 2 (BB2) - 24h sob agitação à 60°C em atmosfera de N_2 – 20 g	$2,20 \pm 0,01$
AT6-e2	2 g aminado a partir de BB2	$2,21 \pm 0,01$
Média	-	$1,96 \pm 0,02$

O precursor da amostra AT3-CT-e1 foi enxertado 40 dias após a sessão de *e-beam* 1. Nesta reação, o tubo reacional foi imerso em um banho de água a 25°C durante toda a purga de N_2 , a qual normalmente é feita apenas a temperatura ambiente. Além disso, a atmosfera no tubo foi mantida inerte durante toda a reação pela passagem de N_2 durante as 24h, sendo que normalmente o tubo é apenas fechado e vedado após a purga de N_2 . A IEC obtida após a aminação foi $1,89 \text{ mmol g}^{-1}$, número praticamente idêntico aos obtidos para as reações AT1. Isso indicou que a purga de N_2 pode ser feita a temperatura ambiente e que a vedação dos tubos após a purga é suficiente para manter a atmosfera inerte.

As amostras AT5-BagX-e2, sendo X = A ou B, tiveram como precursor o pó de ETFE irradiado na segunda sessão de *e-beam* (e-2) e estes foram enxertados 3 dias após a irradiação, ao mesmo tempo e em frascos diferentes. Os valores de IEC obtidos tiveram, novamente, uma variação de menos de 10% entre si e também menos de 10% em comparação com as quatro sínteses anteriores.

A síntese que resultou na amostra TMA-BB1-e1 foi a primeira em que a escala da reação foi aumentada em 13,33x, na qual a massa de precursor utilizada mudou de 1,5 g para 20 g. A etapa de enxertia foi executada após 143 dias de estocagem a -40 °C (sessão número 1 de *e-beam*) e a atmosfera foi mantida inerte por 24 h com a passagem de N₂ (como o tubo era muito maior e menos vedado do que o utilizado normalmente, optou-se por passar N₂ durante todo o tempo reacional). O valor de IEC obtido foi de 2,01 mmol g⁻¹, indicando que o aumento da escala foi bem-sucedido e que mesmo quase 5 meses após a sessão de *e-beam* o pó de ETFE não perdeu seus grupos peróxidos formados durante a etapa de irradiação. O pó enxertado resultante foi, posteriormente, metade aminado por TMA e metade por MPY.

A amostra TMA-BB2-e2 também foi feita em larga escala e o pó precursor foi enxertado 88 dias após a sessão de *e-beam* número 2 (e-2). O valor de IEC obtido foi de 2,20 mmol g⁻¹, ligeiramente acima da média em comparação aos outros valores apresentados na Tabela 2, mas ainda sim com apenas uma diferença de 10% em relação ao outro grande lote (TMA-BB1-e1).

A amostra AT6-e2 foi aminada a partir do pó ETFE-g-VBC que originou a amostra TMA-BB2-e2, ou seja, as únicas diferenças entre AT6-e2 e TMA-BB2-e2 são o dia da aminação e a quantidade de material aminado, que no caso de AT6-e2 foi de apenas 2 g. O valor de IEC foi de 2,21 mmol g⁻¹, isto é, quase idêntico ao pó proveniente do mesmo lote de enxertia (2,20 mmol g⁻¹), indicando que o valor de IEC é mais dependente da etapa de enxertia do que da aminação. Isso ocorre, pois a reação de enxertia é a que fornece os sítios para a posterior funcionalização pelas aminas, portanto, o número de sítios disponíveis tem importância significativa e definirá o valor de IEC.

Em geral, o que pode se concluir é que os resultados são consistentes e que as sínteses são altamente repetíveis. Dessa forma, este novo método pode substituir o procedimento anterior⁶⁰ (ver seção 3.1.2, Esquema 1), diminuindo a quantidade de VBC e substituindo o solvente orgânico por água, seguindo a mesma tendência da síntese das membranas. Além disso, o valor da IEC obtida pelo método antigo era em

torno de $1,24 \text{ mmol g}^{-1}$ ⁶⁰, enquanto no novo método este está em torno de $2,00 \text{ mmol g}^{-1}$ (valor 62% maior).

A Figura 23 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para (a, b, c) pó de ETFE já enxertado por VBC e (d, e, f) pó na forma de ionômero aminado por TMA (especificamente a amostra TMA-BB1-e1). Na Figura 23(a, b, c) as partículas de pó apresentam morfologia irregular com diâmetros de partículas geralmente na gama de 20 a 50 μm (lembrando que as partículas do pó de ETFE precursor variam de 20 a 30 μm). Isto mostra que a etapa de enxertia não teve um efeito excessivo no tamanho das partículas do pó. Após a aminação com TMA (e subsequente moagem no moinho de bolas), a heterogeneidade no formato e tamanho das partículas aumenta ainda mais (variando de 10 a 70 μm) como mostrado na Figura 23(d, e, f).

Figura 23- Imagens de MEV do pó de ETFE enxertado ampliado **a)** 90x, **b)** 450x e **c)** 1100x e imagens do produto final AEI-TMA ampliado **d)** 95x, **e)** 300x e **f)** 1300x. As barras de tamanho representam 100 μm nas imagens “a” e “d” e 10 μm nas imagens restantes.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: “BIANCOLLI, A.L.G. et al. “ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry”. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018”.

4.1.1.2.2 Síntese de AEIs com diferentes grupos quaternários

Como já discutido na introdução, a busca por materiais mais estáveis para uso em ambientes altamente alcalinos é um dos maiores desafios das células a combustível de membrana de troca aniônica. E assim como as membranas, os ionômeros também podem sofrer degradação. Nesse contexto, os pós de ETFE

Z8820-X enxertados também foram aminados por N-metilpirrolidina (MPY) e N-metilpiperidina (MPRD), além do caso já apresentado AEI-TMA.

A Figura A1 (no Apêndice A) mostra os espectros Raman do material de partida (linha preta), do pó enxertado (AEI-ETFE-g-VBC, linha vermelha), do pó aminado por TMA (linha magenta), do aminado por MPY (linha verde) e também o aminado por MPRD (linha azul). Os espectros Raman de todos os pós sintetizados ao longo deste trabalho mostraram essencialmente as mesmas bandas, todas relacionadas à amina utilizada, sendo assim, nesta figura estão representados apenas os espectros do primeiro grande lote de cada pó. As bandas resultantes foram idênticas às obtidas para o caso das membranas (seção 4.1.1.1 – Figuras 19 e 21), o que faz sentido uma vez que o polímero de base para membranas e pós é o mesmo ETFE e as reações executadas foram as mesmas.

A Tabela 3 mostra os valores de IEC obtidos para os AEIs funcionalizados por MPY e MPRD. A amostra MPY-BB1-e1 foi sintetizada a partir do mesmo pó enxertado que deu origem ao TMA-BB1-e1 (o grande lote 1 (BB1) do pó de ETFE-g-VBC foi dividido em duas partes) e a IEC obtida foi de $1,90 \text{ mmol g}^{-1}$. O segundo grande lote de AEI-MPY (MPY-BB3-e3) foi sintetizado a partir do terceiro grande lote de pó enxertado (BB3), o qual passou pela reação de enxertia 3 dias após a sessão de *e-beam* número 3 (e-3). O valor de IEC obtido foi de $2,01 \text{ mmol g}^{-1}$, o que foi consistente com o resultado anterior.

A amostra MPRD-AT1-BB2-e2 foi sintetizada a partir de 2 g do mesmo pó enxertado que originou TMA-BB2-e2 (grande lote 2 de pó enxertado, BB2). A IEC obtida para esta amostra foi de $1,99 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que um valor de $2,05 \text{ mmol g}^{-1}$ foi obtido para a amostra MPRD-AT2-e2, o qual consistia de um pequeno lote (2 g de material de partida) sintetizado a partir do pó de ETFE irradiado no e-2. A amostra MPRD-BB4-e3 foi um grande lote deste material tendo como material de partida 20 g de pó de ETFE irradiado na sessão de *e-beam* 3 (e-3). A reação de enxertia foi realizada 15 dias após e-3 e a IEC obtida foi de $2,14 \text{ mmol g}^{-1}$.

Sendo assim, as sínteses dos pós de ETFE com diferentes grupos amônio-quaternários foram executadas com sucesso e esses ionômeros foram utilizados na composição das camadas catalíticas de AEMFCs, como será visto mais à frente. É importante citar que esses tipos de ionômeros na forma sólida não eram encontrados na literatura até o momento, sendo materiais inovadores.

Tabela 3- Condições da reação de enxertia e valores de IEC obtidos para os AEIs funcionalizados por MPY e MPRD.

Nome da amostra	Condições da reação de enxertia	IEC (mmol g ⁻¹)
MPY-BB1-e1	Aminado a partir de BB1	1,90 ± 0,01
MPY-BB3-e3	<i>E-beam</i> 3 / Grande lote 3 (BB3) – 24 h sob agitação a 60 °C - Atmosfera de N ₂ – 20 g	2,01 ± 0,02
MPRD-AT1-BB2-e2	Aminado a partir de BB2 – 2 g	1,99 ± 0,01
MPRD-AT2-e2	<i>E-beam</i> 2 / 24 h sob agitação a 60 °C - Atmosfera de N ₂ – 2 g	2,05 ± 0,01
MPRD-BB4-e3	<i>E-beam</i> 3 / Grande lote 4 (BB4) – 24 h sob agitação a 60 °C - Atmosfera de N ₂ – 20 g	2,14 ± 0,01

Todos os materiais foram submetidos, também, à análise termogravimétrica (TGA), sendo que materiais aminados foram analisados na forma cloreto. Como pode ser visto na Figura 24, o pó de ETFE precursor (não irradiado) mostrou uma curva de degradação térmica simples como esperado, com uma única etapa de decomposição na faixa de 360 a 490 °C. Por outro lado, o pó intermediário enxertado (AEI-ETFE-g-VBC) sofreu duas perdas de massa. A primeira iniciou-se a 280 °C e foi atribuída à decomposição dos monômeros enxertados de cloreto de vinilbenzila (VBC)⁶⁰. A segunda e última perda de massa ocorreu entre 380 e 520 °C e está relacionada com a decomposição da cadeia polimérica de ETFE⁶⁰. A adição da funcionalidade amônio-quaternário nos pós introduziu uma etapa extra de perda de peso abaixo de 100 °C atribuído à perda do conteúdo residual de água na amostra. A decomposição de todos os grupos amônio-quaternários estudados pode ser vista começando em torno de 180 °C, com uma segunda etapa de decomposição começando em 330 °C, enquanto a etapa final de degradação das amostras ocorreu como no pó AEI-ETFE-g-VBC. Esses resultados evidenciam claramente a estabilidade a curto prazo dos AEIs em temperaturas de até 200 °C.

Figura 24- Análise termogravimétrica sob o fluxo de ar de amostras do pó de ETFE precursor (linha preta), do pó enxertado AEI-ETFE-g-VBC (linha vermelha), do pó AEI-TMA-BB1-e1 (linha verde), do pó AEI-MPY-BB1-e1 (linha azul) e do pó AEI-MPRD-AT1-BB2-e2 (linha laranja).

Fonte: autoria própria.

As imagens de MEV do AEI-MPY (Figura A2 a,b,c) e AEI-MPRD (Figura A2 d,e,f) mostraram as mesmas características morfológicas já discutidas para o AEI-TMA (Figura 23 d,e,f) e, por isso, estão no Apêndice A. As partículas possuem heterogeneidade no que se diz respeito ao tamanho, variando entre 20 e 70 μm . Essa grande variação no tamanho de partículas para todos os pós, inclusive as aglomerações observadas, devem-se ao processo de moagem por vibração após a síntese que não é 100% eficiente.

4.1.1.2.3 Estudo de diferentes tamanhos de pó precursor de ETFE

Os ionômeros em pó até agora considerados tinham como precursor o pó ETFE Z8820-x, com partículas entre 20-30 μm . No entanto, pós de ETFE com outros tamanhos de partículas também estão comercialmente disponíveis. Dessa forma, dois outros tipos de pós de ETFE foram testados como ionômeros para aplicação em AEMFCs: o pó ETFE-TL081 com partículas entre 80 e 150 μm e o pó ETFE-TL581 com partículas ainda maiores, entre 200 e 300 μm .

Após a etapa de enxertia e aminação com TMA, ambos os AEIs apresentaram valores próximos de IEC, sendo eles 1,61 mmol g^{-1} para TMA-TL581 e 1,51 mmol g^{-1} para TMA-TL081 (Tabela 4). Os valores mais baixos de IEC comparados ao o pó aminado TMA-Z8820-x devem estar relacionados à área superficial reativa; como as

partículas de pós TL são muito maiores, menos grupos funcionais são adicionados por grama de material, o que é consistente com a possibilidade de que a aminação ocorre preponderantemente na superfície das partículas de ETFE enxertadas.

Tabela 4- Condições da reação de enxertia e valores de IEC para AEIs sintetizados a partir de materiais de partida com diferentes tamanhos de partículas: TL581 (200-300 μm) e TL081 (80-150 μm).

Nome da Amostra	Condições da reação de enxertia	IEC (mmol g^{-1})
TMA-TL581-e2	<i>E-beam 2/ 24 h sob agitação a 60°C – 1,5g</i>	$1,61 \pm 0,01$
TMA-TL081-e2	<i>E-beam 2 /24 h sob agitação a 60°C – 1,5g</i>	$1,51 \pm 0,01$

As imagens de MEV destes pós (Figura 25) mostram que, em termos de morfologia, os materiais são idênticos aos sintetizados com o material de partida ETFE Z8820-X. Entretanto, a variação do tamanho das partículas e a aglomeração entre elas mostraram-se muito maiores. Após o processo de moagem, o pó TMA-TL051 resultou em partículas de tamanho entre 50 e 150 μm , enquanto que para o TMA-TL581 os tamanhos foram entre 50 e 300 μm . No último caso, a etapa de moagem teve o efeito de reduzir o tamanho de um grupo de partículas, de 200 μm para 50 μm .

Figura 25- Imagens de MEV das amostras: AEI-TMA-TL081 ampliada em **a)** 55x, **b)** 300x e **c)** 500x e AEI-TMA-TL581 em **d)** 60x, **e)** 100x e **f)** 400x. As barras de tamanho representam 100 μm nas imagens “a”, “d” e “e”, sendo 10 μm nas imagens restantes.

Fonte: autoria própria.

Análises termogravimétricas, Figura A3 do Apêndice A, também foram realizadas para estes novos tipos de ionômero, sendo que estas mostraram exatamente os mesmos perfis gerais que o correspondente pó TMA-Z8820-X (Figura 24).

4.1.2 Caracterização dos eletrocatalisadores utilizados

Os eletrocatalisadores comerciais de Pt/C e Pt-Ru/C, foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Figuras A4 e A5, difração de raios X (DRX), Figura A6 e energia dispersiva de raios X (EDX), Tabela A1.

Na Tabela A1 são apresentados os resultados de EDX os quais mostram que as porcentagens de composição são muito próximas do informado no rótulo: Pt 40% em carbono Vulcan e Pt 50% Ru 25% em carbono Vulcan. Já as imagens de transmissão eletrônica e os correspondentes histogramas de tamanho de partículas (Figuras A4 e A5) evidenciam que há uma distribuição homogênea das partículas metálicas sobre o carbono em ambos os casos, sendo o tamanho médio de partícula para a Pt/C de 3,6 nm e 2,2 nm para Pt-Ru/C (sumarizado na Tabela A1). Os difratogramas de raios X (Figura A6) mostram que os picos de difração são aqueles frequentemente reportados para catalisadores de Pt/C e Pt-Ru/C¹⁰⁵. Todos os picos de difração do catalisador Pt-Ru/C encontram-se deslocados para a direita quando comparado à Pt/C devido à inserção de Ru na rede cristalina deste último, indicando, portanto, a formação de liga entre estes dois metais.

Enfim, os resultados aqui obtidos mostram inequivocamente a excelente qualidade dos materiais empregados no presente estudo.

4.1.3 Caracterização dos eletrodos contendo os pós de ionômero de troca aniônica estudados na camada de catalisador

Os ionômeros sintetizados foram incorporados à camada catalítica de eletrodos de difusão de gás (GDE) para posterior teste em células a combustível e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para visualizar a distribuição das partículas nesses eletrodos. É importante lembrar que a tinta depositada no papel de carbono foi preparada pela ultrassonicação de uma solução de água e isopropanol contendo o eletrocatalisador (Pt/C para os cátodos e Pt-Ru/C para os ânodos) e o ionômero

sólido, sendo esta solução pulverizada na superfície do papel de carbono através de um aerógrafo.

A Figura 26 mostra imagens dos cátodos e dos ânodos contendo os pós ETFE Z8820-x aminados por TMA, MPY e MPRD com uma ampliação de 85 vezes. A proporção de ionômero utilizada em relação ao catalisador para a preparação da tinta foi de 20% em massa para AEI-TMA (80% em massa de catalisador) e 30% em massa para AEI-MPY e AEI-MPRD (70% em massa de catalisador), os motivos para isso serão explicados na seção 4.1.4.3.

Como as partículas de catalisador têm tamanhos da ordem de nanômetros e os ionômeros da ordem de micrômetros, essas imagens só permitem uma visão clara da forma das partículas do ionômero, as quais estão majoritariamente cobertas pelo catalisador. Fibras de carbono são, também, aparentes em todas as imagens, particularmente para aquelas com 20% em massa de AEI. As partículas de ionômero estão distribuídas aleatoriamente e são facilmente detectadas visualmente, uma vez que possuem a mesma morfologia observada nas imagens anteriores dos pós (Figuras 23 e A2). É clara a diferença entre os eletrodos com 20% em carga de AEI (AEI-TMA) e aqueles com 30% (eletrodos contendo AEI-MPY e AEI-MPRD), uma vez que estes últimos apresentam visualmente uma cobertura mais densa de AEIs.

Figura 26- Imagens de MEV de cátodos e ânodos contendo os AEIs TMA-BB1-e1, MPY-BB1-e1 e MPRD-AT1-BB2-e2; material de partida: pó de ETFE Z8820-x; ampliação: 85x para todos. Catalisador do cátodo = Pt/C (40%Pt) e catalisador do ânodo = PtRu/C (50% Pt, 25%Ru) - cargas de 0,4 mg_{Pt}cm⁻².

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Em uma análise mais próxima dos eletrodos (ampliação de 300x), pode-se observar, claramente, na Figura 27a, por exemplo, pequenas esferas globulares (aglomerados de catalisador formado pelo pó de carbono e as partículas metálicas) cobrindo uma partícula AEI-MPY e garantindo a formação da tripla fase reacional. Além disso, as partículas AEI podem ser encontradas sem tal recobrimento, como na Figura 27b, e as mesmas esferas globulares de catalisador também são observadas em proporção maior cobrindo as fibras de papel carbono, em regiões livres de AEI (Figura 27c). A morfologia geral da camada catalítica dos eletrodos é, portanto, formada aleatoriamente e se constitui nestes três tipos de regiões. No último caso citado, a ausência de contato entre o catalisador e o ionômero denotaria a inatividade eletroquímica da região.

A morfologia desses eletrodos para AEMFCs é claramente diferente daquela encontrada nos eletrodos utilizados em PEMFCs, que contêm distribuições uniformes de ionômero e eletrocatalisador. No caso das células PEM, o ionômero é mono-disperso e é incorporado como uma dispersão de Nafion® na camada catalítica, permitindo que ela seja mais uniforme e que a região de contato entre o eletrocatalisador e o ionômero seja muito mais extensa do que no caso dos eletrodos aqui analisados. No entanto, numerosos estudos^{58,67,77,96,106,107,108} comprovaram que estes eletrodos (contendo AEI-TMA), mesmo com uma camada catalítica tão heterogênea, podem produzir AEMFCs com altas densidades potência.

Figura 27- Imagens de MEV de **a)** pequenas esferas globulares (aglomerados catalíticos PtRu/C) cobrindo uma partícula AEI-MPY; ampliada 1100x; **b)** partícula de AEI-MPY sem recobrimento por catalisador mas rodeada por PtRu/C; ampliação de 550x; **c)** catalisador de Pt/C recobrindo as fibras de papel carbono; ampliação de 800x.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

A Figura 28 mostra que os eletrodos contendo os AEI-TMA-TL081 e AEI-TMA-TL581 apresentam partículas do ionômero mais isoladas, sendo que as regiões sem AEI são mais frequentes. Isso ocorre porque a porcentagem de ionômero foi calculada em massa (20% em relação ao catalisador) e como são partículas maiores, a mesma massa do pó contém menor número de partículas quando comparado ao pó Z8820x.

Figura 28- Eletrodos catódicos e anódicos contendo AEIs TMA-TL081 e TMA-TL581 na camada catalítica, ampliação de 85x para todos. Catalisador do cátodo = Pt/C (40%Pt) e catalisador do ânodo = PtRu/C (50% Pt, 25%Ru) - cargas de 0,4 mgPt cm⁻².

Fonte: autoria própria.

A análise elementar por EDX foi realizada para confirmar a distribuição do AEI através do GDE e para a identificação das partículas de catalisadores e/ou catalisadores+AEI que cobrem toda a superfície do eletrodo. A Figura 29 mostra a análise elementar de um eletrodo anódico contendo Pt-Ru/C e AEI-TMA na camada catalítica. O sinal de flúor é originado pelos grupos -CF₂ na cadeia do polímero base de ETFE do AEI, enquanto os sinais de Pt e Ru são provenientes do eletrocatalisador. A área 1 desta mesma figura mostra um exemplar da partícula AEI não totalmente coberta pelo catalisador. Isto é evidenciado pela grande porcentagem de carbono e flúor em relação a Pt e Ru. A área 5 possui alto teor de carbono e baixo conteúdo dos outros três elementos analisados, indicando ser um fragmento de fibra de papel carbono que não foi completamente revestido pela camada catalisadora. Já as áreas 2,3,4 e 6 são similares e apresentam alto conteúdo de Pt e Ru em relação a C e F,

indicando que as fibras de carbono e as partículas de ionômero estão recobertas pelo catalisador nessas regiões.

Figura 29- Análise elementar de um eletrodo anódico contendo PtRu/C e AEI-TMA-BB1-e1 na camada catalítica. Outros elementos como N, O e Cl⁻ também foram analisados, mas não foram incluídos na tabela abaixo.

Área	C (%)	F (%)	Ru (%)	Pt (%)
1	35,3	44,7	3,3	6,5
2	4,0	0,0	29,9	61,8
3	4,7	0,1	29,0	63,1
4	4,6	0,0	31,2	61,2
5	60,5	0,2	1,6	3,5
6	10,4	0,1	29,9	55,7

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

A Figura 30 é uma ampliação de apenas uma partícula de ionômero de modo a provar que as partículas do catalisador realmente recobrem as partículas de ionômero. As pequenas áreas 1 e 4 apresentam baixo ou nulo teor de Pt e Ru, enquanto que as áreas 3 e 4 mostram exatamente o oposto, com altas porcentagens em massa de Pt e Ru. Isto é, essa partícula de ionômero está parcialmente recoberta pelo catalisador.

A Figura 31 mostra uma região de um eletrodo catódico (catalisador Pt/C) onde todas as áreas analisadas possuem alto teor de platina e baixo teor de flúor, indicando o total recobrimento pelo catalisador. As áreas 2 e 4 estão sobre duas regiões globulares indicando serem partículas de ionômero recobertas por Pt/C.

Figura 30- Análise elementar de uma única partícula de ionômero (MPY-BB1-e1) parcialmente recoberta pelo catalisador PtRu/C. Outros elementos como N, O e Cl- também foram analisados, mas não foram incluídos na tabela abaixo.

Área	C (%)	F (%)	Ru (%)	Pt (%)
1	69,2	7,7	-	2,4
2	9,3	1,2	37,8	51,6
3	4,4	2,3	44,8	46,7
4	72,4	7,9	-	-

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Figura 31- Análise elementar de um eletrodo catódico (catalisador de Pt/C, AEI-MPY-BB1-e1I) mostrando uma região onde todas as áreas analisadas possuem alto teor de platina e baixo teor de flúor. Outros elementos como N, O e Cl- também foram analisados, mas não foram incluídos na tabela.

Área	C (%)	F (%)	Pt (%)
1	27,1	0,3	67,2
2	36,5	0,1	58,9
3	29,9	0,1	64,7
4	27,9	-	64,6

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Está claro que os sinais de F estão associados apenas a poucas partículas distribuídas aleatoriamente, enquanto os sinais de Pt ou Pt-Ru são encontrados por quase toda a superfície dos eletrodos. A distribuição localizada de partículas de AEI através do GDE afeta diretamente a utilização do catalisador colocado no eletrodo, uma vez que a condutividade iônica está concentrada em regiões isoladas e esta parte da camada catalítica não exibirá condução iônica significativa. Esse tipo de distribuição reduz a área de superfície eletroquimicamente ativa (do catalisador) para as reações de redução de oxigênio e oxidação de hidrogênio⁶⁰.

4.1.4 Testes dos materiais sintetizados em Células a Combustível

Uma das principais motivações para o desenvolvimento das AEMFCs é finalmente obter uma célula de alto desempenho sem a presença de Pt. No entanto, para a pesquisa em estágio inicial, as AEMFCs baseadas em Pt são importantes, pois permitem as comparações entre ionômeros e membranas devido à alta disponibilidade comercial de catalisadores de qualidade controlada baseados neste metal. É importante ressaltar, também, a importância do uso de ânodos baseados em Pt-Ru/C para obtenção de melhor desempenho, uma vez que este proporciona alta cinética de reação de oxidação de hidrogênio em meio alcalino, fato observado primeiramente por Wang et. al⁵⁹. Neste contexto, foram conduzidos testes eletroquímicos em AEMFCs, alimentadas por H₂/O₂ e utilizando os catalisadores supracitados, a fim de fornecer informações sobre o comportamento das diferentes membranas e ionômeros sólidos sintetizados.

4.1.4.1 Testes de repetibilidade com AEI aminado por TMA

Conforme relatado na seção 4.1.1.2.1, várias sínteses de pós de AEI-TMA foram realizadas para avaliar a repetibilidade do método. No entanto, os resultados dos testes em células a combustível também devem ser intrinsicamente consistentes e repetíveis. Por isso, como os eletrodos são pulverizados à mão, antes da investigação do efeito dos diferentes grupos amônio-quaternários, foram conduzidos experimentos iniciais para avaliar a repetibilidade da preparação dos eletrodos.

Assim, dois tipos de testes de repetibilidade foram conduzidos: i) envolvendo AEIs-TMA sintetizados a partir da mesma sessão de *e-beam* (pós de ETFE irradiados

no mesmo dia), nas mesmas condições, mas em diferentes tubos reacionais (Figura 32); ii) envolvendo diferentes lotes de eletrodos preparados utilizando-se o mesmo lote de AEI-TMA (Figura 33). A composição das camadas catalíticas nos eletrodos para todos estes testes foi de 80% em massa de catalisador e 20% em massa de AEI-TMA; a temperatura da célula a combustível foi mantida a 60 °C e ambos os umidificadores a 55 °C.

As Figuras 32 e 33 mostram as curvas de polarização e de desempenho das células a combustível para os testes acima mencionados, assim como a resistência iônica obtida *in-situ* (ASR) para cada célula. Em uma visão geral, o perfil de polarização dos eletrodos contendo o ionômero sólido aminado por TMA mostra baixo sobrepotencial relacionado ao *crossover* de gás, observado pelos valores de potencial de circuito aberto de cerca de 1,05 V. Este fato corrobora uma característica conhecida de membranas aniônicas que é a menor suscetibilidade ao cruzamento dos gases H₂ e O₂, quando comparada a membranas ácidas de última geração, como Nafion® com a mesma espessura nominal (Nafion 211, 25 µm)^{109,110}.

Como pode ser visto a partir desses dados, há uma pequena variação no pico de densidade de potência entre as curvas mostradas em ambas as figuras, sendo a média = 1,04 W cm⁻² e o desvio padrão da amostra = 0,05 W cm⁻² (variação = 0,95 - 1,09 W cm⁻²) para os 5 testes realizados (uma das curvas de desempenho das Figuras 32 e 33 são comuns entre si). Como esperado, devido à natureza de fabricação manual dos MEAs, as principais diferenças no desempenho poderiam ser atribuídas a variações nas regiões limitadas pelo transporte de massas (região de altas densidades de corrente); já as variações nos desempenhos eletrocatalíticos (região de baixas densidades de corrente) e devido à queda ôhmica (região de densidades de corrente medianas) foram menos significativas. Outro aspecto interessante, é que, no geral, as células com menores valores de ASR, apresentam um ligeiro melhor desempenho eletrocatalítico em baixas correntes, enquanto que em altas correntes, um menor valor de resistência não representa, necessariamente, melhor performance.

Figura 32- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três MEAs todos contendo a mesma membrana **AEM-TMA** (IEC=2,05 mmol g⁻¹), mas três diferentes lotes de **AEI-TMA** (IECs entre 1,81 e 1,94 mmol g⁻¹) nos eletrodos. Ânodos: Pt-Ru/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻².

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Figura 33- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três MEAs todos contendo a mesma membrana **AEM-TMA** (IEC=2,05 mmol g⁻¹) e o mesmo ionômero **AEI-TMA** (IEC=1,94 mmol g⁻¹), mas diferentes lotes de eletrodos. Ânodos: Pt-Ru/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻².

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

A explicação para as diferentes respostas para cada MEA em altas correntes pode ser baseada no gerenciamento de água e gás nos eletrodos da célula a combustível. Como já discutido no item 1.5.3 da Introdução (Capítulo I), para AEMFCs, o gerenciamento eficaz da água é crítico quando estas são operadas a altas densidades de potência. A água é produzida pela reação de oxidação do hidrogênio

(ROH) no ânodo e se difunde para o cátodo, onde participa da reação de redução do oxigênio (RRO). A conclusão é que um efetivo balanço hídrico é necessário para fornecer água suficiente para reagir na RRO e, ao mesmo tempo, não encharcar excessivamente a camada catalítica do ânodo. Isto confere ao sistema uma certa instabilidade operacional o que explica a maior dispersão dos resultados na região de altas densidades de corrente⁷⁷.

A partir desses dados, pode-se inferir que a morfologia do eletrodo, ou seja, a maneira como as partículas de pó são distribuídas sobre a superfície do eletrodo, tem grande influência na polarização por transporte de massa e mesmo na polarização por queda ôhmica. Ao contrário das dispersões Nafion[®] usadas como ionômeros em células PEM, o uso de um ionômero em pó acarreta a desvantagem da formação de eletrodos menos homogêneos. Além disso, no caso dos pós, não há formação de uma rede de percolação, pois não há nenhum agente ligante em sua composição, portanto a função do ionômero será somente prover condução iônica na região trifásica reacional. Como as partículas de AEI estão distribuídas de forma não homogênea, a condutividade aniônica pode ser diretamente afetada. Entretanto, mesmo com essa pequena desvantagem, os desempenhos das células a combustível obtidos são surpreendentemente altos, alcançando mais de 900 mW cm⁻² em todos os casos estudados. Este alto desempenho observado para os GDEs contendo AEIs sólidos pode ser justificado pelas excelentes propriedades de condução destes materiais associados à otimização dos parâmetros do eletrodo, mesmo que o ionômero apresente grandes tamanhos de partículas.

Considerando o acima exposto, e para auxiliar a comparação relativa das diferentes funcionalizações das AEMs e AEIs nos testes de desempenho das AEMFCs (discutidos na seção 4.1.4.4), o critério utilizado para o propósito deste estudo foi de que apenas os MEAs com performances diferindo em mais de 0,10 W cm⁻² foram considerados como tendo uma variação real no desempenho das AEMFCs.

4.1.4.2 AEIs com diferentes tamanhos de partículas – grupo funcional TMA

Como já explicitado em seções anteriores, pós de AEIs formados por ETFE de partida com maiores tamanhos de partícula também foram sintetizados. Dessa forma, foi possível a compreensão da influência do tamanho das partículas de ionômero no

desempenho da célula a combustível. A Figura 34 mostra as curvas de polarização e densidade de potência para os três tipos de pós aqui estudados, usando sempre AEM-TMA. Para representar o pó Z8820-x, optou-se por uma das curvas do pó AT1-BagC-e1. Como já discutido, as IECs para AEI-TL081 e AEI-TL581 foram $1,51 \text{ mmol g}^{-1}$ e $1,61 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

Como pode ser observado, as regiões de polarização por ativação nos eletrodos contendo os ionômeros Z8820-X e TL081 se mostraram praticamente idênticas. Nesta região de baixas correntes ($0 - 0,2 \text{ A cm}^{-2}$), a etapa determinante da reação é transferência de carga e ela não parece ter sido afetada pelo IEC do ionômero, uma vez que a IEC do AEI-TL081 é 22% menor do que a do AEI-Z8820-X.

No caso do ionômero fabricado com ETFE-TL581, a curva de polarização sofreu mudanças já na região de ativação e isto é, possivelmente, devido ao grande tamanho das partículas do pó quando comparado com os outros dois tipos de ionômero. Neste caso, a extensão da tripla fase reacional certamente foi afetada, já que a área de contato ativa do ionômero (que tem o papel de condutor iônico no eletrodo) com o catalisador e entre as partículas de catalisador (que ajuda na condutividade eletrônica) é muito menor. Sob a ótica prática, esses fenômenos levam a uma redução da área ativa da camada catalítica, o que reduz o desempenho geral da célula a combustível.

Figura 34- Curvas de polarização e densidade de potência para AEMFCs a 60°C (gás anódico: H_2 , gás catódico: O_2 , ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60°C) para três MEAs todos contendo a mesma membrana **AEM-TMA** ($\text{IEC}=2,05 \text{ mmol g}^{-1}$), mas ionômeros AEI-TMA sintetizados a partir de pós de ETFE com diferentes tamanhos de partículas. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria.

Outro efeito pode ser observado na região governada pelo transporte de massa (altas correntes). Nesta região, as três curvas são muito distintas e o efeito causado pelas diferentes IECs é mais aparente. Como mencionado anteriormente, a capacidade de troca iônica é basicamente a capacidade do ionômero de transportar os íons na região da tripla fase reacional na interface e seio do eletrodo; portanto, um IEC menor significa que menos íons estarão disponíveis para o transporte de carga. A soma dos efeitos, IEC, tamanho e distribuição das partículas, definem a área ativa do catalisador e a polarização por queda ôhmica, resultando nos efeitos mostrados na Figura 34. Nota-se que os eletrodos contendo o pó TL581 apresentaram o menor desempenho dentre as AEMFCs estudadas, seguido pelo pó TL081, que apresentou pior desempenho somente em correntes mais altas.

Dentro deste contexto, todos os outros experimentos contidos neste trabalho foram conduzidos com os pós ETFE-Z8820-X. É possível que, se houvesse um pó de ETFE com tamanhos de partículas ainda menores, os resultados pudessem ser ainda mais positivos.

4.1.4.3 Efeito da quantidade de AEI nos eletrodos

Como discutido anteriormente, a busca por materiais alcalinos mais estáveis é um dos principais desafios das AEMFCs. Tentativas de usar diferentes grupos amônio quaternários em membranas podem ser encontradas na literatura^{11,62,65} e é especialmente bem discutida por Ponce-González et. al.⁶⁷. No entanto, pouco se sabe sobre a influência desses diferentes grupos em ionômeros sólidos. Assim, da mesma forma que MPY e MPRD foram estudados como novas opções de grupos catiônicos em membranas (em substituição ao TMA, ver mais adiante), ionômeros em pó contendo estes mesmos grupos foram explorados neste trabalho.

Materiais baseados em TMA, MPY e MPRD (AEMs e AEIs) têm mostrado alta capacidade de absorção de água (WU), o que afeta diretamente o gerenciamento de água na camada catalítica, resultando, em alguns casos, em encharcamento do eletrodo sob polarização. A carga de ionômero está relacionada tanto à capacidade de transportar íons na região da tripla fase reacional, como também à absorção de água na camada catalítica e isso está relacionado ao tipo de grupo funcional amônio quaternário presente nos materiais. Dessa forma, para cada grupo funcional, uma

determinada carga AEI deve proporcionar um melhor equilíbrio entre a condução iônica e o gerenciamento da água no eletrodo.

Nesse contexto, foi necessário estudar a carga ideal de ionômero na composição do GDE para cada tipo de AEI, visando obter o melhor desempenho para cada célula a combustível. Assim, cargas de ionômero de 20 e 30% em massa foram testadas nos eletrodos, usando a membrana de referência AEM-TMA. Os desempenhos correspondentes a estas AEMFCs são mostrados na Figura 35.

Os dados apresentados na Figura 35a mostram que, para os AEIs funcionalizados com TMA, a melhor carga ionomérica é de 20% em massa. Como pode ser visto, a carga de 30% em massa levou a uma perda de desempenho devido a um aumento visível na resistência do sistema (altos sobrepotenciais em densidades de corrente intermediárias (até 1 A cm^2), Figura 35a1 e a2), entretanto a causa desse efeito deve ser investigada utilizando-se outras técnicas.

As curvas de polarização na Figura 35b mostram que, ao contrário dos AEIs funcionalizados com TMA, os eletrodos compostos com ionômeros funcionalizados por MPY precisam de uma carga maior de ionômero. De fato, os eletrodos com 20% em carga de ionômero apresentam menor desempenho em altas densidades de corrente do que os eletrodos com 30% em massa de AEI. Isso pode estar relacionado ao fato de que o MPY é uma molécula de maior massa molar, portanto, mais massa de material é necessária para apresentar quantidades similares de grupos funcionais em comparação ao TMA. No entanto, o efeito da carga de ionômero só aparece em altas densidades de corrente, possivelmente relacionado com a desidratação do cátodo. Contudo, mais estudos são necessários para correlacionar essa propriedade com as limitações difusionais observadas.

No caso da Figura 32c, os resultados indicam que o desempenho de eletrodos com ionômero funcionalizado por MPRD não são afetados pela quantidade de AEI na faixa de 20 a 30%. Uma explicação para esse fato é que esses materiais apresentam maior equilíbrio na captação de água e, conseqüentemente, favorecem um melhor gerenciamento da mesma, facilitando o transporte de íons e evitando o encharcamento do ânodo ou desidratação do cátodo em altas densidades de corrente. Tendo em vista estes resultados, as medidas seguintes foram todas feitas com 20% em massa de AEI-TMA, 30% em massa AEI-MPY e 30% em massa de AEI-MPRD nos eletrodos.

Figura 35- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para diferentes MEAs todos contendo **AEM-TMA** e AEIs em diferentes % em massa em ambos os eletrodos. **a)** Em verde: 30% de AEI-TMA, em preto: 20% de AEI-TMA; **b)** Em verde: 30% de AEI-MPY, em preto: 20% de AEI-MPY; **c)** em verde: 30% de AEI-MPRD, em preto: 20% de AEI-MPRD; Ânodos: Pt-Ru/C e cátodos: Pt/C; cargas de Pt: 0,40 ± 0,03 mg_{Pt} cm⁻².

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, 24330-24341, 2018".

4.1.4.4 Efeito da combinação de AEIs e AEMs funcionalizados por diferentes grupos amônio-quaternários (TMA, MPY e MPRD)

Nesta etapa do trabalho, foram analisados MEAs contendo combinações das AEMs e AEIs com os três tipos de grupos amônio-quaternário. A ideia principal foi verificar qual combinação de membranas e ionômeros levaria à AEMFC com melhor desempenho. A Figura 36 apresenta os resultados para AEMFCs com três MEAs diferentes em que o AEI e AEM em cada MEA contêm a mesma composição química de amônio-quaternário (por exemplo, um MEA contendo AEI-TMA em ambos os eletrodos juntamente com AEM-TMA). É evidente que a alteração do grupo amônio-quaternário não levou a diferenças muito significativas no desempenho da AEMFC com o uso de MEAs nesta configuração (contendo apenas uma composição química de amônio quaternário por MEA).

Figura 36- Curvas de polarização e densidade de potência para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs cada um contendo AEM e AEIs aminados pelo mesmo grupo quaternário (convenção AEI-ânodo/AEM /AEI-cátodo): **(1)** Em azul: AEI-TMA / AEM-TMA / AEI-TMA; **(2)** Em verde: AEI-MPY / AEM-MPY / AEI-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEI MPRD / AEM-MPRD / AEI-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga AEI de 20% em massa para AEI-TMA e 30% para AEI-MPY e AEI-MPRD, cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$).

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Foram realizados, também, testes com MEAs nos quais a composição dos eletrodos foi mantida e o tipo de membrana foi alterado. Por exemplo, um MEA

denominado "MPY / TMA / MPY" significa que o ionômero usado no cátodo e ânodo foi AEI-MPY e a membrana usada foi AEM-TMA; o mesmo se aplica aos outros casos.

Como já observado⁶⁷, membranas funcionalizadas por TMA apresentam características mais hidrofóbicas do que aquelas funcionalizadas por MPY e MPRD. Por outro lado, as membranas contendo MPRD como grupo amônio quaternário são mais hidrofílicas do que aquelas funcionalizadas por MPY⁶⁷. O mesmo pode ser inferido sobre ionômeros funcionalizados por essas mesmas aminas. Cabe lembrar aqui, que o valor de IEC da AEM-MPRD neste trabalho foi propositalmente mais baixo para garantir um menor valor de WU.

A Figura 37 mostra os resultados de AEMFCs com AEI-TMA nos eletrodos combinados com as membranas TMA, MPY e MPRD (vale ressaltar que o pó utilizado foi o AEI-TMA-BB1-e1 com IEC = 2,01 mmol g⁻¹). Como pode ser visto, as variações nos picos das densidades de potência são grandes entre os MEAs com AEMs com diferentes grupos funcionais, sendo o destaque para o MEA contendo AEM-MPRD, que levou à maior densidade de potência de todo este trabalho: 1,43 W cm⁻² (em 2,6 A cm⁻², ASR = 60 mΩ cm²). Observa-se nas curvas de polarização, que as diferenças nos desempenhos foram principalmente nas regiões onde há perdas por queda ôhmica e por transporte de massa. Considerando que a AEM-MPRD apresentou a menor condutividade *ex-situ*, este resultado é surpreendente. Isso destaca a importância de experimentos *in-situ* para AEMFCs, que sugerem, aqui, que a AEM-MPRD possui características de transporte de água mais apropriadas, diminuindo as perdas por transporte de massa.

Em resumo, o MEA contendo AEI-TMA nos eletrodos e AEM-MPRD como membrana, representou uma combinação otimizada: a camada catalítica, contendo um ionômero mais hidrofóbico e uma membrana que absorve a água produzida de forma mais eficiente. Essa combinação faz com que este MEA possua capacidade de acessar densidades de corrente mais altas, antes do início das perdas por transporte de massa, o que resultou em um pico de densidade de potência mais alto.

Figura 37- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs todos contendo **AEI-TMA** nos eletrodos combinados com as diferentes membranas: **(1)** Em azul: AEM-TMA; **(2)** Em verde: AEM-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEM-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 20% em massa); cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

As Figuras 38 e 39 mostram testes em AEMFCs análogos utilizando eletrodos contendo AEI-MPRD e AEI-MPY, respectivamente. As diferenças relativas aos desempenhos em MEAs com as três diferentes AEM são menos claras quando se usam estes AEIs à base de amônio-quaternário cíclico.

Figura 38- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60 °C (gás anódico: H₂, gás catódico: O₂, ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60 °C) para três diferentes MEAs todos contendo **AEI-MPRD** nos eletrodos combinados com as diferentes membranas: **(1)** Em azul: AEM-TMA; **(2)** Em verde: AEM-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEM-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 30% em massa); cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Em ambas as Figuras pode ser visto que as curvas de polarização essencialmente se sobrepõem nas regiões de ativação e polarização por queda ôhmica; já na região regida pelo transporte de massa, os perfis de polarização e os picos de densidade de potência são um pouco diferentes. No entanto, como discutido na seção 4.1.4.1, apenas pode ser considerada uma variação real, se esta for maior do que 100 mW cm^{-2} entre os picos de densidade de potência. Neste caso, os valores são de aproximadamente 1200 a 1250 mW cm^{-2} nos MEAs com AEI-MPRD e 980 , 1040 e 1140 mW cm^{-2} nos MEAs com AEI-MPY e, portanto, pode-se considerar que não há variações relevantes entre as curvas apresentadas em cada figura.

Figura 39- Curvas de polarização e densidade de potência (à esquerda) e as respectivas resistências iônicas por área (ASR) (à direita) para AEMFCs a 60°C (gás anódico: H_2 , gás catódico: O_2 , ambos fornecidos sem pressão e umidificados a 60°C) para três diferentes MEAs todos contendo **AEI-MPY** nos eletrodos combinados com as diferentes membranas: **(1)** Em azul: AEM-TMA; **(2)** Em verde: AEM-MPY; e **(3)** Em vermelho: AEM-MPRD. Ânodos: PtRu/C e cátodos: Pt/C (contendo carga de AEI de 30% em massa); cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mgPt cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

O achado mais interessante foi que os eletrodos baseados em AEI-MPRD se mostraram particularmente insensíveis às diferentes composições químicas nas AEMs utilizadas, uma vez que os picos máximos de densidade de potência e as curvas de polarização foram consistentemente muito similares entre si (Figura 38). Além disso, as densidades de potência alcançadas foram superiores às obtidas para eletrodos contendo AEI-MPY na camada eletrocatalítica (Figura 39). Essa consistência nos resultados corrobora o fato de que o gerenciamento de água pelos polímeros funcionalizados por MPRD é realmente mais adequado do que pelo ionômero referência AEI-TMA e também é menos dependente da membrana utilizada.

A Figura 40 mostra curvas de Tafel (extraídas dos dados apresentados nas Figuras 37, 38 e 39), comparando as respostas das células a combustível para cada AEM combinada com cada AEI. Estes resultados mostram que as linhas Tafel são essencialmente paralelas dentro dos erros experimentais (sendo os coeficientes angulares das retas entre 65 e 80 mV dec⁻¹), indicando que as inclinações Tafel não variam significativamente com a composição química do grupo funcional presente no AEI (com os mesmos catalisadores usados em todos os casos). Isto implica que os mecanismos de reação e as etapas determinantes da velocidade (tanto para a reação de oxidação de hidrogênio em Pt-Ru/C quanto para a reação de redução de oxigênio em Pt/C) não estão sendo afetados de maneira importante pelas diferentes funcionalizações do AEI.

Figura 40- Gráficos do potencial de célula x log₁₀(densidade de corrente) para os dados extraídos das Figuras 37, 38 e 39 entre 0,02 e 0,2 A cm⁻².

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

Esse comportamento é consistente com a alta concentração de ânions OH^- local em ambos os ambientes, anódico e catódico, que pode superar quaisquer efeitos específicos de atividade devido à composição química do AEI. No entanto, os elevados potenciais de célula consistentemente observados com o uso de AEI-MPRD nos eletrodos indicam que este AEI leva a melhor atividade eletrocatalítica. Isto pode ser devido a um número maior de sítios ativos ou a um aumento nas densidades de corrente de troca para uma ou ambas as reações.

Em suma, o melhor cenário parece ser aquele em que menos água é absorvida pelos ionômeros na camada catalítica e mais água é absorvida pela membrana (caso TMA-MPRD-TMA). Por outro lado, ter ionômeros com boa gestão de água (como AEI-MPY e AEI-MPRD) permite a flexibilização no uso de diferentes AEMs.

Outro fator a ser considerado é que membranas e ionômeros funcionalizados por MPY e MPRD são mais estáveis em ambientes altamente alcalinos⁶⁷ do que aqueles funcionalizados por TMA. Além disso, essas duas aminas são muito menos voláteis do que a TMA, o que, em grande escala, pode se tornar um importante fator a ser considerado.

Um artigo de revisão recentemente publicado por Dekel⁵⁸ relata detalhadamente o progresso que tem sido obtido em termos do desempenho das AEMFCs em geral. Nele é possível observar que densidades de potência acima de 800 mW cm^{-2} somente foram reportadas a partir de 2017 (Figura 8), sendo obtidas por células contendo as membranas de ETFE e o AEI sólido desenvolvidos pelo grupo do Prof. John Varcoe (ver tópico 1.5 do Capítulo I). Um trabalho ainda mais recente¹⁰⁸, também desenvolvido no grupo acima, demonstrou uma AEMFC com densidade de potência de 2 W cm^{-2} , mas utilizando uma membrana de polietileno de baixa densidade (LDPE) com $15 \mu\text{m}$ de espessura e operando a 80°C . Nesse contexto, apesar das diferenças entre os resultados das Figuras aqui discutidas, todas as AEMFCs levaram a densidades de potência relativamente altas em comparação com o que é encontrado na literatura. Vale salientar que todos os dados foram obtidos sem nenhum tipo de pressurização e com cargas de Pt relativamente baixas nos eletrodos ($0,4 \text{ mg cm}^{-2}$). Além disso, este é o primeiro trabalho a comparar AEIs sólidos com diferentes grupos amônio-quaternários e relacioná-los ao desempenho de AEMFCs.

4.1.4.5 Estudos *in-situ* da estabilidade a curto prazo

Testes de estabilidade *ex-situ* em ambientes altamente alcalinos para TMA-, MPY- e MPRD-AEMs já tem sido reportados na literatura⁶⁷. Devido aos níveis mais altos de hidratação relacionados às propriedades químicas dos grupos funcionais MPY e MPRD, além das estruturas químicas menos suscetíveis a processos de degradação, estes apresentam maiores estabilidades em comparação ao grupo funcional de referência TMA (AEM-MPY e MPRD mostraram perdas de IEC entre 17 e 18%, quando deixados em KOH aquoso (1 mol L^{-1}) por 28 dias a 80°C , comparado com 30% de perda observado para a AEM-TMA). No entanto, além de levar a desempenhos promissores em células a combustível, os eletrólitos em estudo precisam ser estáveis sob condições de operação reais, fato que ainda não tem sido estudado.

Como um passo inicial em direção a isso, foram realizados testes de estabilidade de curto prazo com os MEAs baseados em TMA e MPRD (cada MEA continha a mesma composição química de grupo funcional em todos os componentes poliméricos). A Figura 41 apresenta os gráficos de Tafel (E vs $\log i$) para duas células a combustível. Estes dados foram coletados imediatamente após a ativação da célula e depois de 20, 42 e 70 h de operação a $0,7 \text{ V}$ e a 60°C (88% e 92% de umidades relativas para o H_2 no ânodo e o O_2 no cátodo, respectivamente).

Como pode ser observado, em ambos os casos, a região de baixas densidades de corrente (processos eletródicos controlados por ativação) mostrou um declínio no desempenho em função do tempo de operação da AEMFC, o que pode ser relacionado com a perda de atividade do catalisador ou área ativa eletroquímica (ECSA). Para o MEA-MPRD (Figura 41a), essa perda foi cerca de 37 mV entre o desempenho inicial e aquele observado após 70 h de operação; em contraste, para o MEA-TMA a perda foi de 70 mV (Figura 41b).

Recentemente, grandes alterações na ECSA foram relatadas para um catalisador de Pt/C em eletrólito alcalino aquoso de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) durante testes acelerados de degradação conduzidos por voltametria cíclica a 25°C ¹¹¹ após 150 ciclos (a 100 mV s^{-1} , entre 0,1 e 1,23 V, com teste de 1 h de duração total), nas quais foi evidenciada uma perda de 60% de ECSA. Esta constatação indica que as degradações do catalisador contribuem para as mudanças nos desempenhos

relatados na Figura 41, o que destaca a necessidade do desenvolvimento de catalisadores com estabilidades adaptadas à operação em AEMFCs.

Figura 41- Mudanças nos gráficos do potencial de célula x $\log_{10}$ (densidade de corrente) de 0,02 a 0,2 A cm⁻², extraídos dos testes de AEMFCs com MEAs contendo: **a)** AEM-MPRD e AEI-MPRD e **b)** AEM-TMA e AEI-TMA. Dados coletados imediatamente após a ativação da célula e depois de 20, 42 e 70 h a 0,7 V e a 60 °C (88% e 92% de umidades relativas para o H₂ no ânodo e o O₂ no cátodo, respectivamente. Catalisadores: Pt-Ru/C nos ânodos e Pt/C nos cátodos, 0,4 mg_{Pt} cm⁻²).

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "BIANCOLLI, A.L.G. et al. "ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry". *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018".

É possível notar, também, que após os vários dias de operação das AEMFCs, as curvas de Tafel começaram a apresentar curvaturas em densidades de corrente cada vez mais altas (mas ainda em densidades de corrente abaixo daquelas onde aparecem as limitações por difusão). Isto é característico de um aumento na queda ôhmica, que pode ser causada pela separação da camada catalítica do suporte de carbono (papel Toray neste caso)¹¹¹, combinada com a degradação dos componentes dos eletrólitos poliméricos de troca aniônica.

Vários trabalhos anteriores enfatizaram as dificuldades em alcançar um balanço hídrico otimizado em AEMFCs^{77,54,55,112}; mostrando que a desidratação de parte dos MEAs em AEMFCs ameaça a degradação da AEM e/ou AEI. O uso da AEM-MPRD, como já discutido, facilita o melhor gerenciamento da água e, conseqüentemente, a taxa de aumento da resistência ôhmica seria menor do que com o uso de AEM-TMA, o que é confirmado pelos dados apresentados na Figura 41.

No geral, as perdas de desempenho em operação observados na Figura 41 não podem ser totalmente atribuídas à degradação do AEI ou AEM. Este cenário

destaca que ainda é necessário mais esforço para esclarecer os fatos predominantes que determinam a estabilidade operacional das AEMFCs.

Dentro deste contexto, é possível inferir que as AEMFCs ainda estão em um estágio inicial de desenvolvimento, no qual excelentes desempenhos foram atingidos no início da vida das células, mas ainda há muito o que ser estudado. O leque de possibilidades é extenso e vai desde a otimização da camada catalítica, com a possível adição de camadas microporosas e utilização de catalisadores mais estáveis ao meio alcalino, até a síntese de eletrólitos mais robustos e menos suscetíveis à degradação.

4.1.5 Contaminação das AEMFCs com os subprodutos da reação de desidrogenação do etanol

Após o desenvolvimento das AEMs e AEIs e o sucesso dos resultados em AEMFCs, pode-se finalmente, estudar a contaminação desse tipo de célula com os subprodutos da desidrogenação do etanol. Dessa forma, pode-se verificar se este tipo de sistema poderia ser alimentado diretamente pelo hidrogênio não puro advindo da reação de desidrogenação.

É importante salientar que estes experimentos foram realizados no Grupo de Eletroquímica do IQSC e, portanto, em uma estação de testes diferente dos experimentos apresentados até agora. Como já mencionado, as AEMFCs são muito sensíveis à umidificação e, por isso, novos parâmetros de umidificação e fluxos dos gases tiveram que ser estabelecidos para essa diferente estação de testes. Os testes de contaminação foram executados apenas em células contendo AEM e AEI aaminados por TMA e MPRD.

A Figura 42 mostra os cromatogramas líquidos dos efluentes pós-ânodo e pós-cátodo, respectivamente, de um MEA contendo AEI-TMA e AEM-TMA nos diferentes potenciais de célula (a AEMFC MPRD/MPRD/MPRD apresentou resultados semelhantes, por isso não estão incluídos aqui).

Figura 42- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos **a)** efluentes pós ânodo e **b)** efluentes pós cátodo, quando a AEMFC TMA/TMA/TMA era alimentada por H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol no ânodo e O₂ puro no cátodo. Detector: índice de refração (RID-10A).

Fonte: autoria própria.

Os perfis observados mostram que os efluentes do ânodo são exatamente os contaminadores que entraram na célula junto ao hidrogênio - acetaldeído, etanol e acetato de etila - portanto não há formação de outros subprodutos detectáveis por HPLC do lado do ânodo. Já no caso do cátodo, o efluente detectado foi o etanol e em concentrações muito mais baixas do que aquelas encontradas no ânodo (cerca de 1,7% da concentração anódica – notar que as escalas da Figura 42a e da Figura 42b são diferentes). Isso corrobora o fato de que as AEMs realmente são muito menos propensas ao *crossover* do que as membranas utilizadas em células PEM (como será visto mais adiante). Além disso, a aplicação de diferentes potenciais de célula não interfere no tipo de efluentes encontrados.

As Figuras 43 e 44 mostram curvas de polarização de células TMA/TMA/TMA e MPRD/MPRD/MPRD, respectivamente, (lembrando a convenção utilizada AEI-ânodo/AEM/AEI-cátodo) antes e depois da contaminação pelos subprodutos da reação de desidrogenação do etanol. Conforme já relatado, os contaminadores (etanol não reagido, acetaldeído e acetato de etila) foram propositalmente injetados conjuntamente ao hidrogênio para mimetizar o gás oriundo do reator de desidrogenação.

A Figura 43, mostra as curvas de polarização da célula depois de 20, 40 e 60 minutos de exposição aos contaminadores, podendo-se observar que ela perde praticamente todo seu desempenho com a apenas 1 h de exposição. Além disso, a

célula não se regenera mesmo após vários ciclos de limpeza, o que indica a possível degradação de um ou mais componentes do MEA.

A causa principal deste fato é, possivelmente, a grande degradação das propriedades dos AEIs e AEMs causada pela exposição aos contaminadores. O mecanismo que governa este efeito ainda é desconhecido e deve ser objeto de investigações futuras.

Figura 43- Curvas de polarização no estado estacionário de uma AEMFC **TMA/TMA/TMA** com ânodo de PtRu/C alimentado com um fluxo de H_2 envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol (após 20, 40 e 60 min de contaminação) em comparação com H_2 puro. Ânodo: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo: 300 mL min^{-1} , umidificado no umidificador externo a 55°C); Cátodo: O_2 puro (taxa de fluxo: 500 mL min^{-1} , umidificado no umidificador interno da estação de testes a 55°C); $T_{\text{célula}} = 60^\circ\text{C}$. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria.

Figura 44 - Curvas de polarização no estado estacionário de uma AEMFC **MPRD/MPRD/MPRD** com ânodo de PtRu/C alimentado com um fluxo de H_2 envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol (por 60 min) em comparação com H_2 puro. Ânodo: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo: 500 mL min^{-1} , umidificado no umidificador externo a 55°C); Cátodo: O_2 puro (taxa de fluxo: 500 mL min^{-1} , umidificado no umidificador interno da estação de testes a 55°C); $T_{\text{célula}} = 60^\circ\text{C}$. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria.

Na Figura 45 estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos ânodos das AEMFCs após terem sido operadas com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da desidrogenação do etanol no ânodo. Estes resultados foram obtidos a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Nesta Figura, são apresentados os primeiros ciclos voltamétricos após a contaminação do hidrogênio pela mistura de contaminadores, sendo o hidrogênio, em seguida, removido do compartimento anódico por um fluxo de gás argônio.

Na ausência das impurezas advindas da reação do etanol, a resposta voltamétrica do eletrodo anódico é a normalmente observada para Pt-Ru/C em meio básico¹¹³. No entanto, após a contaminação, nota-se uma perda muito grande da área ativa do catalisador, indicando bloqueio da mesma pelos contaminadores, possivelmente causado por transformações químicas ocorridas nos AELs. No caso da célula MPRD/MPRD/MPRD, essa perda de área aparece mais acentuadamente quando comparada com o caso TMA/TMA/TMA, o que está de acordo com as curvas de polarização obtidas.

Figura 45- Voltametrias cíclicas do ânodo (Pt-Ru/C) das AEMFCs **a) MPRD/MPRD/MPRD** e **b) TMA/TMA/TMA** após a alimentação da célula a combustível unitária com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,03\text{ mg}_{Pt}\text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria.

É importante salientar que, após vários ciclos, o perfil voltamétrico não retorna ao seu estado inicial, indicando um bloqueio persistente da área e reforçando a hipótese de degradação química do ionômero na camada catalítica ou até uma possível degradação física do eletrodo (perda de contato elétrico). Essas opções

levariam à falta de condutividade iônica na tripla fase reacional e um eventual envenenamento dos catalisadores nos eletrodos e, por consequência, ambas as reações seriam prejudicadas.

Como já tem sido estudado¹¹, os grupos amônio funcionais podem sofrer degradações por diferentes vias em presença dos grupos OH⁻ e os resultados aqui apresentados indicam que a degradação é agravada na presença dos contaminadores etanol, acetato de etila e acetaldeído. O Anexo 1 mostra os mecanismos de degradação propostos para esses materiais em ambientes altamente alcalinos.

Nesse contexto, era de se esperar uma melhor resposta frente à contaminação quando a célula era formada com apenas materiais aminados por MPRD, Figuras 44 e 45a, uma vez que esta amina cíclica é mais estável em ambientes altamente alcalinos, como já discutido extensamente^{11,67}. No entanto, as curvas de polarização e os voltamogramas cíclicos mostram que o desempenho da AEMFC é mais significativamente prejudicado, indicando o mesmo tipo de degradação nos dois materiais aqui estudados. O fluxo do ânodo para esta célula teve que ser um pouco maior que no caso da célula composta por TMA, o que explica porque o efeito da contaminação aparece um pouco mais agravado no caso do MPRD.

Através das curvas de polarização, foi possível observar claramente um aumento na resistência total do sistema evidenciadas pelas grandes perdas na região de polarização por queda ôhmica, após a exposição aos contaminadores. Para elucidar se um dos componentes dessa resistência é oriundo do aumento da resistência ao transporte de íons na membrana, realizou-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, antes e depois da contaminação, em uma das células. Através desta, foi possível extrair os valores da resistência iônica (R/Ω) da membrana pelos interceptos em alta frequência no eixo x ^{114,115,116} em cada corrente aplicada.

Os resultados da Tabela 5 mostram que a resistência da membrana praticamente triplicou enquanto a célula era contaminada, o que indica que o transporte de OH⁻ no eletrólito foi extremamente afetado, o que confirma o efeito negativo da exposição aos contaminadores também sobre a membrana. Nestes termos, pode-se concluir que as AEMFCs baseadas nos ionômeros e membranas aqui estudados não estão aptas ao uso de hidrogênio oriundo do reator de desidrogenação de etanol sem que haja prévia purificação do gás.

Tabela 5- Valores da resistência iônica da membrana ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) antes e durante a contaminação nas correntes 73, 300 e 500 mA.

Corrente aplicada	R ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) antes da contaminação	R ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) durante a contaminação
73 mA	55,38	153,60
300 mA	55,76	155,24
500 mA	55,31	150,35

4.1.6 Conclusões Parciais da Parte A

Conforme demonstrado até aqui, os testes de desempenho das AEMFCs mostraram que todas as combinações inéditas entre membranas e ionômeros funcionalizados com diferentes grupos amônio-quaternários (TMA, MPY ou MPRD) proporcionaram excelentes desempenhos a 60 °C, sendo as densidades de potências máximas situadas entre 0,9 e 1,4 W cm^{-2} . A principal descoberta deste estudo foi que as células com AEIs baseados em MPRD se mostraram particularmente insensíveis às diferentes composições químicas das AEMs utilizadas. Além disso, os picos médios de densidade de potência foram superiores às densidades de potência alcançadas por células referência contendo AEM-TMA e AEI-TMA nos eletrodos. A combinação desse achado com estudos anteriores que indicam que materiais contendo MPRD têm maiores estabilidades em ambientes altamente alcalinos, sugere fortemente a investigação mais detalhada de AEMs e AEIs funcionalizados por esta amina. Por outro lado, os estudos da contaminação das AEMFCs pelos subprodutos da desidrogenação do etanol mostram que devido à instabilidade química, ao serem expostos aos contaminadores, os materiais parecem sofrer degradação, que leva à perda quase total e irreversível de desempenho da célula. Além disso, a resistência da membrana praticamente triplica enquanto a célula é contaminada, o que indica que o transporte de OH^- no eletrólito também é afetado. Neste contexto, é possível concluir que as AEMFCs baseadas nos ionômeros e membranas aqui estudados ainda estão em estágio de maturação o que dificulta extrair-se conclusões definitivas para sistemas complexos, como esses de contaminação por intermediários da reação de desidrogenação de etanol. No entanto, os resultados obtidos até o momento parecem indicar que estes sistemas são inadequados para o uso de hidrogênio oriundo do reator de desidrogenação de etanol, sem que haja prévia purificação do gás.

4.2 PARTE B – PEMFC

O sistema desenvolvido no laboratório de eletroquímica do IQSC, no qual o etanol é desidrogenado em um reator, foi acoplado à uma célula a combustível de troca protônica (PEMFC) com membrana de Nafion® 115 e, portanto, já se tem o conhecimento de que o hidrogênio resultante dessa reação pode ser utilizado como combustível em células deste tipo. No entanto, como já discutido na Introdução, a eficiência da célula a 0,7 V foi de 60% em relação a uma célula alimentada com hidrogênio puro. O motivo dessa perda de eficiência ainda não é bem compreendido, sendo este o foco do estudo nesta parte do trabalho, porém já foi claramente determinado que esta perda de eficiência não é permanente como é o caso das AEMFCs. Como já foi dito, pesquisas sobre a contaminação de células PEM por várias impurezas, como por exemplo, CO, metanol, ácido fórmico, etc., já foram feitas, mas, até o momento, nada é encontrado sobre a influência dos subprodutos da reação de desidrogenação do etanol.

Diante disso, nesta parte do trabalho, a meta principal foi entender como as impurezas afetam o desempenho da célula e, após isso, buscar catalisadores e/ou sistemas para minimizar os seus efeitos. Para isso, assim como no caso das AEMFCs, o hidrogênio foi contaminado pelos principais subprodutos da reação de desidrogenação do etanol relatados por Sato et. al.^{34,35}, sendo eles acetato de etila, acetaldeído e etanol não reagido.

Em uma primeira etapa, as influências de cada contaminador foram estudadas separadamente sobre os desempenhos das PEMFC; esses estudos foram realizados sobre os seguintes catalisadores anódicos: Pt/C, Pt-Sn/C e Pt-W/C. Na segunda etapa, as mesmas influências foram verificadas sobre PEMFCs utilizando catalisadores catódicos bimetálicos, como Pt-Co/C e Pt-Cr/C. Por fim, estudos sobre o efeito da natureza da membrana protônica foram feitos para explorar eventuais diferenças no cruzamento dos contaminadores do ânodo para o cátodo.

Vale salientar que alguns dados desta etapa do trabalho já estão publicados em “SATO, A. G.; BIANCOLLI, A. L. G.; PAGANIN, V. A.; DA SILVA, G. C.; CRUZ, G.; DOS SANTOS, A. M.; TICIANELLI, E. A. Potential applications of the hydrogen and the high energy biofuel blend produced by ethanol dehydrogenation on a Cu/ZrO₂ catalyst, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p.14716-14722, 2015”.

4.2.1 Caracterização dos eletrocatalisadores utilizados

Os eletrocatalisadores preparados, assim como os comerciais, foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), Figuras 46 a 50, difração de raios X (DRX), Figura 51, energia dispersiva de raios X (EDX), Tabela 6, e espectroscopia de absorção de raios X (XAS) *in-situ* (apenas para os catalisadores sintetizados), Figura 52, o que permitiu determinar suas estruturas e composições.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de EDX, usados para determinar a porcentagem em massa dos metais presentes nas amostras de catalisadores estudados. Quando analisado, o catalisador de Pt/C ETEK® comercial resultou em 20% em massa de metal suportado em carbono, como especificado em seu rótulo (é importante salientar que nas AEMFCs o catalisador Pt/C era 40% em massa, diferindo do utilizado aqui). Os catalisadores Pt-Co/C e Pt-Cr/C ETEK® também apresentaram as porcentagens descritas na embalagem, sendo elas 20% em massa de metais suportados em carbono (80% em massa) e proporções atômicas entre Pt e Cr/Co de 3:1, respectivamente (75% de Pt e 25% de Cr ou Co).

O catalisador de Pt-Sn/C sintetizado deveria ser 20% em massa de metal suportado em carbono, sendo que a proporção atômica entre os metais seria 70% Pt e 30% Sn; os resultados de EDX mostraram que a amostra continha 31% de metal suportado em carbono, sendo que a proporção atômica entre os metais foi de aproximadamente Pt 74%: 26% Sn. Para o caso do catalisador de Pt-W/C, as proporções esperadas foram as mesmas do catalisador anterior, entretanto, a análise por EDX mostrou 25% em massa de metal suportado em carbono e uma proporção atômica de aproximadamente Pt 83%:17% W entre os metais.

Tabela 6- Caracterização dos eletrocatalisadores utilizados por energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Catalisador	EDX (% em massa)				Tamanho médio de Partícula (TEM)
	Pt	C	Segundo Metal	Pt/Metal (Proporção atômica)	
Pt/C	20	80	-	-	2,9 nm
Pt-Co/C	18	80	2	75%/25%	5,0 nm
Pt-Cr/C	18	80	2	75%/25%	3,9 nm
Pt-Sn/C	23	69	8	74%/26%	4,3 nm
Pt-W/C	20	75	5	83%/17%	5,2 nm

Nas Figuras 46 a 50, são apresentadas as imagens de transmissão eletrônica e os correspondentes histogramas de tamanho de partículas para os materiais formados por Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-W/C, Pt-Co/C e Pt-Cr/C, respectivamente. Os dados dos histogramas foram obtidos após medir-se o tamanho de no mínimo 200 partículas de cada catalisador e aplicando-se uma função log normal para o ajuste da curva. Observa-se que há uma distribuição bastante homogênea das partículas metálicas sobre o carbono em todos os casos, sendo os tamanhos das mesmas de aproximadamente 2,9 nm para Pt/C, 4,3 nm para Pt-Sn/C, 5,2 nm para Pt-W/C, 5,0 nm para Pt-Co/C e 3,9 para Pt-Cr/C, como sumarizado na Tabela 6. Apesar de haver uma certa dispersão do tamanho das partículas, os dados indicam que os catalisadores são nanométricos e, portanto, adequados para o presente estudo.

Figura 46- a) Imagens de TEM e b) histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt/C.

Fonte: autoria própria.

Figura 47- a) Imagens de TEM e b) histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Sn/C.

Fonte: autoria própria.

Figura 48- a) Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-W/C .

Fonte: autoria própria.

Figura 49- a) Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Co/C .

Fonte: autoria própria.

Figura 50 - a) Imagens de TEM e **b)** histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Cr/C .

Fonte: autoria própria.

A Figura 51 apresenta os difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores em questão. Por meio destes resultados, é possível notar o deslocamento para a esquerda de todos os picos de reflexão do catalisador de Pt-Sn/C (em vermelho) quando comparado à Pt/C ETEK®. Além disso, os parâmetros de rede calculados foram: 0,3915 nm para o catalisador de Pt/C, 0,3915 nm para Pt/W e 0,3993 nm para Pt/Sn, indicando a formação de liga entre Pt e Sn, uma vez que o parâmetro de rede deste último aumentou em relação ao da platina, o que significa a inserção de átomos de Sn na rede cristalina da Pt. Tal efeito não é observado para o Pt-W/C, o que pode indicar a formação de Pt em misturas com óxidos de tungstênio WO_x amorfo, cujos picos não aparecem nos difratogramas¹¹⁷.

No caso dos catalisadores catódicos Pt-Co/C e Pt-Cr/C, nenhuma reflexão relacionada ao cobalto metálico ou cromo metálico ou óxidos destes metais foram detectados nos padrões de difração, embora trabalhos anteriores tenham estabelecido que essas fases possam existir em ligas de Pt em quantidades muito pequenas ou em forma amorfa¹¹⁸. Ao contrário do que se observou para Pt-Sn/C, os picos nas ligas de Pt-Co e Pt-Cr estão deslocados para ângulos maiores em relação aos picos de reflexão do catalisador Pt/C, um comportamento atribuído à adição destes elementos de liga na estrutura cúbica de face centrada (Fcc), demonstrando a formação de liga entre Pt e Co ou Cr⁹⁰ (Co e Cr são metais menores que Sn, por isso este comportamento). Os parâmetros de rede calculados para estes catalisadores foram 0,3841 nm para Pt-Co/C e 0,3880 nm para Pt-Cr/C, ou seja, menores que o da Pt/C pura.

Figura 51- Difratogramas de raios X para os diferentes eletrocatalisadores estudados.

Fonte: autoria própria.

A Figura 52 mostra os espectros de absorção de raios X (XAS) obtidos para os catalisadores Pt/C, Pt-W/C e Pt-Sn/C (os dois últimos foram os catalisadores sintetizados em laboratório e Pt/C está presente para comparação). Os espectros de XAS são obtidos através do bombardeamento de raios X em uma energia definida. Alguns desses raios X são absorvidos pelos átomos da amostra, causando excitação ou ejeção dos elétrons da camada eletrônica mais interna. Essa absorção pode ser quantificada comparando a intensidade do feixe incidente com o feixe transmitido¹¹⁹. Percorrendo uma gama de energias o espectro é criado, o qual possui duas regiões: a do XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*), até 10 eV na abscissa da Figura 52, e a do EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), após 10 eV na abscissa da Figura 52.

Figura 52- Espectros de absorção de raios X (XAS) in situ dos catalisadores de Pt/C, Pt-W/C e Pt-Sn/C, potencial do eletrodo em 0,5 V, em H₂SO₄ 0,5 mol/L

Fonte: autoria própria.

Como já mencionado no procedimento experimental (Capítulo III), a magnitude do pico de absorção é diretamente relacionada à ocupação dos estados eletrônicos 5d da platina, assim, quanto maior a absorção, menor é a ocupação e vice-versa. Os resultados obtidos por esta técnica mostraram, conforme esperado, um efeito eletrônico causado por interação específica dos átomos do segundo metal com a Pt, o qual ocasionou o preenchimento da banda 5d da Pt e, por consequência, a diminuição da absorção para ambos os catalisadores bimetálicos estudados^{79,82}. A pré-borda de absorção observada em -20 eV para material Pt-W/C (em azul na Figura

52) está relacionada à borda L_2 do W ($E^0 = 11544 \text{ eV}$)¹²⁰. A região do EXAFS contida no espectro permaneceu muito similar para os três catalisadores, indicando que a estrutura cristalina não foi modificada com a adição do segundo metal, o que está em concordância com os resultados de DRX e é consistente com o baixo teor do segundo metal incorporado nas células de Pt.

4.2.2 Contaminação e desempenho eletroquímico – Ânodo e cátodo de Pt/C

Nesta primeira etapa do trabalho, analisou-se a influência de cada contaminador no desempenho da célula PEM, sendo as concentrações dos contaminadores injetados na linha de gás hidrogênio iguais em todos casos, ou seja, 1000 ppm, para fins comparativos.

A Figura 53a mostra as curvas de polarização obtidas quando o ânodo e cátodo eram compostos por Pt/C. Estes resultados mostram que todos os subprodutos contaminam a célula, mas o efeito do etanol é consideravelmente maior quando comparado ao acetaldeído e acetato de etila em mesmas quantidades (1000 ppm). A Figura 53b contém as cronoamperometrias em potencial fixo de 0,7 V para o mesmo experimento, na qual é possível ver com mais clareza a contaminação explicitada na Figura 53a. Assim, pode-se verificar que o etanol não reagido desempenha o papel mais importante no envenenamento dos eletrodos.

Figura 53- a) Curvas de polarização no estado estacionário e b) cronoamperometrias a 0,7 V da PEMFC com ânodo operado sob H_2 envenenado com os principais produtos de reações do etanol em comparação com: H_2 puro, H_2 advindo do sistema real de desidrogenação do etanol e H_2 contaminado com 100 ppm de CO. Ânodo de Pt/C: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo = 150 mL min^{-1}); Cátodo de Pt/C: oxigênio puro. $T = 70^\circ\text{C}$. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria. Adaptado de: "SATO, A. G et al. "Potential applications of the hydrogen and the high energy biofuel blend produced by ethanol dehydrogenation on a Cu/ZrO₂ catalyst", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p.14716-14722, 2015".

O efeito combinado destes contaminadores em um sistema real, conforme estudado previamente^{34,35}, é próximo daquele em que o contaminador é apenas o etanol, evidenciado na Figura 53a em rosa e azul respectivamente. De qualquer forma, o efeito do envenenamento é muito menor em comparação ao causado pelo CO quando o hidrogênio é produzido a partir da reforma de vapor de etanol⁸², aqui exemplificado pela resposta da célula com H₂/100 ppm de CO a 85 °C (em laranja na Figura 53a).

É importante salientar que, após a contaminação, as células a combustível passaram por um processo de regeneração o qual, no caso das células contaminadas por acetato de etila ou acetaldeído, foi 100% efetivo, uma vez que as mesmas retornaram ao seu desempenho inicial. Já a célula contaminada por etanol, após a regeneração, teve seu desempenho diminuído em 20% em relação ao apresentado antes da contaminação. Esses dados demonstraram que, provavelmente, todos os resquícios das impurezas advindas do acetato de etila e acetaldeído foram eliminados do eletrodo durante o processo de regeneração, o que não ocorreu por completo no caso do etanol. Vale destacar também, que todos os experimentos foram altamente repetíveis, confirmando os efeitos observados.

Foram realizadas, também, medidas de espectrometria de massas eletroquímica (EMS) visando a compreensão dos processos ocorridos quando as impurezas são injetadas junto ao hidrogênio. O ânodo da célula unitária em funcionamento foi conectado ao espectrômetro de massa GSD 301 Omnistar (Pfeiffer Vacuum) para se obter medidas *online* da quantidade dos produtos voláteis formados no lado do ânodo em vários potenciais conforme os subprodutos da reação de desidrogenação do etanol foram adicionados. As massas analisadas foram escolhidas observando-se os espectros padrões contidos na Figura 54, levando-se em consideração a intensidade da corrente relativa para cada relação massa/carga (m/z) e também quais fragmentos não possuíam interferentes, por exemplo, pelo fragmento $m/z = 22$ só é possível identificar o CO₂, já em $m/z = 44$ há fragmentos de diversos produtos.

Figura 54- Espectros de massa padrões (Corrente Relativa vs m/z) do Etanol, CO_2 , CO, Acetaldeído, Ácido Acético e Acetato de Etila.

Fonte: Adaptado do banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology) <http://chemdata.nist.gov/>

Estes estudos envolveram também a caracterização da dependência do desempenho da célula em função da concentração do contaminador. Na Figura 55a está uma medida de cronoamperometria no potencial da célula de 0,7 V, variando-se a concentração do contaminador acetato de etila no gás hidrogênio. Na Figura 55b estão os correspondentes sinais do espectrômetro de massas nas diferentes relações massa/carga analisadas:

15 e 43 - para detecção de acetato de etila

18 e 31 - para detecção de etanol

22 - para detecção de dióxido de carbono

25 e 29 - para detecção de acetaldeído

28 - para detecção de monóxido de carbono

60 - para detecção de ácido acético

Nota-se pelos resultados da Figura 55a que quanto maior a quantidade do contaminador mais o desempenho da célula é afetado, uma vez que a densidade de corrente, em 0,7 V, é menor a cada aumento da concentração da espécie injetada. Foi possível observar, também, que mesmo em altas concentrações, como 40 mil ppm, houve total ausência de CO e CO_2 no sistema, uma vez que os sinais das

massas 28 e 22, correspondentes respectivamente a essas moléculas, permaneceram inalterados, como mostra a Figura 55b.

Figura 55- a) Cronoamperometria da célula PEM unitária alimentada por hidrogênio contaminado por acetato de etila no potencial da célula de 0,7 V, variando-se a concentração do contaminador. **b)** Espectro de massas obtido *online* durante o experimento citado em (a).

Fonte: autoria própria.

Na Figura 55b pode-se observar a mudança na intensidade relativa dos sinais correspondentes ao acetato de etila e possíveis produtos de reação depois do contato com o catalisador do ânodo. Nota-se um aumento significativo na intensidade dos sinais 60, 25, 31, 15 e 43 conforme aumenta-se a concentração de acetato. Os sinais observados indicariam a presença de ácido acético (60), acetaldeído (25), etanol (31) e acetato de etila (15 e 43) no efluente pós-ânodo. Entretanto, estes dados não são suficientes para a elucidação dos mecanismos envolvidos na contaminação do H₂, uma vez que a existência de muitos fragmentos com a mesma relação m/z impede a

análise exata dos produtos formados. Os resultados para o acetaldeído e etanol foram análogos aos do acetato de etila.

Assim, verificou-se que esta técnica não foi efetiva para elucidar inequivocamente os produtos formados após passagem pelo ânodo. Entretanto, ela foi eficiente para confirmar a ausência de CO e CO₂ no sistema contaminado pelos subprodutos da desidrogenação do etanol.

Devido às limitações da espectrometria de massas, a investigação sobre as causas e extensão dos efeitos do envenenamento foi feita utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência para analisar a composição dos produtos saindo do ânodo, em diversos potenciais de célula e após a condensação a -1,5°C, e através de voltametrias cíclicas em atmosfera de argônio dos catalisadores anódicos, antes e depois da contaminação da célula. Estes resultados serão discutidos mais adiante.

4.2.3 Comparação dos desempenhos da célula com os ânodos: Pt/C, Pt-W/C e Pt-Sn/C. Contaminadores a 1000 ppm.

Nesta etapa, foram analisados os efeitos dos mesmos contaminadores da seção anterior, mas em diferentes catalisadores anódicos, com o objetivo de tentar minimizar as perdas de desempenho causadas pelas citadas moléculas. Os catalisadores estudados foram Pt/C, Pt-W/C e Pt-Sn/C, pelos motivos já discutidos na Introdução.

As Figuras 56, 57 e 58 mostram as curvas de polarização e curvas de sobrepotencial total, isto é, perda de desempenho da célula causada pelos contaminadores, obtidas para os diferentes catalisadores estudados. Como pode ser visto, em todas as figuras, mesmo alterando-se os catalisadores anódicos, o etanol não reagido continua desempenhando o papel mais importante no envenenamento dos eletrodos. Contudo, esta contaminação ocorre em menores proporções nos eletrodos de Pt-Sn/C e Pt-W/C, em comparação com o ânodo de Pt/C. Os resultados da Figura 56 são similares aos da Figura 53, tendo sido mostrados para ilustrar a repetibilidade dos efeitos observados.

Figura 56- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt/C alimentado com um fluxo de H_2 envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com H_2 puro. Ânodo: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min^{-1}); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min^{-1}). $T = 70^\circ\text{C}$, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria.

Figura 57 - a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt-W/C alimentado com um fluxo de H_2 envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com um ânodo de Pt/C alimentado com H_2 puro. Ânodo: H_2 puro ou H_2 contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min^{-1}); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min^{-1}). $T = 70^\circ\text{C}$, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria.

Figura 58- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt-Sn/C alimentado com um fluxo de H₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com um ânodo de Pt/C alimentado com H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min⁻¹); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min⁻¹). T = 70°C, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: $0,40 \pm 0,01 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$.

Fonte: autoria própria .

Os sobrepotenciais totais observados, quando a célula é contaminada pelos subprodutos da desidrogenação do etanol, são claramente menores quando o ânodo é composto por Pt-W/C, como mostra a Figura 57. Entretanto, o desempenho da célula (em 0,7 V) alimentada com hidrogênio puro é aproximadamente 15% menor para ânodos de Pt-W/C se comparado aos de Pt/C, e esta diferença aumenta ainda mais em densidades de corrente mais altas, o que torna a escolha deste catalisador menos adequada para este caso. Essa perda de desempenho deve-se, provavelmente, ao tamanho das partículas obtidas para o catalisador (como pode ser visto na Figura 48), que foi de aproximadamente 5,2 nm e, também, devido à presença de óxidos superficiais de tungstênio nas partículas de Pt, que diminuem o número de sítios disponíveis para a oxidação do hidrogênio, como será discutido adiante.

A célula com ânodo de Pt-Sn/C, quando alimentada com hidrogênio puro, apresenta desempenho um pouco superior que aquela com Pt/C no ânodo, como mostram as curvas de polarização da Figura 58a. Além disso, os sobrepotenciais observados quando a célula foi contaminada pelos subprodutos da desidrogenação do etanol foram visivelmente menores para célula composta por Pt-Sn/C (Figura 58b) do que aquela com apenas platina no ânodo (Figura 56b), especialmente tratando-se do etanol e do acetato de etila.

A Figura 59, mostra um gráfico de barras comparando os desempenhos das células com os três catalisadores anódicos. Os valores representados na Figura são as densidades de corrente a 0,7 V nas respectivas curvas de polarização, quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e pelos subprodutos em questão. O valor de 0,7 V foi escolhido para a comparação, pois a eficiência de conversão de energia da célula é aproximadamente 50% nesta voltagem⁸⁶, podendo ser calculada segundo a Equação 5.

$$\varepsilon = -\frac{nFE}{\Delta H}, \quad \text{Equação 5}$$

onde “n” é o número de elétrons envolvidos na reação, “F” é a constante de Faraday, “E” é o potencial e “ΔH” é a entalpia da combustão do hidrogênio.

Os valores mostrados na Figura 59 são a média de três experimentos e, por isso, inclui as barras de erro. Para o etanol, observa-se um ganho de aproximadamente 40% no desempenho da célula com Pt-Sn/C anódico quando comparada à célula com ânodo de Pt/C, um resultado notável uma vez que a maior perda de eficiência foi atribuída ao etanol não reagido para o sistema em estudo^{34,35}.

Figura 59- Gráfico de barras comparando as densidades de corrente em 0,7 V de PEMFCs com os três catalisadores anódicos em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado por acetato de etila, acetaldeído ou etanol (Cátodos: Pt/C).

Fonte: autoria própria.

Na Figura 60, estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos ânodos das PEMFCs após terem sido operadas com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da desidrogenação do etanol no ânodo. Estes resultados foram obtidos a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Nesta Figura são apresentados os primeiros ciclos voltamétricos após a contaminação do hidrogênio por cada contaminador, sendo que o hidrogênio foi removido do compartimento anódico por um fluxo de gás argônio. Na ausência das impurezas advindas da reação do etanol, a resposta voltamétrica dos catalisadores é a normalmente observada⁸². No entanto, em todos os casos, um claro aumento na corrente de oxidação é observado depois da exposição dos catalisadores ao etanol, acetato de etila e acetaldeído, especialmente depois de $0,45\text{ V}$ vs RHE. Nesses casos, as correntes de oxidação e os ombros observados nos voltamogramas estão relacionados a processos oxidativos e/ou de decomposição das espécies citadas, como já reportado na literatura^{86,121}.

Figura 60- Voltametrias cíclicas do ânodo de **a)** Pt/C, **b)** Pt-Sn/C e **c)** Pt-W/C após a alimentação da célula a combustível unitária com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ com velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} .

Fonte: autoria própria.

É importante observar, ainda, que as maiores correntes de oxidação correspondem à oxidação do etanol e acetaldeído em todos os casos, sendo que as correntes atribuídas ao acetato de etila são menores. Em Pt-Sn/C, o envenenamento devido a este último contaminador é pequeno, mas as correntes voltamétricas são comparáveis às do etanol e isso deve-se, provavelmente, à decomposição do acetato de etila e consequente formação de etanol, como será visto na seção 4.2.5. Estes fatos, interessante, se correlacionam com a magnitude da perda de desempenho na célula causada por cada um dos contaminadores citados, como ilustrado nas Figuras 56, 57 e 58. Tal efeito pode estar associado, (i) ao grau de recobrimento (bloqueio) da área ativa do metal catalítico causada por cada um dos contaminadores citados; (ii) pela velocidade com que cada reação de oxidação dos contaminadores ocorre (em associação ao efeito em (i)).

Na Figura 61 estão apresentados os voltamogramas cíclicos do cátodo das células a combustível unitárias enquanto os diferentes ânodos eram contaminados pelos diferentes subprodutos da desidrogenação do etanol, sendo que em todos os casos o cátodo foi composto por Pt/C. É importante observar que o perfil voltamétrico do cátodo sofreu grandes alterações em todos os casos enquanto o ânodo era contaminado. Isto mostra que a perda de eficiência da célula pode ter grande relação com o efeito do *crossover* dos contaminadores do ânodo para o cátodo. Este efeito leva a perdas de desempenho da célula a combustível por acarretar em sobrepotenciais no eletrodo catódico, o que contribui para um sobrepotencial total maior e uma eficiência de conversão de energia menor da célula.

Através desses voltamogramas também é possível observar que houve migração do estanho e do tungstênio, presentes nos ânodos estudados, para o cátodo. No caso do catalisador de Pt-W/C, conforme já mencionado, provavelmente a platina está coberta de óxidos e, por isso, quando contaminado, inicialmente apresenta menores sobrepotenciais em relação ao hidrogênio puro (Figura 57). Isso ocorre porque os contaminadores não encontram sítios livres para sua adsorção, da mesma forma que ocorre para o hidrogênio. Portanto, tem-se um desempenho de célula ruim comparado aos ânodos de Pt/C e Pt-Sn/C.

Figura 61- Voltametrias cíclicas do cátodo enquanto a célula a combustível unitária era alimentada com argônio no cátodo e H₂ contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo de **a) Pt/C**, **b) Pt-Sn/C** e **c) Pt-W/C**. Curvas obtidas a 70°C com taxa de varredura de 20 mVs⁻¹.

Fonte: autoria própria.

Os resultados da Figura 60c sugerem que conforme os contaminadores são passados através da célula, os óxidos superficiais do catalisador de Pt-W/C são eliminados e a área ativa da Pt aumenta, conforme evidenciado pelo aumento dos sinais de adsorção/dessorção de H atômico na região de baixos potenciais. No cátodo, Figura 61c, acontece o inverso, pois o tungstênio se depositou nele e a área ativa da platina diminuiu. No caso do catalisador de Pt-Sn/C o efeito da presença de óxidos superficiais parece ser muito menor, conforme evidenciado pela região de hidrogênio dos voltamogramas. Além disso, os dados de difratometria de raios X sugerem a formação de liga entre Pt e Sn e, assim, menos estanho é arrastado para o cátodo, resultando em um melhor desempenho de célula do que o caso anterior.

Dentro desse contexto, fez-se necessário um estudo mais aprofundado dos efeitos da contaminação do cátodo sobre o desempenho da célula, sendo que para isto foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.4 Estudos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Um método apropriado para acessar a resistência ao transporte de prótons na camada catalítica e na membrana de PEMFCs é a espectroscopia de impedância eletroquímica, a qual também permite extrair a resistência ao transporte de carga para a reação de redução de oxigênio no eletrodo catódico^{122,123}. Neste caso, o circuito elétrico equivalente, que representa a estrutura porosa onde ocorrem os processos físicos e químicos da célula eletroquímica, é baseado no modelo de linha de transmissão ilustrado na Figura 62, como proposto inicialmente por Eikerling e Kornyshev¹²⁴. Desta forma, a resposta em impedância AC do eletrodo catódico pode ser simulada por um modelo de linha de transmissão (do inglês *transmission-line*) de capacitores (C_{cc} , equivale à capacitância dependente do potencial da camada catalítica) em paralelo com resistências (R_{cc} , referente à resistência ao transporte de prótons na camada catalítica), Figura 62. É importante notar que a resposta em impedância AC do ânodo é negligenciável nesta configuração experimental devido à ínfima resistência à transferência de carga da reação de oxidação/geração de hidrogênio sobre platina em meio ácido tanto na ausência, como na presença de contaminadores, o que é válido para baixas densidades de corrente operacionais. Este fato é justificado pela alta cinética da reação oxidação do hidrogênio e as altas cargas de catalisador utilizadas.

Figura 62- Circuito equivalente do modelo de linha de transmissão para um conjunto membrana eletrodos de uma célula a combustível tipo PEM alimentada com H_2/O_2 . $R_{membrana}$ se refere à resistência ôhmica ao transporte de prótons na membrana de Nafion®, R_{cc} representa a resistência ôhmica ao transporte de prótons ao longo da camada catalítica catódica, C_{cc} representa a capacitância do eletrodo, R_{tc} representa a resistência à transferência de carga para a reação de redução de oxigênio e $R_{elétrica}$ representa a soma das resistências de contato e dos materiais (camada difusora e placas coletoras de corrente elétrica, bem como de todos os contatos elétricos entre os diferentes materiais).

Fonte: adaptado de EIKERLING, M. e KORNYSHEV, A. A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 475 (2): 107 – 123, 1999.

Como descrito por Eikerling e Kornyshev¹²⁴, a resistência ao transporte de prótons na camada catalítica do cátodo pode ser observada na região de altas frequências, onde deve ocorrer uma resposta aproximadamente linear com coeficiente angular de $\sim 45^\circ$ no gráfico de Nyquist (região tipo Warburg), como ilustrado na Figura 63. Nesta Figura, o arco representa a reação de redução de oxigênio, ilustrada na Figura 62 pela série de resistores R_{tc} (resistência de transferência de carga) em paralelo com capacitores C_{cc} (capacitância da camada catalítica), as quais representam a camada catalítica catódica.

Figura 63- Gráfico tipo Nyquist da impedância do plano complexo do conjunto membrana eletrodos tendo como catalisadores Pt/C em ambos os eletrodos. DC sob densidade de corrente de $\sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e AC de 5% do valor de DC, com frequências de variação de AC entre 100 kHz até 0.1 Hz. Membrana polimérica utilizada: Nafion® 115, com célula a 70°C e alimentada com H_2/O_2 sob um fluxo de 100/150 mL min^{-1} , respectivamente.

Fonte: autoria própria.

Utilizando o circuito equivalente da Figura 62 e os dados experimentais obtidos em baixas densidade de corrente, por exemplo, da Figura 63, é possível extrair a resistência ao transporte de prótons na camada catalítica catódica, a resistência de transferência de carga para a reação de redução de oxigênio, bem como a soma das resistências ôhmicas associadas ao transporte de prótons na membrana de Nafion® e de elétrons nos diferentes materiais (por exemplo, camada difusora e placas coletoras de corrente elétrica). Este procedimento foi realizado utilizando-se o software ZView da empresa Scribner Associates. A qualidade dos ajustes foi excelente, conforme pode ser comprovado pelos resultados da Figura 63.

A Figura 64 mostra exemplos das curvas de impedância obtidas quando o ânodo da célula era Pt-Sn/C, submetido a uma densidade de corrente de $64,9 \text{ mA cm}^{-2}$, na ausência e presença de contaminadores. Como pode ser notado destes dados, a reação de redução de oxigênio é influenciada pelo cruzamento de contaminador do ânodo para o cátodo. Assim como o sobrepotencial total da célula, a resistência da reação de redução de oxigênio é afetada em maior intensidade pelo etanol. Similarmente a este caso, os resultados de *fitting* de todos os dados deste trabalho, com o modelo de linha de transmissão descrito anteriormente, mostram que tanto a resistência em altas frequências (intercepto do diagrama em altas frequências), como a de transporte de prótons na camada catalítica catódica (coeficiente angular do gráfico em altas frequências) não são afetados pelos contaminadores (ver Apêndice B). Este resultado, inequivocamente, aponta para a conclusão de que os contaminadores afetam tanto os catalisadores anódicos quanto catódicos, mas não afetam o transporte de prótons no eletrólito. Esta conclusão apropriadamente auxilia no foco desta pesquisa e foi, também, um motivo para testarem-se diferentes catalisadores no cátodo.

Figura 64- Gráficos tipo Nyquist da impedância do plano complexo de uma PEMFC com catalisadores Pt-Sn/C no eletrodo anódico e Pt/C no eletrodo catódico, quando a célula foi submetida a uma densidade de corrente de $64,9 \text{ mA cm}^{-2}$, na ausência e presença de contaminadores.

Fonte: autoria própria.

A Figura 65 mostra os sobrepotenciais, em densidades de corrente fixas, obtidos pelos ajustes dos parâmetros do circuito equivalente aos dados de

impedância, para a célula a combustível alimentada com hidrogênio puro e com hidrogênio contaminado pelos diversos subprodutos da desidrogenação do etanol nos diversos catalisadores estudados.

Por meio das medidas de impedância é possível estimar os sobrepotenciais do cátodo e do ânodo, uma vez que este último é a diferença entre o sobrepotencial do cátodo, estimado por impedância eletroquímica, e o sobrepotencial total medido para a célula (soma de todos os sobrepotenciais descontados dos efeitos resistivos de queda ohmica). Tais resultados são apresentados na Figura 65 em termos do gráfico da diferença de sobrepotenciais totais, do cátodo e do ânodo em função da densidade de corrente operacional (as diferenças de sobrepotenciais contidas na Figura 65 são entre células não contaminadas e contaminadas). Um exemplo dos valores utilizados para o cálculo dos sobrepotenciais em questão pode ser encontrado no Apêndice B nas Tabelas B1, B2 e B3.

A Figura 65 permite verificar que os menores sobrepotenciais totais para quase todos os contaminadores se dão para os eletrodos de Pt-Sn/C e Pt-W/C quando comparados ao Pt/C. Quando a célula é contaminada com etanol, nota-se os maiores sobrepotenciais em todos os casos, o que está de acordo com as curvas de polarização e voltametrias presentes nas Figuras 56-58, 60 e 61. Pode-se observar, também, a presença de sobrepotenciais catódicos, indicando que a contaminação também tem influência sobre a cinética da reação de redução de oxigênio. Inclusive, é importante salientar que os sobrepotenciais catódicos são maiores que os anódicos em quase todos os casos inseridos na figura em questão.

A Figura 65 também confirma o que foi discutido sobre a presença de óxidos superficiais no caso do ânodo de Pt-W/C. A diferença de sobrepotencial do ânodo não contaminado e contaminado apresentou valores negativos em algumas densidades de correntes, o que significa que o desempenho do eletrodo apresenta uma melhora com a presença do contaminador; no caso do Pt-W/C isso faz sentido pois os contaminadores devem limpar a superfície da Pt no catalisador anódico, removendo os óxidos por arraste. Entretanto, é importante salientar que o desempenho geral da célula não foi satisfatório para esse conjunto de eletrodos.

Dentro desse contexto, a Figura 65, em concordância e de forma complementar a todos os resultados anteriores, demonstra que o ânodo composto por Pt-Sn/C é o mais adequado para o sistema estudado. Os sobrepotenciais totais de célula foram menores para células com Pt-Sn/C anódico quando contaminadas por etanol e

acetaldeído. No caso do acetato de etila, o sobrepotencial mostrou-se um pouco maior para este catalisador, entretanto, as curvas de polarização, que levam em consideração maiores faixas de corrente e potenciais, mostraram que o desempenho da célula é ligeiramente melhor com ânodo de Pt-Sn/C em comparação com Pt/C contaminadas por acetato. Além disso, nota-se uma diminuição nos sobrepotenciais anódicos em todos os casos de contaminação quando o ânodo utilizado é o Pt-Sn/C, em relação à Pt/C.

Figura 65- Curvas do sobrepotencial total da célula, ânodo e cátodo (diferença entre os sobrepotenciais de células não contaminadas e contaminadas) em diversas densidades de corrente: 15,8; 43,3; 64,9; 86,6 e 108,2 mA.cm⁻²

Fonte: autoria própria.

Face ao panorama apresentado, ficou claro que estudar apenas o ânodo não é suficiente para elucidar todos os problemas do envenenamento, uma vez que a contaminação do eletrodo alimentado por oxigênio tem grande influência na perda de eficiência total da célula. Assim, o cátodo também foi foco de estudo e, para isso,

foram testados diferentes catalisadores, assim como foi feito para o ânodo, como será visto na seção 4.2.6.

4.2.5 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A Figura 66 mostra os cromatogramas das amostras condensadas após a passagem pelo ânodo da célula quando este foi exposto a 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol, respectivamente, em diferentes potenciais e para diferentes eletrocatalisadores anódicos.

Figura 66- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes do ânodo da PEMFC quando exposto a 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula e nos diversos catalisadores estudados. Detectores: índice de refração (RID-10A) e UV-vis (210nm). Picos observados: ácido acético em 15 min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores anódicos: Pt/C **a,d,g**; Pt-W/C **b,e,h**; Pt-Sn/C **c,f,i**. Catalisador catódico: Pt/C em todas as células. A inserção em “a” mostra picos de etanol detectados pelo RID.

Fonte: autoria própria.

Através da Figura 66, é possível comparar a composição química dos efluentes após o contato dos contaminadores com os diferentes ânodos (catalisadores). Quando o hidrogênio foi contaminado por acetato de etila, Figura 66a-c, nos três casos, observou-se a formação de acetaldeído (detectado utilizando o detector de UV-vis) e etanol (detectado utilizando detector de índice de refração (RID), inserção na Figura 66a). Os resultados obtidos com o detector de RID para os outros dois catalisadores foram similares ao da inserção na Figura 66a. Essa é uma reação de decomposição que deve ocorrer segundo:

Reação 1

Como mencionado, os dados da Figura 66a-c evidenciam uma distribuição similar de produtos formados em todos os catalisadores testados quando expostos ao contaminador acetato de etila. Estes resultados estão em uma interessante concordância com os resultados eletroquímicos de voltametria cíclica (Figuras 60 e 61) e curvas de polarização/sobrepotencial (Figuras 56, 57 e 58), onde observou-se que os efeitos do acetato de etila foram similares para os diferentes catalisadores anódicos investigados, Pt-Sn/C, Pt-W/C e Pt/C. Cabe salientar que a Figura 65, que contém os sobrepotenciais obtidos por impedância, não é adequada para a comparação com estes resultados de HPLC, pois o intervalo de corrente estudado é muito restrito e não abrange a gama de potenciais estudados por cromatografia.

Quando se analisa a distribuição de produtos no caso da contaminação por acetaldeído, Figura 66d-f, observa-se a formação de etanol e ácido acético em todos os casos, entretanto, em proporções distintas para cada composição do catalisador anódico. Tem-se a formação de etanol em menores quantidades no caso do ânodo de Pt/C e maiores quantidades para o ânodo de Pt-Sn/C. Os processos de formação desses produtos são dados pelas reações 2, 3 e 4¹²⁵:

Reação 2

Reação 3a

Reação 3b

ou

Reação 4

Como no caso do acetato de etila, os resultados de HPLC dos efluentes dos ânodos, quando estes foram contaminados com acetaldeído, ilustrados na Figura 66d-f, estão em concordância com os resultados de voltametria cíclica e de curvas de polarização/sobrepotencial. Os sobrepotenciais observados foram menores para o ânodo de Pt/C e maiores para o ânodo de Pt-Sn/C, Figuras 56 e 58, o que sugere que a presença de etanol em maiores quantidades, observado através dos cromatogramas, tem forte contribuição para a perda de eficiência da célula.

Quando o hidrogênio foi contaminado pelo etanol, Figura 66g-i, observou-se a formação de ácido acético em todos os casos, cuja reação de formação é ilustrada pelas reações 3a e 3b apresentadas anteriormente. A hipótese de envolvimento de oxigênio molecular no processo de formação de ácido acético no ânodo (reação 3b) fundamenta-se na possibilidade de cruzamento da molécula vinda do cátodo promovida pela maior solubilidade do oxigênio na mistura água/etanol, em comparação com água pura¹²⁶. Estes resultados também estão em concordância com os resultados de voltametria e curvas de polarização/sobrepotencial, observando-se que o ânodo de Pt/C mostrou-se menos tolerante à presença do etanol, apresentando maiores sobrepotenciais de célula. Já os ânodos de Pt-Sn/C e Pt-W/C foram menos afetados pela presença deste contaminador devido ao efeito bifuncional explicado na introdução, conforme mostra a reação 4. Este efeito se relaciona com o fato de que o segundo metal atua de forma a produzir óxidos hidratados superficiais que ajudam na oxidação das impurezas adsorvidas sobre a Pt (intermediários da degradação do etanol como é o caso do grupo $-\text{CO}-\text{CH}_{3\text{ads}}$), ocasionando a liberação de sítios para o processo dissociativo e oxidativo do hidrogênio. Além do ácido acético, em todos os casos, nota-se que não houveram outras transformações químicas apreciáveis após o contato do etanol com os diferentes eletrocatalisadores.

4.2.5.1 Distribuição de contaminadores versus potencial

Além da comparação entre as distribuições globais de produtos após a passagem do H_2 contaminado pelos diferentes catalisadores, é possível através da Figura 66, fazer uma análise da distribuição dos contaminadores em cada potencial.

Como já mencionado, os resultados do HPLC mostraram que os efluentes que deixam o ânodo exposto a 1000 ppm de etanol, em todos os casos, são compostos por etanol não reagido e ácido acético. Esses resultados também evidenciaram um

aumento na formação de ácido acético e, a consequente, diminuição no teor de etanol com o aumento do potencial da célula ou, equivalentemente, com a diminuição do potencial anódico. É importante salientar que os mesmos resultados foram obtidos tanto coletando as amostras em ordem crescente de potenciais (de 300 mV a 900 mV) quanto em ordem decrescente (900 mV a 300 mV). Estes resultados permitem descartar a existência de qualquer efeito acumulativo de contaminadores no ânodo ao longo dos experimentos, o que poderia prejudicar a análise em diferentes potenciais.

A causa mais provável do menor teor de etanol e maior teor de ácido acético observados experimentalmente em altos potenciais da célula deve ser creditada ao cruzamento de oxigênio e a ocorrência da reação 3b, cuja extensão torna-se menor com o aumento da corrente (diminuição do potencial da célula) devido ao progressivo aumento de seu consumo através da reação catódica. Obviamente este tipo de efeito não descarta a possibilidade de que o etanol seja paralelamente oxidado no eletrodo a ácido acético sendo isto responsável pela produção de parte do ácido detectado. Assim, os resultados da Figura 66g-i são consistentes com a literatura^{127,128,129}, onde, em soluções ácidas, o ácido acético também é relatado como produto principal da oxidação do etanol em baixos potenciais anódicos (altos potenciais de célula). Camara e Iwasita¹²⁷ observaram que as diferentes vias de oxidação são fortemente dependentes da concentração do etanol e Abd-El-Latif¹²⁸ reportou a dependência da oxidação com estrutura cristalina da platina, que neste caso é muito relevante devido aos pequenos tamanhos de partículas do catalisador de platina. A formação de CO₂ e alguns intermediários adsorvidos, como CO, também é demonstrada em diversos trabalhos prévios^{28,86,30}, mas aqui a quantidade formada deve ter sido muito pequena e assim não pode ser detectado na análise por espectrometria de massas como citado no item 4.2.2.

No caso do contaminador acetaldeído, houve a formação de etanol e ácido acético nos eletrodos. Já no caso do acetato de etila, formou-se o etanol (inserção Figura 66a) e acetaldeído. Os resultados obtidos seguiram a mesma tendência discutida acima, onde a concentração do contaminador, injetado junto ao hidrogênio puro, diminui com o aumento do potencial da célula. Sendo esta uma consequência da reação entre o contaminador e o eletrodo e/ou o oxigênio oriundo do cátodo (Ex.: na Figura 66d-f, em 900 mV observa-se maiores quantidades de etanol e ácido acético do que em 300 mV, onde acetaldeído aparece em maior quantidade do que em 900 mV).

Uma comparação entre as áreas dos picos destes resultados e os da Figura 66g-i indica que as quantidades de etanol são pequenas e isso explica porque a diminuição do desempenho da célula a combustível causada por esses contaminadores é menor do que no caso do etanol, como mostrado nas Figura 56, 57 e 58.

Em resumo, esses resultados mostraram que, no caso do sistema de Sato et al.^{34,35}, a diferença de desempenho entre uma célula a combustível alimentada por hidrogênio puro e uma alimentada pelo hidrogênio advindo da reação de desidrogenação do etanol a partir de um reator é causada, principalmente, devido ao etanol não reagido. A presença do acetato de etila ou acetaldeído na corrente do gás introduz apenas um pequeno efeito na atividade do eletrodo quando comparado com o H₂ puro, sendo essa perda na atividade relacionada à formação de etanol residual promovida pelos catalisadores utilizados.

4.2.6 Comparação dos desempenhos da célula com os cátodos Pt-Cr/C e Pt-Co/C. Contaminadores a 1000 ppm

Como já discutido na seção 4.2.4, a contaminação pelos subprodutos da reação de desidrogenação do etanol parece afetar diretamente a reação de redução de oxigênio. Isso ocasiona em maiores sobrepotenciais no cátodo do que propriamente no ânodo, local mais contaminado (dado confirmado através dos resultados de impedância eletroquímica). Isso indica que o *crossover* de contaminadores tem grande influência na perda de desempenho da célula e que o uso de um eletrocalisador catódico adequado poderia reduzir o efeito do envenenamento. Para isso, catalisadores como Pt-Cr/C e Pt-Co/C foram estudados neste sistema como eletrodos catódicos, uma vez que, de acordo com estudos prévios^{89,90,118}, apresentam boa tolerância à presença de etanol como contaminador na promoção da reação de redução de oxigênio.

Nesta etapa, assim como no caso do estudo dos ânodos, foram analisados os efeitos dos contaminadores acetato de etila, acetaldeído e etanol (1000 ppm) injetados do ânodo, em células compostas por Pt/C no ânodo e Pt-Co/C ou Pt-Cr/C no cátodo, com o objetivo de tentar minimizar as perdas de desempenho do cátodo causadas pelas citadas moléculas após atravessarem a membrana.

As Figuras 67 e 68 mostram as curvas de polarização e curvas de sobrepotencial total obtidas para os diferentes catalisadores estudados. Como pode ser visto, em todas as figuras, mesmo alterando-se os catalisadores catódicos, o etanol não reagido continua desempenhando o papel mais importante no envenenamento dos eletrodos, sendo este efeito similar ao encontrado nas células com diferentes ânodos. Contudo, é importante notar que esta contaminação ocorre em menores proporções em células com eletrodos catódicos de Pt-Co/C e Pt-Cr/C, em comparação com o cátodo de Pt/C (Figura 56).

Figura 67- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt/C e cátodo de **Pt-Cr/C**, sendo o ânodo alimentado com um fluxo de H₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min⁻¹); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min⁻¹). T = 70°C, b) Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,01 mg_{Pt} cm⁻².

Fonte: autoria própria.

O sobrepotenciais observados para as células contaminadas contendo o catalisador bimetálico Pt-Cr/C (Figura 67) são similares ao caso da Pt/C (Figura 56), com exceção da contaminação por etanol, que apresentou uma leve melhora. Além disso, o desempenho da célula alimentada com hidrogênio puro também é quase idêntico ao desta última. Já no caso do cátodo composto por Pt-Co/C (Figura 68), observa-se uma grande melhora de desempenho da célula, principalmente nas regiões de polarização por ativação e queda ôhmica, quando alimentada com hidrogênio com e sem contaminadores. Ademais, quando esta é contaminada, os sobrepotenciais para todos os contaminadores são menores do que os de qualquer célula estudada neste trabalho.

Figura 68- a) Curvas de polarização no estado estacionário de uma PEMFC com ânodo de Pt/C e cátodo de **Pt-Co/C**, sendo o ânodo alimentado com um fluxo de H₂ envenenado com os principais subprodutos da desidrogenação do etanol em comparação com H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min⁻¹); Cátodo: oxigênio puro (taxa de fluxo = 150 mL min⁻¹). T = 70°C, b) Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado. Cargas de Pt: 0,40 ± 0,01 mg_{Pt} cm⁻².

Fonte: autoria própria.

Similarmente ao que foi feito para as células com diferentes ânodos, a Figura 69 mostra um gráfico de barras comparando os desempenhos dos três catalisadores catódicos, quando o ânodo era composto por Pt/C. Os valores representados na figura são as densidades de corrente em 0,7 V nas respectivas curvas de polarização, quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e com os subprodutos em questão. Observa-se, claramente, que a célula com cátodo de Pt-Co/C apresenta maiores densidades de corrente em todos os casos (contaminada ou não contaminada), indicando que este catalisador pode potencialmente melhorar o desempenho da célula PEM alimentada por H₂ advindo da reação de desidrogenação do etanol. Este fato está de acordo com os resultados da literatura^{89,90} que afirmam que o catalisador de Pt-Co/C apresenta boa tolerância ao etanol na reação de redução de oxigênio.

Figura 69- Gráfico de barras comparando a densidade de corrente em 0,7 V de PEMFCs com os três catalisadores **catódicos** em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado por acetato de etila, acetaldeído ou etanol (Ânodos: Pt/C).

Fonte: autoria própria.

Outro fato interessante observado para as células com catalisadores catódicos bimetalícos é sua habilidade de regeneração após as contaminações. Mesmo após serem extensivamente contaminadas, as curvas de polarização de ambas as células, após a remoção dos contaminadores e a recuperação dos eletrodos pós-ciclagem, apresentam praticamente o mesmo perfil da curva de polarização inicial, quando nenhum contaminador ainda havia sido adicionado ao sistema. Isto mostra que o processo de regeneração dos eletrodos, que consistiu em voltametrias cíclicas a 50 mV s^{-1} em ambos os lados (cátodo e ânodo), ciclando-se 10 vezes cada, foi suficiente para eliminar os resquícios dos contaminadores. Como já discutido na seção 4.2.2, a célula composta por Pt/C no ânodo e cátodo, no entanto, tem seu desempenho diminuído em 20% em relação ao apresentado antes da contaminação, quando esta é submetida a mesma regeneração acima descrita, após a contaminação por etanol.

Nas Figura 70 e 71, são apresentados os voltamogramas cíclicos dos ânodos e cátodos das PEMFCs após terem sido operadas com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da desidrogenação do etanol no ânodo. Estes resultados foram obtidos a 70°C e com velocidade de varredura de 20 mV/s . Essencialmente, os resultados aqui apresentados são similares aos já expostos na seção 4.2.3 com a diferença de que aqui as voltametrias catódicas são de

catalisadores bimetálicos e não apenas de Pt/C. Desta forma, a discussão anterior também é adequada ao caso das Figura 70 e 71.

Figura 70- a) Voltametrias cíclicas do ânodo de Pt/C: Primeiros ciclos após a alimentação da célula a combustível unitária com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. **b)** Voltametrias cíclicas do cátodo de PtCo/C enquanto a célula a combustível unitária era alimentada com argônio no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a $70^\circ C$ com taxa de varredura de 20 mVs^{-1} .

Fonte: autoria própria.

Figura 71- a) Voltametrias cíclicas do ânodo de Pt/C: Primeiros ciclos após a alimentação da célula a combustível unitária com O_2 no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. **b)** Voltametrias cíclicas do cátodo de PtCr/C enquanto a célula a combustível unitária era alimentada com argônio no cátodo e H_2 contaminado pelos subprodutos da reação do etanol no ânodo. Curvas obtidas a $70^\circ C$ com taxa de varredura de 20 mVs^{-1} .

Fonte: autoria própria.

É importante salientar que os perfis voltamétricos dos cátodos sofreram grandes alterações em todos os casos enquanto o ânodo era contaminado, mesmo no caso dos cátodos bimetálicos. Isto sugere que, independentemente do tipo de catalisador catódico, os processos oxidativos das espécies que cruzam a membrana continuam a ocorrer. Assim, a tolerância ao envenenamento observada para os

cátodos bimetálicos, possivelmente, está associada à menor velocidade com que esses processos ocorrem no eletrodo, bem como ao grau menor de recobrimento por envenenadores (bloqueio) da área ativa do metal catalítico.

4.2.6.1 Estudos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 72 mostra exemplos dos espectros de impedância obtidos quando o cátodo da célula era formado por Pt-Co/C e o ânodo por Pt/C, submetidos a uma densidade de corrente de $43,3 \text{ mA cm}^{-2}$, na ausência e na presença de contaminadores. Assim como o potencial total da célula, a resistência da reação de redução de oxigênio é afetada em maior intensidade pelo etanol, comparado aos demais contaminadores. Somado a este resultado, os dados da Figura 72 e os resultados de *fitting* de todos os dados deste trabalho (exemplos no Apêndice B) com o modelo de linha de transmissão já descrito anteriormente¹²⁴ (Figura 62), mostram que a utilização de catalisadores bimetálicos no cátodo não altera o fato de que tanto a resistência em altas frequências, como a de transporte de prótons na camada catalítica catódica não são afetados pela presença dos contaminadores.

Figura 72- Gráficos tipo Nyquist da impedância do plano complexo de uma PEMFC com catalisadores Pt/C no eletrodo anódico e Pt-Co/C no eletrodo catódico, quando a célula foi submetida a uma densidade de corrente de $43,3 \text{ mA cm}^{-2}$, na ausência e presença de contaminadores.

Fonte: autoria própria.

Os sobrepotenciais totais da célula, do cátodo e do ânodo adquiridos por meio dos *fittings*, tal como na seção 4.2.4, estão apresentados na Figura 73. Similarmente aos casos dos catalisadores bimetálicos colocados no ânodo (Figura 65), os menores sobrepotenciais totais, para todos os contaminadores, se dão para os eletrodos com cátodos bimetálicos, Pt-Co/C e Pt-Cr/C, quando comparados à Pt/C da Figura 65. Também pode-se notar que os sobrepotenciais totais observados são menores do que os da Figura 65 relativos aos catalisadores Pt-Sn e Pt-W no ânodo das células. Em quase todos os casos, os sobrepotenciais associados ao ânodo são menores que os sobrepotenciais catódicos, portanto, pode-se claramente concluir que a reação de redução de oxigênio é mais afetada no caso dessas contaminações, assim como já observado no item 4.2.4 para catalisadores anódicos bimetálicos.

Figura 73- Curvas do sobrepotencial total da célula, ânodo e cátodo (diferença entre os sobrepotenciais de células não contaminadas e contaminadas) em função da densidade de corrente. Células com catalisadores bimetálicos no lado do cátodo: Pt-Co/C e Pt-Cr/C. Ânodo: Pt/C.

Fonte: autoria própria.

Nota-se que os maiores sobrepotenciais, em todos os casos, apareceram quando a célula foi contaminada com etanol, seguido por acetaldeído e acetato de etila, o que está de acordo com as curvas de polarização e os voltamogramas presentes nas Figuras 67 a 71. Esse fato corrobora, com segurança, o que foi mencionado até agora com respeito ao etanol não reagido e aos catalisadores estudados, ou seja, mesmo utilizando-se catalisadores bimetálicos no cátodo, o etanol continua sendo o maior veneno para a célula. Além disso, os sobrepotenciais

observados para o Pt-Co/C são menores do que para Pt-Cr/C em todos os casos de contaminação.

Dentro desse contexto, a Figura 73, em concordância e de forma complementar a todos os resultados anteriores, demonstra que o cátodo composto por Pt-Co/C é o mais adequado para o sistema estudado. É importante lembrar também que a Figura 65, juntamente com as discussões das seções 4.2.3 e 4.2.4, comprovam que utilizar Pt-Sn/C como catalisador anódico seria a escolha mais apropriada para essa célula. Sendo assim, uma célula com ânodo Pt-Sn/C e cátodo Pt-Co/C potencialmente poderia resolver os problemas de envenenamento devido aos subprodutos da reação de desidrogenação do etanol, viabilizando a utilização desse hidrogênio sem maiores custos ao sistema ou aparatos.

4.2.7 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – efluentes do cátodo e ânodo.

Nesta etapa do trabalho, além de se coletar os efluentes pós-ânodo de cada célula, também analisou-se os efluentes pós-cátodo, nos potenciais operacionais de 900, 700, 500 e 300 mV. As amostras do cátodo e do ânodo foram coletadas ao mesmo tempo nos referidos potenciais, portanto, foi possível verificar simultaneamente as distribuições de produtos em ambos os lados da célula em um determinado potencial.

A Figura A7 (no Apêndice A) mostra os cromatogramas dos efluentes condensados após a passagem pelos ânodos de Pt/C de todas as células aqui analisadas. Os resultados foram muito semelhantes aos já apresentados na Figura 66 (a, d e g), o que mostra a consistência desses dados. Assim, similarmente ao experimento anterior, esses resultados denotam a formação de etanol por decomposição do acetato de etila e acetaldeído e somente ácido acético no caso do etanol. Conforme observado na seção 4.2.5, no caso do acetato de etila, o melhor detector a ser usado é o de UV-vis, porém, nesta etapa para uma melhor comparação com os resultados dos outros dois contaminadores (acetaldeído e etanol), utilizou-se o detector de índice de refração (RID) para todos os casos. Este detector (RID) detecta o acetato de etila, com a diferença de que o pico observado é de menor intensidade quando comparado aos mostrados nos dados anteriores. É importante notar que todas

as figuras (Figuras A7 e 74) estão em escalas iguais de intensidade, sendo possível comparar, semi-quantitativamente, as proporções de subprodutos coletadas.

A Figura 74 mostra os cromatogramas referentes aos efluentes após a passagem pelos cátodos, sendo eles de Pt/C, Pt-Cr/C ou Pt-Co/C, quando as células foram expostas a H₂ contendo 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol, respectivamente, nos diferentes potenciais. Esses resultados mostram que o ácido acético foi majoritariamente encontrado nos efluentes dos cátodos em todos os casos. Isso evidencia que todos os contaminadores, ao cruzarem a membrana, sofrem oxidação na presença de oxigênio, gerando ácido acético e, provavelmente CO₂ (não detectável pelo HPLC).

Figura 74- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós cátodo da PEMFC quando exposta a 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetadeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: **Pt/C no ânodo e Pt/C, Pt-Cr/C ou Pt-Co/C no cátodo.**

Fonte: autoria própria.

É possível notar também, em todos os casos de efluentes catódicos, que quanto menor o potencial da célula maior a quantidade de ácido acético formado, o que coincide com a maior presença dos contaminadores no efluente anódico (Figura A7). Esta presença de maior concentração dos envenenadores no ânodo tem como consequência um aumento do cruzamento dos mesmos em direção ao cátodo, que leva à maior formação de ácido acético.

Esses resultados também ajudam a entender porque o etanol é o maior envenenador dentre as três moléculas estudadas. Nos três casos de catalisadores catódicos, pode-se observar claramente que quando as células foram contaminadas por etanol, os picos de ácido acético observados nos efluentes pós-cátodo são mais intensos do que aqueles observados para células contaminadas com acetato de etila e acetaldeído. A Tabela 7 mostra, por exemplo, que as concentrações de ácido acético nos efluentes catódicos em 0,7 V, quando o hidrogênio era contaminado por cada um dos subprodutos da desidrogenação do etanol, são de 3 a 5 vezes maiores para o caso da contaminação por etanol não reagido do que para o acetato de etila ou acetaldeído. O ácido acético é, de certa forma, um indicador da contaminação, uma vez que a presença deste intermediário em maiores concentrações, evidencia que mais do contaminador anódico atravessou a membrana e foi oxidado no cátodo. Isto pode estar relacionado à solubilidade em água das moléculas estudadas e, por sua vez, à permeabilidade das mesmas na membrana. Todo este cenário, associado com os picos de oxidação observados nas voltametrias cíclicas do cátodo, indicam que mais etanol atravessa a membrana, em comparação ao acetaldeído e acetato de etila, razão pela qual ele se torna o maior envenenador.

Tabela 7- Valores da concentração de ácido acético dos efluentes catódicos quando o hidrogênio era contaminado por cada um dos subprodutos da desidrogenação do etanol (acetato de etila, acetaldeído e etanol). Dados para célula operando a 0,7 V e com os diferentes catalisadores catódicos sob investigação.

Concentração de Ácido Acético no efluente catódico (mmol L ⁻¹)			
Catalisador Catódico	H ₂ com Acetato de Etila	H ₂ com Acetaldeído	H ₂ com Etanol
<i>Pt/C</i>	0,26	0,20	0,90
<i>Pt-Cr/C</i>	0,17	0,21	0,87
<i>Pt-Co/C</i>	0,25	0,35	0,85

Como foi visto através dos estudos eletroquímicos, os sobrepotenciais observados para células contaminadas e com os cátodos bimetálicos são menores

para os dois casos, quando comparados ao do cátodo de Pt/C. Entretanto, os resultados de HPLC demonstram quantidades similares de ácido acético nos cátodos destas três células quando contaminadas pelo mesmo tipo de contaminador (Tabela 7). Pode-se afirmar, então, que a reação de redução de oxigênio nos cátodos de Pt-Cr/C e Pt-Co/C é menos afetada pela presença dessas moléculas. Estes resultados são consistentes com os dados já reportados na literatura¹³⁰, os quais mostram que em catalisadores de Pt/C há uma forte competição entre a oxidação de álcoois e a reação de redução de oxigênio. Entretanto, a presença de um segundo metal, faz com que a reação de oxidação do etanol, por exemplo, seja menos competitiva. Isso é explicado pela mudança na geometria do sistema e, por consequência, na forma como as moléculas se adsorvem.

4.2.8 Simulação da atmosfera real do sistema envolvendo o reator de desidrogenação do etanol

Nessa etapa do trabalho, assim como para AEMFCs, os estudos foram realizados utilizando-se hidrogênio contaminado simultaneamente por todos os contaminadores, nas proporções iguais às reportadas por Sato et al. no sistema real^{34,35}. O sistema utilizado para a simulação está descrito na seção 3.1.4.3 do Capítulo III e representado nas Figuras 16 e 17. Esta etapa final do trabalho foi subdividida em duas partes: i) estudos com membranas com diferentes espessuras e ii) estudos com MEAs contendo os eletrocatalisadores menos afetados pela contaminação, conforme descrito nas seções anteriores.

4.2.8.1 Contaminação simulada usando membranas de Nafion® 115, 117 e 212

A membrana de Nafion® é comercializada em diferentes espessuras, sendo que neste trabalho foram utilizadas as de 183 µm (Nafion® 117, N117), 127 µm (Nafion® 115, N115) e 50,8 µm (Nafion® 212, N212)¹³¹. A espessura da membrana é um fator fundamental para o desempenho de uma célula a combustível, uma vez que, quanto mais fina a membrana, maior a condutância eletrolítica, porém, para espessuras menores do que 25 µm, o cruzamento de gases faz com que o desempenho da célula seja prejudicado¹³². No caso do uso de hidrogênio proveniente

da reação de desidrogenação do etanol, os contaminadores produzidos também passam para o cátodo (*crossover*), ocasionando perda na eficiência da célula¹³³.

A Figura 75a mostra as curvas de polarização obtidas para três MEAs contendo Pt/C como catalisador tanto no ânodo quanto no cátodo e com as diferentes membranas aqui mencionadas. As três células foram supridas com hidrogênio contendo os principais contaminadores formados durante a desidrogenação, com o uso do sistema simulado previamente descrito. Os sobrepotenciais devidos à contaminação estão mostrados na Figura 75b.

Como já esperado, a membrana N212 permite o acesso a mais altas densidades de corrente devido à menor resistência ôhmica associada à sua menor espessura. Dessa forma, para as células alimentadas por hidrogênio puro, obteve-se melhor performance para o MEA contendo N212, seguido por aquele com N115 e N117, respectivamente. Estes dados concordam com resultados já apresentados na literatura¹³². Por outro lado, as curvas de polarização obtidas para as células contaminadas mostram que até 1 A cm^{-2} os sobrepotenciais introduzidos pelos contaminadores são muito similares independentemente da membrana.

Figura 75- a) Curvas de polarização no estado estacionário de PEMFCs com membranas de diferentes espessuras: Nafion® 212, Nafion® 117 e Nafion® 115. Ânodos alimentados com fluxo de H_2 passando por uma solução resfriada a -5°C contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação, em comparação com H_2 puro. Ânodo Pt/C: H_2 puro ou H_2 contaminado; Cátodo Pt/C: oxigênio puro. $T = 70^\circ\text{C}$, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado.

Fonte: autoria própria.

A Figura 76 mostra as densidades de corrente em $E = 0,7 \text{ V}$ (condição em que a eficiência de conversão de energia é aproximadamente 50%) para cada uma das

células estudadas. Neste potencial, a célula operada nas condições do sistema desenvolvido por Sato et al.^{34,35} apresentou uma perda de 40% da densidade de corrente inicial devido à contaminação dos efluentes do reator. Na Figura 76, quando comparados os valores das densidades de corrente das células contaminadas com suas respectivas células na presença do hidrogênio puro, nota-se que o MEA com a membrana N212 perdeu 65% de sua densidade de corrente neste potencial, o com a N115 perdeu 49% e o com a N117 59%. Cabe salientar, no entanto, que em termos absolutos, a densidade de corrente em 0,7 V para a célula contendo N212 contaminada é similar à da com N117 sem contaminação e é apenas 27% menor do que a densidade de corrente da célula com N115 não contaminada. Portanto, o uso da membrana de N212 leva a uma grande perda de eficiência eletroquímica comparada à sua operação com hidrogênio puro, porém ainda apresenta uma melhora de 22% em densidades de corrente absolutas quando comparada à densidade de corrente obtida no sistema real. Apesar deste fato ser positivo, o efeito da contaminação é bastante negativo, pois anula suas vantagens associadas ao menor sobrepotencial ôhmico.

Figura 76- Gráfico de barras comparando a densidade de corrente em 0,7 V de PEMFCs com as três membranas em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado pela mistura contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação do etanol (Ânodos e Cátodos: Pt/C).

Fonte: autoria própria.

4.2.8.1.1 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – efluentes do cátodo e ânodo durante contaminação simulada – PEMFCs com membranas de Nafion® 117, 115 e 212.

Os cromatogramas dos efluentes pós cátodo e pós ânodo das três células são mostrados nas Figuras 77, 78 e 79. Nota-se que os resultados de distribuição de produtos são similares aos observados nos HPLCs das Figuras 66, 74 e A7 com a diferença de que nesse caso todos os subprodutos estão juntos. É interessante notar, no entanto, a diferença de escala desses cromatogramas em relação àquelas em que a célula era contaminada por apenas 1000 ppm de cada contaminador. No caso dos efluentes pós ânodo, as magnitudes dos sinais cromatográficos das Figuras 77, 78 e 79 são aproximadamente 20 vezes maior do aquelas presentes nas Figuras 66 e A7 (apesar de não terem sido mostradas, as escalas de intensidade dos picos destas figuras vão de 0 a 1700). A título de comparação, as concentrações (determinadas com o uso de padrões) dos contaminadores contidos nos efluentes pós ânodo e cátodo para estes sistemas com as diferentes membranas em 0,7 V estão contidas na Tabela 8.

Figura 77- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós ânodo (esquerda) e pós cátodo (direita) da PEMFC contendo membrana **Nafion® 117** quando exposta ao H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: Pt/C ânodo e cátodo.

Fonte: autoria própria.

Figura 78- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós ânodo (esquerda) e pós cátodo (direita) da PEMFC contendo membrana **Nafion® 115** quando exposta ao H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetadeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: Pt/C ânodo e cátodo.

Fonte: autoria própria.

Figura 79- Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos efluentes pós ânodo (esquerda) e pós cátodo (direita) da PEMFC contendo membrana **Nafion® 212** quando exposta ao H₂ contaminado pela mistura de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados (todos em mesma escala de intensidade): ácido acético em 15min; acetadeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores utilizados: Pt/C ânodo e cátodo.

Fonte: autoria própria.

Tabela 8- Valores da concentração dos efluentes anódicos e catódicos (mmol L^{-1}) quando o hidrogênio era contaminado pela mistura dos subprodutos da desidrogenação do etanol (acetato de etila, acetaldeído e etanol). Dados para célula operando a 0,7 V e com as diferentes membranas sob investigação.

<i>mmol L⁻¹</i>	Nafion 117	Nafion 115	Nafion 212
Ácido Acético (ânodo)	4,7	5,2	7,2
Acetaldeído (ânodo)	18,7	16,8	30,3
Etanol (ânodo)	109,5	107,5	184,0
Acetato de Etila (ânodo)	72,1	66,5	75,1
Ácido Acético (cátodo)	6,1	7,2	4,1

Os dados da Tabela 8 mostram que as concentrações dos efluentes pós-ânodo para os MEAs formados por N115 e N117 são muito similares, mas as concentrações dos produtos resultantes das reações anódicas do MEA contendo N212 são maiores do que nos dois casos anteriores; já a concentração de ácido acético no lado do cátodo é muito menor comparada às encontradas para N115 e N117 (as concentrações catódicas para os outros subprodutos foram ignoradas por serem negligenciáveis). De acordo com o que consta na literatura⁴² a membrana de N212 parece ser mais compacta do que as de N115 e N117, o que deve ajudar em diminuir a taxa de *crossover* de moléculas como etanol, acetato de etila e acetaldeído. Além disso, o transporte de água do cátodo, onde é formada, para o ânodo, nesse tipo de membrana, é muito mais eficaz do que nos outros dois casos. Assim, a célula com N212 deve possuir menos transporte efetivo de moléculas de água associadas a íons H^+ que conduzem a corrente do ânodo em direção ao cátodo por efeito eletrosmótico. No balanço, os efeitos devem retardar o transporte dos contaminadores do ânodo para o cátodo o que explica as maiores concentrações dos mesmos no ânodo e a menor formação de ácido acético no cátodo. Outro fator importante, é que este tipo de célula teve seu funcionamento ótimo observado quando as temperaturas de umidificação e da célula foram iguais, portanto, as temperaturas de umidificação dos gases e da célula foram 70 °C.

4.2.8.2 Contaminação simulada com MEAs contendo os catalisadores menos afetados pela contaminação – membrana Nafion® 115

Nesta última etapa do trabalho, executou-se os estudos de contaminação simulada das células com os catalisadores bimetálicos. A membrana Nafion® 115 foi utilizada para permitir melhor comparação com os resultados de Sato et al. Como já

discutido, os catalisadores de Pt-Sn/C (no ânodo) e Pt-Co/C (no cátodo) têm se mostrado muito mais tolerantes à oxidação do etanol do que aqueles com apenas Pt^{83,89,90,116,131-135} e, além disso, foram os catalisadores mais tolerantes aos contaminadores deste trabalho. Sendo assim, as células estudadas foram aquelas contendo Pt/C no cátodo e Pt-Sn/C no ânodo, Pt-Co/C no cátodo e Pt/C no ânodo e, finalmente, Pt-Co/C no cátodo e Pt-Sn/C no ânodo.

O melhor desempenho para a ORR no eletrocatalisador de Pt-Co/C, em comparação com Pt/C na presença de moléculas orgânicas, pode ser atribuído a um encurtamento na distância de ligação Pt-Pt na liga bimetálica, que resulta em uma distância Pt-Pt mais adequada para a adsorção dissociativa de oxigênio, bem como para um aumento nas vacâncias do orbital 5d^{89,90,118,139,140}. A liga também reduz a possibilidade de formação sítios multi-Pt aglomerados que permitem maior adsorção do etanol e/ou espécies intermediárias na superfície catalítica e então a sua ausência aumenta a capacidade da liga de adsorver dissociativamente o O₂.

No caso do catalisador anódico Pt-Sn/C, a adição do átomo de Sn na rede cristalina melhora o desempenho catalítico devido ao comumente denominado mecanismo bifuncional e/ou a um efeito eletrônico. É bem estabelecido que no mecanismo bifuncional, a adsorção dissociativa da água produz espécies contendo oxigênio (OH-ads) no promotor (Sn) que pode oxidar moléculas de monóxido de carbono entre outros intermediários adsorvidos em Pt em potenciais mais baixos do que em Pt pura, conforme ilustra a reação 4. Este mecanismo bifuncional também deve facilitar a oxidação de acetaldeído e etanol a ácido acético¹³⁴. Já no efeito eletrônico, o Sn adicionado diminui a força de adsorção entre Pt e CO e/ou outros intermediários¹³⁴ formados durante a oxidação dos contaminadores aqui estudados. Entretanto, o desempenho eletrocatalítico dos eletrocatalisadores de Pt-Sn varia substancialmente dependendo das estruturas do catalisador (tamanho de partícula, área superficial, etc), cobertura superficial e natureza química do Sn (liga Pt-Sn vs interface Pt-SnO₂)¹³⁴. Godoi et al.⁸⁵, por exemplo, encontraram que a atividade catalítica de Pt-Sn/C para oxidação de etanol a ácido acético é fortemente influenciada por mudanças nas quantidades de Sn nas formas de liga e óxidos (SnO₂ superficiais) e que o aumento na quantidade de liga à custa dos óxidos melhora a atividade catalítica.

A Figura 80 mostra as curvas de polarização para as células com os diferentes catalisadores contaminadas e não contaminadas pelo sistema simulado. Em menores

densidades de corrente, na região de polarização por ativação, a célula contendo Pt-Co/C no cátodo e Pt/C no ânodo apresenta os maiores potenciais, tanto para o MEA contaminado quanto para o alimentado por hidrogênio puro. Já as células contendo Pt-Sn/C no ânodo apresentam melhor resposta em correntes mais altas quando alimentadas por H₂ puro. Também se observa que os desempenhos globais das células em todos os casos aqui considerados na presença dos contaminadores são superiores aos encontrados para Pt/C em ambos os eletrodos. Por outro lado, através das curvas de sobrepotencial (Figura 80b) é possível notar que a célula contendo Pt/C no ânodo e Pt-Co/C no cátodo (célula Pt/PtCo) apresenta o menor sobrepotencial, sendo este aproximadamente 50 mV menor do que aquele observado para MEAs contendo Pt/C em ambos os lados (Figura 75b); isto é seguido pela célula com Pt-Co/C no cátodo e Pt-Sn/C no ânodo (célula PtSn/PtCo) e, finalmente, por aquela com Pt/C no cátodo e Pt-Sn/C no ânodo (célula PtSn/Pt). Nestes termos, verifica-se que a expectativa de melhor desempenho da célula PtSn/PtCo não foi confirmada experimentalmente.

Figura 80- Curvas de polarização no estado estacionário das PEMFCs PtSn/Pt, PtSn/PtCo e Pt/PtCo quando o ânodo era alimentado com fluxo de H₂ passando por uma solução resfriada a -5°C contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação, em comparação com as respectivas células alimentadas por H₂ puro. Ânodo: H₂ puro ou H₂ contaminado (taxa de fluxo = 100 mL min⁻¹); Cátodo Pt/C: oxigênio puro (taxa de fluxo = 200 mL min⁻¹). T = 70°C, **b)** Curvas de sobrepotenciais totais: diferença entre as curvas de polarização do hidrogênio puro e hidrogênio contaminado.

Fonte: autoria própria.

A Figura 81 mostra as densidades de corrente em 0,7 V para as células em estudo. Através do gráfico de barras, fica ainda mais evidente a maior eficiência eletroquímica da célula Pt/PtCo, uma vez que a perda de corrente observada com a

adição dos contaminadores é de 26% comparada com Pt/PtCo não contaminada, contra quase 48% do sistema com Pt/Pt. Neste potencial, a célula com catalisadores bimetalícos em ambos os lados (PtSn/PtCo) apresentou uma perda de 40% em corrente se comparada ao seu respectivo MEA não contaminado e a célula contendo PtSn/Pt sofreu uma perda de 46%.

Cabe salientar, que o sistema real de Sato et al (eletrodos de Pt/C), como já foi mencionado, apresentou uma perda de corrente em torno de 40% em relação ao gás puro (em azul na Figura 81), enquanto que aqui para o sistema correlato a perda foi de 48%, o que indica que se usou uma situação um pouco mais severa de contaminação.

Ao comparar-se os valores das densidades de correntes das células contaminadas com a aqueles da célula Pt/Pt sem contaminação, tem-se o seguinte cenário: na célula contendo PtSn/Pt como catalisadores, os contaminadores levaram à uma queda de desempenho um pouco menor, porém muito próxima à de Pt/Pt. Já no caso do MEA com PtSn/PtCo, houve uma melhora na tolerância aos contaminadores possivelmente mais relacionada com a presença de PtCo/C no cátodo, porém seu desempenho ficou abaixo daquela formada por Pt/PtCo. Neste último caso observa-se um desempenho apenas 20% inferior à da Pt/Pt no potencial de 0,7 V.

Figura 81- Gráfico de barras comparando a densidade de corrente em 0,7 V de PEMFCs com as três membranas em estudo. Dados de quando as células foram alimentadas por hidrogênio puro e hidrogênio contaminado pela mistura contendo acetaldeído, acetato de etila e etanol nas concentrações observadas para o sistema envolvendo o reator de desidrogenação do etanol (Ânodos e Cátodos: Pt/C).

Fonte: autoria própria.

Em resumo, no potencial de 0,7 V, que corresponde a uma eficiência de conversão de energia de 50%, enquanto a densidade de potência no sistema de Sato et al. (Pt/Pt) resultou em 170 mW cm^{-2} , na célula onde usou-se Pt/PtCo o valor obtido foi 220 mW cm^{-2} na presença dos contaminadores e 300 mW cm^{-2} na ausência dos mesmos. Neste potencial, a célula de Pt/Pt não contaminada apresenta uma densidade de potência de aproximadamente 280 mW cm^{-2} e, portanto, o progresso efetuado foi notável (o novo desempenho obtido foi quase 80% do valor da célula de Pt/Pt alimentada por hidrogênio puro e ainda se utilizando uma situação de contaminação um pouco mais severa do que no caso de Sato et al.), entretanto, sem dúvida o sistema ainda requer estudos adicionais para ser atingir total tolerância aos contaminadores.

4.2.9 Conclusões Parciais da Parte B

Nesta segunda parte do trabalho, que abrangeu os estudos em PEMFCs, por meio da análise por diferentes técnicas, foi possível esclarecer que o etanol não reagido é o principal veneno no caso, sendo que o acetaldeído e o acetato de etila têm contribuições menores para o envenenamento. Além disso, a perda na atividade relacionada a estes últimos se deve à formação de etanol residual promovida pelo catalisador. Através dos estudos sobre diferentes eletrocatalisadores nos eletrodos catódicos e anódicos, foi observado que, dentre os ânodos estudados, o Pt-Sn/C é o melhor catalisador anódico a ser utilizado no sistema e, dentre os cátodos estudados, o Pt-Co/C mostrou os melhores desempenhos tanto para células alimentadas por H_2 contaminado, quanto por H_2 puro, porém a combinação destes dois catalisadores numa mesma célula não levou ao melhor resultado. No potencial de 0,7 V, que corresponde a uma eficiência de conversão de energia de 50%, enquanto a densidade de potência no sistema de Sato et al. (Pt/Pt) resultou em 170 mW cm^{-2} quando a célula foi alimentada por H_2 produzido pelo reator da desidrogenação do etanol, na célula onde usou-se Pt/PtCo o valor obtido foi 220 mW cm^{-2} na presença da mistura simulada dos contaminadores. Neste potencial, a célula de Pt/Pt não contaminada apresenta uma densidade de potência de aproximadamente 280 mW cm^{-2} e, portanto, a perda observada quando o catalisador catódico foi Pt-Co/C foi de aproximadamente 20% contra 40% apresentado pelo sistema de Sato et al.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, os estudos de contaminação pelos subprodutos contidos no hidrogênio produzido por desidrogenação do etanol foram realizados para os dois tipos de células a combustível de baixas temperaturas mais comumente estudados na atualidade, que são as AEMFC e PEMFC. Conforme ficou claro na descrição dos resultados obtidos, os sistemas estão em fases bastantes distintas de maturação e, portanto, não é possível unificar a descrição das conclusões dos estudos, razão pela qual estas análises foram feitas mais detalhadamente nos itens 4.1.6 e 4.2.9.

No geral, as investigações dos processos e reações envolvidos nos sistemas eletródicos, bem como dos fenômenos que governam a eficiência eletroquímica nos sistemas alcalino e ácido, na ausência e na presença dos subprodutos oriundos da desidrogenação, foram concluídas com sucesso. No caso das AEMFCs pode-se inferir que há a necessidade de mais maturação do sistema antes que a utilização do hidrogênio contaminado seja bem-sucedida. Isso envolveria AEMs e AEIs menos suscetíveis a degradação, eletrodos mais otimizados e até a utilização de catalisadores mais tolerantes ao etanol (como feito para PEMFCs). Já no caso das PEMFCs, por serem células já bem estabelecidas, com membranas e ionômeros comerciais, foi possível estudar mais minuciosamente a influência de cada um dos principais subprodutos que se formam nas reações de desidrogenação do etanol sobre o desempenho das mesmas. Assim sendo, os estudos foram completados com sucesso em função de algumas variáveis como o uso de membranas com diferentes espessuras, ânodos de Pt/C, Pt-Sn/C e Pt-W/C e cátodos de Pt/C, Pt-Co/C e Pt-Cr/C. Neste caso, o progresso efetuado tanto no entendimento dos mecanismos da contaminação, quanto na melhora do desempenho da célula utilizando o H₂ contaminado foi notável, mas sem dúvida estudos adicionais devem ser feitos para ser atingir total tolerância aos contaminadores.

REFERÊNCIAS

- 1 WORLD ENERGY COUNCIL. **World energy scenarios 2016**. London, 2016. (Relatório completo).
- 2 WORLD ENERGY COUNCIL. **World energy perspectives energy efficiency: a straight path towards energy sustainability**. London, 2016. (Relatório completo).
- 3 RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR THE 21st CENTURY (REN21). **Renewables 2018: global status report**. Paris, 2018. (Relatório completo).
- 4 THE CLIMATE GROUP. **EV100**. London, 2018. Disponível em: <<https://www.theclimategroup.org/project/ev100>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- 5 WORLD ENERGY COUNCIL. **World energy resources 2016**. London, 2016. (Relatório completo).
- 6 BP. **Statistical review of world energy**. 67ª edição, London, 2018 (Relatório).
- 7 VINODH, R.; SANGEETHA, D. Carbon supported silver (Ag/C) electrocatalysts for alkaline membrane fuel cells. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 852–859, 2012.
- 8 VILLULLAS, M. H; TICIANELLI, E. A; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.
- 9 TICIANELLI, E. A; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química nova**, v. 12, n. 3, p. 268-274, 1988.
- 10 WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.
- 11 VARCOE, J. R.; ATANASSOV, P.; DEKEL, D. R.; HERRING, A. M.; HICKNER, M. A.; KOHL, P. A.; KUCERNAK, A. R.; MUSTAIN, W. E.; NIJMEIJER, K.; SCOTT, K.; XU, T.; ZHUANG, L. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. **Energy and Environmental Science**, v.7, n. 10, 3135-3191, 2014.
- 12 VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. **Fuel Cells**, v. 5, n. 2, p. 187–200, 2005.
- 13 KORTSDOTTIR, K.; LINDSTRÖM, R. W.; LINDBERGH, G. The influence of ethene impurities in the gas feed of a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 497–509, 2013.

- 14 SLADE, R. C. T.; KIZEWSKI, J. P.; POYNTON, S. D.; ZENG, R.; VARCOE, J. R. Alkaline membrane fuel cells. In: KREUER, K.D. (Ed.). **Fuel cells**: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology. New York: Springer, 2013. p. 9-30.
- 15 KORDESCH, K. V.; SIMADER, G. R. **Fuel cells and their applications**. Weinheim: VCH, 1996. 375 p.
- 16 MERLE, G.; WESSLING, M.; NIJMEIJER, K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 377, n. 1–2, p. 1–35, 2011.
- 17 ZHANG, X.; GALINDO, H. M.; GARCES, H. F.; BAKER, P.; WANG, X.; PASAOGULLARI, U.; SUIB, S. L.; MOLTER, T. Influence of formic acid impurity on proton exchange membrane fuel cell performance. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 3, p. B409, 2010.
- 18 DAYTON, D. C.; RATCLIFF, M.; BAIN, R. **Fuel cell Integraton** - a study of the impacts of gas quality and impurities. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2001. 28 p. (Relatório técnico - NREL/MP-510-30298).
- 19 WANG, E. D.; XU, J. B.; ZHAO, T. S. Density functional theory studies of the structure sensitivity of ethanol oxidation on palladium surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 23, p. 10489–10497, 2010.
- 20 FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YAMAZAKI, S. ICHI; IOROI, T.; SENOH, H.; YASUDA, K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 2, p. 621–626, 2008.
- 21 SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIOPOULOS, V.; TSIAKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, n. 1, p. 65–72, 2005.
- 22 KAMARUDIN, M. Z. F.; KAMARUDIN, S. K.; MASDAR, M. S.; DAUD, W. R. W. Review: direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 22, p. 9438–9453, 2013.
- 23 AN, L.; ZHAO, T. S.; ZENG, L.; YAN, X. H. Performance of an alkaline direct ethanol fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 5, p. 2320–2324, 2014.
- 24 FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, S. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 10, p. 611–615, 2004.

- 25 YAAKOB, Z.; BSHISH, A.; EBSHISH, A.; TASIRIN, S.; ALHASAN, F. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel catalysts supported on sol gel made alumina: influence of calcination temperature on supports. **Materials**, v. 6, n. 6, p. 2229–2239, 2013.
- 26 DE LIMA, S. M.; COLMAN, R. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; SOUZA, K. R.; DE LIMA, A. F. F.; APPEL, L. G.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential oxidation of CO. **Catalysis Today**, v. 146, n. 1–2, p. 110–123, 2009.
- 27 KUNZRU, D. Hydrogen production from ethanol for fuel cell applications. **Chemical Engineering Transactions**, v. 13, p. 359–366, 2008.
- 28 XU, W.; SI, R.; SENANAYAKE, S. D.; LLORCA, J.; IDRIS, H.; STACCHIOLA, D.; HANSON, J. C.; RODRIGUEZ, J. A. In situ studies of CeO₂-supported Pt, Ru, and Pt-Ru alloy catalysts for the water-gas shift reaction: active phases and reaction intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 291, p. 117–126, 2012.
- 29 CHOUDHARY, T. V.; GOODMAN, D. W. CO-free fuel processing for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 65–78, 2002.
- 30 HASSAN, A.; PAGANIN, V. A.; CARRERAS, A.; TICIANELLI, E. A. Molybdenum carbide-based electrocatalysts for CO tolerance in proton exchange membrane fuel cell anodes. **Electrochimica Acta**, v. 142, p. 307–316, 2014.
- 31 HASSAN, A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Pt modified tungsten carbide as anode electrocatalyst for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cell: CO tolerance and stability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 611–619, 2015.
- 32 HASSAN, A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of carbon supported PtW catalysts as CO tolerant anodes at high temperature in proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 325, p. 375–382, 2016.
- 33 GAO, D.; FENG, Y.; YIN, H.; WANG, A.; JIANG, T. Coupling reaction between ethanol dehydrogenation and maleic anhydride hydrogenation catalyzed by Cu/Al₂O₃, Cu/ZrO₂, and Cu/ZnO catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 349–359, 2013.
- 34 SATO, A. G.; SILVA, G. C. D.; PAGANIN, V. A.; BIANCOLLI, A. L. G.; TICIANELLI, E. A. New, efficient and viable system for ethanol fuel utilization on combined electric/internal combustion engine vehicles. **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 569–573, 2015.
- 35 SATO, A. G.; BIANCOLLI, A. L. G.; PAGANIN, V. A.; DA SILVA, G. C.; CRUZ, G.; DOS SANTOS, A. M.; TICIANELLI, E. A. Potential applications of the hydrogen and the high energy biofuel blend produced by ethanol dehydrogenation on a Cu/ZrO₂ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 42, p. 14716–14722, 2015.

- 36 HAN, S. J.; YOO, M.; KIM, D. W.; WEE, J. H. Carbon dioxide capture using calcium hydroxide aqueous solution as the absorbent. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 8, p. 3825–3834, 2011.
- 37 WANG, Y.; CHEN, K. S.; MISHLER, J.; CHO, S. C.; ADROHER, X. C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 981–1007, 2011.
- 38 PEIGHAMBARDOUST, S. J.; ROWSHANZAMIR, S.; AMJADI, M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 17, p. 9349–9384, 2010.
- 39 JI, M.; WEI, Z. A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells. **Energies**, v. 2, p. 1057–1106, 2009.
- 40 PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 281–288, 2008.
- 41 MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535–4585, 2004.
- 42 FERNANDES, A. C.; TICIANELLI, E. A. A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 547–554, 2009.
- 43 YEAGER, H. L.; EISENBERG, A. Perfluorinated Ionomer Membranes. **ACS Symposium Series**, 1982. Washington: American Chemical Society, 1981.
- 44 MATSUURA, T.; KATO, M.; HORI, M. Study on metallic bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 1, p. 74–78, 2006.
- 45 JANNASCH, P. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes. **Current Opinion in Colloid and Interface Science** 8, v. 8, p. 96–102, 2003.
- 46 CHANDAN, A.; HATTENBERGER, M.; EL-KHAROUF, A.; DU, S.; DHIR, A.; SELF, V.; POLLET, B. G.; INGRAM, A.; BUJALSKI, W. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC): a review. **Journal of Power Sources**, v. 231, p. 264–278, 2013.
- 47 STASSI, A.; GATTO, I.; PASSALACQUA, E.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.; MERLO, L.; OLDANI, C.; PAGANO, E. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 21, p. 8925–8930, 2011.

- 48 EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. A.; KUZNETSOV, A. M.; ULSTRUP, J.; WALBRAN, S. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p. 3646–3662, 2001.
- 49 AGMON, N. The Grotthuss mechanism. **Chemical Physics Letters**, v. 244, p. 456–462, 1995.
- 50 LIU, L.; CHEN, W.; LI, Y. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p. 1–9, 2016.
- 51 VARCOE, J. R.; ATANASSOV, P.; DEKEL, D. R.; HERRING, A. M.; HICKNER, M. A.; KOHL, P. A.; KUCERNAK, A. R.; MUSTAIN, W. E.; NIJMEIJER, K.; SCOTT, K.; XU, T.; ZHUANG, L. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 10, p. 3135–3191, 2014.
- 52 NIE, Y.; LI, L.; WEI, Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 8, p. 2168–2201, 2015.
- 53 GE, X.; SUMBOJA, A.; WUU, D.; AN, T.; LI, B.; GOH, F. W. T.; HOR, T. S. A.; ZONG, Y.; LIU, Z. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4643–4667, 2015.
- 54 SEROV, A.; ZENYUK, I. V.; ARGES, C. G.; CHATENET, M. Hot topics in alkaline exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 149–157, 2018.
- 55 GOTTESFELD, S.; DEKEL, D. R.; PAGE, M.; BAE, C.; YAN, Y.; ZELENAY, P.; KIM, Y. S. Anion exchange membrane fuel cells: current status and remaining challenges. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 170–184, 2018.
- 56 NEYERLIN, K. C.; GU, W.; JORNE, J.; GASTEIGER, H. A. Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 7, p. B631, 2007.
- 57 SHENG, W.; GASTEIGER, H. A.; SHAO-HORN, Y. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: acid vs alkaline electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 11, p. B1529, 2010.
- 58 DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 158–169, 2018.
- 59 WANG, Y.; WANG, G.; LI, G.; HUANG, B.; PAN, J.; LIU, Q.; HAN, J.; XIAO, L.; LU, J.; ZHUANG, L. Pt-Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: oxophilic effect or electronic effect? **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 1, p. 177–181, 2015.

- 60 POYNTON, S. D.; SLADE, R. C. T.; OMASTA, T. J.; MUSTAIN, W. E.; ESCUDERO-CID, R.; OCÓN, P.; VARCOE, J. R. Preparation of radiation-grafted powders for use as anion exchange ionomers in alkaline polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 14, p. 5124–5130, 2014.
- 61 BROUZGOU, A.; PODIAS, A.; TSIKARAS, P. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 119–136, 2013.
- 62 MAMLOUK, M.; HORSFALL, J. A.; WILLIAMS, C.; SCOTT, K. Radiation grafted membranes for superior anion exchange polymer membrane fuel cells performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11912–11920, 2012.
- 63 GUBLER, L. Polymer design strategies for radiation-grafted fuel cell membranes. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 3, p. 1300827, 2014.
- 64 VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 5, p. 839–843, 2006.
- 65 FANG, J.; YANG, Y.; LU, X.; YE, M.; LI, W.; ZHANG, Y. Cross-linked, ETFE-derived and radiation grafted membranes for anion exchange membrane fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 594–602, 2012.
- 66 LAPPAN, U.; GEISLER, U.; GOHS, U.; UHLMANN, S. Influence of irradiation temperature on grafting of styrene into poly(tetrafluoroethylene -co- hexafluoropropylene) films. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 8, p. 510–515, 2009.
- 67 PONCE-GONZALEZ, J.; WHELLIGAN, D. K.; WANG, L.; BANCE-SOUALHI, R.; WANG, Y.; PENG, Y.; PENG, H.; APPERLEY, D. C.; SARODE, H. N.; PANDEY, T. P.; DIVEKAR, A. G.; SEIFERT, S.; HERRING, A. M.; ZHUANG, L.; VARCOE, J. R. High performance aliphatic-heterocyclic benzyl-quaternary ammonium radiation-grafted anion-exchange membranes. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 12, p. 3724–3735, 2016.
- 68 RAN, J.; WU, L.; HE, Y.; YANG, Z.; WANG, Y.; JIANG, C.; GE, L.; BAKANGURA, E.; XU, T. Ion exchange membranes: new developments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 522, p. 267–291, 2017.
- 69 PAN, J.; CHEN, C.; ZHUANG, L.; LU, J. Designing advanced alkaline polymer electrolytes for fuel cell applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 3, p. 473–481, 2012.
- 70 GAO, X.; YU, H.; JIA, J.; HAO, J.; XIE, F.; CHI, J.; QIN, B.; FU, L.; SONG, W.; SHAO, Z. High performance anion exchange ionomer for anion exchange membrane fuel cells. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19153–19161, 2017.

- 71 ZENG, L.; ZHAO, T. S.; AN, L.; ZHAO, G.; YAN, X. H.; JUNG, C. Y. Graphene-supported platinum catalyst prepared with ionomer as surfactant for anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 506–515, 2015.
- 72 ZENG, L.; ZHAO, T. S. High-performance alkaline ionomer for alkaline exchange membrane fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 34, p. 278–281, 2013.
- 73 SHIN, M. S.; BYUN, Y. J.; CHOI, Y. W.; KANG, M. S.; PARK, J. S. On-site crosslinked quaternized poly(vinyl alcohol) as ionomer binder for solid alkaline fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16556–16561, 2014.
- 74 SUN, L.; GUO, J.; ZHOU, J.; XU, Q.; CHU, D.; CHEN, R. Novel nanostructured high-performance anion exchange ionomers for anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 202, p. 70–77, 2012.
- 75 BIANCOLLI, A. L. G.; HERRANZ, D.; WANG, L.; STEHLÍKOVÁ, G.; BANCE-SOUALHI, R.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; OCÓN, P.; TICIANELLI, E. A.; WHELLIGAN, D. K.; VARCOE, J. R.; SANTIAGO, E. I. ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, p. 24330–24341, 2018.
- 76 SHIAU, H.-S.; ZENYUK, I. V.; WEBER, A. Z. Elucidating performance limitations in alkaline-exchange- membrane fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 11, p. E3583–E3591, 2017.
- 77 OMASTA, T. J.; WANG, L.; PENG, X.; LEWIS, C. A.; VARCOE, J. R.; MUSTAIN, W. E. Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 205–213, 2018.
- 78 CHENG, X.; SHI, Z.; GLASS, N.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; SONG, D.; LIU, Z.-S.; WANG, H.; SHEN, J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 739–756, 2007.
- 79 LOPES, P. P.; FREITAS, K. S.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PEMFC anodes: mechanisms and electrode designs. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 4, p. 200–212, 2010.
- 80 NEPEL, T. C. M.; LOPES, P. P.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of proton exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: a mass spectrometry investigation. **Electrochimica Acta**, v. 88, p. 217–224, 2013.
- 81 LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles. **Electrocatalysis**, v. 1, n. 1, p. 72–82, 2010.

- 82 PEREIRA, L. G. S.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1992–1998, 2009.
- 83 ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273–285, 2003.
- 84 JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt / C and PtSn / C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 365–372, 2010.
- 85 GODOI, D. R. M.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 11, p. 3394–3401, 2010.
- 86 LAMY, C.; COUTANCEAU, C. Electrocatalysis of alcohol oxidation reactions at platinum group metals. In: LIANG, Z.; ZHAO, T. S. (Ed.). **Catalysts for alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells**. London: Royal Society of Chemistry, 2012. p. 1-70.
- 87 RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D. M.; LÉGER, J. M.; HAHN, F.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; KOKOH, K. B. Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 5, p. 653–662, 2008.
- 88 TSIAKARAS, P. E. PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: structural characteristics and cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 171, n. 1, p. 107–112, 2007.
- 89 LOPES, T.; ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt-Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 111–114, 2007.
- 90 VARELA, F. J. R.; SAVADOGO, O. Ethanol-tolerant Pt-alloy cathodes for direct ethanol fuel cell (DEFC) applications. **Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering**, v. 4, p. 17–24, 2009.
- 91 MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11185–11194, 2012.
- 92 KADIRGAN, F.; BEYHAN, S.; ATILAN, T. Preparation and characterization of nano-sized Pt-Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 10, p. 4312–4320, 2009.

- 93 YU, E. H.; KREWER, U.; SCOTT, K. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, v. 3, n. 8, p. 1499–1528, 2010.
- 94 NACHIAPPAN, N.; KALAIANAN, G. P.; SASIKUMAR, G. Influence of methanol impurity in hydrogen on PEMFC performance. **Ionics**, v. 19, n. 3, p. 517–522, 2013.
- 95 KORTSDOTTIR, K.; LINDSTRÖM, R. W.; LINDBERGH, G. The influence of ethene impurities in the gas feed of a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 497–509, 2013.
- 96 WANG, L.; BRINK, J. J.; LIU, Y.; HERRING, A. M.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; WHELLIGAN, D. K.; VARCOE, J. R. Non-fluorinated pre-irradiation-grafted (peroxidated) LDPE-based anion-exchange membranes with high performance and stability. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 10, p. 2154–2167, 2017.
- 97 LEE, W. H.; CREAN, C.; VARCOE, J. R.; BANCE-SOUALHI, R. A Raman spectro-microscopic investigation of ETFE-based radiation-grafted anion-exchange membranes. **RSC Advances**, v. 7, n. 75, p. 47726–47737, 2017.
- 98 ESPIRITU, R.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. Study on the effect of the degree of grafting on the performance of polyethylene-based anion exchange membrane for fuel cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 2, p. 1120–1133, 2016.
- 99 PONCE-GONZÁLEZ, J.; OUACHAN, I.; VARCOE, J. R.; WHELLIGAN, D. K. Radiation-induced grafting of a butyl-spacer styrenic monomer onto ETFE: the synthesis of the most alkali stable radiation-grafted anion-exchange membrane to date. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 3, p. 823–827, 2018.
- 100 NACHIAPPAN, N.; KALAIANAN, G. P.; SASIKUMAR, G. Influence of methanol impurity in hydrogen on PEMFC performance. **Ionics**, v. 19, n. 3, p. 517–522, 2012.
- 101 PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2003.
- 102 LIMA, F. H. B. **Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o cátodo de células a combustível alcalinas**. 127 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 103 PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297–304, 1996.

- 104 DEAVIN, O. I.; MURPHY, S.; ONG, A. L.; POYNTON, S. D.; ZENG, R.; HERMAN, H.; VARCOE, J. R. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head-groups. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 9, p. 8584–8597, 2012.
- 105 ROTH, C.; MARTZ, N.; FUESS, H. Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 3, p. 315–319, 2001.
- 106 WANG, L.; MAGLIOCCA, E.; CUNNINGHAM, E. L.; MUSTAIN, W. E.; POYNTON, S. D.; ESCUDERO-CID, R.; NASEF, M. M.; PONCE-GONZÁLEZ, J.; BANCE-SOUAHLI, R.; SLADE, R. C. T.; WHELLIGAN, D. K.; VARCOE, J. R. An optimised synthesis of high performance radiation-grafted anion-exchange membranes. **Green Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 831–843, 2017.
- 107 WANG, L.; BRINK, J. J.; VARCOE, J. R. The first anion-exchange membrane fuel cell to exceed 1 W cm^{-2} at 70°C with a non-Pt-group (O_2) cathode. **Chemical Communications**, v. 53, n. 86, p. 11771–11773, 2017.
- 108 WANG, L.; BELLINI, M.; MILLER, H. A.; VARCOE, J. R. A high conductivity ultrathin anion-exchange membrane with 500+ h alkali stability for use in alkaline membrane fuel cells that can achieve 2 W cm^{-2} at 80°C . **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 31, p. 15404–15412, 2018.
- 109 TANG, H.; PAN, M.; JIANG, S. P.; WANG, X.; RUAN, Y. Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5304–5311, 2007.
- 110 JAO, T.; JUNG, G.; KUO, S.; TZENG, W.; SU, A. Degradation mechanism study of PTFE/Nafion membrane in MEA utilizing an accelerated degradation technique. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 13623–13630, 2012.
- 111 ZADICK, A.; DUBAU, L.; SERGENT, N.; BERTHOMÉ, G.; CHATENET, M. Huge instability of Pt/C catalysts in alkaline medium. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4819–4824, 2015.
- 112 DEKEL, D. R.; WILLDORF, S.; ASH, U.; AMAR, M.; PUSARA, S.; DHARA, S.; SREBNIK, S.; DIESENDRUCK, C. E. The critical relation between chemical stability of cations and water in anion exchange membrane fuel cells environment. **Journal of Power Sources**, v. 375, p. 351–360, 2018.
- 113 DOS SANTOS, M. C. L.; DUTRA, R. M.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O. Preparation of PtRu/C electrocatalysts by borohydride reduction for methanol oxidation in acidic and alkaline medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, n. 5, p. 3549–3560, 2017.

- 114 PAGANIN, V. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; TICIANELLI, E. A.; SPRINGER, T. E.; GONZALEZ, E. R. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3761–3766, 1998.
- 115 YUAN, X.; WANG, H.; COLIN SUN, J.; ZHANG, J. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 17, p. 4365–4380, 2007.
- 116 REZAEI NIYA, S. M.; BARRY, P. D.; HOORFAR, M. Study of crossover and depletion effects in laminar flow-based fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 23, p. 12112–12119, 2014.
- 117 DAI, Y.; LIU, Y.; CHEN, S. Pt-W bimetallic alloys as CO-tolerant PEMFC anode catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 744–748, 2013.
- 118 SALGADO, J. R. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 138, n. 1–2, p. 56–60, 2004.
- 119 CALVIN, S. **XAS for everyone**. New York: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013. p. 3-29.
- 120 BOTT-NETO, J. L.; BECK JUNIOR, W.; VARANDA, L. C.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalytic activity of platinum nanoparticles supported on different phases of tungsten carbides for the oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n.32, p. 20677–20688, 2017.
- 121 LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol and acetaldehyde electro -oxidation on platinum single-crystal electrodes in acidic media. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 399–416, 2008.
- 122 MAKHARIA, R.; MATHIAS, M. F.; BAKER, D. R. Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in PEFCs using electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 5, p. A970, 2005.
- 123 NEYERLIN, K. C.; GU, W.; JORNE, J.; CLARK, A.; GASTEIGER, H. A. Cathode catalyst utilization for the ORR in a PEMFC. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 2, p. B279, 2007.
- 124 M. EIKERLING, A. A. K. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 475, p. 107–123, 1999.

- 125 PURGATO, F. L. S.; OLIVI, P.; LÉGER, J. M.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; LAMY, C.; KOKOH, K. B. Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 628, n. 1–2, p. 81–89, 2009.
- 126 KUTSCHE, I.; GIIDEHAUS, G.; SCHULER, D.; SCHUMPE, A. Aqueous alcohol solutions. **Journal of Chemical Engineering**, n. 29, p. 286–287, 1984.
- 127 CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, n. 2, p. 315–321, 2005.
- 128 ABD-EL-LATIF, A. A.; MOSTAFA, E.; HUXTER, S.; ATTARD, G.; BALTRUSCHAT, H. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: a study by differential electrochemical mass spectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 7951–7960, 2010.
- 129 GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): the effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 117–122, 2009.
- 130 CORTI, H. R.; GONZALEZ, E. R. **Direct alcohol fuel cells: materials, performance, durability and applications**. Dordrecht: Springer, 2014. 370 p.
- 131 FUEL CELLS ETC. Commercial Fuel Cell Components. **Tabela de comparação das membranas de nafion®**. College Station, 2018. Disponível em: <<https://fuelcellsetc.com/helpful-tools/nafion-membrane-comparison-table/>>. Acesso em 21 nov. 2018.
- 132 SLADE, S.; CAMPBELL, S. A.; RALPH, T. R.; WALSH, F. C. Ionic conductivity of an extruded nafion 1100 EW series of membranes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 12, p. A1556, 2002.
- 133 RIVIN, D.; KENDRICK, C. E.; GIBSON, P. W.; SCHNEIDER, N. S. Solubility and transport behavior of water and alcohols in NafionTM. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 623–635, 2001.
- 134 ARTYUSHKOVA, K.; HALEVI, B.; PADILLA, M.; ATANASSOV, P.; BARANOVA, E. A. Mechanistic study of electrooxidation of ethanol on ptn nanoparticles in alkaline and acid media. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 6, p. H345–H351, 2015.
- 135 ANTONIASSI, R. M.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V. The effect of acetaldehyde and acetic acid on the direct ethanol fuel cell performance using PtSnO₂/C electrocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 12069–12077, 2013.

-
- 136 SU, B.; WANG, K.; TSENG, C.; WANG, C.; HSUEH, Y. Synthesis and catalytic property of PtSn/C toward the ethanol oxidation reaction. **International Journal Of Electrochemical Science**, v. 7, p. 5246–5255, 2012.
- 137 BORTOLOTTI, F.; ANGELO, A. C. D. Ordered PtSn/C electrocatalyst : a high performance material for the borohydride electrooxidation reaction. **Catalysts**, v. 7, p. 198-208, 2017.
- 138 SOUZA, R. F. B.; PARREIRA, L. S.; RASCIO, D. C.; SILVA, J. C. M.; TEIXEIRA-NETO, E.; CALEGARO, M. L.; SPINACE, E. V.; NETO, A. O.; SANTOS, M. C. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1589–1593, 2010.
- 139 SALGADO, J.R.C; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 141, p. 13–18, 2005.
- 140 MUKERJEE, S. Role of structural and electronic properties of pt and pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 5, p. 1409, 1995.

APÊNDICE A

Figura A1- Espectros de Raman do pó de ETFE de partida (linha preta), pó intermediário enxertado AEI-ETFE-g-VBC (linha vermelha) e pós funcionalizados pelas diferentes aminas (TMA-magenta, MPY-verde e MPRD-azul).

Fonte: Autoria própria. Adaptado de: “BIANCOLLI, A.L.G. et al. “ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry”. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018”.

Figura A2- Imagens de SEM das amostras: AEI-MPY-BB1-e1 ampliada em (a) x85 (b) x370 (c) x4500 e AEI-MPRD-AT1-BB2-e2 em (d) x90 (e) x450 (f) x 1500.

Fonte: Autoria própria. Adaptado de: “BIANCOLLI, A.L.G. et al. “ETFE-based anion-exchange membrane ionomer powders for alkaline membrane fuel cells: a first performance comparison of head-group chemistry”. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, 24330-24341, 2018”.

Figura A3- Análise termogravimétrica sob o fluxo de ar das amostras AEI-TMA-Z8820X (linha preta), AEI-TMA-TL081 (linha azul) e AEI-TMA-TL581 (linha vermelha).

Fonte: Autoria própria.

Figura A4- a) Imagens de TEM e b) histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt/C.

Fonte: Autoria própria.

Figura A5- a) Imagens de TEM e b) histogramas mostrando a distribuição do tamanho das partículas do eletrocatalisador de Pt-Ru/C.

Fonte: Autoria própria.

Figura A6- Difratomogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Ru/C comerciais.

Fonte: Autoria própria.

Tabela A1- Caracterização estrutural dos eletrocatalisadores utilizados (Pt/C e Pt-Ru/C) por energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

Catalisador	EDX (% em massa)				Tamanho médio de Partícula (TEM)
	Pt	C	Ru	Pt/Ru (Proporção atômica)	
Pt/C	38	62	-	-	3,58 nm
Pt-Ru/C	49	30	21	53%/47%	2,15 nm

Figura A7 - Cromatogramas líquidos de alta eficiência dos **efluentes do ânodo** da PEMFC quando exposto a 1000 ppm de acetato de etila, acetaldeído e etanol em vários potenciais de célula. Detector: índice de refração (RID-10A). Picos observados: ácido acético em 15 min; acetaldeído em 18 min; etanol em 21 min; acetato de etila em 29 min. Catalisadores anódicos: **Pt/C em todos os casos**. Sendo que os catalisadores catódicos eram Pt/C em **a,d,g**; Pt-Cr/C em **b,e,h** e Pt-Co/C em **c,f,i**.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B

As Tabelas B1, B2 e B3 mostram exemplos dos resultados finais, em forma de sobrepotencial, adquiridos através do *fitting* para uma célula composta por cátodo e ânodo Pt/C e contaminada por acetato de etila (Tabela B1), acetaldeído (Tabela B2) e etanol (Tabela B3). É importante salientar que os resultados obtidos para todos os catalisadores estudados neste trabalho seguiram os mesmos padrões dos contidos nas referidas tabelas e por isso não estão aqui representados.

Nas tabelas, **HFR** são os valores dos sobrepotenciais (valores para a célula contaminada subtraídos pelos valores para a célula não contaminada) obtidos quando aplicada a Lei de Ohm aos dados das resistências em alta frequências (resistências elétricas dos diferentes materiais que compõem o MEA + resistência de contato entre os diferentes materiais + resistência ao transporte de prótons na membrana de Nafion (R_{membrana})), das células contaminadas e não contaminadas. A unidade oriunda do *fitting* é $\Omega \text{ cm}^2$ que através da aplicação da Lei de Ohm é convertida em Volts (V). **H⁺** representa os sobrepotenciais (Valores para a célula contaminada – valores para a célula não contaminada) obtidos após a Lei de Ohm aplicada às resistências ao transporte de prótons na camada catalítica catódica (R_{cc}). Enquanto que **TC** são os valores de sobrepotenciais relativos aos valores da resistência à transferência de carga (R_{tc}) na camada catalítica catódica (transferência de elétrons do catalisador catódico para o oxigênio na referente camada catalítica). Os valores de TC (em volts) é positivo, pois é o sobrepotencial da RRO, que por sua vez causa uma perda de potencial na célula, representada pelo valor **Experimental** (em Volts) negativo. Como pode-se notar, as variações em HFR e H⁺ resultam em alterações da ordem de 10^{-4} – 10^{-6} Volts, podendo serem considerados insignificantes. Por outro lado, as variações em TC (RRO) resultam em alterações da ordem de 0,01-0,02 V, ou seja, estas sim mais significativas.

Apêndice B

Tabela B1. Dados obtidos através do *fitting* utilizando o modelo de linha de transmissão para uma célula com catalisador Pt/C no cátodo e ânodo e sendo contaminada por **acetato de etila**. Os valores obtidos são a variação de potencial (obtido através da Lei de Ohm) entre uma célula contaminada e não contaminada nas diversas densidades de corrente aplicadas. **HFR**: sobrepotenciais obtidos quando aplicada a Lei de Ohm aos valores das resistências em alta frequências ($R_{\text{membrana}} + R_{\text{elétrica}}$) das células contaminadas e não contaminadas; **H⁺**: sobrepotenciais (célula contaminada-não contaminada) obtidos após a Lei de Ohm aplicada às resistências ao transporte de prótons na camada catalítica catódica (R_{cc}); **TC**: sobrepotenciais após a Lei de Ohm aplicada aos valores da resistência à transferência de carga na camada catalítica (R_{tc}); **Experimental**: sobrepotencial total entre as duas células obtido experimentalmente.

ACETATO DE ETILA	HFR (V)	H ⁺ (V)	TC (V)	EXPERIMENTAL (V)
Variação em 73 mA	0,0000014	-0,0000276	0,0060	-0,010
Variação em 200 mA	-0,0000640	0,0000673	0,0053	-0,014
Variação em 300 mA	-0,0000426	-0,0000073	0,0047	-0,016
Variação em 400 mA	-0,0000836	0,0000585	0,0048	-0,019
Variação em 500 mA	-0,0000850	-0,0000960	0,0051	-0,021

Tabela B2. Dados obtidos através do *fitting* utilizando o modelo de linha de transmissão para uma célula com catalisador Pt/C no cátodo e ânodo e sendo contaminada por **acetaldéido**. Os valores obtidos são a variação de potencial (obtido através da Lei de Ohm) entre uma célula contaminada e não contaminada nas diversas densidades de corrente aplicadas. **HFR**: sobrepotenciais obtidos quando aplicada a Lei de Ohm aos valores das resistências em alta frequências ($R_{\text{membrana}} + R_{\text{elétrica}}$) das células contaminadas e não contaminadas; **H⁺**: sobrepotenciais (célula contaminada-não contaminada) obtidos após a Lei de Ohm aplicada às resistências ao transporte de prótons na camada catalítica catódica (R_{cc}); **TC**: sobrepotenciais após a Lei de Ohm aplicada aos valores da resistência à transferência de carga na camada catalítica (R_{tc}); **Experimental**: sobrepotencial total entre as duas células obtido experimentalmente.

ACETALDEÍDO	HFR (V)	H ⁺ (V)	TC (V)	EXPERIMENTAL (V)
Variação em 73 mA	-0,0000128	0,0000090	0,0109	-0,011
Variação em 200 mA	-0,0000830	0,0001966	0,0112	-0,017
Variação em 300 mA	-0,0001005	0,0003438	0,0118	-0,021
Variação em 400 mA	-0,0001464	0,0002480	0,0118	-0,025
Variação em 500 mA	-0,0001720	0,0000805	0,0140	-0,028

Tabela B3. Dados obtidos através do *fitting* utilizando o modelo de linha de transmissão para uma célula com catalisador Pt/C no cátodo e ânodo e sendo contaminada por **etanol**. Os valores obtidos são a variação de potencial (obtido através da Lei de Ohm) entre uma célula contaminada e não contaminada nas diversas densidades de corrente aplicadas. **HFR**: sobrepotenciais obtidos quando aplicada a Lei de Ohm aos valores das resistências em alta frequências ($R_{\text{membrana}} + R_{\text{elétrica}}$) das células contaminadas e não contaminadas; **H⁺**: sobrepotenciais (célula contaminada-não contaminada) obtidos após a Lei de Ohm aplicada às resistências ao transporte de prótons na camada catalítica catódica (R_{cc}); **TC**: sobrepotenciais após a Lei de Ohm aplicada aos valores da resistência à transferência de carga na camada catalítica (R_{tc}); **Experimental**: sobrepotenciais totais entre as duas células obtido experimentalmente.

ETANOL	HFR (V)	H ⁺ (V)	TC (V)	EXPERIMENTAL (V)
Variação em 73 mA	0,0000161	0,0000139	0,0160	-0,013
Variação em 200 mA	0,0000554	0,0000874	0,0201	-0,027
Variação em 300 mA	0,0002526	0,0002937	0,0226	-0,036
Variação em 400 mA	0,0001972	-0,0000057	0,0242	-0,044
Variação em 500 mA	0,0002835	-0,0000716	0,0251	-0,051

ANEXO A

Esquema A- Caminhos de degradação da reação entre OH^- e os grupos (trocares de ânions) benziltrimetilamônio catiônicos. A inserção (caixa tracejada) mostra o mecanismo adicional de degradação de Hofmann que pode ocorrer com grupos amino-quaternários ligados a grupos alquil (que possuem átomos $\beta\text{-H}$).

Fonte: VARCOE, J.R. et al. "Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems", **Energy & Environmental Science**, v. 7, p. 3135-3191, 2014.