

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

Desenvolvimento de membranas não-fluoradas a base de PBI para aplicação em células a combustível de etanol direto de alta temperatura

RODRIGO PIRES DA SILVA

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

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Inácio Santiago

São Paulo 2021

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

Desenvolvimento de membranas não-fluoradas a base de PBI para aplicação em células a combustível de etanol direto de alta temperatura

> Versão Corrigida Versão Original disponível no IPEN

RODRIGO PIRES DA SILVA

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

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Inácio Santiago

São Paulo 2021 Fonte de Financiamento: FAPESP: Processo n. 17/11937-4

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

Como citar:

SILVA, R. P. d. **Desenvolvimento de membranas não-fluoradas a base de PBI para** aplicação em células a combustível de etanol direto de alta temperatura. 2021. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Silva, Rodrigo Pires da Desenvolvimento de membranas não-fluoradas a base de PBI para aplicação em células a combustível de etanol direto de alta temperatura / Rodrigo Pires da Silva; orientador Elisabete Inácio Santiago. -- São Paulo, 2021. 96 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021. 1. PBI. 2. HT-PEMFC. 3. DEFC. 4. Compósitos. 5. Etanol. I. Santiago, Elisabete Inácio, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer imensamente a Dra. Elisabete Inácio Santiago pela orientação, pela confiança depositada em mim, amizade dedicada ao longo do transcorrer deste trabalho, manutenção da infraestrutura necessária do laboratório e dedicação na análise dos resultados obtidos, contribuindo enormemente para a minha formação profissional.

Agradeço também enormemente Ana Laura e Andrey, pelo companheirismo e pela alegria, garantindo um ótimo ambiente para todos.

Ao Dr. Fabio Coral Fonseca pela liderança e manutenção da infraestrutura do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN, garantindo a todos as condições laborativas necessárias.

Aos colegas Bruno Matos, Vinicius e Thayná pela parceria em projetos paralelos, sempre buscando soluções para problemas frente à tecnologia de células a combustível.

Aos colegas do IPEN Edgar, Coutinho, Vanderlei, Ricardo, Francisco e da UFABC Alexandre que contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais, Elias e Fátima, que nunca colocaram objeção alguma aos meus anseios pessoais e profissionais me propiciando uma maravilhosa formação.

A mulher que me faz mais completo e realizado pessoalmente, me estimulando sempre a buscar novos desafios, minha esposa Melissa.

RESUMO

SILVA, R. P. DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS NÃO-FLUORADAS A BASE DE PBI PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO DE ALTA TEMPERATURA. 2021. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A maioria das células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) utiliza o Nafion® como eletrólito. Como possui um mecanismo de condução de prótons dependente de moléculas de água, estas células têm uma temperatura de operação limitada até 80 °C. O aumento da temperatura de operação de uma célula PEMFC é desejado devido à contribuição da temperatura na aceleração das reações eletroquímicas, que são processos termoativados. Neste contexto, as membranas PBI (polibenzimidazol) dopadas com ácido fosfórico têm sido consideradas um polímero base bastante promissor para eletrólitos sólidos operantes em alta temperatura, devido à combinação de condução de prótons satisfatória em condições de baixa umidade relativa e excelente estabilidade térmica. No entanto, membranas baseadas em PBI apresentam algumas desvantagens, tais como lixiviação do ácido (veículo condutor), diminuição de sua resistência mecânica, permeabilidade aos combustíveis utilizados em PEMFC operante em alta temperatura (HT-PEMFC), permitindo que uma parte migre do ânodo para o cátodo da célula (crossover) e diminuindo assim a eficiência e o desempenho global do dispositivo. Neste contexto, o objetivo do trabalho foi o desenvolvimento e otimização de membranas compósitas a base de PBI e óxido de silício (SiO₂), que além de atuar como reforço mecânico, pode contribuir na mitigação do *crossover* e, dessa forma, se apresentar como uma alternativa ao Nafion como eletrólito sólido em células a combustível de etanol direto de alta temperatura (HT-DEFC). Nesse sentido, membranas puras de PBI e compósitos PBI-SiO₂ com diferentes frações de SiO₂ (2,5%, 5%, e 10%) foram sintetizadas e caracterizadas por Raman, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica. Por fim, as membranas foram avaliadas em protótipos de HT-DEFC a 180 °C após parametrização e otimização dos componentes dos conjuntos eletrodos-membranas (MEA). Ainda, eletrocatalisadores anódicos baseados em Pt/C, PtSn/C e PtRu/C foram estudados com o objetivo de avaliar o efeito da natureza do catalisador no desempenho de HT-DEFCs.

Palavras-chave: PBI, HT-PEMFC, DEFC, Compósitos, Etanol, Sílica

ABSTRACT

SILVA, R. P. DEVELOPMENT OF NON-FLUORINATED PBI-BASED MEMBRANES FOR APPLICATION IN HIGH TEMPERATURE DIRECT ETHANOL FUEL CELLS. 2021. 96 p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Most proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) use Nafion® as an electrolyte. As its proton conduction mechanism depends on water molecules, these cells have a limited operating temperature up to 80 °C. The increase in the PEMFC operating temperature is desired due to the contribution of temperature in the acceleration of electrochemical reactions, which are thermoactivated processes. In this context, PBI (polybenzimidazole) membranes doped with phosphoric acid have been considered a very promising base polymer for solid electrolytes operating at high temperature, due to the combination of satisfactory proton conduction in conditions of low relative humidity and excellent thermal stability. However, PBI-based membranes have some disadvantages, such as acid leaching (ionic conductor), decreased mechanical resistance, and high permeability to some fuels used in high temperature operating PEMFC (HT-PEMFC), allowing part to migrate from the anode to the cell cathode (crossover) and thus decreasing the overall efficiency and performance of the device. In this context, the objective of the work was the development and optimization of composite membranes based on PBI and silicon oxide (SiO₂), which can contribute to the mechanical properties and mitigation of the crossover and, thus, present itself as an alternative solid-state electrolyte to state-of-the-art Nafion at high temperature direct ethanol fuel cells (HT-DEFC). In this sense, pure PBI membranes and PBI-SiO₂ composites with different SiO₂ fractions (2.5%, 5%, and 10%) were synthesized and characterized by Raman, thermogravimetry, scanning electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy. Finally, the membranes were evaluated in prototypes of HT-DEFC at 180 °C after parameterization and optimization of the components of the electrode-membrane assemblies (MEA). In addition, anodic electrocatalysts based on Pt/C, PtSn/C and PtRu/C were studied in order to evaluate the effect of the nature of the catalyst on the performance of HT-DEFCs.

Keywords: PBI, HT-PEMFC, DEFC, Composites, Ethanol, Silica

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema básico da operação do MEA de uma PEMFC	17
Figura 2 – Gráfico de curva de polarização padrão e regiões de queda por ativação, ôhmica e	e
difusão	18
Figura 3 – Estrutura ionomérica do Nafion	20
Figura 4 – Exemplo de micelas invertidas proposto por Gierke: (a) distanciamento inter- <i>clus</i>	sters:
(b) estrutura de conexões	
Figura 5 – Monômero de polibenzimidazol	
Figura 6 – Modelo de Condução Protônica no PBI dopado com ácido fosfórico baseado em	
Grotthuss	
Figura 7 – Gráfico da variação da concentração da solução dopante versus nível de dopagen	n do
PBL em temperatura ambiente e tempo de imersão de 4 a 5 dias	24
Figura 8 – Gráfico da variação da resistência mecânica das membranas de PBI em função do	nível
de donagem	25 25
Figura 9 – Gráfico da permeabilidade de gases na membrana de PBI em função do nível de	
donagem	25
Figure 10 – Euncionamento básico de uma DEEC	23 20
Figure 11 – Popresenteção esquemática de rotas paralelas de exideção de stanol	20 20
Figura 11 – Representação esquematica de rotas parafeiras de Oxidação de etanoi	
Figura 12 – Fluxogrania de Freparação de Internoranas de FBT e seus compositos e de MEAS	52 24
Figura 15 – Sistema de dissolução de PBI composito de banno termico e autociave	
Figura 14 – Unrassom de ponta unizado para dissolução da sinca na solução PBI/DMAC	
Figura 15 – GDL produžido pelo autor	
Figura 16 – Aplicação de Tinta Catalítica por Spray Coating utilizando o equipamento PRIS	M-400
Figura 1 / – Conjunto MEA apos a prensagem	
Figura 18 – Desenno de celula a combustivel (a) e detaine da placa monopolar com serpenti	na (b)
Figura 19 – Sistema para teste de HT-PEMEC utilizado para testes com hidrogênio e oxigên	44 io 45
Figura 20 – Sistema para teste de HT-DEEC utilizado para testes com etanol e oxigênio	45 45 46
Figura 21 – Membrana pura formada pelo processo de <i>Castina</i>	0+ 10/
Figura 22: Tipos de grupos de silanol e pontes de silovano na superfície de sílica amorfa (a)	
exemplo de partícula de sílica com monocamada de moláculas de água (b)	50
Eigure 23 — Gráfico do absorção do águe polo montrene do PRI pure o compásitos PRI SiO	
função do tempo do impresão em água. Modidas obtidas em temporatura embiento (25.9C)	2 CIII 5 1
Tunção do tempo de intersão em agua. Medidas oblidas em temperatura ambiente ($\sim 23^{\circ}$ C)	
Figura 24 – Granco de variação de massa da memorana de PBI em função do tempo (em da	18) de 52
Imersão das memoranas em solução de H_3PO_4 10 mol.L ⁻	
Figura $25 -$ Grafico da variação de massa das membranas puras e compositas ao longo perio	ado de
imersão de 5 dias	
Figura 26 – Gráfico da variação de massas das membranas puras e compositas apos 5 dias d	e
dopagem	55
Figura $27 - Gráfico da variação do número de moléculas de H3PO4 para unidade monoméric$	ca de
PBI para membranas de PBI pura e compósitos PBI-SiO ₂	56
Figura 28 – Espectro de FT-Raman das membranas de PBI puras não-dopada e dopada com	H_3PO_4
	57
Figura 29 – Imagens de MEV da membrana de PBI puro x1000 (a) e x1500 (b). Imagens da	
membrana compósita 10% x1000 (c) e x1500 (d).	59
Figura 30 – Análise termogravimétrica do PBI Puro e PBI compósito 10% (a) faixa de temp	eratura
25 % a 900 % (b) faixa de temperatura $200 %$ a 900 %	60

Figura 31 – Gráfico da variação da condutividade em função da temperatura das membranas puras
e compósitas
Figura 32 – Gráfico de Arrhenius, das membranas de PBI pura e compósitas
Figura 33 – Imagens de MEV de pó de PBI antes da dopagem x150 (a), pó de PBI dopado x150
(b), pó de PBI dopado x1000 (c) e pó de PBI dopado x500
Figura 34 – Distribuição do agente ligante na tripla camada reacional (a) CL com PBI adicionado
via solução de DMAc; (b) CL com PBI adicionado em pó
Figura 35 – Curvas de polarização de HT-PEMFCs com eletrodos preparados com agente ligante
de PBI em pó dopado e com eletrodos com PBI via solução de DMAc 69
Figura 36 – Curvas de polarização e densidade de potência com diferentes cargas de agente ligante.
Figura 37 - Curvas de polarização e de densidades de potência com diferentes cargas de catalisador
Figura 38 - Curvas de polarização para HT-DEFC com diferentes concentrações de etanol 74
Figura 39 – Curvas de polarização das membranas puras e compósitas PBI-SiO ₂ com diferentes
frações de sílica e utilizando hidrogênio como combustível76
Figura 40 – Curvas de polarização e de densidade de potência de HT-DEFC compostas por
membranas PBI Puro e compósitos79
Figura 41 – Curvas de polarização e de densidade de potência de HT-DEFC compostas por
membranas PBI-SiO2 10% e catalisadores anódicos de Pt/C, PtRu/C e PtSn/C
Figura 42 – Espectro de FTIR de amostras do produto da oxidação de etanol da HT-DEFC 84

LISTA DE ABREVIATURAS

- ADL Acid doping level
- AFC Alkaline Fuel Cell
- CaC Célula a Combustível
- CL Catalytic Layer
- DEFC Direct Ethanol Fuel Cell
- DMAc N, N Dimetilacetamida
- DMFC Direct Methanol Fuel Cell
- EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy
- GDE Gas Diffusion Electrode

GDL – Gas Diffusion Layer

- HT-DEFC High Temperature Direct Ethanol Fuel Cell
- HT-PEMFC High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- LT-PEMFC Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- MCFC Molten Carbon Fuel Cell
- MEA Membrane Electrode Assembly
- OCV Open Circuit Voltage
- PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell
- PBI Polibenzimidazol
- PEM Proton Exchange Membrane
- PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- RH Relative Humidity
- SOFC Solid Oxide Fuel Cell
- TEOS Tetraetil ortossilicato
- TPB Three phase boundary
- WU-Water uptake

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Eletrólitos Sólidos	19
3.1.1 Membranas Perfluoradas	20
3.1.2 Membrana PBI	22
3.2 Membranas orgânico-inorgânicas	
3.3 Células a Combustivel de Etanol Direto (DEFC)	
4 EXPERIMENTAL	31
4.1 Materiais	
4.2 Síntese das membranas	34
4.3 Caracterização das membranas puras e compósitas	36
4.3.1 Absorção de Água	36
4.3.2 Dopagem com Acido Fosfórico	
4.3.3 FT-Raman	
4.3.4 Morrologia da membrana (MEV)	
4.3.6 Condutividade	
4.4 Preparação dos eletrodos	
4.4.1 Desenvolvimento do agente ligante de PBI	40
4.4.2 Preparação da camada difusora e camada catalítica com novo agente ligante de PBI	41
4.5 Testes em células a combustível	43
4.5.1 Preparação das células a combustível	43
4.5.2 Montagem dos sistemas e realização dos testes	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Desenvolvimento da membrana PBI e PBI-SiO ₂	48
5.1.1 Absorção de Água	50
5.1.2 Absorção de Ácido Fosfórico	52
5.1.3 FT-Raman	
5.1.4 Morfologia da membrana	
5.1.6 Condutividade	
5.2 Otimização do GDE para HT-PEMFC	
5.2.1 Desenvolvimento do agente ligante	
5.2.2 Avaliação do percentual de pó de PBI como agente ligante na tinta catalítica	69
5.2.3 Avaliação do Percentual de Catalisador na Tinta Catalítica	71
5.3 Testes de HT-PEMFC e HT-DEFC	74
5.3.1 Avaliação de parâmetro operacional de HT-DEFC com membranas puras de PBI	74
5.3.2 HT-PEMFC e HT-DEFC compostos com membranas compósitas PBI-SiO ₂	76
6 CONCLUSÕES	86
7 ETAPAS FUTURAS	89
8 DEEEDÊNCIAS DIDI IOCDÁEICAS	00
UNLT LALIVUAD DIDLIUURAFIUAD	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aquecimento global é um dos temas mais pesquisados e debatidos no campo científico. Na atmosfera ocorre naturalmente o que chamamos de efeito estufa, onde a radiação solar é parcialmente absorvida pela atmosfera e regula as temperaturas de forma a permitir a vida. Qualquer desequilíbrio em sua composição pode trazer impactos em escala global, como: eventos climáticos extremos (secas, furacões, chuvas intensas), impactos nos ecossistemas, extinção de espécies, aumento dos níveis do oceano e impactos na produção de alimentos na agricultura [1].

Com a intensa industrialização e queima de combustíveis fósseis ao longo dos últimos séculos, a concentração de dióxido de carbono atingiu um patamar muito superior a períodos passados, este tem sido apontado como principal causador do desequilíbrio da temperatura na atmosfera [1].

Neste cenário, é de grande importância o desenvolvimento de novas tecnologias para geração de energia a partir de fontes renováveis, com baixo impacto ambiental e, preferencialmente, sem o uso de combustíveis fósseis. A tecnologia de célula a combustível (CaC) vem contribuir com um grupo de tecnologias de energia mais limpa e sustentável. O funcionamento das CaCs consiste, basicamente, da combustão eletroquímica de combustível, geralmente hidrogênio, para gerar energia limpa de maneira mais eficiente, em relação a motores a combustão, e baixa emissão de poluentes. Apesar de ser o elemento químico mais abundante no universo, o hidrogênio molecular (H₂), empregado como combustível de CaC não é encontrado na forma natural. Sua produção é viabilizada por meio de tecnologias como eletrólise da água ou reforma de combustíveis primários, tais como os hidrocarbonetos. Devido às suas características fisico-químicas, este combustível deve ser transportado e armazenado em condições resfriadas e/ou pressurizadas o que torna necessário a implantação de nova infra-estrutura mais complexa em relação à distribuíção de combustíveis líquidos. O uso do etanol como combustível eletroquímico traz praticidade em relação ao uso do hidrogênio, pois além de se destacar por um processo produtivo baseado em fontes renováveis, conta ainda com vantagens como baixa toxicidade, ser amigável ao meio-ambiente, e facilidade no manuseio, uma vez que o etanol apresenta-se no estado líquido em condições ambientes, facilitando o transporte e armazenamento.

A tecnologia de etanol direto em células a combustível enfrenta alguns desafios como a lenta cinética das reações eletroquímicas envolvidas – particularmente a reação de oxidação de etanol, que gera intermediários indesejados – além da necessidade de componentes de CaCs, tais como eletrodos e eletrólitos, que apresentem propriedades específicas que contribuam para a obtenção de sistemas mais eficientes. O aumento da temperatura de operação é uma variável bastante explorada no universo de células a combustível de baixa temperatura, tais como as células a combustível de membrana de troca protônica (PEMFCs, do inglês Proton Exchange Membrane Fuel Cells), uma vez que tais reações eletroquímicas são termoativadas. Por outro lado, o estado-da-arte das PEMFCs é baseado em membranas poliméricas perfluoradas (Nafion), cujo transporte iônico é fortemente dependente da água líquida, resultando, dessa forma, em uma limitação operacional de até 100 °C.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de eletrólito polimérico, cujo transporte iônico não dependa de água, baseado em membranas trocadoras de prótons, que utilizam polibenzimidazol (PBI) dopado com ácido fosfórico (H₃PO₄), para operação em células a combustível alimentadas com etanol de alta temperatura e baixa umidade relativa.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é a síntese e a caracterização de membranas de PBI e membranas compósitas de PBI-SiO₂ e avalição como eletrólito em DEFC em alta temperatura (180° C).

Como estratégia para desenvolvimento deste trabalho, foram estabelecidos os objetivos específicos:

- Desenvolvimento e caracterização das membranas;
- Parametrização de componentes de eletrodos baseada para construção de MEAs otimizados para aplicação em HT-PEMFC;
- Avaliação do desempenho em HT-DEFC alimentada por vapor de etanol utilizando catalisadores comerciais baseados em platina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com a crescente preocupação com o meio ambiente e aquecimento global, a sociedade vem pesquisando e desenvolvendo tecnologias de geração de energia por fontes limpas. Dentre essas tecnologias, a célula a combustível surgiu como uma alternativa promissora por apresentar vantagens como baixíssima emissão de poluentes e alta eficiência [2]. Hoje esta tecnologia é encontrada em várias aplicações desde transporte como carros, ônibus e trens e geração estacionária.

As células a combustível são sistemas eletroquímicos que permitem a conversão de energia química em energia elétrica. Estes dispositivos, diferentemente de baterias, são abastecidos continuamente de combustíveis químicos, assim podem operar por longos períodos ininterruptamente. Geralmente as células combustíveis são alimentadas por hidrogênio (H₂) no ânodo e oxigênio (O₂) no cátodo, sendo o produto da reação apenas água e calor [3].

As células são classificadas de acordo com seu eletrólito e, consequentemente, a sua temperatura de operação. Os tipos de células existentes se dividem em:

- Célula a Combustível Alcalina (AFC, do inglês Alkaline Fuel Cell);
- Célula a Combustível de Membrana de Troca Protônica (PEMFC, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Carbonatos Fundidos (MCFC, do inglês *Molten Carbon Fuel Cell*);
- Célula a Combustível de Óxido Sólido (SOFC, do inglês Solid Oxide Fuel Cell).

As células a combustível baseadas em eletrólitos de carbonato fundido e óxidos sólidos são conhecidas como células de alta temperatura (650 a 1000 °C), enquanto que as demais são denominadas células de baixa temperatura (60 a 200 °C) [4].

As PEMFCs se destacam como uma fonte primária de energia em razão da elevada densidade de potência (1 kW/kg), baixo peso e simplicidade de operação [5]. Tem como principal característica o emprego de membranas trocadoras de prótons como eletrólito e

operação em temperaturas de até 100 °C, devido a dependência de água líquida, que atua como transportador veicular de prótons.

O princípio de operação se baseia em duas reações, a oxidação do gás hidrogênio a prótons (Reação de Oxidação de Hidrogênio – ROH) e a redução do gás oxigênio e recombinação com prótons produzindo água (Reação de Redução de Oxigênio - RRO).

Estas reações eletroquímicas ocorrem na interface eletrodo-solução formada por eletrocatalisadores, que constituem os eletrodos (ânodo e cátodo), e um eletrólito polimérico. Esse desenho de célula eletroquímica é o componente central da PEMFC e é conhecido como conjunto membrana-eletrodo (MEA, do inglês *Membrane Electrode Assembly*). Normalmente, o eletrólito se apresenta na forma de membrana (filme polimérico) e tem como principais funções o transporte iônico, especificamente o transporte protônico, separação dos gases e isolamento eletrônico.

O MEA é constituído por dois eletrodos de difusão de gás (GDE, do inglês *Gas Diffusion Electrode*), ou seja, ânodo e cátodo, separados pelo eletrólito polimérico, sendo a membrana comercial Nafion ® (DuPont) o estado-da-arte da tecnologia de membranas de trocadoras de próton (PEM, do inglês *Proton Exchange Membranes*). Os GDEs são formados por camada difusora de gás (GDL, do inglês *Gas Diffusion Layer*) e camada catalítica (CL, do inglês *Catalitic Layer*). A função da GDL é distribuir uniformemente os gases até a camada catalítica. Nesta região estão presentes os eletrocatalisadores responsáveis pelas reações eletroquímicas. Além da interface eletrodo-eletrólito, as reações eletroquímicas ocorrem também no seio (*bulk*) da camada catalítica por meio da tripla fase reacional (TPB, do inglês *Triple Phase Boundary*). Os catalisadores são selecionados de acordo com sua reatividade frente a reação catalítica, temperatura de operação e natureza do reagente (combustível ou oxidante). Especificamente para PEMFCs, que utilizam hidrogênio como combustível ou hidrocarbonetos simples, normalmente catalisadores baseados em platina são utilizados [4].

Na construção destes dispositivos, o MEA fica suportado por placas de grafite, chamadas de placas monopolares ou bipolares, que têm como principais funções atuar na sustentação mecânica do MEA e levar os gases reagentes até o GDE. As placas bipolares podem apresentar diferentes construções de canais de difusão de modo a auxiliar a distribuição dos gases e saída de excesso de gases reagentes, assim como subprodutos das reações eletroquímicas.

Para as membranas de trocadoras de próton, que têm seu meio de condução protônica baseados em moléculas de água, ainda se faz necessário o uso de sistemas de umidificação dos gases em PEMFCs operantes em baixa temperatura. Normalmente este sistema é composto por garrafas com água em temperatura controlada onde os gases são borbulhados e arrastam certa quantidade de umidade para a célula.

O funcionamento de PEMFCs se inicia com a alimentação externa e contínua de um combustível, usualmente hidrogênio, e um oxidante, o oxigênio. No ânodo, ocorre a reação de oxidação do combustível produzindo elétrons e prótons. Os elétrons são transportados por um circuito externo do ânodo para o cátodo, enquanto os prótons são transportados pelo eletrólito, conforme ilustrado pela Figura 1. No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio, com a participação dos prótons e elétrons provenientes do ânodo, resultando em água e calor.





Fonte: Adaptado de [4]

As reações envolvidas no funcionamento de uma célula PEM quando alimentadas com hidrogênio e oxigênio, são apresentadas a seguir:

$$2 H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$

$$0_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_20$$

$$2 H_2 + 0_2 \rightarrow 2H_20$$

$$E = 1.23V$$

O potencial teórico da equação global acima é 1,23V. No entanto, na operação de uma célula a combustível existem perdas que também são chamadas de irreversibilidades ou polarizações de operação que diminuem este valor de potencial [6]. O desempenho de uma

célula é avaliado por curvas de polarização que relacionam o potencial com a densidade de corrente, onde pode ser identificado os efeitos das irreversibilidades, conforme ilustrado na Figura 2.



Figura 2 – Gráfico de curva de polarização padrão e regiões de queda por ativação, ôhmica e difusão

Densidade de Corrente (A/cm2)

A região I é identificada como polarização por ativação e está diretamente ligada às reações eletroquímicas/eletrocatalíticas, especificamente à reação mais lenta, também chamada de etapa determinante de velocidade. No caso de uso de PEMFCs, que utilizam hidrogênio como combustível, a etapa determinante de velocidade é a reação de redução de oxigênio (RRO), que apresenta uma corrente de troca 2000x inferior à correspondente para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH) [6]. No caso de emprego de álcoois como combustível, a reação do álcool passa a ter predominância na polarização por ativação, geralmente em decorrência da complexidade dessas reações.

Com o aumento da densidade de corrente, o fluxo protônico aumenta do ânodo para o cátodo e dá origem a uma polarização decorrente de resistências elétricas impostas pelos eletrodos, eletrólitos e contatos. Em uma PEMFC, a membrana polimérica é a principal responsável por esta resistência, observando-se uma queda linear do potencial em função da corrente, característica de uma polarização governada pela lei de Ohm [6]. Esta polarização é identificada como queda ôhmica e identificada como região II da Figura 2.

A região III é identificada como polarização por transporte de massa e ocorre em altas correntes devido ao rápido esgotamento dos reagentes na superfície do eletrodo e baixa velocidade de reposição desses gases. Nessa região, o fenômeno de difusão é predominante e majoritário na composição dessa irreversibilidade [6]. Na curva de polarização, essa polarização é observada como uma queda brusca exponencial do potencial, regida pelas leis fundamentais de difusão baseadas nas leis de Fick [7].

Fonte: Adaptado de [4]

3.1 Eletrólitos Sólidos

Considerado uns dos principais componentes da PEMFC, o eletrólito deve apresentar as seguintes características para que a célula tenha uma alta eficiência [2]:

- Alta condutividade protônica e mínima perda resistiva, de forma a transportar os prótons adequadamente para as reações no cátodo;
- Não deve apresentar condutividade eletrônica, caso contrário o elétron não seguirá pelo circuito externo e sim pela membrana, diminuindo a potência útil;
- Estabilidades química e mecânica adequadas para permitir montagem e operação em dispositivos PEMFC;
- Baixa permeabilidade do combustível minimizando o cruzamento através da membrana (*crossover*);
- Custos de produção adequados à aplicação, visando tornar a tecnologia viável economicamente para aplicações reais.

O atendimento de tais requisitos passa, principalmente, pela necessidade em utilizar eletrólitos que evitem o cruzamento entre os gases H_2 e O_2 , causando, dessa forma, o consumo não-faradaíco de H_2 e, tornando o dispositivo inseguro, uma vez que a reação química envolvendo tais gases é altamente exotérmica. Nesse tocante, os eletrólitos líquidos são considerados inviáveis para aplicação em PEMFCs, tornando necessário o desenvolvimento de eletrólitos sólidos com baixa permeabilidade a esses gases.

A seguir, é apresentado um breve histórico sobre as membranas utilizadas em PEMFC, a saber: membranas perfluoradas, tendo como estado-da-arte membranas de Nafion® (DuPont), empregadas em células PEM de baixa temperatura (LT-PEMFC, do inglês Low Temperature-PEMFC), e membranas não-perfluoradas, tais como as membranas baseadas em polibenzimidazol (PBI), com características mais adequadas para aplicação em células PEM de alta temperatura (HT-PEMFC, do inglês High Temperature-PEMFC), que é objeto de estudo desse trabalho.

3.1.1 Membranas Perfluoradas

No final dos anos 1960, a DuPont desenvolveu e patenteou um dos materiais mais revolucionários para uso em células a combustível, dando origem à tecnologia da PEMFC. A empresa o registrou com o nome comercial Nafion® e, até agora, têm sido membrana padrão para células a combustível de eletrólitos poliméricos [8].

Trata-se de um copolímero perfluorado composto por uma cadeia de politetrafluorcarbono (PTFE) e cadeias laterais de éter vinila com terminações sulfônicas (SO₃H), conforme ilustrado pela Figura 3. Este material une excelente estabilidade química e mecânica devido à sua estrutura de PTFE e ótima condutividade protônica devido ao grupo sulfônico hidrofílico.

Figura 3 - Estrutura ionomérica do Nafion

Fonte: Adaptado de [9]

Devido à sua baixa cristalinidade, há uma dificuldade em estabelecer um modelo morfológico único, no entanto, estudos usando a técnica de espalhamento de raio X em amostras hidratadas (SAXS – Small-angle X-ray Scattering) sugerem que o Nafion é um polímero composto por *clusters* iônicos esféricos de diâmetro de 4 nm, na forma de micelas invertidas, e interconectados por estreitos canais, formando uma rede de *clusters* percolados, como ilustrado na Figura 4 [10].

Figura 4 – Exemplo de micelas invertidas proposto por Gierke: (a) distanciamento inter-*clusters*; (b) estrutura de conexões



Fonte: Adaptado de [10]

No nível molecular, o transporte de prótons em condições hidratadas pode ser descrito por meio de dois mecanismos: o salto de prótons por ligação de hidrogênio (*hopping*), também denominado Mecanismo de *Grotthuss*, e/ou Mecanismo veicular, no qual a água se comporta como veículo para o transporte iônico [8].

No mecanismo veicular, o próton hidratado (íon hidrônio) se difunde através de um meio aquoso em resposta a uma diferença de potencial eletroquímico [8]. Em outras palavras, os prótons tratam a água como um veículo. A taxa desse transporte depende na existência de volumes livres dentro das cadeias poliméricas, bem como na taxa de difusão veicular [11]. Além disso, a água desempenha um papel importante na condutividade do próton ao impactar a formação, tamanho, conectividade e força das vias iônicas e *clusters* nas membranas [12]. Quando o tamanho do *cluster* aumenta em condições aquosas, a condutividade do próton também aumenta junto com o aumento do grau de hidratação [13].

Essa forte dependência da condução protônica em função da água é o maior limitante de temperatura de operação (100 °C), haja visto que acima dessa temperatura, a pressão de vapor da água aumenta substancialmente, gerando uma diminuição drástica da condutividade iônica da membrana.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de aumentar a temperatura de operação de PEMFC, uma vez que as reações envolvidas são, em geral, reações termoativadas, diminuindo, assim, o sobrepotencial de ativação relacionado à aceleração das etapas reacionais determinantes de velocidade. Além disso, o aumento da temperatura pode promover um melhor gerenciamento de água na célula, regido basicamente pelos processos de arraste eletroosmótico de água e difusão reversa. Nesse sentido, esse aumento de temperatura de operação deve vir acompanhado de otimização das atuais membranas perfluoradas ou o desenvolvimento de novas membranas, cujo mecanismo de transporte protônico não seja dependente de água. Com relação à otimização de membranas perfluoradas, membranas compósitas (membranas orgânico-inorgânicos) baseadas em Nafion e óxidos higroscópicos, tais como SiO₂ e TiO₂, têm se revelado como uma boa alternativa para aplicação em HT-PEMFC [14, 15, 16]. No que tange ao desenvolvimento de novos eletrólitos, as membranas de PBI têm se apresentado promissores para aplicações em HT-PEMFC com temperatura de operação de até 200 °C.

3.1.2 Membrana PBI

O polibenzimidazol integra a família de membranas não-perfluoradas. O polibenzimidazol (PBI) ou poli[2,2-(m-fenileno)-5,5-bibenzimidazol é um polímero de engenharia¹ conhecido por ter uma alta resistência mecânica, térmica e química. Seu desenvolvimento iniciou-se no final da década de 1950 pelo químico orgânico Carl Marvel, estimulado pela demanda da Força Aérea Americana por materiais não inflamáveis e resistentes ao calor. No início dos anos 1960, Marvel e seu colega de trabalho Herward Vogel desenvolveram uma fibra de PBI que foi testada pela Força Aérea americana em várias aplicações [18]. O material acabou sendo utilizado pela NASA que procurava um tecido com grande resistência equivalente ao amianto, porém mais seguro para fabricação de cintas e roupas para astronautas [18]. Tais características como estabilidade térmica e estabilidade mecânica são resultado das interações dos anéis de benzeno e imidazol presentes na estrutura do monômero do PBI. É um polímero amorfo, tendo como base molecular o monômero ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Monômero de polibenzimidazol



Fonte: Adaptado de [19]

Devido sua alta estabilidade térmica, a partir da década de 80, o PBI também começou a ser utilizado para vestimenta de bombeiros. Nos anos seguintes, também passou a ser utilizado em plantas industriais como vedações e sedes de válvulas em ambientes corrosivos e com alta temperatura, devido à sua elevada estabilidade química [18].

Apesar das suas reconhecidas propriedades mecânicas, o PBI é um polímero de engenharia e não apresenta, na forma como encontrado, a capacidade de transportar íons, característica exclusiva dos polímeros ionoméricos². Neste contexto, a aplicação de PBI como eletrólito sólido para HT-PEMFC só é possível a partir da dopagem com ácidos inorgânicos, que apresentam algum grau de dissociação iônica em altas temperaturas. O PBI

¹ Polímeros de engenharia são um grupo de materiais plásticos que possuem propriedades aprimoradas, como mecânicas e térmicas, que os tornam ideais para todos os tipos de aplicações de engenharia, substituindo materiais tradicionais [17].

² Polímeros ionoméricos são polímeros que possuem em sua estrutura grupos iônicos que permitem o deslocamento de cargas iônicas (geralmente H⁺ ou OH⁻) em sua estrutura [20].

em conjunto com ácido fosfórico é um eletrólito promissor para uso em HT-PEMFC, pois combina excelente estabilidade térmica do polímero e baixa pressão de vapor do ácido permitindo o uso em temperaturas elevadas [21].

Os dispositivos HT-PEMFC baseados em membranas de PBI dopadas com ácido fosfórico não exigem sistemas complexos de controle de umidade [22, 23, 24]. O mecanismo de condução protônica não depende de moléculas de água como as membranas perfluoradas, assim é possível operar estes dispositivos em temperaturas superiores a 100 °C sem perda de condutividade. A alta temperatura também auxilia a saída da água produzida na RRO na forma de vapor evitando acúmulo no cátodo.

Como o PBI é um polímero básico, quando dopado, o ácido fosfórico é dissociado liberando prótons e ânions [25], conforme reação a seguir.

$$H_3PO_4 + PBI \rightarrow H_2PO_4 + PBI-H^+$$

 $O H_3PO_4$ é um ácido anfótero, fornecendo ânions associados capazes de atuar tanto como doadores e receptores de prótons e permitindo o deslocamento do próton pelo Mecanismo de *Grotthuss*.

Em geral, a cadeia de polímero PBI, por possuir dois átomos de nitrogênio básicos por monômero, atrai duas moléculas fosfóricas, no entanto, durante o processo de dopagem, moléculas de ácido adicionais podem se acumular em o volume livre da rede polimérica que também atuam no mecanismo de condução de prótons, conforme ilustrado na Figura 6 [6].

Figura 6 - Modelo de Condução Protônica no PBI dopado com ácido fosfórico baseado em Grotthuss



Fonte: Adaptado de ref. [26]

O processo de dopagem ocorre por imersão da membrana de PBI pura em solução de ácido fosfórico. Quando imerso, inicia-se a absorção da solução de ácido geralmente atingindo um ponto de equilíbrio que ser alterado de acordo as condições de da solução dopante, como por exemplo a temperatura, concentração e tempo de imersão. Na literatura, o estudo [27] analisa o impacto da concentração da solução dopante no nível de dopagem da membrana, que pode ser visualizado na Figura 7.





- ----- t----t----- (--)

Contudo, no processo de dopagem, são observadas alterações nas dimensões como na espessura e na área da membrana. Estudos anteriores demonstraram que as cadeias de PBI podem estar dispostas na posição paralela (forma de módulos) à superfície da membrana e que o processo de dopagem pode aumentar o espaçamento entre as cadeias [28, 29]. Desta forma, apesar das alterações de volume ocorrerem proporcionalmente ao grau de dopagem, observa-se uma maior variação na espessura do que na área [30]. Essa alteração tem relação direta com a perda de propriedades mecânicas do material.

Nas membranas de PBI puras, as ligações de hidrogênio entre os grupos -N=e-NHsão as forças responsáveis por determinar a propriedade mecânica do material. Ao adicionar ácido fosfórico, serão formadas ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido e os grupos -N=e -NH-, assim haverá uma diminuição da coesão entre as moléculas de PBI [30]. Partindo desse pressuposto, é possível inferir que, quanto maior o grau de dopagem menor a resistência mecânica da membrana. No estudo publicado na literatura [27], a resistência mecânica da membrana foi avaliada em função do grau de dopagem e foi constatado forte diminuição da resistência, conforme apresentado pela Figura 8.



Figura 8 – Gráfico da variação da resistência mecânica das membranas de PBI em função do nível de dopagem

Além disso, a separação entre os *backbones* (cadeia do polímero-base) de PBI provocada pela dopagem, facilita a difusão dos gases entre a membrana. Conforme apresentado pela Figura 9, ou seja, quanto mais dopada a membrana, maior a separação entre as cadeias o que aumenta a permeabilidade do hidrogênio e também de moléculas maiores como oxigênio [30].

Figura 9 - Gráfico da permeabilidade de gases na membrana de PBI em função do nível de dopagem



Fonte: Adaptado de referência [30]

3.2 Membranas orgânico-inorgânicas

O desenvolvimento de materiais compósitos tem objetivo de melhorar ou atribuir novas propriedades aos materiais. No caso de membranas para uso em PEMFC, pesquisadores utilizam a estratégia de utilizar materiais compósitos, que conciliem as propriedades condutoras e químicas do polímero ionomérico com as propriedades mecânicas e habilidade de absorção de grande quantidade de água estrutural, visando a melhora do desempenho dos dispositivos em alta temperatura de operação.

Para membranas de PEMFC, podem ser utilizados diversos compostos inorgânicos na forma ou não de nanopartículas. São exemplos de compostos inorgânicos: dióxido de silício (SiO_2) [31-35], dióxido de titânio (TiO_2) [36, 37], ácidos silicotungstico $(H_4[Si(W_3O_{10})_4)$ [38, 39], materiais com zircônia (ZrO_2) [40, 41]. Em geral, a componente inorgânica tem como característica uma elevada hidrofilicidade, a qual permite suprir a água, mantida estruturalmente na sua composição, perdida pela membrana com o aumento da temperatura. Dessa forma, pressupõe-se que a condutividade iônica do eletrólito é mantida durante operação em altas temperaturas.

No caso do uso do dióxido de silício (sílica) – objeto desse estudo – podem ser utilizadas diversas variações funcionalizadas ou não, e com diferentes estruturas e tamanhos de partículas [31-35].

Em um estudo de compósitos baseados em PBI e sílica mesoporosa (SBA-15) funcionalizada com um dendrímero de melamina e utilizado em conjunto com o líquido iônico dicatiônico (1,3-di(3- metilimidazólio) dibrometo de propano como proposta de eletrólito polimérico para HT-PEMFC. Os resultados mostram uma melhora na condutividade (0,22 S.cm⁻¹) e uma boa durabilidade a 180 °C em condições anidras (RH ~0), principalmente pelo maior número de sítios amina, que proporcionam mais caminhos para condução protônica [31]. Na mesma linha de pesquisa, outro estudo utilizou nanofibras de sílica funcionalizadas com diferentes grupos polares -OH (neutro), $-SO_3H$ (ácido) e $-NH_2$ (básico) e incorporadas na matriz de PBI. Não há adição de ácido fosfórico, a condução protônica é realizada pelos grupos funcionais, através de ligações de hidrogênio. Observouse boa estabilidade mecânica e condutividade de 4 mS.cm⁻¹ em 200 °C [34].

Também há o estudo [35] que alinha o uso de sílica com ácido inorgânico sólido. Os autores citam a utilização do ácido sólido composto de dihidrogênio fosfato de potássio e ácido fosfórico (KH₅(PO₄)₂) na matriz de PBI, juntamente com sílica nanométrica mesoporosa, e relatam ganhos importantes em propriedade mecânicas e em condutividade a 180 °C. Tal resultado indica que componente inorgânica atua também como reforço estrutural para a matriz polimérica. O sistema com 30% de Si e 70% PBI apresentou maior potencial de circuito aberto (OCV, do inglês *Open Circuit Voltage*) de cerca 1,0 V, sugerindo que além de reforço estrutural, a presença da fase inorgânica atua na mitigação do cruzamento de combustível. Em termos de desempenho energético, os autores observaram uma densidade de potência de 36 mW.cm⁻², sendo que a membrana sem sílica obteve aproximadamente 10 mW.cm⁻².

Em outro trabalho, destaca-se a estratégia de reticulação (*crosslinks*) na rede do PBI utilizando compostos orgânicos que possuem grupos imidazol como pontes. No interior desta rede foi adicionado nano partículas de sílica (*polihydroxy silica*), que apresentou uma melhora muito importante na retenção de ácido fosfórico e ótimo desempenho em HT-PEMFC, chegando a 497 mW.cm⁻² a 160 °C, utilizando H₂ e O₂ seco como combustível e oxidante, respectivamente [32].

Na temática de PEMFCs alimentadas por álcoois, destaca-se o desenvolvimento de compósitos baseados em PBI, ácido fosfórico e sílica nanométrica para uso em células a combustível a metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) utilizando temperaturas em torno de 200 °C. Os autores propõem que a formação de *clusters* de fosforossilicatos são responsáveis pela diminuição do efeito de *crossover* de metanol, associada à, na melhora em termos de desempenho da célula principalmente, proporcionada pela alta na temperatura [33].

3.3 Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC)

O hidrogênio é o principal combustível utilizado em células a combustível, no entanto, apesar dos baixos impactos ambientais, este H_2 não é um combustível primário. Em geral, o H_2 é produzido a partir de eletrólise da água ou reforma a vapor de combustíveis primários, porém ambos os métodos apresentam problemas relacionados a custos e presença de contaminantes, como CO, que podem diminuir desempenhos das células devido envenenamento do catalisador de Pt [42]. Além disso, dificuldades de armazenamento e estocagem torna necessária a busca por combustíveis de maior disponibilidade e infraestrutura adequada para alimentação de células a combustível, particularmente ao que refere a aplicações móveis.

Por outro lado, álcoois, como metanol e etanol, apresentam maior praticidade no manuseio (transporte e armazenamento) e uma maior densidade de energia por volume do que o hidrogênio, já que estão no estado líquido em condições ambiente. O metanol tem sido um combustível bastante estudado e possui alta densidade de corrente, cerca de 6,09 kW.h .kg⁻¹. Apesar de ter uma alta taxa de conversão, o metanol apresenta alguns problemas como volatilidade e toxidade, exigência de catalisadores de platina, além de ter origem não renovável. Já o etanol, possui cerca de 8,00 kW.h.kg⁻¹, não é tóxico, e é produzido por fontes renováveis através de fermentação de biomassa proveniente de agricultura, florestas e resíduos urbanos [43, 44].

As células as células a combustível que empregam álcoois de forma direta como combustível fazem parte do subgrupo das PEMFCs, sendo as células, que utilizam como combustível metanol e etanol, conhecidas como DMFC (do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*) e DEFC (do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell*), respectivamente. A tecnologia deste tipo de célula a combustível foi adaptada das células PEM que empregam hidrogênio, inclusive na construção do MEA [4].

De maneira teórica, a reação completa de uma DEFC ocorre com a formação de 3 moléculas de água, 2 moléculas de CO₂ e fornece ao circuito elétrico 12 elétrons com potencial padrão de 1,145 V [45]. A reação global de uma DEFC, está apresentada abaixo: $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

No entanto, o etanol, por ser uma molécula mais complexa que o hidrogênio e metanol, é mais propícia a sofrer oxidação parcial, o que geraria uma quantidade maior de subprodutos [46]. Por se tratar de uma reação termoativada, em temperaturas maiores,

espera-se que uma maior taxa de oxidação completa de etanol seja alcançada, no entanto, a presença desses intermediários ainda é notada em temperaturas inferiores a 200 °C [47].

O funcionamento básico de uma DEFC é ilustrado na Figura 10, onde o etanol é alimentado pelo ânodo e oxigênio pelo cátodo.



Figura 10 - Funcionamento básico de uma DEFC

Fonte: Adaptado de ref. [43]

Uma estratégia para aumentar a conversão de etanol é melhorar a eficiência dos eletrocatalisadores. A platina é reconhecidamente um bom catalisador para romper as ligações -C-C-, no entanto, sofre com contaminação pelos subprodutos da oxidação do etanol [47]. O uso de catalisadores bimetálicos, como PtRu/C e PtSn/C, tem sido amplamente estudado por apresentarem um melhor desempenho em DEFC em termo de densidade de potência [46-49]. Esses eletrocatalisadores são conhecidos por promover o processo de oxidação do etanol por dois mecanismos: (i) bifuncional: o segundo metal fornece as espécies oxidadas (–OH) necessárias para a renovação da superfície da platina em potenciais mais baixos em comparação com a platina, e (ii) efeito eletrônico: modificação das energias de adsorção dos resíduos etanólicos. Na maioria dos casos, ambos os efeitos estão presentes [47].

Dependendo do eletrocatalisador, concentração de etanol e temperatura a oxidação do etanol pode ocorrer através de rotas diferentes [47, 50, 51], conforme ilustrado na Figura 11 convertendo mais ou menos etanol ou gerando mais densidade de potência.





Fonte: Adaptado de ref. [40]

Como já citado, o uso de materiais que operem em temperaturas superiores a 100 °C é importante pois a temperatura melhora da cinética das reações eletroquímicas envolvidas. Assim como acontece com as HT-PEMFC, o aumento da temperatura é também uma alternativa interessante para sistemas de células a combustível alimentadas com combustíveis líquidos, como por exemplo as células a combustível de álcool direto, tais como DEFC. Além da melhora na cinética, outro ponto importante é o aumento da tolerância ao envenenamento por CO, o que facilitaria o uso de H₂ proveniente de reformadores de álcoois ou de reforma de metano, simplificando ou eliminando mecanismos de purificação do gás combustível [22, 23, 24, 52]. Isto tornaria projetos destes sistemas menos complexos, menor custo, maior confiabilidade [19].

Nesse contexto, a utilização membrana de PBI dopada com ácido fosfórico em DEFCs é uma boa alternativa, pois permite elevar a temperatura até 200 °C mantendo sua condutividade e contribuindo com a cinética da oxidação do etanol [44].

4 EXPERIMENTAL

O trabalho de pesquisa foi planejado e realizado seguindo três fases: desenvolvimento das membranas de PBI e PBI-SiO₂ e suas caracterizações, parametrização dos componentes do eletrodo para construção de MEAs otimizados e testes em célula a combustível.

O desenvolvimento da membrana compósita foi realizado utilizando o método conhecido, do termo em inglês, *Solution Casting*, onde o polímero de partida na forma sólida é dissolvido em solvente apropriado e a membrana é formada por meio de moldagem em uma placa de Petri com evaporação controlada do solvente. O principal parâmetro avaliado foi a carga de sílica adicionada, sendo produzidas membranas com frações 2,5%, 5%, 10% e conduzidas caracterizações do material.

A parametrização do GDE foi realizada avaliando a composição e carga da camada catalítica, buscando identificar quais os parâmetros que permitem uma melhor performance de CaC. Os itens abaixo foram abordados nesta fase:

- Desenvolvimento de um agente ligante baseado em PBI na forma de pó dopado com H₃PO₄, como componente da camada catalítica;
- Carga de agente ligante na camada catalítica: 2%, 20%, 30%, 40% (porcentagem em massa de PBI em relação à massa de catalisador);
- Carga de catalisador: 0,2 mg.cm⁻², 0,4 mg.cm⁻², 0,6 mg.cm⁻² e 1 mg.cm⁻² de Pt/C 40%.

A análise dos resultados de otimização foi realizada diretamente por meio de curvas de polarização, dada a dificuldade de caracterização de propriedades fundamentais do polímero de forma individual. Dessa forma, as análises em condições de operação se mostram mais eficazes nesse sentido. As curvas de polarização foram elaboradas a partir de testes em células unitárias de HT-PEMFC alimentadas com H₂ e O₂ e utilizando membranas de PBI puras sob as mesmas condições umidificação dos gases e temperatura de operação de 180 °C.

Após avalição dos melhores parâmetros de eletrodo, foram construídos MEAs com eletrodos otimizados e as membranas com diferentes frações de SiO₂, sendo testados em HT-PEMFC e em HT-DEFC. Em seguida, foram testados diferentes catalisadores comerciais Pt/C (40% de Pt, BASF), PtSn/C (3:1, 20% de metais) e PtRu/C (1:1, 20% de metais) com a melhor membrana da avaliação anterior.

O fluxograma de preparação das membranas e dos eletrodos para testes em células são apresentados na Figura 12.



Figura 12 – Fluxograma de Preparação de membranas de PBI e seus compósitos e de MEAs

Fonte: autor da dissertação

4.1 Materiais

Para a preparação das membranas foram utilizados os seguintes reagentes: PBI comercial em pó (Celazone®, PBI Performance Products INC), LiCl (Sigma Aldrich), N,N Dimetilacetamida (Sigma Aldrich), SiO₂ (Sigma Aldrich, partícula 5 – 15 nm), H₃PO₄ 85% (NeoQuímica).

Para preparação da camada catalítica dos eletrodos foram utilizados os seguintes reagentes: catalisadores comerciais Pt/C 40% (HiSpec 4000, FuelCellEtc), PtSn/C (3:1) 20% (BASF) e PtRu/C (1:1) 20% (BASF), álcool isopropílico (Sigma Aldrich). Para a camada difusora foram utilizados tecido de carbono (Zoltek), carbono Vulcan XC72 (Cabot); dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma Aldrich); dispersão de PTFE (Disp 30, Sigma Aldrich), HNO₃ (Dinâmica Química Contemporânea Ltda).

Para utilização nos testes em célula foram utilizados os gases H₂ (99,999%, Air Product), O₂ (99,99%, AirProduct) e etanol absoluto (Honeywell) preparado na forma de solução com água ultrapura (Sistema Milli-Q, da Millipore), nas concentrações 2 mol.L⁻¹, 5,7 mol.L⁻¹ (correspondente a razão 1:2 etanol/água em volume), 17 mol.L⁻¹ (etanol puro)

4.2 Síntese das membranas

Para a preparação das membranas de PBI puras, foram utilizados PBI comercial na forma de pó, solubilizado em N,N Dimetilacetamida (DMAc) e na presença de cloreto de lítio (LiCl), o qual funciona como agente estabilizante. Isto foi necessário pois, no momento da conformação, o PBI pode agregar suas moléculas devido às interações em sua cadeia entre grupos – NH– e –NH=. Por meio de ligações de hidrogênio, o Li⁺ interage com o grupo –NH= e o Cl⁻ com o grupo –NH–, minimizando a agregação das cadeias e tornando a membrana mais uniforme [53].

A dissolução do PBI foi realizada com 0,75g de PBI em Pó, 40 mg de LiCl e 40 mL de DMAc acondicionados em um sistema de autoclave. O sistema foi submetido a um banho térmico à 200 °C, agitação média (240 rpm), durante um período de 6 horas. A Figura 13 mostra a montagem do sistema de dissolução de PBI.

Figura 13 - Sistema de dissolução de PBI composto de banho termico e autoclave



Fonte: autor da dissertação

Após o resfriamento do sistema, a solução foi filtrada a vácuo para eliminação de qualquer impureza ou PBI não dissolvido. Nesta etapa, foram adicionados 10 mL de DMAc para auxílio e limpeza no processo de filtragem, sendo obtida uma solução límpida de coloração castanha.

A partir da concentração final na solução PBI/DMAc foi calculada a quantidade necessária de solução PBI/DMAc para a formação de membranas de espessura aproximada de 40 µm. Este volume foi transferido para a placa de Petri (diâmetro de 90 mm) e realizada a evaporação do solvente numa mufla a 120°C por 360 min, com rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

Para a produção de membranas compósitas PBI-SiO₂, a sílica nanométrica em pó foi adicionada à solução de PBI/DMAc em quantidades de acordo com a fração desejada. Para dissolução da sílica, a solução foi submetida a 2 ciclos de ultrassom de ponta, com potência de 30% durante 2 min cada ciclo, com utilização de equipamento demonstrado na Figura 14, resultando em uma solução límpida sem partículas sólidas aparentes. Para evaporação do solvente, os parâmetros utilizados foram temperatura 120°C por 360 min e rampa de aquecimento de 20°C.min⁻¹.

Figura 14 – Ultrassom de ponta utilizado para dissolução da sílica na solução PBI/DMAc



Fonte: autor da dissertação

Para eliminação do LiCl e de eventuais impurezas, as membranas PBI puro e compósitas PBI-SiO₂ foram tratadas em banho de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ a 80 °C, durante 60 min, seguidos de mais 2 banhos de água ultrapura a 80 °C e 60 min cada banho. As membranas foram secas com papel absorvente e armazenadas em embalagem plástica para posterior processo de dopagem com H₃PO₄.

Para o processo de dopagem, as membranas foram cortadas respeitando as dimensões para os testes em célula (3 x 3 cm) e levadas para estufa a vácuo, onde permaneceram 2h a temperatura de 70 °C para eliminação de umidade e apuração de massa seca. Na sequência, as membranas foram imersas em solução H₃PO₄ 10 mol.L⁻¹ para a dopagem e permaneceram durante 5 dias. Este tempo de imersão foi estabelecido após análise prévia de variação de massa neste processo, discutido na Seção Resultados e Discussões. Decorrido este tempo, a membrana é retirada do ácido, limpa com papel absorvente para eliminar gotículas superficiais e apurada a massa absorvida. A partir deste ponto a membrana está apta a ser utilizada para preparação dos MEAs e testes em célula a combustível.

4.3 Caracterização das membranas puras e compósitas

As caracterizações física, química e eletroquímica, das membranas de PBI puras e compósitas foram realizadas no Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN e na Universidade Federal do ABC (UFABC).

4.3.1 Absorção de Água

Para avaliação da capacidade de absorção de água, as membranas puras e compósitas, sem dopagem, foram desidratadas em estufa a vácuo a uma temperatura de 70 °C durante um período de 120 min e suas massas secas obtidas. Em seguida, as membranas foram mergulhadas em água ultrapura em temperatura ambiente e realizadas pesagens em tempos após 1h, 3h e 21h. O percentual de absorção de água foi estimado pela razão entre a diferença de massas úmidas e secas e a massa seca da amostra, de acordo com a equação (1).

$$\Delta m_{\%} = \frac{M_u - M_i}{M_i} \times 100 \tag{1}$$

Sendo, $\Delta m_{\%}$ o percentual de absorção de água, M_u a massa da amostra úmida e M_i a massa da amostra seca.

4.3.2 Dopagem com Ácido Fosfórico

Para avaliar o comportamento das membranas no processo de dopagem foram realizadas as seguintes análises descritas abaixo:

A. Tempo de imersão para equilíbrio com solução dopante

Para identificar o tempo ideal de imersão, foi avaliada a massa absorvida em função do tempo, sendo a massa final obtida quando a pesagem atingisse a estabilidade. Inicialmente foi apurada a massa seca de uma membrana, seguindo o mesmo procedimento anterior, e imersa na solução dopante de H_3PO_4 10 mol.L⁻¹. Diariamente, a membrana foi retirada da solução, limpa com papel absorvente, pesada e depois retornada para o mesmo frasco com o ácido. Para cada leitura foi estimado um índice percentual de absorção foi pela equação (2).
$$\Delta m_{Dop\%} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \tag{2}$$

Sendo, $\Delta m_{Dop\%}$ o percentual de absorção de ácido fosfórico, M_f a massa da amostra no momento da pesagem e M_i a massa da amostra seca. Foi construído um gráfico de percentual absorvido versus tempo, onde foi possível constatar o momento em que a absorção estabilizava.

B. Absorção de ácido fosfórico pela membrana

Após apuração das massas secas, as membranas puras e compósitas foram imersas na solução dopante e frascos separados. Decorridos o período de imersão definido na etapa anterior, foram calculadas as variações massas absorvidas de ácido fosfórico pela equação (2).

C. Nível de dopagem por monômero

O nível de dopagem de ácido (ADL, do inglês *Acid Doping Level*) foi estimado para avaliar a quantidade de moléculas de ácido por unidade de monômero do polímero. Este índice foi calculado conforme equação (3).

$$ADL = \frac{M_f - M_i}{M_i * C_{\%PBI}} \times \frac{W_{PBI}}{W_{H3PO4}}$$
(3)

As variáveis da fórmula são: *Mf* massa final após a dopagem, *Mi* massa seca antes da dopagem, W_{PBI} massa molar do monômero de PBI, W_{H3PO4} massa molar do ácido fosfórico. O termo C_{% PBI} refere-se à concentração de PBI na membrana, por exemplo, membrana compósita de 10% possui 90% de PBI e 10% de sílica, assim este fator seria 0,9. Para membranas puras, este fator é 1.

4.3.3 FT-Raman

As análises por espectroscopia FT-Raman são normalmente utilizadas para identificar compostos químicos (orgânicos e inorgânicos) em misturas complexas. O objetivo do uso desta técnica é avaliar efeitos da dopagem por ácido fosfórico. Assim foram analisadas duas amostras de duas amostras PBI puro (uma dopada e outra não).

A análise foi realizada na UFABC com o equipamento MultiRaman, da Bruker, laser 1064 nm. Os espectros foram obtidos no intervalo de comprimento de onda de 400 a 1800 cm⁻¹.

4.3.4 Morfologia da membrana (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de avaliar a homogeneidade na distribuição da fase inorgânica e possíveis defeitos na superfície do material. As amostras foram previamente secas em dissecador e preparadas com uma deposição de átomos de ouro para leitura do equipamento usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL modelo JSM-6010LA.

4.3.5 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica da PBI é uma característica de destaque deste polímero, sendo a transição vítrea na temperatura de 420 °C [54]. A análise termogravimétrica foi utilizada com intuito de se avaliar o impacto da adição da fase inorgânica em sua estabilidade térmica. Estes testes foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento 10° C.min⁻¹ no intervalo de 25 °C – 900 °C em um equipamento SETARAM.

As amostras analisadas foram de membranas de PBI puro e de PBI-SiO₂ 10% sendo que não sofreram qualquer tratamento prévio e estavam em equilíbrio com a umidade do ar atmosférico. Cabe ressaltar que as amostras não foram dopadas pois a deterioração da membrana com o ácido fosfórico poderia contaminar o equipamento.

4.3.6 Condutividade

A condutividade protônica é um tema de grande importância pois é um dos fatores associados ao desempenho das células a combustível. A condutividade das membranas foi avaliada utilizando Espectroscopia de Impedância em estado sólido (IS, do inglês, Impedance Spectroscopy) marca SOLARTRON usando um porta-amostra confeccionado no laboratório. A técnica utilizada foi a de 4 pontas (2 eletrodos para aplicação da perturbação e 2 para aquisição da resposta à essa perturbação) em diferentes temperaturas e controle de umidade. Os ensaios foram realizados em um analisador de frequência na faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz e amplitude (perturbação) de 200 mV. A resistência da membrana foi

encontrada através do gráfico de Nyquist e a condutividade iônica (δ) foi calculada através da equação (4).

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{d}{R \cdot w \cdot t} \tag{4}$$

Sendo t é a espessura da amostra, w é a largura, d é a distância entre os eletrodos e R a resistência da membrana.

O porta-amostras foi inicialmente seco a uma temperatura de 150°C durante 1h previamente aos testes, isto foi necessário pois normalmente há presença de umidade decorrente de outros testes de outros usuários do equipamento. Após resfriamento, a amostra foi inserida no sistema e foi aquecido até 100°C. As leituras foram obtidas de 10 em 10 °C aguardando 10 min para estabilização para a medição até 200°C.

4.4 Preparação dos eletrodos

Para avaliação das membranas como eletrólito em células a combustível, eletrodos de difusão gasosa (EDG) foram preparados através da aplicação da camada catalítica (CL) sobre a camada difusora (GDL) por *spray*. Uma etapa inovadora desse trabalho foi o desenvolvimento de agentes ligantes baseados em pós de PBI dopados com ácido fosfórico para composição da camada catalítica, trazendo benefícios importantes para o desempenho da célula, conforme discutido na seção 5.2.

4.4.1 Desenvolvimento do agente ligante de PBI

Nas PEMFC, a camada catalítica normalmente é composta pelo catalisador e um condutor de prótons (normalmente do mesmo material do eletrólito) que funcionam como um meio para transporte iônico para a formação da tripla camada reacional. Em muitos estudos, em células baseadas em membranas de PBI, a tinta catalítica é preparada com catalisador e PBI, o qual é adicionado na forma da solução PBI/DMAc [22, 23, 44, 48]. Esta tinta é aplicada sobre o GDL, o solvente é evaporado e o GDE resultante é, posteriormente, imerso em o H₃PO₄. A presença de solventes de elevado ponto de ebulição (PE), como o DMAc (165 °C), dificulta a sua eliminação total quando da produção de camadas catalíticas, que utilizam materiais carbonáceos, sobretudo em temperaturas inferiores a 200 °C. Tal circunstância faz com que, em geral, as camadas catalíticas produzidas para células baseadas em membranas de PBI, utilizem agentes ligantes comerciais baseados em ionômeros perfluoradas ou outros polímeros, que apresentam propriedades completamente diferentes do eletrólito de PBI.

A etapa inovadora desse trabalho foi o desenvolvimento de agentes ligantes baseados em pós de PBI dopados com ácido fosfórico, sem utilização de solventes de alto PE, podendo, assim, ser utilizados diretamente na CL. Para a preparação desse agente ligante, o PBI em pó foi seco em estufa a vácuo a 70 °C durante 1 h para eliminação da umidade e apuração da massa seca. Na sequência, o pó seco foi colocado em solução de H₃PO₄ 10 mol.L⁻¹ permanecendo durante um período de 24 h sob agitação lenta e temperatura ambiente. A separação foi realizada por filtração a vácuo (filtro 0,22 µm), sendo o pó de PBI filtrado lavado com isopropanol para eliminação do ácido superficial. Em seguida, o pó de PBI foi levado à estufa a vácuo na temperatura de 70 °C durante 10 min para a eliminação do isopropanol. Realizada a pesagem final e calculada a massa de ácido absorvida pelo pó, o agente ligante dopado com H₃PO₄ foi armazenado em embalagem fechada.

4.4.2 Preparação da camada difusora e camada catalítica com novo agente ligante de PBI

Preparação da camada difusora (GDL)

Para a preparação do GDL, o tecido de carbono (Zoltek) foi inicialmente tratado termicamente em mufla à temperatura de 450 °C durante 60 min. Após resfriamento, o tecido foi tratado em banho de HNO₃ 25% v/v a 80 °C, durante 60 min, e, em seguida, em mais 2 ou 3 banhos de água ultrapura a 80°C e 60 min cada banho, até que o pH fosse neutro. Após este processo, o tecido foi armazenado em água ultrapura.

A próxima etapa consistiu na preparação de uma tinta precursora composta de carbono Vulcan/PTFE/Surfactante (SDS 50mM), depositada pelo processo de espalhamento com auxílio uma lâmina de borracha (rodo) sobre o tecido de carbono. As quantidades destes componentes foram calculadas de forma a obter um tecido com carga de carbono de 4 mg.cm⁻² e 20% de PTFE em massa em relação à massa total de substrato. O carbono foi inicialmente misturado com surfactante e submetido a ultrassom de ponta (potência 30% e tempo 30 s). Após a obtenção de uma massa homogênea, a dispersão de Teflon 60% (Aldrich) foi acrescentada para promover caráter hidrofóbico ao GDL, condição necessária para evitar inundação do coletor de corrente.

A mistura foi aplicada sobre o tecido de carbono seco (dimensões 12 x 12 cm) e, em seguida, tratado termicamente em mufla nas condições: temperatura 295 °C/30 min, rampa 5 °C/min, seguido de tratamento a temperatura 350 °C/30min, rampa 5 °C/min. Após resfriamento, o GDL é lavado com isopropanol e submetido a um banho de água ultrapura a 80°C e 60 min para eliminar o SDS. A Figura 15 mostra o GDL após sua produção.



Figura 15 - GDL produzido pelo autor

Fonte: autor da dissertação

Preparação da camada catalítica (CL)

O novo agente ligante, preparado anteriormente, foi utilizado na composição da tinta catalítica sendo avaliada diferentes cargas deste componente e de catalisador. O agente ligante foi inicialmente triturado em almofariz, e na sequência adicionado à massa de catalisador e novamente triturado e misturado até obter uma mistura homogênea. Acrescentou-se 2 mL de água ultrapura, misturando vagarosamente. Na sequência foi adicionado isopropanol em pequenos volumes, misturando e transferindo para um Erlenmeyer. Foi adicionado o solvente até que toda massa fosse transferida. A tinta então foi submetida a ultrassom durante 30 min previamente à aplicação sobre a camada de difusão gasosa.

Na sequência, a tinta foi aplicada sobre o GDL por *spray coating* através do equipamento PRISM-400 BT (USI - Ultrasonic Systems Inc) (Figura 16) ou aerógrafo.

Figura 16 - Aplicação de Tinta Catalítica por Spray Coating utilizando o equipamento PRISM-400 BT



Fonte: autor da dissertação

A carga de catalisador aplicada sobre o GDL foi calculada através da diferença de massa inicial e a massa final do procedimento, sempre secando o solvente em estufa até que a massa fosse constante. Ao término deste processo o eletrodo está pronto para a formação do MEA.

4.5 Testes em células a combustível

4.5.1 Preparação das células a combustível

Para a realização dos testes, os MEAs foram preparados utilizando as membranas de PBI e de PBI-SiO₂ com os eletrodos elaborados na etapa anterior. Foram utilizados dois métodos para formação do MEA, dependendo da etapa da pesquisa. Na etapa de otimização do GDE, foi utilizado o método de prensagem onde a membrana de PBI dopada é posicionada entre os eletrodos (ânodo e cátodo) e separadores de PTFE. Com auxílio de placas planas de aço inox, o conjunto foi levado para prensagem nas condições: temperatura 85 °C, tempo 5 min e pressão 3 ton.

Figura 17 – Conjunto MEA após a prensagem



Fonte: autor da dissertação

Para testes em célula a combustível com membranas compósitas, foi utilizado um segundo método sem a prensagem do conjunto com a utilização de prensa hidráulica. Esta alteração de método foi necessária pois as membranas compósitas apresentaram pequenas torções nas extremidades as quais prejudicaram a prensagem pelas placas de inox. Um desalinhamento entre membrana e eletrodos poderia inserir um erro na análise dos dados.

Este método consiste na montagem do separador, eletrodos e membrana diretamente na placa monopolar, que é uns dos componentes da CaC detalhados a seguir. A célula foi posicionada na horizontal de forma que a placa monopolar ficasse exposta para cima onde foram posicionados elementos do MEA e, na sequência, a célula foi fechada nesta posição.

A Figura 18a ilustra a célula construída internamente utilizada na obtenção das curvas de polarização. Os componentes básicos que a constituem são placas monopolares, placas coletoras, placa externa. O MEA, elemento principal da PEMFC, foi posicionado entre as placas monopolares da CaC.



Figura 18 – Desenho de célula a combustível (a) e detalhe da placa monopolar com serpentina (b)

Fonte: projeto interno do laboratório central CCCH

As placas monopolares foram construídas em grafite para condução eletrônica e possuem canais para distribuição de gases do tipo serpentina conforme apresentado na Figura 18b. O abastecimento e saída dos combustíveis (H₂ e etanol) e gás oxidante (O₂) foram feitos por canais ligados à placa monopolar (*inlet* e *outlet*).

As placas coletoras foram construídas em cobre com banho de ouro e promovem o contato da placa de grafite e contatos elétricos com os acessórios necessários para realização da curva de polarização.

As placas externas foram construídas em aço inox e projetadas para aquecimento com resistências do tipo cartucho. Nesta placa foram fixados os parafusos que fecham a célula e aplicam a pressão necessária para que não haja vazamentos de gases no conjunto.

4.5.2 Montagem dos sistemas e realização dos testes

Para os testes utilizando hidrogênio foi utilizada uma montagem conforme ilustrado pela Figura 19. As curvas de polarização foram obtidas com o uso da estação de teste do fornecedor Eletrocell (Modelo ECT500), com controles de temperatura da célula e umidificadores dos gases, e vazão volumétrica e pressão na saída dos gases (*back-pressure*). A carga dinâmica Agilent (Modelo 6060B 3-60V/0-60A) e multímetro Agilent (modelo U1252A) para leitura dos potenciais.



Figura 19 - Sistema para teste de HT-PEMFC utilizado para testes com hidrogênio e oxigênio

Fonte: próprio autor da dissertação

Para os testes de DEFC foi necessário acrescentar o sistema de abastecimento de etanol, conforme ilustrado na Figura 20. Este sistema foi montado utilizando uma bomba peristáltica Masterflex (Cole-Parmer Instrument Company) e um vaporizador de inox, construído no laboratório, composto ainda por resistência elétrica e termopar.



Figura 20 – Sistema para teste de HT-DEFC utilizado para testes com etanol e oxigênio

Fonte: próprio autor da dissertação

Os testes com objetivo de otimização de EDG foram realizados com HT-PEMFC preparadas com membranas de PBI puras dopadas e eletrodos com diferentes composições, dependendo do parâmetro a ser analisado. Os MEAs foram prensados e posicionados nas placas monopolares, sendo aplicado um torque de 4 N.m para fechamento da célula. Após conexões com a estação de medição de testes, iniciou-se o aquecimento da célula, sendo o fluxo de gases iniciado após atingir 40 °C, nas vazões 167 ml/min para H₂ e 82 ml/min para O₂. Após a estabilização da temperatura da célula em 180 °C e da tensão de circuito aberto (OCV, do inglês *Open Circuit Voltage*), foram aplicados valores de correntes e anotados o respectivo potencial em formulário de papel. Todos os valores de potenciais foram coletados após aproximadamente 10 s na corrente aplicada. Para avaliar a reprodutibilidade do sistema, foram obtidas 3 (três) curvas de polarização em sequência.

Para os testes com HT-DEFC, os MEAs foram preparados com membranas de PBI puro e compósitas dopadas e eletrodos otimizados conforme etapa anterior. Os MEAs foram montados diretamente sobre a placa monopolar, sendo aplicado um torque de 5 N.m para fechamento da célula. Após as conexões com a estação de medição, foi obtida uma curva de polarização conforme procedimento de HT-PEMFC nas mesmas condições de fluxo e temperatura anteriores. O abastecimento de gases H_2 e O_2 na célula foi interrompido e conectado sistema de vaporização previamente aquecido a 180 °C. A bomba peristáltica foi acionada com fluxo de solução de etanol de 2 ml/min e iniciado o fluxo de O_2 em 115 mL/min. Após a estabilização da OCV foram aplicados valores de correntes e anotados o respectivo potencial em formulário de papel. Foram obtidas 3 (três) curvas de polarização em sequência, para avaliar o desempenho da HT-DEFC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento da membrana PBI e PBI-SiO₂

Membranas poliméricas baseadas em PBI e dopadas com ácido fosfórico são citados constantemente como um eletrólito promissor para células HT-PEMFC, pois permitem que estes dispositivos operarem em temperaturas superiores aos dispositivos baseados em membranas perfluoradas [19, 26, 29, 30, 34, 55-59]. Entre as vantagens do aumento na temperatura nesses dispositivos, já citadas anteriormente, destacam-se o aumento da cinética das reações termoativadas, melhor tolerância a contaminantes como CO, além de não requerer sistemas complexos de umidificação. A adição de compostos inorgânicos, principalmente óxidos de silício, titânio e zircônia, à base polimérica é bastante estudada e reconhecida por melhorar algumas propriedades do material que são deterioradas quanto o PBI é dopado com ácidos concentrados, por exemplo perdas de resistência mecânica. Uma característica deste do conjunto PBI/H₃PO₄ é que parte do ácido fosfórico absorvido interage com grupos amina, mas uma grande quantidade está livre na matriz polimérica e está sujeita à lixiviação durante a operação. A perda destas moléculas livres afeta diretamente a condutividade protônica. Assim, a escolha da sílica nanométrica para compor a membrana baseou-se nos possíveis benefícios:

- Por ser um óxido higroscópico, a sílica pode conferir à membrana um certo caráter hidrofílico, o que poderia ajudar a reter mais H₃PO₄ e diminuir a lixiviação [32, 59, 60];
- Com maior quantidade de água disponível pode evitar desidratação do H₃PO₄ com a formação de ácido pirofosfórico, que apresenta menor condutividade; maior condução protônica através do H₃O⁺, e/ou dissociação do H₃PO₄.
- Pode conferir maior resistência mecânica por atuar como um reforço estrutural [32, 34, 54, 56, 59];
- Pode diminuir a taxa de *crossover* por dificultar a permeabilidade do combustível.
 [26, 56, 59];
- A sílica é um material de baixo custo e de ampla disponibilidade.

No entanto, a incorporação da sílica também pode trazer algumas desvantagens que podem prejudicar o desempenho das CaCs, como:

 Fragilidade mecânica devido à dificuldade de dispersão das partículas, quando da incorporação de elevadas frações de sílica;

- Diminuição da condutividade iônica global do compósito, haja visto que a sílica é considerada um isolante iônico;
- Difícil processamento dependendo da rota metodológica de preparação da membrana compósita empregada.

A metodologia escolhida nesse trabalho para preparação das membranas compósitas PBI-SiO₂ foi a moldagem por evaporação do solvente, mais conhecido como *Solution Casting*. Como descrito na seção anterior, as membranas de PBI foram produzidas quando uma quantidade pré-estabelecida de solução de PBI/DMAc foi vertida em uma placa de Petri com dimensão definida. Foi utilizado polímero comercial em pó como base para a produção do filme polimérico, pois aspectos relacionados à polimerização não eram objetivo deste trabalho. O DMAc foi o solvente de escolha para dissolução de PBI e o emprego da temperatura de 200°C por 5 horas foi baseada na experiência prévia do laboratório.

A conformação das membranas puras e compósitas partiu da mesma solução PBI/DMAc, no entanto, no caso das membranas compósitas, SiO₂ em pó nanométrico foi adicionada diretamente à solução a qual foi homogeneizada por ultrassom de ponta antes da evaporação do solvente. As membranas puras se apresentaram de coloração caramelo e translucidas, bem uniformes e as membranas compósitas se apresentaram bem uniformes, porém com um aspecto mais opaco.

Figura 21 - Membrana pura formada pelo processo de Casting



Fonte: autor da dissertação

Na literatura consultada, alguns estudos também realizam a incorporação através de sílica em partículas sólidas (pó), no entanto, a dispersão é normalmente realizada através de banho ultrassônico por períodos mais longos [32, 33, 56, 60, 61], já neste estudo foi utilizado ultrassom de ponta, que possui um processo mais intenso dispersando as partículas em poucos minutos. Também há estudos que a incorporação da sílica é baseada em precursores de tetraetil ortossilicato (TEOS), onde a partícula de sílica é formada diretamente na solução [34, 54, 62, 63]. A vantagem da utilização do pó é facilidade e rapidez, no entanto, o método via TEOS pode apresentar melhor dispersão das partículas no polímero.

Nesta etapa foram preparadas membranas puras e compósitas com frações de sílica de 2,5%, 5% e 10% com espessuras da ordem de $40 - 50 \mu m$ e conduzidas as caracterizações descritas a seguir. As membranas foram identificadas conforme Tabela 1.

Identificação	Percentual de Sílica
PBI puro	0%
Comp 2,5%	2,5%
Comp 5%	5%
Comp 10%	10%

Tabela 1 - Identificação das membranas puras e compósitas

5.1.1 Absorção de Água

A água molecular associada à sílica pode ter um papel importante na operação da HT-PEMFC. A medição da capacidade de absorção de água é uma medida importante que pode indicar uma maior retenção de água pela membrana durante a operação da célula favorecendo mecanismos paralelos de condução protônica. Segundo estudo da literatura [64], a propriedade hidrofílica de superfície da sílica é atribuída à presença de grupo silanol, o qual atua como centros de adsorção molecular durante sua interação específica com adsorbatos capazes de formar uma ligação de hidrogênio com os grupos OH, ou, de interação doador-aceitador, conforme ilustrado na Figura 22.





Fonte: Adaptado de [64]

Assim, a sílica pode apresentar uma distribuição de multicamadas de moléculas de água atraídas pelos grupos silanol. Este estudo afirma que, quando a sílica hidratada é exposta à vácuo e temperatura a 25°C, ela perde água deixando apenas com uma camada de moléculas de água ao seu redor. A partir de 190 °C, ainda sob vácuo, esta primeira camada de água é desfeita, no entanto, como o processo é reversível, as multicamadas de água são reestabelecidas na presença umidade. Durante a operação da HT-PEMFC, a membrana está em condições diferentes do estudo citado onde ocorre desidratação. Além da temperatura inferior, fixada em 180 °C, existe uma produção constante de água, decorrente da RRO, o que pode manter o compósito PBI-SiO₂ mais hidratado nesta condição.

Neste contexto, membranas puras de PBI e compósitas PBI-SiO₂ foram avaliadas quanto à sua capacidade de absorção de água, também denominada como *water uptake* (WU). Essa medida é obtida por meio da diferença entre massas seca e úmida das membranas, como descrito na seção 4.3.1.

A Figura 23 apresenta os valores de variação de massa das membranas de PBI pura e compósitas de PBI-SiO₂ com diferentes proporções de SiO₂ (2,5; 5 e 10% em massa) em função do tempo de imersão em água.





A Figura 23 mostra que a água é prontamente absorvida pelas membranas assim que as mesmas são imersas em água. A estabilização da absorção de água ocorreu cerca de 3 h de imersão e manteve sem grandes alterações decorridas 21 h de teste. Ainda é possível observar que as membranas compósitas absorveram uma quantidade maior de água em relação à membrana pura, fato que pode ser atribuído à grande afinidade da SiO₂ pela água. Contudo, observou-se uma dependência inversamente proporcional à quantidade de SiO₂ inserida na matriz polimérica. Esse resultado pode estar relacionado à dificuldade de absorção de água pelos sítios de sílica em regiões mais protegidas pelas moléculas de polímero devido à baixa homogeneidade dos compósitos produzidos por *casting*, sobretudo àqueles com maior fração de sílica.

5.1.2 Absorção de Ácido Fosfórico

O processo de dopagem geralmente é realizado em imersão em solução de H₃PO₄. A maioria da literatura pesquisada utiliza solução concentrada de ácido orto-fosfórico (orto-H₃PO₄ 85%), sendo encontrada uma grande variação entre tempos de imersão e temperatura da solução. A dopagem em condições mais severas promove uma absorção maior de ácido, porém deteriora a resistência mecânica impactando a vida útil da HT-PEMFC. Alguns estudos [19, 27, 30] demonstraram que existe uma correlação entre o nível de dopagem e condutividade iônica, no entanto, é necessário encontrar um equilíbrio desempenho e resistência visando dispositivos de longa duração [65]. Como as HT-PEMFC trabalham em temperaturas elevadas, optou-se por processo de dopagem menos agressivo, priorizando a integridade da membrana. Assim, a dopagem foi realizada por imersão em solução aquosa de H₃PO₄ na concentração 10 mol.L⁻¹ em temperatura ambiente, tornando o processo de estabilização mais lento, porém menos agressivo.

A Figura 24 ilustra o ganho de massa de uma membrana de PBI pura durante o processo de dopagem com H_3PO_4 em função do tempo de imersão.





O equilíbrio de absorção de H₃PO₄ foi obtido após 3 dias de dopagem, apresentando um ganho de aproximadamente 140% em relação à massa seca. No entanto, para garantir a condição de equilíbrio, todas as membranas foram dopadas por um período de 5 dias. O procedimento foi repetido para as membranas compósitas, conforme ilustrado na Figura 25. Nota-se que as membranas compósitas absorveram a solução dopante em uma velocidade superior à da membrana pura, fato que também pode ser atribuído pela presença da sílica. Na membrana pura, o processo de dopagem é por difusão do ácido na matriz polimérica, já na membrana compósita, provavelmente é somado o efeito da SiO₂ em atrair água e ácido fosfórico por meio da formação de ligações de hidrogênio.

Figura 25 – Gráfico da variação de massa das membranas puras e compósitas ao longo período de imersão de 5 dias



Outra característica fundamental das membranas é a quantidade máxima de ácido fosfórico absorvido finalizado o tempo de dopagem, pois esta grandeza é diretamente proporcional à condutividade protônica. Foram realizadas cinco séries de testes de absorção de solução dopante com membranas pura e compósitas e os dados compilados em valores médios, mínimos e máximos, sendo apresentados na Figura 26.



Figura 26 - Gráfico da variação de massas das membranas puras e compósitas após 5 dias de dopagem

Apesar de apresentar certa variação, os valores de absorção de ácido na membrana pura sempre foram maiores do que os valores de membranas compósitas. Os valores médios confirmaram uma tendência de que maior quantidade de sílica provoca uma ligeira diminuição na quantidade absorvida o que pode indicar que a sílica está ocupando espaços vazios na matriz do polímero que era ocupado pelo ácido fosfórico no material puro.

Uma segunda análise foi realizada avaliando a quantidade de moléculas de ácido por unidade de monômero do polímero, calculado conforme equação (3). Neste caso, os dados foram recalculados considerando a massa de PBI na membrana e elaborado o gráfico demostrado na Figura 27. Nesta perspectiva, pode-se verificar um ligeiro aumento deste índice conforme aumenta-se a quantidade de sílica na membrana. Para cada monômero de PBI na membrana pura, existiam cerca de 4,38 moléculas de ácido, já na membrana compósita este número sobe para 4,58.

Figura 27 – Gráfico da variação do número de moléculas de H₃PO₄ para unidade monomérica de PBI para membranas de PBI pura e compósitos PBI-SiO₂



A adição de SiO₂ na membrana não influenciou de maneira muito significativa a absorção de ácido fosfórico. Ao alterar a composição da membrana para 10% de sílica, houve uma diminuição de massa absorvida de 5,9% em relação à membrana pura. Ainda, em relação à matriz de PBI, a razão moléculas de ácido/moléculas de monômero apresentou um acréscimo de 4,6%.

Há estudos similares na literatura com uso de pó de sílica com dissolução em ultrassom que não tiveram uma mudança relevante no grau de dopagem em relação à membrana pura [56, 60]. Uma hipótese que pode explicar a menor dopagem é a diminuição da quantidade de grupos silanos devido à aglomeração das partículas sílica o que pode ter reduzido sua área superficial [56, 66].

Outros estudos demonstraram maiores graus de dopagem por ácido fosfórico nos compósitos em relação ao PBI puro. Entre eles destacam-se estratégias como o uso de rota sol-gel para preparação das partículas de sílica *in situ* [67], funcionalização das partículas de sílica com grupos imidazol [59, 62, 68], funcionalização da sílica com grupos amina [69], diferentes formatos de partículas de SiO₂ como estruturas mesoporosas SBA-15 e MCM-41 [66, 68], e utilização de ligações cruzadas (*crosslink*) com grupos amina em conjunto com partículas de sílica [32].

5.1.3 FT-Raman

As membranas puras foram avaliadas por FT-Raman com o objetivo de avaliar os efeitos da dopagem na estrutura do polímero. Os espectros de FT-Raman para as membranas PBI puro antes e após dopagem são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Espectro de FT-Raman das membranas de PBI puras não-dopada e dopada com H₃PO₄



Após a dopagem com H₃PO₄ muitas mudanças ocorreram nos espectros de PBI, sendo as mais proeminentes localizadas na faixa entre 1.650 e 1.400 cm⁻¹, com picos de maior intensidade nas frequências de 1.570 e 1.592 cm⁻¹. Todas essas bandas podem ser atribuídas às vibrações de alongamento do anel de benzimidazol, alongamento C=N (1.613 e 1.592 cm⁻¹) ou alongamento C=C (1.565 e 1.537 cm⁻¹). Bandas mais fracas em 1.447 e 1.423 cm⁻¹ também pode ser atribuído a vibrações de alongamento do anel. Picos intensos médios ou fortes em 1.322, 1.293 cm⁻¹ corresponde a vibrações CH no plano. A banda em 1.134 cm⁻¹ foi provisoriamente atribuído ao alongamento esquelético C–C [68]. As bandas com máximos em 999 e 958 cm⁻¹ têm sido atribuídos à vibraçõe dos anéis benzeno [68, 70].

As evidências das interações físico-químicas entre a cadeia do polímero e o ácido fosfórico estão nas alterações do espectro correspondentes à C=C (1.570 cm⁻¹) ou C=N (1.592, 1.613 e 1.630 cm⁻¹) que podem ser associadas à formação de ligações entre os prótons ácidos do ácido fosfórico e os nitrogênios dos anéis de imidazol [68, 71]. Segundo CONTI et al (2012), o pico 1.546 cm⁻¹ é um diagnóstico das interações entre ácido fosfórico e o PBI

e o seu desaparecimento indica que a membrana tem uma grande quantidade de ácido no seu interior.

Todos estes efeitos são compatíveis com o estabelecimento de interações físicas (por exemplo, ligações de hidrogênio) entre o ácido fosfórico e a matriz do polímero, e com o impedimento de alguns dos modos vibracionais da estrutura de polímero devido às espécies de ácido.

Nas bandas entre 1.650 e 1.400 cm^{- 1}, os sinais Raman estão principalmente relacionados a estrutura principal do PBI. A absorção de ácido introduz modificações não apenas nas interações dipolo-dipolo entre as cadeias, mas também no movimento segmentar das cadeias do polímero, que são fortemente acopladas. Desta forma o H₃PO₄ atua não somente na condução protônica, mas também pode ser responsável por processos plastificantes na membrana, o que poderia, de alguma forma, aumentar a mobilidade das macromoléculas [71].

No estudo [70], espectros de PBI dopados em diferentes níveis foram analisados e foi constatado que o pico 1.570 cm^{-1} aumentava sua altura conforme aumentava a quantidade de ácido fosfórico na estrutura enquanto o pico de 1000 cm^{-1} se apresentou inalterado. Este aumento possivelmente decorre da interação das moléculas de ácido com os grupos imidazol da estrutura do PBI. Como o pico de 1.000 cm^{-1} representa o benzeno, este não tem interação com H₃PO₄, por isso o seu pico não é alterado.

5.1.4 Morfologia da membrana

O estudo da morfologia da membrana é importante para compreender as mudanças que ocorrem no polímero quando adicionada a sílica. Análise por microscopia eletrônica não é trivial, haja visto que filmes poliméricos apresentam degradação mecânica e térmica quando exposto à feixes de elétrons, ficando, dessa forma, limitada à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nesse sentido, a superfícies das membranas foram visualizadas por imagens de MEV. Esta técnica é importante pois, através das imagens, busca-se uma correlação entre a morfologia do polímero e outras propriedades, como mecânicas, químicas, absorção de ácido fosfórico, que são importantes para a desenvolvimento de materiais poliméricos com as propriedades desejadas. Na Figura 29 são apresentadas as imagens obtidas por MEV das membranas puras de PBI e compósitas PBI-SiO₂.



Figura 29 – Imagens de MEV da membrana de PBI puro x1000 (a) e x1500 (b). Imagens da membrana compósita 10% x1000 (c) e x1500 (d).

Na Figura 29a é possível observar que a membrana de PBI pura possui uma superfície sem defeitos em escala microscópica. O material é denso e liso, não apresentando irregularidades. Já a membrana compósita apresenta pequenas aglomerações uniformemente distribuídos em sua superfície. Na análise das imagens, a adição da sílica não provocou danos estruturais na membrana, como rachaduras e furos, que poderiam impactar no desempenho em testes em célula.

5.1.5 Análise Termogravimétrica

A modificação do polímero com compostos inorgânicos pode afetar tal característica e inviabilizar seu uso em HT-PEMFC. Para identificar os impactos relacionados à adição da sílica nanométrica, uma amostra da membrana pura e uma amostra de membrana compósita 10%, sem dopagem, foram submetidas ao à análise de TGA sob fluxo de nitrogênio. A Figura 30 demostra a variação de massa percentual (perda de massa) em função da temperatura.





Nos termogravimetogramas, é possível identificar uma rápida queda até 150 °C correspondente à perda de água das membranas para ambas as membranas pura e compósita, já que estavam em equilíbrio com umidade da atmosfera. Levando em consideração que a presença de SiO₂ aumenta a capacidade de absorção de água dos compósitos, a maior perda de água observada no intervalo de até 150 °C para o compósito PBI-SiO₂ 10% é consistente com essa característica. Para eliminar o efeito da água, foi construído um novo gráfico considerando as perdas de massa a partir de 200°C (Figura 30b). Nesta perspectiva, os materiais têm um comportamento semelhante, porém com perda ligeiramente maior no compósito, possivelmente decorrente de perda de moléculas de água quimicamente absorvidas pela fase inorgânica. Segundo estudo [66], no intervalo de temperatura entre 300 °C a 500 °C, a perda de massa pode estar associada à degradação do grupo imidazol e, a partir de 620 °C, ocorre a degradação da cadeia principal do PBI. A análise das curvas indica que a SiO₂ não interfere nos processos de degradação do polímero, resultados semelhantes foram encontrados na literatura [56, 66].

Excluindo a perda de água inicial, as membranas produzidas apresentaram perdas mínimas até 300 °C, o que a qualificam para os testes em HT-PEMFC que são realizados à 180 °C.

5.1.6 Condutividade

A condutividade protônica é um tema de grande importância pois é um dos fatores associados ao desempenho das células a combustível. Neste contexto, uma série de medidas de impedância de estado-sólido utilizando a técnica de 4 pontas foi realizada nesse trabalho. Os testes foram conduzidos na faixa de temperatura de 100 a 200°C com amostras de PBI pura e compósitas dopadas com ácido fosfórico. O resultado em cada temperatura foi calculado, conforme mencionado na seção Experimental, e elaborado o gráfico de condutividade versus temperatura, conforme apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Gráfico da variação da condutividade em função da temperatura das membranas puras e compósitas.



A condutividade aumentou com a temperatura e, após de 150 °C, se manteve estável ou com uma pequena queda. Este comportamento pode ser explicado devido à desidratação do ácido fosfórico na membrana, diminuindo a concentração de veículos de condução protônica. Previamente aos testes, a umidade do porta-amostras foi eliminada aquecendo-a em torno de 150 °C durante 1h. Após resfriamento, a amostra foi inserida no sistema e foi aquecido de 10 em 10 °C aguardando 10 min para estabilização para a medição. Em

temperaturas acima de 140 °C, ocorreu a formação de ácido pirofosfórico (H₄P₂O₇) pela junção de duas moléculas de ácido fosfórico e liberando uma molécula de água [26, 72, 73].

$$2 H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

Este fenômeno não é percebido em operações em HT-PEMFCs pois a produção de água na célula reidrata a membrana evitando este processo nas moléculas de ácido fosfórico [26].

Avaliando a dopagem das amostras e suas condutividades máximas, nota-se que a condutividade é tem uma fraca correlação com o grau de dopagem. No entanto, nota-se uma inconsistência na membrana compósita de PBI com 2,5% de sílica, onde a condutividade é maior que as demais, mesmo com o grau de dopagem similar à membrana compósita PBI-SiO₂ 5%.

Tabela 2 – Variação da condutividade das membranas PBI Puro e compósita e variação de massa após dopagem

Identificação	Variação massa após dopagem	Condutividade
		mS.cm ⁻¹
PBI PURO	144%	12,4
PBI Compósito 2,5%	139%	13,4
PBI Compósito 5%	139%	6,7
PBI Compósito 10%	138%	4,2

Em geral, os valores de condutividade apresentados na literatura têm uma grande variação e diversos fatores experimentais que dificultam a comparação direta dos resultados. Por exemplo, no estudo [32] com membrana compósita de PBI reticulada e sílica em pó, com elevado grau de dopagem (350%) observou-se valores de condutividade 200 mS.cm⁻¹ a 200°C. Já em outro estudo [67], membranas compósitas de PBI-SiO₂ com 15% de sílica na sua composição e grau de dopagem de 220% apresentaram valores de condutividade de 3,9 mS.cm⁻¹ a 180°C, ou seja, similares às observadas nesse trabalho. É importante ressaltar que os valores de condutividade variam conforme as condições de análise e não necessariamente refletem a condutividade em condição de operação. Exemplificando, neste trabalho, as medidas foram obtidas, como citado anteriormente, em condições anidras, contudo, em condições de operação em células a combustível, a água é produto da reação catódica e deve

alterar significativamente o transporte protônico devido a maior capacidade de dissociação do H₃PO₄.

Ainda com relação aos valores de condutividade, é possível identificar uma tendência de diminuição de condutividade com o aumento da fração de sílica na matriz de PBI. Essa observação é esperada, já que o SiO_2 é uma fase isolante e, portanto, não contribui diretamente para o transporte iônico, mas sim para a promover a manutenção de hidratação mínima, que possibilite a dissociação do H₃PO₄.

O gráfico de Arrhenius, ou seja $1000T^{-1}$ x Ln (σ), foi construído (Figura 33) levando em consideração apenas o início de dados onde o comportamento em função da temperatura é constante.



Figura 32 – Gráfico de Arrhenius, das membranas de PBI pura e compósitas.

Desconsiderando o efeito da desidratação do H₃PO₄, a condutividade aumenta conforme aumenta a temperatura, indicando o comportamento da equação de Arrhenius, confirmando o mecanismo de condução protônica baseado em *Grotthuss* conforme outros estudos [54, 60].

As medidas de espectroscopia de impedância permitem, ainda, traçar uma correlação entre energia de ativação, ou seja, se o processo de transporte é facilitado ou não pela incorporação da fase inorgânica, em função da temperatura. A energia de ativação foi calculada para as quatro membranas através das equações (5) e (6) e tiveram os resultados demonstrados na Tabela 3:

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{\left[\frac{-E_a}{RT}\right]} \tag{5}$$

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{RT}$$
(6)

MembranaEnergia de Ativação
(kJ/mol)PBI PURO17,3PBI Compósito 2,5%17,5PBI Compósito 5%18,6PBI Compósito 10%23,2

Tabela 3 – Energias de ativação das membranas pura e compósitas.

Assim como evidenciado anteriormente com os dados de condutividade, as membranas compósitas apresentam energia de ativação superior à membrana pura. Esse resultado indica que o transporte protônico em membranas compósitas é dificultado. Como relatado anteriormente, essa característica está associada com a presença de uma fase isolante em termos de transporte iônico atribuída à sílica.

Na literatura, um estudo demonstra que as membranas de PBI dopadas com ADL entre 2 a 5,6 H₃PO₄ por monômero, ou seja, com ADL compatível com as membranas empregadas nesse trabalho tem energias de ativação na faixa de 18 a 25 kJ.mol⁻¹ [19], indicando boa proximidade com os valores obtidos neste trabalho.

5.2 Otimização do GDE para HT-PEMFC

Como já discutido anteriormente, o MEA é principal elemento das células do tipo PEM [52]. Na interface entre o eletrodo e membrana, cria-se a tripla camada reacional, onde se encontram o catalisador (sólido), a membrana (líquido) e gás reagente (H₂ ou O₂) permitindo assim que as reações eletroquímicas ocorram. No funcionamento de uma PEMFC, é desejado alta taxa de reações e para que isso ocorra é necessário ter melhores condições possíveis na TPB, ou seja, com um abastecimento adequado de gases reagentes, saída fácil dos produtos, contato eletrônico adequado para movimentação dos elétrons e condução protônica adequada para movimentação dos prótons. Quanto melhor a harmonia na TPB, maior a taxa das reações e, consequentemente, maior quantidade de elétrons circulando no sistema e, por consequência, maior desempenho energético da célula.

Neste trabalho, foi desenvolvido uma estratégia inédita de construção de GDEs baseada na utilização de pós de PBI dopados com H₃PO₄, visando a maximização da TPB.

Com o desenvolvimento de uma nova estrutura de GDE, fez necessário realizar, ainda, um estudo de otimização dos parâmetros operacionais em condições reais de operação, por meio da avaliação de tintas catalíticas adequadas para a obtenção de GDEs estáveis.

5.2.1 Desenvolvimento do agente ligante

A motivação em se estudar um novo agente ligante para GDEs para HT-PEMFCs deu-se pela necessidade de uso do solvente de dissolução do PBI (DMAc) na tinta catalítica. O uso do solvente com o polímero na tinta catalítica pode trazer algumas desvantagens como:

- Devido a seu alto ponto de ebulição, sua evaporação pode não ser completa e afetar o desempenho do catalisador suportado nas partículas de carbono;
- O PBI pode se depositar sobre as partículas de catalisador recobrindo-as e diminuindo o acesso aos sítios catalíticos;
- O PBI impregnado por meio de uma solução PBI-DMAc tem como única característica atuar como agente ligante, ou seja, agregador de partículas. A ausência de agente dopante pode ocasionar uma perda de potencial por queda ôhmica, já que a fase líquida do TPB se apresenta em menor quantidade nessas condições;

- Como o PBI incorporado convencionalmente não está na forma dopada, é preciso tentar realizar essa dopagem após a confecção do GDE por imersão do eletrodo em solução concentrada de H₃PO₄. O excesso de ácido absorvido pelo eletrodo pode levar à fragilização do PBI na camada catalítica, e por consequência à menor durabilidade desse componente em HT-PEMFC;
- Pela dificuldade de evaporação do DMAc, a aplicação por *spray coating* ou aerógrafo manual é prejudicada, pois é necessário secar constantemente o eletrodo para aferição da carga de catalisador. Assim, um método alternativo é transferência quantitativa por pincel onde há uma maior precisão nas cargas, porém uma menor homogeneidade da CL em relação ao uso do *spray*.

Para contornar estas dificuldades, neste trabalho foi avaliado o uso do PBI comercial sólido em pó pré-dopado com condutor iônico H₃PO₄, mantendo semelhanças ao próprio eletrólito. Há uma hipótese que essa composição de partículas pode ajudar na porosidade da CL permitindo melhor acesso dos gases reagentes e saída de vapor de água. Outro fator que pode contribuir com o desempenho das CaC, é que o catalisador se deposite sobre as partículas de PBI, pois tem um tamanho muito menor, evitando perda de área ativa.

Uma primeira análise dos pós de PBI dopados com H_3PO_4 foi realizada por MEV onde foi possível visualizar suas características. Antes da dopagem, o pó de PBI é um material de partículas grandes e irregulares, conforme Figura 33a, e de difícil processamento no almofariz. Já após a dopagem, o pó permitiu ser triturado obtendo partículas menores, conforme Figura 33b. O material dopado se apresentou na forma de partículas heterogenias e de tamanhos variados e formato irregular, conforme apresentado nas imagens 1000x e 500x nas Figura 33c e 34d.

Figura 33 – Imagens de MEV de pó de PBI antes da dopagem x150 (a), pó de PBI dopado x150 (b), pó de PBI dopado x1000 (c) e pó de PBI dopado x500.



Dois estudos encontrados na literatura [22, 23] utilizaram tintas catalíticas com solução de PBI/DMAc, avaliando diversas cargas de PBI. Foi constatado que uma quantidade ótima de 5% de PBI na CL, sendo que quantidade maiores diminuíam o desempenho devido a diminuição da porosidade, enquanto cargas menores que 5% diminuíram o desempenho devido a menor quantidade de transportador iônico.

Figura 34 – Distribuição do agente ligante na tripla camada reacional (a) CL com PBI adicionado via solução de DMAc; (b) CL com PBI adicionado em pó



Fonte: autor da dissertação

A hipótese de utilização do pó de PBI sólido previamente dopado possui relação com o aumento da quantidade de transportadores iônicos no interior em sua estrutura pode auxiliar no transporte nos prótons até a membrana, maximizando a participação da fase líquida na TPB. É importante ressaltar que o grande diferencial entre a TPB formado por PBI na forma de solução e PBI sólido está na presença do agente dopante, ou seja, o PBI incorporado à CL por meio de solução tem a simples função de agente ligante, enquanto o pó de PBI pré-dopado atua como fase eletrolítica na TPB. Em suma, como representado na Figura 34a, o PBI não-dopado (PBI/DMAc) auxilia na percolação e no contato entre as partículas do catalisador, mas a condução protônica fica limitada à incorporação de H₃PO₄ quando da rápida imersão do GDE em solução de dopagem e sem garantia que foi absorvido pelo polímero. Por outro lado, a CL formada (Figura 34b) por pó de PBI pré-dopado com H₃PO₄ parece ser formada por pequenas "ilhas" de TPB.

Para efeito de teste de conceito e comparação das duas configurações de GDE (com PBI/DMAc e PBI sólido), foram elaborados eletrodos com PBI em pó dopado e PBI adicionado na forma de solução com DMAc via pincel. A Figura 35 compara as curvas de polarização de células unitárias alimentadas com H₂ e O₂ formadas pelas diferentes configurações de GDE.

Na comparação das curvas foi identificado um desempenho pior na célula com agente ligante com PBI adicionado via solução DMAc, tanto na região de perda por ativação quanto na queda ôhmica. Esta perda de desempenho pode estar associada a algumas características da fase líquida do TPB, tais como contaminação dos sítios catalíticos de Pt pela adsorção de DMAc quando da utilização de solução precursora de PBI, baixa concentração de agentes transportadores de prótons (H₃PO₄) devido ao limitado acesso do ácido quando do eletrodo já construído e também relativa diminuição do acesso dos gases na TPB. Esses efeitos, provavelmente, são minimizados nos eletrodos construídos com PBI na forma sólida.

Figura 35 – Curvas de polarização de HT-PEMFCs com eletrodos preparados com agente ligante de PBI em pó dopado e com eletrodos com PBI via solução de DMAc.



Notas: Membrana de PBI Puro / EDG: cátodo e ânodo de Pt/C 40% 0,4 mg.cm⁻² / Agente ligante: Carga de 30% (em relação ao cat.) / Gases: H_2 (167 mL/min), O₂, (82 mL/min) secos / Temperatura de operação: 180 °C.

Assim, para o desenvolvimento do trabalho foi escolhido utilizar o método de pó de PBI dopado com uso de spray por apresentar melhor desempenho.

5.2.2 Avaliação do percentual de pó de PBI como agente ligante na tinta catalítica

Com o desenvolvimento do novo agente ligante pré-dopado, foi preciso otimizar alguns parâmetros de composição de eletrodos. Para isso, foram preparadas tintas catalíticas com diferentes percentuais deste componente (2%, 20%, 30% e 40% de PBI em pó em relação à massa de catalisador) que foram utilizadas para a confecção dos eletrodos. Foram executados testes em célula e construídas curvas de polarização para avaliação apresentadas na Figura 36.



Figura 36 - Curvas de polarização e densidade de potência com diferentes cargas de agente ligante.

Notas: Membrana de PBI Puro / EDG: Cátodo e Ânodo de Pt/C 40% 0,4 mg.cm⁻² / Gases: H_2 (167 mL/min), O_2 , (82 mL/min) secos / Temperatura de operação: 180 °C.

Carga agente ligante PBI (% em relação ao catalisador)	Densidade de Potência (mW.cm ⁻²)
2%	321
20%	466
30%	480
40%	496

Tabela 4 - Densidade de potência obtida em diferentes cargas de agente ligante

Conforme Figura 36, os melhores desempenhos foram obtidos para as células com maior carga de agente ligante (PBI sólido). De modo geral, os perfis das curvas de polarização são muito semelhantes, com exceção do eletrodo contendo 2% de PBI sólido, com uma ligeira diminuição no sobrepotencial de ativação atribuído ao eletrodo com 30% de PBI sólido. Já na região governada pela polarização ôhmica (densidades de corrente intermediárias), observa-se inclinações da região linear muito próximas para os eletrodos contendo carga de PBI sólido acima de 20%. Na região de limitação de transporte de massa (elevadas densidades de corrente), evidencia-se pouca flutuação na análise qualitativa da corrente limite, sendo essas variações provavelmente resultantes das condições inerentes da medida experimental. Em termos de densidade de potência, observou-se que a célula composta por PBI sólido 40% é ligeiramente superior às demais células, mas não superior suficiente para justificar a escolha por essa composição em relação ao eletrodo contendo 30%. A menor quantidade de transportadores iônicos na TPB, em cargas como 2%, explicam o menor desempenho demonstrado pela curva de polarização.

Com base nesses resultados, para a elaboração dos eletrodos para HT-PEMFC e HT-DEFC foi escolhido o percentual de 30% de PBI na tinta catalítica.

5.2.3 Avaliação do Percentual de Catalisador na Tinta Catalítica

O catalisador é o item essencial na camada catalítica, assim é importante conhecer o comportamento das CaC com a variação de carga deste componente. Para isso, foram preparadas tintas catalíticas com diferentes percentuais de catalisador Pt/C 40% (0,2 mg Pt/cm²; 0,4 mg Pt/cm²; 0,6 mg Pt/cm²; 1 mg Pt/cm²) respeitando a proporção de 30% de agente ligante. Foram executados testes em célula e construídas curvas de polarização para avaliação, conforme apresentado na Figura 37.





Notas: Membrana de PBI Puro / EDG: Cátodo e Ânodo de Pt/C 40% / Agente ligante: PBI pó dopada 30% (massa cat.) / Gases: H_2 (167 mL/min), O_2 (82 mL/min) secos / Temperatura de operação: 180 °C.

Carga de Pt (mg Pt/cm ²)	Densidade (mW.cm ⁻²)
0,2	289
0,4	544
0,6	511
1,0	660

Tabela 5 - Dados de densidade de potência obtida em diferentes cargas de catalisador

Com os dados demonstrados na Tabela 5, a maior densidade de potência foi de 660 mW.cm⁻² para uma carga de 1,0 mg.cm⁻². Uma avalição minuciosa da região da queda por ativação, demonstra um melhor desempenho no eletrodo de 1 mg.cm⁻² em relação aos demais. Uma maior quantidade de sítios ativos e inclusive maior quantidade de agente ligante facilitaram a taxa de reação. Os sobrepotenciais de queda ôhmica - dados pela inclinação da região linear da curva de polarização - são semelhantes indicando boa reprodutibilidade das membranas. Na região difusional, o comportamento também foi semelhante, pois este parâmetro parece não influenciar diretamente o transporte de massa. As curvas de 0,4 mg.cm⁻² e 0,6 mg.cm⁻² tiveram desempenho semelhantes sendo que a curva de 0,6 mg.cm⁻² apresentou, em uma primeira análise, uma menor densidade de corrente de troca em comparação ao eletrodo com carga de Pt de 0,4 mg.cm⁻². O fato das cargas destes eletrodos serem muito próximas, já era esperado comportamentos de curva de polarização parecidos, no entanto, neste tipo de análise, é esperado uma variação experimental, que pode justificar a pequena variação (6% a menor) no desempenho da curva 0,6 mg.cm⁻² em relação ao eletrodo de 0,4 mg.cm⁻². Cabe ressaltar que a curva de 1 mg.cm⁻² tem uma densidade de potência 21% maior que apresentada pela curva do eletrodo de 0,4 mg.cm⁻², no entanto, a quantidade de catalisador utilizada foi 150% maior. Para testes com hidrogênio será utilizada a carga de 0,4 mg.cm⁻² pois a diferença de desempenho não justifica utilizar uma carga tão elevada de Pt, que possui um alto custo. Para uso com etanol será utilizado a carga de platina de 1 mg.cm⁻² devido a maior complexidade das reações de oxidação. Diversos estudos com etanol utilizam 1 ou 2 mg.cm⁻² de catalisador no ânodo para oxidação de álcoois [9, 47-49].

Na literatura há uma grande quantidade de estudos relacionados à preparação das membranas de PBI e ao desenvolvimento de eletrodos, sendo que na Tabela 6 encontram-se alguns trabalhos dedicados aos eletrodos e testes em dispositivos de HT-PEMFC alimentados com H₂. Observa-se nesses estudos que não há um padrão para dopagem de membranas, no entanto, a maioria utiliza soluções concentradas 85% como soluções dopantes, obtendo graus de dopagem superiores ao deste trabalho. Os dispositivos HT-
PEMFC testados neste trabalho, com membranas puras e eletrodos otimizados, tiveram desempenho superior aos trabalhos da literatura citados nesta tabela. Mais precisamente, utilizando eletrodos com 0,4 mg.cm⁻² de Pt e agente ligante sólido foi obtido uma densidade de potência de 544 mW.cm⁻², apesar de ter um grau de dopagem na ordem de 4,4, o que representa um ganho relevante em termos de densidade de potência para sistemas de HT-PEMFC. Cabe ressaltar que os estudos apresentados da Tabela 6 foram realizados utilizando H₂/ O_2 .

Uma constatação importante é que a membrana necessita ter um grau de dopagem adequado para garantir as condições mínimas de condutividade para o correto funcionamento da célula, não sendo necessário graus de dopagem extremamente altos. Outros fatores podem ser etapas limitantes do processo como a própria RRO, que é diretamente influenciada pelas condições de TPB.

Membrana	Grau de	Gases	Temper	Eletrodo	Potência	Ref.
	dopagem		atura		(mW.cm ⁻²)	
ABPBI	8,5	H ₂ /ar	160 °C	Pt/C 0,712 mg.cm ⁻²	350	[24]
Puro	(via H ₃ PO ₄ 85			PVDF 15%		
	°C)			Ultrasonic spray		
ABPBI	3,8	H ₂ /ar	160 °C	Ânodo:	278	[52]
Puro	(via GDL com			Pt/C 0,3 mg.cm ⁻²		
	$H_3PO_4)$			Cátodo:		
				Pt/C 0,5 mg.cm ⁻²		
				15% PVDF		
				Método CCM		
PBI Puro	9	H ₂ /ar	180 °C	Pt/C 0,1 mg.cm ⁻²	420	[74]
	(não			Binderless		
	informado)			Eletrospray		
PBI Puro	10	H ₂ /ar	160 °C	Ânodo:	471	[55]
	(via H ₃ PO ₄			Pt/C 0,48 mg.cm ⁻²		
	85%, 1 dia, 40			Cátodo:		
	°C)			Pt/C 0,96 mg.cm ⁻²		
				Ultrasonic spray		

Tabela 6 – Estudos na literatura com HT-PEMFC com membranas de PBI puro

5.3 Testes de HT-PEMFC e HT-DEFC

5.3.1 Avaliação de parâmetro operacional de HT-DEFC com membranas puras de PBI

Como etapa prévia à avaliação do desempenho das membranas puras e compósitas como eletrólitos em HT-DEFC, foram realizados testes para investigação dos efeitos de concentração de combustível no comportamento da célula. Todas as avaliações foram feitas com membranas de PBI puro dopadas com 5 dias.

Para avaliar os impactos da concentração de etanol no desempenho da célula de DEFC, foi preparada uma célula com MEA prensado constituído de membrana de PBI puro e eletrodos com catalisador Pt/C 40% de 1 mg.cm⁻² e agente ligante sólido de 30%. Foram avaliadas três concentrações de combustível líquido, etanol 2 mol.L⁻¹, etanol 5,7 mol.L⁻¹ (razão 1:2 v/v) e etanol 17 mol.L⁻¹ (puro) na HT-DEFC a 180 °C e obtidos dados utilizados para as curvas de polarização apresentadas na Figura 38. É importante mencionar que neste trabalho, o combustível etanol foi alimentado na forma de vapor, usando o aparato experimental mencionado na Figura 20.

Figura 38 - Curvas de polarização para HT-DEFC com diferentes concentrações de etanol



Notas: Membrana de PBI Puro / EDG: Cátodo e Ânodo de Pt/C 40% 1 mg.cm⁻² / Agente Ligante: 30% PBI pó dopado / Reagentes: Etanol vapor, fluxo 2 mL/min de líquido $/ O_{2}$, (115 mL/min) / MEA: prensado / Temperatura de operação: 180 °C.

A variação na concentração de combustível mostrou ter um grande impacto na densidade de potência da HT-DEFC. A concentração de 2 mol.L⁻¹ apresentou 26 mW.cm⁻², a menor densidade de potência, aumentando a concentração para 5,7 mol.L⁻¹, quase três vezes mais concentrado, a densidade aumentou 38%, chegando a 36 mW.cm⁻². A maior concentração utilizada foi de 17 mol.L⁻¹, atingindo 56 mW.cm⁻², cerca de 83% maior que a menor concentração. Na temperatura de operação de 180 °C, a HT-DEFC mostrou que é capaz de processar concentrações maiores de combustível. Devido à cinética potencializada pela alta temperatura, é possível alimentar sistemas de células a combustível com altas concentrações de etanol. No entanto, nota-se que a razão não é proporcional e que parte do etanol é eliminada pela célula sem reagir, o que indica que elevadas concentrações de etanol levam a um não aproveitamento total do combustível. Ainda com relação à DEFC alimentada com etanol 17 mol. L^{-1} , ou seja a concentração mais elevada, após alguns testes, notou-se uma grande deterioração do potencial de circuito aberto e, após desmontagem da CaC, foi verificado uma dissolução parcial da membrana. Nas concentrações menores, as membranas se mantiveram íntegras até o final dos testes e desmontagem das células. Assim optou-se pela concentração de etanol intermediária, que combinou bom desempenho e durabilidade.

5.3.2.1 Aplicação de membranas compósitas PBI-SiO2 em HT-PEMFC

Definidos os parâmetros de eletrodo, realizou-se os testes com as membranas compósitas. A Figura 39 apresenta uma comparação entre as membranas compósitas baseadas em PBI-SiO₂ com diferentes frações mássicas de SiO₂ em testes de HT-PEMFC

Figura 39 – Curvas de polarização das membranas puras e compósitas PBI-SiO₂ com diferentes frações de sílica e utilizando hidrogênio como combustível.



Notas: Membranas de PBI Puro e Compósitos / EDG: Cátodo e Ânodo de Pt/C 40% 1 mg.cm⁻² / Agente Ligante: 30% PBI pó dopado / Reagentes: H_2 (167 mL/min), O_2 (82 mL/min) secos / MEA: montado/ Temperatura de operação: 180 °C.

Como observado nas curvas de polarização apresentados na Figura 39, os perfis de polarização dos MEAs compostos por membrana de PBI pura e membranas compósitas PBI-SiO₂ são muito parecidos, no entanto, observa-se uma tendência de aumento em termos de densidade de potência para as membranas compósitas. Esse resultado está relacionado ao menor sobrepotencial de ativação evidenciado para as membranas compósitas, particularmente, para aquelas com maior fração de sílica na sua composição (5 e 10%). Na região regida por queda ôhmica, observa-se que as inclinações da região linear da curva de polarização em densidades de corrente intermediárias são equivalentes, indicando que as

membranas compósitas se assemelham em termos de condutividade iônica às membranas puras. Curiosamente, os dados de condutividade iônica produzidos por espectroscopia de impedância mostram uma tendência contrária, ou seja, membranas compósitas com elevada fração de sílica apresentam valores de condutividade iônica inferiores àquelas observadas nas membranas puras e/ou membranas compósitas com baixa fração de sílica. Esses resultados, menor sobrepotencial de ativação e mesmo sobrepotencial de queda ôhmica, indicam que a água física e quimicamente absorvida pela sílica favorece as reações nas interfaces com os eletrodos, nesse caso a RRO, mas não tem influência direta nos mecanismos de condução protônica quando em operação (sistema dinâmico).

Essa correlação pode ser reforçada levando em consideração que o nível de dopagem é semelhante entre as membranas, corroborando assim que a melhora evidenciada em termos de densidade de potência está relacionada à água presente na fração inorgânica das membranas compósitas.

Para efeito de comparação com a literatura, foram listados na Tabela 7 diversos resultados com membranas compósitas de PBI encontrados na literatura. Em alguns trabalhos [32, 38, 66] em que utilizavam SiO₂ como fase inorgânica foi constatado que a adição do elemento inorgânico trouxe melhores níveis de dopagem ao PBI puro. Vale ressaltar um outro trabalho conduzido por LI et al (2019), onde os autores desenvolveram uma membrana compósita de PBI-SiO₂ com altamente reticulada. Além de maior resistência mecânica, a reticulação proporcionou um aumento na interação entre grupos amina e H₃PO₄, o que aumentou muito o grau de dopagem, e, em testes em HT-PEMFC, a densidade de potência máxima obtida foi de 497 mW.cm⁻² com a membrana de 2% de SiO₂ [32].

Neste trabalho, a célula que obteve melhor densidade de potência utilizando hidrogênio foi célula com 5% de SiO₂ chegando a 557 mW.cm⁻² e, a segunda melhor, a membrana com 10% de SiO₂ chegando a 511 mW.cm⁻². Cabe ressaltar que estas células estavam com eletrodos normalmente utilizados para etanol, ou seja, com carga de 1 mg.cm⁻² de Pt no ânodo e cátodo de eletrocatalisador Pt/C, o que influencia diretamente nas curvas de polarização. Por outro lado, o MEA com membrana PBI/Sílica com *crosslink* foi prensado e o MEA do presente deste trabalho não.

Também vale mencionar o estudo e desenvolvimento de compósito PBI/rGO (óxido de grafeno reduzido) com excelente desempenho [75]. Para tanto, os autores desenvolveram uma membrana contendo 1% de rGO, com elevados graus de dopagem (8,93) e

condutividade (126 mS.cm⁻¹). Nesta condição, o HT-PEMFC uma densidade de potência de 743 mW.cm⁻². Esse valor de densidade de potência foi superado por LOBATO et al (2011), os quais desenvolveram membranas compósitas baseadas em PBI/TiO₂, com elevado grau de dopagem, obtendo uma densidade de potência de 1000 mW.cm⁻² [76].

Membrana	Grau de dopagem	Gases	Tempe- ratura	Eletrodo	Potência mW.cm ⁻²	Ref.
PBI / Sílica (5%)	10 (via H ₃ PO ₄ 85% , 80°C)	H ₂ /Ar	165°C	Pt/C 1 mg.cm ⁻² Agente ligante PBI/PVDF	250	[56]
PBI / MCM- 41 (10%)	9 (via H ₃ PO ₄ 85% , 24h 80°C)	H ₂ /Ar	160°C	Pt/C 0,5 mg.cm ⁻ 2	310	[66]
c-PBI / cross link com amina / SiO ₂ (2%)	23 (via H ₃ PO ₄ 85% , 72h 120°C)	H ₂ /O ₂	160°C	Pt/C 0,6 mg.cm ⁻ ² Agente ligante PBI	497	[32]
PBI / SiO ₂ pó tratado em DCH (10%)	8 (via H ₃ PO ₄ 85%, 15 dias, temp. Ambiente)	H2 (0% CO) / O2	250 °C	Pt/C mg.cm ⁻²	289	[61]
F6 PBI CHS- WSiA 20%	15 (via H ₃ PO ₄ 85%, 60°C, 24h)	H ₂ /O ₂	150 °C	Pt/C 0,5 mg.cm ⁻ 2	498	[38]
Pyridine PBI / Oxido de Grafeno fosfonado (1,5%)	9,93 (via H ₃ PO ₄ 14,6 M, 45°C)	H ₂ /Ar	120 °C	Pt/C 1 mg.cm ⁻² Agente ligante Py-PBI	359	[77]
PBI / Oxido de grafeno reduzido (1%)	8,83 (via H ₃ PO ₄ 88%, 5 dias, temp ambiente)	H ₂ /O ₂ umidi ficado s	170°C	Pt/C 0,5 mg.cm ⁻ 2	743	[75]
PBI / TiO2 (2%)	$\begin{array}{c} 15,3\\ (via \ H_3PO_4\\ 85\%\ , \ temp.\\ Ambiente) \end{array}$	H ₂ /O ₂	175°C	Pt/C mg.cm ⁻² 20% PBI com DMAc	1.000	[76]

Tabela 7 – Estudos na literatura com HT-PEMFC com membranas compósitas de PBI

5.3.2.2 Aplicação de membranas compósitas PBI-SiO₂ em HT-DEFC

Para os testes com etanol (HT-DEFC), as células tiveram o sistema de abastecimento de hidrogênio substituído pelo sistema de abastecimento de vapor de etanol, a partir de uma solução aquosa de etanol. As curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência para esse sistema são apresentadas na Figura 40.

Figura 40 – Curvas de polarização e de densidade de potência de HT-DEFC compostas por membranas PBI Puro e compósitos



Notas: Membranas de PBI Puro e Compósitos / EDG: Cátodo e Ânodo de Pt/C 40% 1 mg.cm⁻² / Agente Ligante: 30% PBI pó dopado / Reagentes: Etanol vapor, fluxo 2 mL/min de líquido 5,7 M / $O_{2,}$ (115 mL/min) / MEA: montado/ Temperatura de operação: 180 °C.

As curvas de polarização com etanol mostram um perfil de polarização completamente diferente daquele apresentado para HT-PEMFC, com elevado sobrepotencial de ativação (de até 500mV), demonstrando que nesse sistema, a reação de oxidação de etanol (ROE) é a etapa determinante de velocidade, mesmo em altas temperaturas. Ainda assim, as DEFCs compostas por membranas compósitas se comportaram melhor frente a ROE, refletindo num ganho em termos de densidade de potência. Esse resultado deve-se, provavelmente, ao fato de a água presente na fração

inorgânica do compósito auxiliar na oxidação de subprodutos do tipo CO pelo mecanismo bifuncional [78].

Na Tabela 8, são sumarizados os principais dados de HT-DEFC obtidos para eletrocatalisadores de Pt/C e membranas puras e compósitas.

Membrana	OCV (mV)	Potência (mW.cm ⁻²)	Acid Doping Level (por PBI)
PBI	753	25	4,5
Comp 2,5%	760	26	4,2
Comp 5%	780	33	4,4
Comp 10%	773	47	4,4

Tabela 8 – Resumo comparativo dos dados entre membrana pura e compósita.

O primeiro parâmetro a ser analisado é o potencial de circuito aberto (OCV). Como citado anteriormente, o OCV pode ser empregado com um parâmetro indicativo de cruzamento de combustível. Levando em consideração que polímeros apresentam, geralmente, alta permeabilidade de álcoois. Essa característica das membranas poliméricas faz com que o álcool advindo do ânodo atravesse a membrana, atingindo o compartimento catódico, onde em contato com o catalisador de Pt/C promove um "envenenamento" da superfície, gerando potencial misto, que influi indiretamente no OCV [9, 33, 62]. Dessa forma, quanto menor o OCV, maior o efeito do cruzamento de combustível e, consequentemente, maior o potencial misto. A incorporação da fase inorgânica tem como objetivo secundário atuar como barreira física ao cruzamento de combustível. Esse fato é evidenciado nos valores de OCV obtidos para as HT-DEFCs baseadas em membranas compósitas. Ainda é possível observar uma tendência de aumento de OCV com o aumento da fração de sílica nas membranas compósitas, ou seja, 753 mV para membrana pura vs. 780 mV para a membrana compósita PBI-SiO₂ 5%.

O aumento do OCV impacta, ainda, no desempenho global da HT-DEFC caso outros parâmetros não promovam outras irreversibilidades, tais como fragilidade mecânica, baixa condutividade iônica, diminuição da área eletroquimicamente ativa, etc. Neste contexto, observa-se que parâmetros relacionados à dopagem e condutividade não comprometem o desempenho da célula, já que a mais relevante irreversibilidade é atribuída a ROE, ou seja, da reação eletrocatalítica. Dessa forma, pode-se inferir que a água presente na fração inorgânica além de contribuir para manutenção da condutividade mínima requerida para que níveis moderados de corrente fluam pelo sistema, pode também atuar diretamente na ROE.

Desse conjunto de dados destaca-se o desempenho obtido para HT-DEFC baseado em PBI-SiO₂ 10%, com valor de densidade de potência de 47 mW.cm⁻², o que representa um aumento de 100% em relação à densidade de potência obtida para o sistema com membrana pura de PBI (~25 mW.cm⁻²).

A fim de avaliar o efeito da presença da fase inorgânica na resposta eletrocatalítica de HT-DEFCs, foram avaliados diferentes catalisadores com reconhecida atividade frente a ROE e comparados os resultados de densidade de potência com dados da literatura.

Nessa etapa, como a membrana compósita com fração 10 % obteve um melhor desempenho, esta foi considerada a membrana padrão para estudos de HT-DEFC com catalisadores binários comerciais, a saber: PtSn/C (3:1, 20% metais, BASF) e PtRu/C (1:1, 20% metais, BASF), todos empregando a carga ótima de 1 mg Pt/cm² no ânodo. No cátodo foi utilizado Pt/C 40% também com 1 mg Pt/cm². O procedimento de montagem do MEA e teste foi o mesmo empregado para medidas de HT-DEFC obtidos anteriormente.

As curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência para HT-DEFCs baseados em membrana compósita PBI-SiO₂ 10% e catalisadores anódicos de Pt/C, PtSn/C e PtRu/C são apresentadas na Figura 41.



Notas: Membranas de PBI-SiO₂ 10% / EDG: Ânodo Pt/C 40%, PtSn/C 20% e PtRu/C 20% 1 mg Pt.cm⁻² e Cátodo de Pt/C 40% 1 mg.cm⁻² / Agente Ligante: 30% PBI pó dopado / Reagentes: Etanol vapor, fluxo 2 mL/min de líquido 5,7 M / O₂, (115 mL/min) / MEA: montado/ Temperatura de operação: 180 °C.

Como esperado, o perfil de polarização se mostrou bastante similar ao apresentado na Figura 40. A variação mais significativa é evidenciada quando da modificação do catalisador anódico.

Na Tabela 9, os principais dados sobre o teste de HT-DEFC com diferentes catalisadores são sumarizados. As correntes de circuito aberto foram coerentes com os dados do teste anterior, com exceção do teste do PtRu/C que pode ter tido alguma impureza que permitiu o *crossover* maior, no entanto este catalisador foi o que apresentou melhor densidade de corrente, praticamente 50% a mais que o teste com platina pura.

Membrana	Catalisador	OCV (mV)	Potência (mW.cm ⁻²)
Comp 10%	Pt/C	780	42
Comp 10%	PtSn/C	781	53
Comp 10%	PtRu/C	747	64

Tabela 9 - Resumo comparativo dos dados entre diferentes catalisadores

A ordem de desempenho em função do catalisador seguiu a tendência PtRu>PtSn>Pt. Para efeito de comparação, realizou-se um levantamento de desempenhos obtidos na literatura recente, sendo esses dados compilados na Tabela 10.

Em trabalho semelhante [47], foram testados catalisadores com carga de 2 mg.cm⁻² e membrana de PBI puro, em temperatura de 175 °C foi encontrado uma mesma tendência de desempenho, sendo melhor curva de polarização PtRu/C, depois PtSn/C e, finalmente Pt/C. Os resultados de densidade de potência melhoraram após o aumento da temperatura da célula, pois os processos são termoativados, no entanto, à 200 °C, o melhor desempenho foi do catalisador PtSn/C. Cabe ressaltar que as membranas o Nafion, também foram avaliadas para uso em DEFC. Destaca-se o estudo [9] que utilizou compósito de Nafion e sílica conseguindo operar em temperaturas mais elevadas e assim obtendo densidade de potências mais altas.

Membran a	Grau de dopagem	Gases	Tempe -ratura	Eletrodo	Potência mW.cm ⁻²	Ref.
PBI Puro	Equilíbrio	Etanol vapor	200°C	200°C PtRu/C _{act} 4 mg.cm ⁻² 7	79,4	[48]
	em solução	O_2		PtRu/C 4 mg.cm ⁻²	55,5	
	H ₃ PO ₄ 75%		175°C	PtRu/C act 4 mg.cm ⁻	50	
				PtRu/C 4 mg.cm ⁻²	44	
PBI Puro	Equilíbrio	Etanol vapor	200°C	Pt/C 2 mg.cm ⁻²	15	[47]
	em H ₃ PO ₄	O_2		PtRu/C 2 mg.cm ⁻²	48	
	85%			PtSn/C 2 mg.cm ⁻²	61,6	
			175°C	Pt/C 2 mg.cm ⁻²	15	
				PtRu/C 2 mg.cm ⁻²	44,8	
				PtSn/C 2 mg.cm ⁻²	30	
Nafion 115		Etanol liq	90°C	Ânodo:	55	[49]
		1mol.L ⁻¹		PtRu/C 2 mg.cm ⁻²		
		O_2		Cátodo:		
		2 bar		Pt/C 1 mg.cm ⁻²		
		contrapressã		Ânodo:	45	
		0		PtSn/C 2 mg.cm ⁻²		
				Cátodo:		
				Pt/C 1 mg.cm ⁻²		
Nafion 115		Etanol liq 2	130°C	PtSn/C 1 mg.cm ⁻²	112	[9]
$/ SiO_2$		mol.L ⁻¹		30%		
(6,5%)		O_2 3 atm				
		contrapressã				
		0				

Tabela 10 - Estudos na literatura com HT-DEFC com membranas compósitas de PBI

Nesse sentido, os dados aqui apresentados levam a um leque de novas possibilidades de otimização desses sistemas de HT-DEFC baseados em membranas de PBI a partir de desenvolvimento de catalisadores com propriedades, que permitam uma maior atividade eletrocatalítica em altas temperaturas. Um estudo, recentemente publicado pelo grupo [49], demonstrou que a otimização de sistemas de alta temperatura passa pela necessidade combinar catalisadores ativos frente a ROE com membranas poliméricas, que possibilitem a operação em altas temperaturas, são um caminho interessante para mitigar os efeitos da lenta e complexa cinética de oxidação de etanol.

Por fim, dados preliminares de análise por FTIR dos efluentes do ânodo desta série de testes são apresentados.

Os efluentes do ânodo desta série de testes foram coletados para fins de investigação dos produtos da reação de oxidação do etanol. Foi realizado uma análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras e picos analisados conforme espectro demonstrado na Figura 42.

Figura 42 – Espectro de FTIR de amostras do produto da oxidação de etanol da HT-DEFC.



Os espectros de FTIR dos efluentes de HT-DEFC mostram a presença de picos característicos de etanol, indicando que sob as condições de operação estudadas, uma grande fração de etanol não reage e o excedente é expelido na saída da célula. O pico de maior intensidade, 1.045 cm⁻¹, pode ser associado à vibração de estiramento da ligação C-O que está em assimetria com vibração da ligação C-C. O pico 1.087 cm⁻¹ também pode ser

associado à vibração da ligação C-O e influenciado pela vibração de flexão do grupo O-H [79]. Os picos 2.981 cm⁻¹ e 2.896 cm⁻¹ podem ser associados ao estiramento C-H de CH₃ e CH₂ [80, 81]. Já o pico 879 cm⁻¹ pode ser atribuído às vibrações simétricas (em fase) dos grupos C-O e C-C [78]. O pico 2.341 cm⁻¹ pode ser identificado como CO₂ decorrente das reações de oxidação do etanol [50].

Apesar de não ter sido feito qualquer quantificação dos picos de FTIR encontrados, o que pode levar a uma imprecisão na interpretação dos dados, percebe-se visualmente uma maior intensidade do pico atribuído ao CO₂ para os catalisadores de PtRu/C e PtSn/C, o que poderia sugerir que os mesmos se mostram mais ativos frente a oxidação completa do etanol. Não foram identificadas outras espécies e subprodutos comuns à oxidação de etanol, como ácido acético e acetaldeído, o que pode ser explicado por dois motivos: i) quantidades muito baixas desses subprodutos indetectáveis nas condições de medida de FTIR e ii) os subprodutos podem ter sido convertidos para CO₂ facilitado pela temperatura de operação da HT-DEFC de 180°C. É importante ressaltar que esses são dados incipientes e que exigem reprodução dos dados, assim como uso de outras técnicas de análise de efluentes para uma conclusão mais efetiva.

6 CONCLUSÕES

As membranas de polibenzimidazol puras e compósitas com diferentes frações de SiO₂ foram produzidas através do método de *Solution Casting*. A incorporação da fase inorgânica foi realizada através de um método de ultrassom de ponta ainda não muito explorado na literatura.

Na etapa de caracterização, as membranas compósitas absorveram uma quantidade maior água em relação à membrana pura, no entanto não houve um aumento significativo de no grau de dopagem (ADL) em relação à pura. Na análise termogravimétrica, a incorporação da fase inorgânica não afetou a estabilidade térmica do material, já que o polímero puro e seu compósito apresentaram o comportamento semelhante quando expostos a elevadas temperaturas. Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura mostraram que síntese empregada proporciona a formação de compósitos uniformes, sem defeitos na sua superfície, com formação de aglomerações uniformemente distribuídas na membrana.

Em testes de condutividade por EIS, a membrana pura obteve um desempenho melhor que as membranas compósitas, sendo que, nos dois materiais, foram observadas perdas de condutividade devido desidratação do ácido fosfórico em temperaturas acima de 150 °C. O resultado obtido por esta análise apresentou uma fraca correlação com o grau de dopagem das amostras, o que indica que as partículas de sílica não contribuíram com o aumento condutividade e possivelmente se comportaram como um material isolante. Os testes em CaC demonstraram uma tendência diferente à apresentada por EIS, o que pode estar relacionado à água produzida durante a operação dos dispositivos, além dos efeitos de diminuição de cruzamento de combustível pela membrana pela incorporação da sílica, o que não é visualizado pela técnica de EIS.

Para que as CaC tivessem um desempenho otimizado, parâmetros importantes do MEA foram estudados e avaliados através de curvas de polarização. Além do uso de um novo agente ligante, também foram avaliadas as cargas dos componentes da tinta catalítica. Para utilização de hidrogênio como gás combustível, foi definido uma carga que permitisse um bom desempenho de densidade de potência por área e por massa de catalisador, pois este item tem custo elevado. Para utilização com etanol, por apresentar reações são mais complexas e cinética mais lenta, optou-se por ter uma maior carga fornecendo uma grande quantidade de sítios catalíticos. O desempenho obtido em HT-PEMFC utilizando os parâmetros otimizados com membrana de PBI puro foi de 544 mW.cm⁻², um pouco superior

ao de outros estudos [24, 52, 55, 74]. Destaca-se que membranas não apresentaram um grau de dopagem tão elevado como nos demais estudos, o que demonstra que novo agente ligante e otimização da tinta catalítica tiveram um papel importante proporcionando um desempenho superior nas HT-PEMFCs. A utilização de agente ligante sólido com ácido fosfórico no interior das partículas pode ter auxiliado as reações eletroquímicas no transporte dos prótons até a membrana e também melhorando a porosidade na camada catalítica.

Nos testes de HT-PEMFC com compósitos, o melhor desempenho foi obtido com membranas com fração 5% de sílica, seguido pela membrana com fração 10%. O fato de as curvas de polarização das membranas compósitas apresentarem menor sobrepotencial de ativação e mesmo sobrepotencial de queda ôhmica, indica que a água física e quimicamente absorvida pela sílica favorece as reações de eletrodos, nesse caso a RRO, mas não tem influência direta nos mecanismos de condução protônica quando em operação.

Em testes de HT-DEFC, as curvas de polarização apresentaram um elevado sobrepotencial de ativação indicando que a reação de oxidação de etanol é a etapa determinante de velocidade mesmo em elevadas temperaturas. Os melhores desempenhos foram obtidos pelas membranas compósitas com 10% e 5% de sílica, obtendo densidades de potência de a 47 mW.cm⁻² e 33 mW.cm⁻² respectivamente. Dois fatores combinados podem estar associados ao melhor desempenho das membranas compósitas, a maior quantidade de água promovida pela fração inorgânica auxiliando as reações eletroquímicas, principalmente a ROE, e a diminuição do cruzamento de combustível pela membrana. Como as membranas compósitas demonstraram OCV mais elevado em relação à membrana de PBI puro, a sílica está atuando como um bloqueio físico ao cruzamento de etanol do ânodo para o cátodo, diminuindo, assim o efeito de *crossover* de combustível. No trabalho [63], um dos efeitos da sílica na matriz de PBI é o aumento da tortuosidade da matriz polimérica, o que restringe a difusão de gases diminuindo a permeabilidade da membrana. No caso do hidrogênio este efeito não foi observado, porém no etanol, pelo tamanho da molécula, este efeito fica mais evidente.

Utilizando a membrana compósita de fração 10% de sílica, foram testados catalisadores comerciais, sendo o melhor desempenho para a oxidação de etanol foi o PtRu/C, seguido pelo PtSn/C e Pt/C. A maior densidade de potência obtida por este trabalho foi de 64 mW.cm⁻² com membrana compósita 10% e catalisador PtRu/C a 180°C. Outros trabalhos similares que conseguiram 45 mW.cm⁻² [47] e 50 mW.cm⁻² [48] utilizando PBI

puro, catalisador PtRu/C e temperatura de operação de 175 °C. A utilização do compósito pode ter contribuído para o desempenho ligeiramente superior.

A metodologia de preparação das membranas de PBI com incorporação de SiO₂ possibilitou a síntese de compósitos que apresentaram um desempenho como eletrólito superior em comparação ao polímero puro. Os eletrólitos poliméricos com frações inorgânicas apresentaram resultados promissores em células PEM de etanol direto de alta temperatura, alcançando assim o objetivo proposto deste trabalho.

7 ETAPAS FUTURAS

Os estudos iniciados neste trabalho foram mais um passo no desenvolvimento das membranas poliméricas para uso como eletrólito em HT-DEFC. Como etapas futuras, propõe-se estudos sobre durabilidade da membrana, onde será possível avaliar seu desempenho por períodos maiores principalmente em relação à manutenção de sua condutividade.

Para contribuição no desempenho dos dispositivos HT-DEFC, é interessante o desenvolvimento de novas técnicas laboratoriais para preparação do MEA com membranas compósitas com uso de prensa hidráulica. O MEA prensado pode trazer uma densidade de potência maior em HT-DEFC devido o maior contato entre membrana e eletrodos. Também é importante o estudo de contrapressão do O₂, que pode minimizar ainda mais o efeito de cruzamento de etanol pela membrana e contribuir para elevação da densidade de potência.

A otimização do GDE foi realizada utilizando hidrogênio como combustível, para obter melhor desempenho em HT-DEFCs é interessante avaliar estes parâmetros utilizando etanol como combustível.

Propõe-se também um estudo mais detalhado sobre os efluentes da HT-DEFC com uso de técnicas que permitam a avaliação *on line* do sistema, onde será possível avaliar melhor os mecanismos das reações eletroquímicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SHAH, A. Climate Change and Global Warming Introduction. *Global Issues*. 01 Fev. 2015. Disponível em: https://www.globalissues.org/article/233/climate-change-and-global-warming-introduction. Acesso em: 13 Mai. 2020.

[2] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A.A. Solid Polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a Review. *Journal of Membrane Science*. v. 259, p.10-26, 2005.

[3] GASTEIGER, H. A.; VIELSTICH, W.; LAMM A. Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications. ed. John Wiley, v.7, 2007.

[4]LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível, Ed. ArtLiber, 1ª edição, 2010.

[5] KORDESCH, K.; SIMADER, G. Fuel Cells and Their Application. VCH Publishers p. 375, 1996.

[6] LARMINIE, J.; DICKS, A.; Fuel Cell System Explained, Ed. Jonh Wiley & Sons, 2^a ed, 2003.

[7] TICIANELI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações, 2^a edição, Edusp, 2005.

[8] WALKOWIAK-KULIKOWSKA, J.; WOLSKA, J.; KORONIAK H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). *Physical Sciences Reviews*. V. 20170018, 2017.

[9] DRESCH, M.A., MATOS, B. R.; GODOI D. R.; LINARDI, M.; FONSECA, F.C. ; VILLULLAS H. M.; SANTIAGO, E.I. Advancing direct ethanol fuel cell operation at intermediate temperature by combining Nafion-hybrid electrolyte and well-alloyed PtSn/C electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, p. 13252-13264, 2021.

[10] HSU, W.Y.; GIERKE, T.D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 13, p. 307, 1983.

[11] SEGER B.; VINODGOPAL, K.; KAMAT, P.V. Proton activity in nafion films: probing exchangeable protons with methylene blue. *Langmuir*. v. 23; p. 5471–5476. 2007.

[12] HOGARTH, W.H.J.; DINIZ DA COSTA, J.C.; LU, G.Q. Solid acid membranes for high temperature (140 °C) proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. v. 142 p. 223–237, 2005.

[13] KIM, D.J.; JO, M.J.; NAM, S.Y. A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* v. 21, p. 36–52, 2015.

[14] DRESCH, M.A.; ISIDORO, R.A.; LINARDI, M.; REY, J.F.Q.; FONSECA, F.C.; SANTIAGO, E.I. Influence of sol-gel media on the properties of Nafion-SiO₂ hybrid electrolytes for high performance proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature and low humidity. *Electrochimica Acta*, v. 94, p. 353-359, 2013.

[15] MATOS, B. R.; ISIDORO, R. A.; SANTIAGO, E. I.; LINARDI, M.; FERLAUTO, A. S.; TAVARES, A.; FONSECA, F. C. In situ Fabrication of Nafion-Titanate Hybrid Electrolytes for High Temperature Direct Ethanol Fuel Cell. *Journal of Physical Chemistry.* v. 117, p. 16863-16870, 2013.

[16] SANTIAGO, E. I.; ISIDORO, R. A. ; DRESCH, M. A.; MATOS, B. R.; LINARDI, M.; FONSECA, F. C. Nafion -TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 4111-4117, 2009.

[17] MITTAL, V. 1 - Advances in synthesis and properties of engineering polymers. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*, p. 1-13, 2015.

[18] SCIENCE HISTORY INSTITUTE. *Tough Stuff*. Disponível em: <https://www.sciencehistory.org/distillations/magazine/tough-stuff> Acesso em: 06 de junho de 2020.

[19] LI, Q.; HE, R.; JENSEN J. O.; Bjerrum, N.J.; PBI-Based Polymer Membranes for high temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration . *Fuel Cells*, n. 3, 4, 2004.

[20] MATOS, B. R. **Relação morfologia-propriedades elétricas de eletrólitos compósitos de Nafion para célula a combustível de alta temperatura**. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. São Paulo.

[21] QINGFENG LI, Q.; JENSENA, J.; SAVINELL R.F.; BJERRUM, N.J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 449–477, 2009.

[22] PARRONDO, J; RAO, C.V.; GHATTY, S.L.; RAMBABU, B. Electrochemical Performance Measurements of PBI-Based High-Temperature PEMFCs. *International Journal of Electrochemistry*, Article ID 261065, 2011.

[23] LOBATO, J; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.A.; LINARES, J.J.; PINAR, F.J. Study of the influence of the amount of PBI–H3PO4 in the catalytic layer of a high temperature PEMFC. *International journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 1347–1355, 2010.

[24] SU, H.; JAO, T.; BARRON, O.; POLLET, B. G.; PASUPATHI, S. Low platinum loading for high temperature proton exchange membrane fuel cell developed by ultrasonic spray coating technique. *Journal of Power Sources*, v. 267, p. 155-159, 2014.

[25] QUARTARONE, E.;ANGIONI, S.; MUSTARELLI, P. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells: A Critical Review. *Materials*, v. 10, 687, 2017

[26] ZEIS, R. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Nanotechnology*, v.6, p. 68–83, 2015.

[27] QINGFENG, L.; HJULER, H.; BJERRUM, N. Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physiochemical characterization and fuel cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 773–779, 2001.

[28] WERETA, A; GEHATIA, M.T. Morphological and Phisical property for solvent cast films of poly-2,5 (6) benzimidazole. *Polymer Engineering and Science*, v. 18, n.3, 1978.

[29] ASENSIO J.A.; BORRÓS, S.; GÓMEZ-ROMERO, P. Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange mambranes and PEM fuel cells. *Eletrochemical Communications*, v. 5, p. 967-972, 2003.

[30] HE, R; LI, Q.; BACH, A.; JENSEN, J. O.; BJERRUM N.J. Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science*, v. 227, p.38-45, 2006.

[31] RAJABI, Z.; JAVANBAKHT, M.; HOOSHYARI, K.; BADIEI, A.; ADIBI, M. High temperature composite membranes based on polybenzimidazole and dendrimer amine functionalized SBA-15 mesoporous silica for fuel cells. *New Journal of Chemistry*, v. 44, p. 5001-5018, 2020.

[32] LI, X.; MA, H.; WANG, P.; LIU, Z.C.; PENG, J.W.; HU, W.; JIANG, Z.H.; LIU, B.J. Construction of High-Performance, High-Temperature Proton Exchange Membranes through Incorporating SiO2 Nanoparticles into Novel Cross-linked Polybenzimidazole Networks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p.30735-30746, 2019.

[33] CHENG, Y.; ZHANG, J.; LU, S.F.; JANG, S.P. Significantly enhanced performance of direct methanol fuel cells at elevated temperatures. *Journal of Power Sources*, v. 450, 227620, 2020.

[34] ESCORIHUELA, J.; GARCIA-BERNABE, A.; MONTERO, A.; ANDRIO, A.; SAHUQUILLO, O.; GIMENEZ, E.; COMPAN, V. Proton Conductivity through Polybenzimidazole Composite Membranes Containing Silica Nanofiber Mats. *Polymers*, v. 11, 182, 2019.

[35] LIU, L.; LI, H.; CHEN, X.; LEI, X. Electrolyte Membranes Based on Molten KH₅(PO₄)(₂) for Intermediate Temperature Fuel Cells. *Fuel Cells*, v. 19, p. 280-288, 2019.

[36] LEE, S.; SEO, K.; GHORPADE, R.V.; NAM, K.H.; HAN, H. High temperature anhydrous proton exchange membranes based on chemically-functionalized titanium/polybenzimidazole composites for fuel cells. *Materials Letters*, v. 263, 2020

[37] OOI, Y.X.; Y.A., K.Z.; MAEGAWA, K.; TAN, W.K.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A. Incorporation of titanium pyrophosphate in polybenzimidazole membrane for medium temperature dry PEFC application. *Solid State Ionics*, v. 344, 2020.

[38] OOI, Y.X.; YA, K.Z.; MAEGAWA, K.; TAN, W.K.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A. CHS-WSiA doped hexafluoropropylidene-containing polybenzimidazole composite membranes for medium temperature dry fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 32201-32209, 2019.

[39] YA, K.Z.; NBELAYIM, P.; TAN, W.K.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A. Effects of cesium-substituted silicotungstic acid doped with polybenzimidazole membrane for the application of medium temperature polymer electrolyte fuel cells. *2018 International Symposium On Hydrogen Energy And Energy Technologies (HEET 2018)*, v. 83, 2019. [40] RAO, S.S.; HANDE, V.R.; SAWANT, S.M.; PRAVEEN, S.; RATH, S.K.; SUDARSHAN, K.; RATNA, D.; PATRI, M. Alpha-ZrP Nanoreinforcement Overcomes the Trade-Off between Phosphoric Acid Dopability and Thermomechanical Properties: Nanocomposite HTPEM with Stable Fuel Cell Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 37013-37025, 2019.

[41] KAMARODDIN, M.F.A.; SABLI, N.; ABDULLAH, T.A.T.; ABDULLAH, L.C.;
IZHAR, S.; RIPIN, A.; AHMAD, A. Effect of Temperature and Current Density on Polybenzimidazole Zirconium Phosphate Hybrid Membrane in Copper Chloride Electrolysis for Hydrogen Production. *International Journal of Integrated Engineering*, v. 11, p. 182-189, 2019.

[42] STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v. 414, p.345, 2001.

[43] ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S.K.; TIMMIATI, S.N. Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview. *Applied Energy*, v. 163, p. 334–342, 2016.

[44] LOBATO, J; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.A.; LINARES, J.J.; Testing a Vaporfed PBI-based Direct Ethanol Fuel Cell. *Fuel Cells*, 09, v. 5, p. 597–604, 2009.

[45] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, v. 140, p. 50, 2005.

[46] VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 563, p. 81–89, 2004.

[47] LINARES, J. J.; ZIGNANI S. C.; ROCHA, T.A.; GONZALEZ, E. R. Ethanol oxidation on a high temperature PBI-based DEFC using Pt/C, PtRu/C and Pt3Sn/C as catalysts. *Journal Of Applied Electrochemistry*, v. 43, p. 147–158, 2013.

[48] LOBATO, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.A.; LINARES, J.J.; SÁNCHEZ-RIVERA, B. Testing different catalysts for a Vapor-fed PBI-based Direct Ethanol Fuel Cell. *Proceedings of ASME 2009 Seventh International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference FuelCell2009*, Newport Beach, CA, USA, 2009.

[49] LI, H.;SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN,Q.; Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, v.52, p. 6622–6629, 2009.

[50] CAMARA, G.A., IWASITA, T.; Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 578, p. 315-321, 2005.

[51] SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM R.J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. *Journal of Power Sources*, v.190, p.2–13, 2009.

[52] LIANG, H.; SU, H.; POLLET, B.G.; LINKOV, V.; PASUPATHI, S. Development of Membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell by catalyst coating membrane method. *Journal of Power Sources*, v. 288, p. 121-127, 2015.

[53] LIN, H.L.; CHEN, Y.C.; LI, C.C.; CHENG, C.P.; YU T.L. Preparation of PBI/PTFE composite membranes from PBI in *N*, *N*-dimethyl acetamide solutions with various concentrations of LiCl. *Journal of Power Sources*, v. 181, p. 228–236, 2008.

[54] BOUCHET, R.; SIEBERT, E. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. *Solid State Ionics*, v. 118, p. 287–299, 1999.

[55] MARTIN, S.; LI, Q.; STEENBERG, T.; JENSEN, J.O. Binderless Electrodes for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, v. 272, p. 559–566, 2014.

[56] DEVRIM, Y.; DEVRIM, H.; EROGLU, I. Polybenzimidazole/SiO2 hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 10044-10052, 2016.

[57] OONO, Y.; SOUNAI, A.; HORI, M.; Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 189, p. 943–949, 2009.

[58] THOMAS, S.; ARAYA, S.S.; FRENSCH, S.H.; STEENBERG, T.; KÆR, S.K. Hydrogen mass transport resistance changes in a high temperature polymer membrane fuel cell as a function of current density and acid doping. *Electrochimica Acta*, v. 317, p.521-527, 2009.

[59] QUARTARONE, E.; MUSTARELLI, P.; CAROLLO, A.; GRANDI, S.; MAGISTRIS, A.; GERBALDI, C. PBI Composite and Nanocomposite Membranes for PEMFCs: The Role of the Filler. *Fuel Cells*, v. 09, n. 3, p. 231–236, 2009.

[60] OZDEMIR, Y.; UREGEN, N.; DEVRIM, Y. Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 2648-2657, 2017.

[61] CHENG, Y.; ZHANG, J.; LU, S.; JANG, S.P. KUANG, H.; BRADLEY, J. ;MARCO, R.; AILI, D. ; LI, Q. ; CUI, C. Q.; JIANG, S. P. ; High CO tolerance of new SiO₂ doped phosphoric acid/polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cells at high temperatures of 200-250 °C. *International Journal of hydrogen energy*, v. 43, p. 22487-22499, 2018.

[62] LYSOVA, A.A. ; YUROVA, P.A.; STENINA, I.A.; PONOMAREV, I.I.; POURCELLY, G.; YAROSLAVTSEV, A. B. Hybrid membranes based on polybenzimidazoles and silica with imidazoline-functionalized surface, candidates for fuel cells applications. *Ionics*. v.26, p. 1853–1860, 2020.

[63] SADEGHI, M.; SEMSARZADEH, M. A.; MOADEL, H.; Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles. *Journal of Membrane Science*, v. 331, p. 21–30, 2009.

[64] ZHURAVLEV; L.T.; The surface chemistry of amorphous silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 173, p. 1–38, 2000.

[65] VILLA, D. C.; ANGIONI, S.; DAL BARCO, S.; MUSTARELLI, P.; QUARTARONE, E. Polysulfonated Fluoro-oxyPBI Membranes for PEMFCs: An Efficient Strategy to Achieve Good Fuel Cell Performances with Low H₃PO₄ Doping Levels. *Advanced. Energy Material*, v. *4*, 1301949, 2014.

[66] KUO, Y.J.; LIN, H.L. Effects of mesoporous fillers on properties of polybenzimidazole composite membranes for high-temperature polymer fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, p. 4448-4457, 2018.

[67] PU, H.; LIU, L.; CHANG, Z.; YUAN, J. Organic/inorganic composite membranes based on polybenzimidazole and nano-SiO₂. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 7536–7541, 2009.

[68] QUARTARONE, E.; MAGISTRIS, A.; MUSTARELLI, P.; GRANDI, S.; CAROLLO, A.; ZUKOWSKA, G.Z.; GARBARCZYK, J. E.; NOWINSKI, J. L.; GERBALDI, C.; BODOARDO S. Pyridine-based PBI Composite Membranes for PEMFCs. *Fuel Cells*, v. 09, n. 4, p. 349–355, 2009.

[69] KUMAR, B. S.; SANA, B.; MATHEW, D.; UNNIKRISHNAN, G.; JANA, T., KUMAR, K.S.S. Polybenzimidazole-nanocomposite membranes: Enhanced proton conductivity with low content of amine-functionalized nanoparticles. *Polymer*, v. 145, p. 434 – 446, 2018.

[70] DALETOU, M. K.;. GEORMEZI, M.; VOGLI, V.; VOYIATZIS G. A.; NEOPHYTIDES S. G. The interaction of H₃PO₄ and steam with PBI and TPS polymeric membranes. A TGA and Raman study. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 1117–1127, 2014.

[71] CONTI, F.; MAJERUS, A.; NOTO, V.; KORTE, C.; LEHNERT, W.; STOLTEN, D. Raman study of the polybenzimidazole–phosphoric acid interactions in membranes for fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys*, v. 14, p. 10022–10026, 2012.
[72] ZHOU, F.; SINGDEO, D.; KNUDSEN KÆR, S. Investigation of the Effect of Humidity Level of H₂ on Cell Performance of a HT-PEM Fuel Cell. *Fuel Cells*, v.19, p. 2-9, 2019.

[73] WIPPERMANN, K.; WANNEK, C.; OETJEN, H.-F.; MERGEL, J.; LEHNERT, W. Cell resistances of poly(2,5-benzimidazole)-based high temperature polymer membrane fuel cell membrane electrode assemblies: Time dependence and influence of operating parameters. *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 2806–2809, 2010

[74] MARTIN, S.; GARCIA-YBARRA, P.L.; CASTILLO, J.L. Ten-fold reduction from the state-of-the-art platinum loading of electrodes prepared by electrospraying for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, v. 93. p. 57–61, 2018.

[75] GHOSH, P.; MANDAL, S.; MAJUMDAR, S.; GANGULY, S.; KARGUPTA, K. Enhanced power generation, faster transient response and longer durability of HT-PEMFC using composite polybenzimidazole electrolyte membrane with optimum rGO loading. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.45, p.16708-16723, 2020. [76] LOBATO, J.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; UBEDA, D.; PINAR, F. J. Enhancement of the fuel cell performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell running with titanium composite polybenzimidazole-based membranes. *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 8265–8271, 2011.

[77] ABOUZARI-LOTF, E.; ZAKERI, M.; NASEF M. M.; MIYAKE, M.; MOZARMNIA, P.; BAZILAH, N. A.; F.EMELIN, N.; AHMAD, A. Highly durable polybenzimidazole composite membranes with phosphonated graphene oxide for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 412, p. 238–245, 2019.

[78] XIA, X.H.; LIESS, H.D.; IWASITA, T. Early stages in oxidation of etanol at low index single crystal platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 437, p. 233 – 240, 1997.

[79] GOLUB, P.; DOROSHENKO, I.; POGORELOV, V.; SABLINSKAS, V.; BALEVICIUS, V.; CEPONKUS, J. Temperature Evolution of Cluster Structures in Ethanol. *Dataset Papers in Physics*, v. 2013, Article ID 473294, 2013.

[80] YADAV, P.K.; SHARMA, R. M. Classification of illicit liquors based on their geographic origin using Attenuated total reflectance (ATR) – Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and chemometrics. *Forensic Science International*, v. 295, p. e1 – e5, 2019.

[81] SHURVELL, H.F. Spectra– Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Online, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

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

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