

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS HIDROCARBÔNICAS NÃO  
FLUORADAS PARA USO COMO ELETRÓLITO EM  
CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO DEFC**

Elaine Sirlei Marczynski

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais – PPGE3M

**AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS HIDROCARBÔNICAS NÃO  
FLUORADAS PARA USO COMO ELETRÓLITO EM  
CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO DEFC**

Elaine Sirlei Marczyński  
Engenheira Química

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre - RS

2013

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Deyse Elisabeth Ortiz Suman Carpenter

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Fabrício Celso - FEEVALE/ICET

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia de Fraga Malfatti - UFRGS/Escola de Engenharia

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Caldas de Sousa - UFRGS/Escola de Engenharia

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecke  
Coordenador do PPGE3M

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada,  
ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”  
(Albert Einstein)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por dar-me força e coragem para enfrentar e vencer as etapas e barreiras em minha vida.

A minha família, que sempre confiou no meu potencial.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte, por ter acreditado em mim e orientado meu trabalho, pelos ensinamentos e conversas amigáveis que contribuíram positivamente no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À professora Deyse Carpenter pela co-orientação e dicas importantes.

Aos professores pela transmissão do conhecimento ao longo do meu mestrado.

Ao Prof. Alejo C. Carreras e Heber E. Andrada da Facultad de Matemática, Astronomía y Física da Universidad Nacional de Córdoba/Argentina pela realização dos testes de MEV, AFM, EDS e XRI, e ajuda na discussão dos resultados.

À banca examinadora pela participação e contribuição.

À UFRGS, PPGEM, LAPOL, CAPES e CNPq pelo suporte técnico e financeiro.

Aos meus amigos, Plínio, Jimena, Dairan, Fabio e Carioca pela amizade, companheirismo, parceria e compreensão em todos os momentos.

Agradeço as amigas e colegas Laís e Neiva pelo incentivo, ajuda e principalmente pela amizade incondicional.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) pelo agradável convívio especialmente os que contribuíram para superação desse desafio.

As alunas de iniciação científica, Stéfani e Amanda.

À Micheli pela ajuda nas análises de FTIR.

Ao Mauro pela ajuda nas análises de DMA.

A Jalma pela ajuda nas análises de DSC e TGA.

Ao Antônio e Lucas do LACER pela ajuda no tratamento do carbono Vulcan.

Ao amigo Mauro André Dresch do IPEN (USP) pelos testes de impedância e ajuda incondicional ao meu trabalho melhorando a qualidade do meu trabalho

A Beatriz, Vanessa e Pablo da FURB pela amizade, apoio e transmissão de conhecimento.

## **Trabalhos Apresentados e Publicados em Anais de Congressos**

- MARCZYNSKI, E. S., FORTE, M. M. C.; Eletrólito de membranas hidrocarbônicas não fluoradas para uso em célula a combustível tipo DEFC. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais - CBECiMat, 2012, Joenville/SC, **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais - CBECiMat**, 2012.
- MARCZYNSKI, E. S., FORTE, M. M. C.; Membranas poliméricas hidrocarbônicas não fluoradas para uso em células a combustível tipo DEFC. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2013, Florianópolis/SC. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol**, 2013.
- MARCZYNSKI, E. S., FORTE, M. M. C., ANDRADA, H. E., CARRERAS, A.C.; Preparação de GDLs e GDEs para uso em célula a combustível tipo DEFC. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2013, Florianópolis/SC. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol**, 2013.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	12
RESUMO .....	14
ABSTRACT .....	15
1. INTRODUÇÃO .....	16
2. OBJETIVO .....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
<b>3.1. Tipos de células a combustível .....</b>	<b>19</b>
3.1.1. Célula a combustível de polímero eletrólito .....	22
3.1.2. Célula a combustível de Metanol Direto (DMFC).....	24
3.1.3. Célula a combustível de Etanol Direto (DEFC) .....	25
3.1.4. Células tipo PEMFC para alta temperatura .....	29
<b>3.2. Eletrólitos poliméricos ou membrana trocadora de prótons .....</b>	<b>31</b>
3.2.1. Membranas fluoradas.....	32
3.2.2. Membranas não fluoradas .....	34
<b>3.3. Eletrodo e Camada de difusão gasosa.....</b>	<b>38</b>
3.3.1. Camada catalítica e eletrocatalisadores para DEFCs.....	38
3.3.2. Camada de difusão gasosa (GDL).....	40
3.3.3. Preparação de GDLs, GDEs por aspersão ou pintura .....	41
<b>3.4. Desempenho eletrolítico de uma célula a combustível .....</b>	<b>43</b>
4. EXPERIMENTAL .....	46
<b>4.1. Materiais.....</b>	<b>46</b>
<b>4.2. Tratamento das membranas Nafion-117, E-750 e P-730 .....</b>	<b>46</b>
<b>4.3. Caracterização das membranas .....</b>	<b>48</b>
4.3.1. Grau de inchamento .....	48
4.3.2. Capacidade de troca iônica .....	48
4.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	49
4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA) .....	49
4.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	50
4.3.6. Análise dinâmico-mecânica (DMA) .....	51
4.3.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	51
4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.3.9. Microscopia de força atômica (AFM) .....	53
<b>4.4. Preparação da camada de difusão gasosa-eletrodo (GDE).....</b>	<b>53</b>
4.4.1. Tratamento do tecido de carbono.....	53
4.4.2. Preparo e deposição da camada difusora (GDL).....	54
4.4.3. Preparo e aplicação da camada catalítica ou eletrodo .....	56
<b>4.5. Caracterização dos Eletrodos.....</b>	<b>57</b>
<b>4.6. Prensagem dos componentes GDEs-Membrana .....</b>	<b>58</b>

<b>4.7. Ensaio em FC unitária alimentada com etanol (DEFC).....</b>	<b>59</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>5.1. Características das membranas em função da composição .....</b>	<b>61</b>
<b>5.2. Estabilidade térmica das membranas por TGA e DSC .....</b>	<b>62</b>
<b>5.3. Análise do comportamento viscoelástico das membranas por DMA .....</b>	<b>66</b>
<b>5.4. Morfologia das membranas por MEV e AFM .....</b>	<b>70</b>
<b>5.5. Grau de inchamento e capacidade de troca iônica das membranas.....</b>	<b>72</b>
<b>5.6. Avaliação da condutividade das membranas por impedância .....</b>	<b>75</b>
<b>5.7. Avaliação da morfologia e composição dos GDLs e GDEs .....</b>	<b>77</b>
<b>5.8. Avaliação do desempenho das membranas e dos eletrodos em protótipo de FC com etanol .....</b>	<b>82</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática da célula a combustível tipo PEMFC . . . . .	22
<b>Figura 2.</b> Esquema do princípio de operação de uma DMFC . . . . .	24
<b>Figura 3.</b> Esquema do princípio de operação de uma DEFC . . . . .	26
<b>Figura 4.</b> Esquema da reação de oxidação do etanol. . . . .	28
<b>Figura 5.</b> Estrutura química do polímero da membrana Nafion® . . . . .	32
<b>Figura 6.</b> Estrutura química dos polímeros constituintes das membranas comerciais hidrocarbônicas E-750 (SPEEK) e P-730 (SPPEK) . . . . .	36
<b>Figura 7.</b> Representação morfológica dos domínios iônicos da membrana Nafion® (fluorada), e das membranas SPEEK e SPPEK (não-fluoradas) . . . . .	37
<b>Figura 8.</b> Esquema da configuração dos principais componentes de uma PEMFC. . . . .	41
<b>Figura 9.</b> Potencial vs densidade de corrente e tipo de polarização em uma PEMFC . . . . .	44
<b>Figura 10.</b> Fluxograma do método de ativação das membranas. . . . .	47
<b>Figura 11.</b> Desenho ilustrativo do porta-amostra para o primeiro teste de impedância . . . . .	52
<b>Figura 12.</b> Fluxograma ilustrativo de preparação da emulsão difusora. . . . .	54
<b>Figura 13.</b> Unidade repetitiva da resina Unilene BS-140. . . . .	55
<b>Figura 14.</b> Equipamento com aerógrafo acoplado para dispersão de emulsão. . . . .	55
<b>Figura 15.</b> Fluxograma da preparação da emulsão catalítica para ânodo e cátodo. . . . .	56
<b>Figura 16.</b> Protótipo de FC unitária montado no LAPOL/UFRGS. . . . .	59
<b>Figura 17.</b> Espectros de FTIR das membranas Nafion-117, E-750 e P-730. . . . .	61
<b>Figura 18.</b> Termogramas de TGA das membranas Nafion-117, E-750, P-730. . . . .	63
<b>Figura 19.</b> Termogramas de TGA das membranas E-750, P-730 com mudança de atmosfera de N <sub>2</sub> para O <sub>2</sub> . . . . .	64
<b>Figura 20.</b> Curvas de tempo de oxidação induzida (OIT) da E-750 e P-730. . . . .	65
<b>Figura 21.</b> Curva endotérmica de DSC das membranas Nafion-117, E-750 e P-730. . . . .	65
<b>Figura 22.</b> Variação do módulo de armazenamento (E') e tan δ com a temperatura da membrana Nafion-117 antes (□) e após ativação (●). . . . .	67
<b>Figura 23.</b> Variação do módulo de armazenamento (E') e tan δ com a temperatura da membrana E-750 antes (□) e após ativação (●). . . . .	68
<b>Figura 24.</b> Variação do módulo de armazenamento (E') e tan δ com a temperatura da membrana P-730 antes (□) e após ativação (●). . . . .	69
<b>Figura 25.</b> Imagens de MEV da seção transversal das membranas ativadas E-750 (1500x (A1) e 6000x (A2)) e P-730 (1800x (B1) e 5500x (B2)). . . . .	71
<b>Figura 26.</b> Imagens de AFM das membranas Nafion-117 de 2 μm (A1), 5 μm (A2) e 500 μm (A3); E-750 de 2 μm (B1), 5 μm (B2) e 500 μm (B3) e P-730 de 2 μm (B1), 5 μm (B2) e 500 μm (B3). . . . .	72
<b>Figura 27.</b> Condutividade das membranas Nafion-117 (●), E-750 (●) e P-730 (●) obtidos em função da temperatura (IPEN). . . . .	76

- Figura 28.** Imagens de MEV, obtidas por elétrons retroespalhados, com aumento de 1000x (esquerda) e mapeamento de flúor (a direita) respectivamente do GDL comercial (A1 e A2), GDL sem resina (B1 e B2) e GDL com resina (C1 e C2). ..... 78
- Figura 29.** Imagem do GDE/comercial por MEV com aumento de 1000x com elétrons retroespalhados (A), e de 250000x elétrons secundários (B); imagens de mapeamento de Pt (C) e de Sn (D) obtidas por EDS; e espectros obtidos por EDS (E). ..... 79
- Figura 30.** Imagem do GDE sem resina obtida por MEV com aumento de 1000x com elétrons retroespalhados (A) e de 250000x com elétrons secundários (B); imagens de mapeamento de Pt (C), Sn (D) obtidas por EDS; e espectros de obtidos por EDS (E).... 80
- Figura 31.** Imagem do GDE com resina obtida por MEV com aumento de 1000x com elétrons retroespalhados (A) e de 250000x com elétrons secundários (B); imagens de mapeamento de Pt (C) e de Sn (D) obtidas por EDS; e espectro obtido por EDS (E). .... 81
- Figura 32.** Curvas de polarização e potência vs densidade de corrente para a membrana Nafion-117 e GDEs comercial ( ), sem (O), e com (Δ) resina sulfonada (Protótipo DEFC)83
- Figura 33.** Curvas de polarização e potência versus densidade de corrente para as membranas Nafion-117 (Δ), e E-750(Δ) e P-730(Δ) com GDEs com resina (Protótipo DEFC) - Ânodo PtSn/C 1 mgPt.cm<sup>-2</sup>; cátodo Pt/C 1 mgPt.cm<sup>-2</sup>) ..... 85
- Figura 34.** Curvas de polarização e potência versus densidade de corrente com as membranas Nafion-117 (●), E-750(●) e P-730(●) e GDEs sem resina (Protótipo DEFC): Ânodo PtSn/C 1 mgPt cm<sup>-2</sup>; cátodo Pt/C 1 mgPt cm<sup>-2</sup>) ..... 86
- Figura 35.** Curvas de polarização e potência obtidas em protótipo de DEFC versus densidade de corrente com as membranas Nafion-117 (●), E-750 (●) e P-730 (Δ) utilizando GDEs comercial. .... 87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais tipos de células a combustível .....	21
<b>Tabela 2.</b> Propriedades das membranas SPEEK e SPPEK .....	37
<b>Tabela 3.</b> Variação do percentual de inchamento das membranas em função do meio e da temperatura.....	73
<b>Tabela 4.</b> Espessura e IEC das membranas Nafion-117, E-750 e P-730.....	74
<b>Tabela 5.</b> Valores de resistência iônica e da condutividade das membranas Nafion-117, E-750 e P-730 em diferentes temperaturas.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\delta$	Condutividade iônica
A	Área transversal
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i> – Célula a Combustível Alcalina
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> – Espectroscopia de Força Atômica
Ar	Argônio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Álcool Direto
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Etanol Direto
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Metanol Direto
EDS	<i>Energy Dispersive Scatering</i> – Espalhamento de Energia Dispersiva
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Diferencial de Varredura
FC	<i>Fuel Cell</i> – Célula a Combustível
E'	Módulo de Armazenamento
E''	Módulo de Perda
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E <sub>o</sub>	Potencial teórico da célula
eV	Elétron volt
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GDL	<i>Gas Difusion layer</i> - Camada difusora de gás
Hz	Hertz
IEC	<i>Ion Exchange Capacity</i> – Capacidade de troca iônica
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Carbonatos
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> – Eletrodo-membrana-eletrodo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OIT	<i>Oxidation Induced Time</i> – Tempo de Oxidação Induzido
PAEK	Poli(aril-éter-cetona)
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Ácido Fosfórico
PBI	Polibenzimidazol
PEEK	Poli(éter éter cetona)
PEMF	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Hidrogênio
PES	Poli (éter sulfona)
PI	Poli (imida)
PPEK	Poli(éter-cetona ftalazinona)
PSU	Polisulfona
Pt/C	Platina suportada em carbono

PTFE	Poli (tetrafluoretileno)
PtRu/C	Platina e Rutênio suportados em carbono
PtSn/C	Platina e Estanho suportados em carbono
R	Resistência do polímero
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SOFC	<i>Solid Oxid Fuel Cell</i> – Célula a Combustível a Óxido Sólido
SPEE	Poli (éter éter cetona) sulfonado
SPPE	Poli (éter-cetona ftalazinona) sulfonado
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termo Gravimétrica
V	Volt
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectroscopy</i> – Dispersão de comprimento de onda
Z'	Eixo real
Z''	Eixo imaginário

## RESUMO

Membranas hidrocarbônicas não fluoradas têm sido desenvolvidas para uso em substituição as membranas fluoradas (Nafion<sup>®</sup>) em células a combustível de eletrólito polimérico (PEMFC), ou em temperaturas superiores a 80 °C, ou em células com adição direta de álcool. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de membranas hidrocarbônicas catiônicas, desenvolvidas para uso em célula a combustível alimentada com etanol (DEFC), e de camadas de difusão gasosa (GDL – *Gas Diffusion Layer*) e eletrodos (GDE – *Gas Diffusion electrode*) preparados para uso com as mesmas. Duas membranas hidrocarbônicas (E-750 e P-730) da empresa *FuMATech*<sup>®</sup>/GR foram avaliadas quanto à capacidade de troca iônica e grau de inchamento em água/etanol, quanto a composição química, morfologia, comportamento térmico e viscoelástico e condutividade por impedância. As GDLs foram preparadas a partir de uma emulsão aquosa de Teflon<sup>®</sup> e pó de carbono Vulcan XC-72R<sup>®</sup>, com e sem agente emulsificante (resina sulfonada), dispersa em ambas as faces do tecido de carbono pelo método de aspersão. Os GDEs foram preparados pela deposição de emulsão catalítica de diferentes eletrocatalisadores sobre as respectivas GDLs do ânodo e catodo. Os GDEs anódico e catódico foram preparados com 1 mg.cm<sup>-2</sup> do eletrocatalisador de PtSn/C 20% (75:15) e de Pt/C (20:80), respectivamente, e caracterizados por MEV-EDS. As características físico-químicas das membranas hidrocarbônicas foram similares às apresentadas pela membrana Nafion<sup>®</sup>. O desempenho do protótipo de célula unitária DEFC com as membranas *FuMATech*<sup>®</sup> foi inferior ao obtido com a membrana Nafion<sup>®</sup> usando-se GDE comercial. Por outro lado, ensaios com a membrana Nafion<sup>®</sup> utilizando-se os eletrodos preparados neste trabalho e eletrodos comerciais apresentaram valores de potencial similares.

Palavras-chave: célula a combustível, GDL, GDE, eletrodos, membrana eletrólito hidrocarbônica, etanol.

## ABSTRACT

Non-fluorinated hydrocarbon cationic membranes have been developed for use instead of Nafion<sup>®</sup> in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs), or at higher temperatures than 80 °C, or in fuel cells fed with alcohol. The aim of this work was to evaluate the performance of commercial non-fluorinated hydrocarbon cationic membranes with potential use in direct ethanol fuel cell (DEFC), and also evaluate the Gas Diffusion Layer (GDL) and Gas Diffusion electrode (GDE) prepared for use with them. Two hydrocarbon membranes (E-750 and P-730) produced by *FuMATech*<sup>®</sup>/GR were analyzed according to their ion exchange capacity, water uptake in water/alcohol solution, morphology, chemical composition, thermal and viscoelastic behaviour, and conductivity by impedance. The GDLs were prepared by spraying an aqueous emulsion of Vulcan carbon/Teflon<sup>®</sup>, with and without emulsifier agent (sulfonated hydrocarbon resin), in both sides of a carbon fabric. The electrodes were prepared by the respective deposition of the electrocatalysts emulsions on the cathode and anode GDLs. The anodic and cathodic GDEs were prepared with 1 mg.cm<sup>-2</sup> of the electrocatalyst of PtSn/C 20% (75:15) and of Pt/C (20:80), respectively, which were characterized by SEM-EDS. The physicochemical properties of the hydrocarbon membranes were similar to the Nafion<sup>®</sup> membrane ones. The potential values obtained in a DEFC prototype unit cell with *FuMATech*<sup>®</sup> membranes were lower than those with Nafion-117 membrane. On the other hand, the performance of the DEFC prototype with Nafion-117 membrane was the same if used GDEs commercial or here prepared.

Keywords: Fuel Cell, GDL, GDE, electrode, electrolyte membrane, ethanol.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a uma maior conscientização em relação a degradação do meio ambiente, um dos grandes desafios atualmente é a busca incessante de fontes de energia alternativas. Devido a escassez de combustíveis fósseis no futuro, bem como a poluição do meio ambiente causada por estes, pesquisas e desenvolvimento de células a combustível passou a ter importância considerável nos últimos anos, principalmente por se tratar de uma forma de produção de energia sustentável. As células a combustível, entre outras passou a ser uma das alternativas mais promissoras para produção de energia, por apresentarem diversas aplicações tecnológicas além de serem praticamente não poluentes e apresentarem alta eficiência na conversão de energia química em elétrica sem a necessidade de combustão [1].

Existem diferentes tipos de células a combustível, sendo a classificação baseada no tipo de eletrólito utilizado e conseqüentemente na temperatura de operação. Dentre os vários tipos de células a combustível existentes, a célula tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) tem sido uma das mais pesquisadas ultimamente, tendo como característica fundamental o uso de eletrólitos poliméricos. As PEMFCs se destacam dentre as demais por apresentarem elevada densidade de potência, baixo peso, simplicidade de operação e alta estabilidade química [1,2]. As células a combustível do tipo PEMFC podem ser alimentadas diretamente por alcoóis (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*), sendo denominadas DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) aquelas alimentadas com metanol, e DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*) as alimentadas com etanol [3,4,5].

O combustível padrão para a operação de uma PEMFC é o hidrogênio ( $H_2$ ) altamente puro, que apresenta custo de produção relativamente alto, bem como certas dificuldades relacionadas à estocagem e transporte. O uso de combustíveis líquidos alternativos tem sido largamente estudado, dentre estes, alcoóis tais como metanol, etanol, etilenoglicol, entre outros. O etanol vem recebendo maior destaque nos últimos tempos, por ser renovável, menos tóxico que o metanol e ter possibilidade de produção em grande quantidade através da biomassa, além de ser um combustível estratégico para o Brasil [6]. As células a combustível de



etanol direto (DEFCs) operam em temperaturas baixas e geram energia através de reação de oxirredução, e por apresentarem cinética lenta necessitam de eletrocatalisadores altamente eficientes capazes de acelerar e ao mesmo não sofrer desativação pelos produtos intermediários da oxidação do etanol.

Dentre os grandes desafios relacionados à tecnologia de células tipo DEFC's, está à obtenção de membranas alternativas a membrana Nafion<sup>®</sup>. A membrana Nafion<sup>®</sup> opera em baixas temperaturas (~80 °C), onde perde sua condutividade drasticamente em temperaturas superiores devido a perda de água da membrana. A Nafion<sup>®</sup> apresenta baixa eficiência quando aplicada em células com etanol, pois a reação de oxidação do etanol em baixas temperaturas ocorre de forma incompleta devido a dificuldade na quebra da ligação C-C presente na molécula de etanol. A permeabilidade do etanol através da membrana Nafion<sup>®</sup> (crossover), é um dos pontos críticos no desempenho de uma DEFC, pois, causa a adsorção de combustível e intermediários na superfície do cátodo gerando um potencial misto, diminuindo o desempenho energético global na DEFC [7,8].

Desta maneira, dentre os principais desafios para melhorar o desempenho de células DEFC, faz se necessário à busca por eletrólitos com maior estabilidade química frente ao etanol, mais eficientes em temperaturas superiores a 80°C a fim de favorecer a cinética da reação, diminuir a permeabilidade do etanol elevando a condutividade, além de diminuir o envenenamento do catalisador. Tendo em vista o grande potencial de uso de DEFC's, membranas hidrocarbônicas aromáticas não fluoradas tem sido desenvolvidas para tal, entre as quais pode se destacar aquelas produzidas pela empresa *FuMATech*<sup>®</sup> na Alemanha [9].

O presente trabalho está voltado ao estudo de avaliação de membranas hidrocarbônicas não fluoradas comerciais (*FuMATech*<sup>®</sup>/GR) quanto suas propriedades e desempenho em célula a combustível alimentadas com etanol (DEFC), utilizando camadas de difusão gasosa-eletrodo comercial e preparadas neste trabalho.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência e desempenho de membranas catiônicas comerciais da empresa *FuMATech*<sup>®</sup> em protótipo de célula unitária com alimentação direta de etanol, comparativamente a membrana Nafion-117 (DuPont<sup>®</sup>).

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Avaliação das características das membranas comerciais da *FuMATech*<sup>®</sup>
- Desenvolvimento de procedimento padrão para a preparação de camada de difusão gasosa e camada eletrodo-difusão gasosa (GDE)
- Adição de emulsificante (resina) na emulsão difusora e avaliação comparativa entre a GDL com e sem resina e a GDL comercial
- Montagem e otimização de um sistema para confecção de camada de difusão gasosa via método spray
- Levantamento de curvas de polarização em protótipo de célula alimentada com etanol com os componentes produzidos

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão apresenta uma breve descrição sobre os tipos de células a combustível, e aborda principalmente aquela de eletrólito polimérico ou PEMFC (*Proton Exchange Membrane ou Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) e variações destas, nas quais o combustível é um álcool, genericamente denominada DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*), ou DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) se o combustível é metanol, e DEFC (*Direct Ethanol Fuel Cell*) se etanol, bem como os principais componentes envolvidos na oxidação do combustível (hidrogênio ou álcool) e redução do oxigênio.

#### 3.1. Tipos de células a combustível

O grande interesse no desenvolvimento de pesquisas científico-tecnológica em células a combustível (CaCs ou FCs – *Fuel Cells*) nos últimos anos se deve ao fato destas proporcionarem a conversão de energia química em energia elétrica, permitindo a produção de energia de forma sustentável. Estas FCs apresentam densidade de potência satisfatória e operam de forma constante se alimentadas continuamente com o combustível hidrogênio, não causando poluição ambiental. O combustível hidrogênio pode ser adicionado diretamente a célula a combustível ou ser produzido *in situ* em processo prévio pela combustão de gás de reforma, ou pela adição direta na FC de um composto rico em hidrogênio, como por exemplo, metanol, etanol, etc, o qual deverá sofrer oxidação total para produção do hidrogênio, dependendo do tipo de FC [1,2,10,11,12].

O conceito de uma célula a combustível foi estipulado pelo físico Inglês William Groove há mais de 150 anos, por volta de 1839 [1,10,11], durante seus experimentos sobre a eletrólise d'água, sendo o processo inverso desta reação, ou seja, a reação eletroquímica entre hidrogênio e oxigênio com geração de energia. A aplicação prática de uma FC ocorreu somente por volta dos anos 60, nos programas espaciais norte-americano, sendo utilizada uma célula a combustível tendo como eletrólito uma solução de KOH, denominada célula alcalina ou AFC (*Alcaline Fuel Cell*). Devido à necessidade crescente de produção de energia com baixo impacto ambiental, e o previsível esgotamento do petróleo

em futuro próximo, a tecnologia de FCs passou a ter grande destaque no cenário mundial como alternativa sustentável na geração de energia [1,2,10].

As principais vantagens da tecnologia das células a combustível são a alta eficiência energética e não emissão de poluentes o que garante as FCs destaque em nível econômico e ambiental dentro da matriz energética mundial já inserida em aplicações industriais em alguns países. Outras vantagens das FCs são a alta confiabilidade, operação sem ruído e baixa emissão de poluentes. Entretanto, por se tratar de tecnologia relativamente recente, estes dispositivos ainda apresentam alguns obstáculos, como alto custo, e no caso de células operando com adição direta de hidrogênio, problemas relacionados à produção, armazenamento e distribuição do combustível [3,10,12].

De uma maneira geral, as células a combustível são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, quanto à temperatura de operação (se alta ou baixa), bem como quanto à espécie iônica transportada no eletrólito. A Tabela 1 mostra os tipos de células segundo o tipo de eletrólito, bem como as principais características e aplicações desta. As FCs têm basicamente o mesmo princípio de operação, sendo estas compostas por dois eletrodos, o ânodo (oxidação do  $H_2$ ) e o cátodo (redução do  $O_2$ ), separados pelo eletrólito responsável pelo transporte dos íons  $H^+$  do anodo para o cátodo [1,10,11]

As células a combustível PEMFC, DAFC e AFC são FCs que operam em temperaturas de 80 °C a 120 °C e são chamadas de FCs de baixa temperatura. As células a combustível de carbonato fundido ou MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) e de óxido sólido ou SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) são FCs que operam em temperaturas superiores a 500 °C e são chamadas de FCs de alta temperatura. A célula a combustível de ácido fosfórico ou PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) opera em temperaturas entre aquelas de operação das FCs de baixa e alta temperatura, e é chamada de FC de temperatura intermediária.

Dentre os diversos tipos de células as mais promissoras e estudadas atualmente são as PEMFC, para uso em aplicações móvel e a SOFC para uso em aplicações estacionárias. A PEMFC tem como vantagem elevada densidade de potência, baixo peso, simplicidade de operação, alta estabilidade química e temperatura de operação de aproximadamente 80 °C, na qual a membrana se

encontra hidratada e apresenta alta condutividade protônica [1,10-13]. A SOFC tem a vantagem de utilizar como combustível para geração de hidrogênio gás de reforma já que sendo estacionária e pode ter acoplado à mesma um reformador de gás. Tem-se observado avanços significativos no desenvolvimento dos diferentes componentes, como catalisadores, eletrólitos, estrutura dos eletrodos, bem como um melhor entendimento da difusão gasosa na célula e inundação dos canais e eletrodos pela água gerada [6,11].

**Tabela 1.** Principais tipos de células a combustível (adaptado de [1])

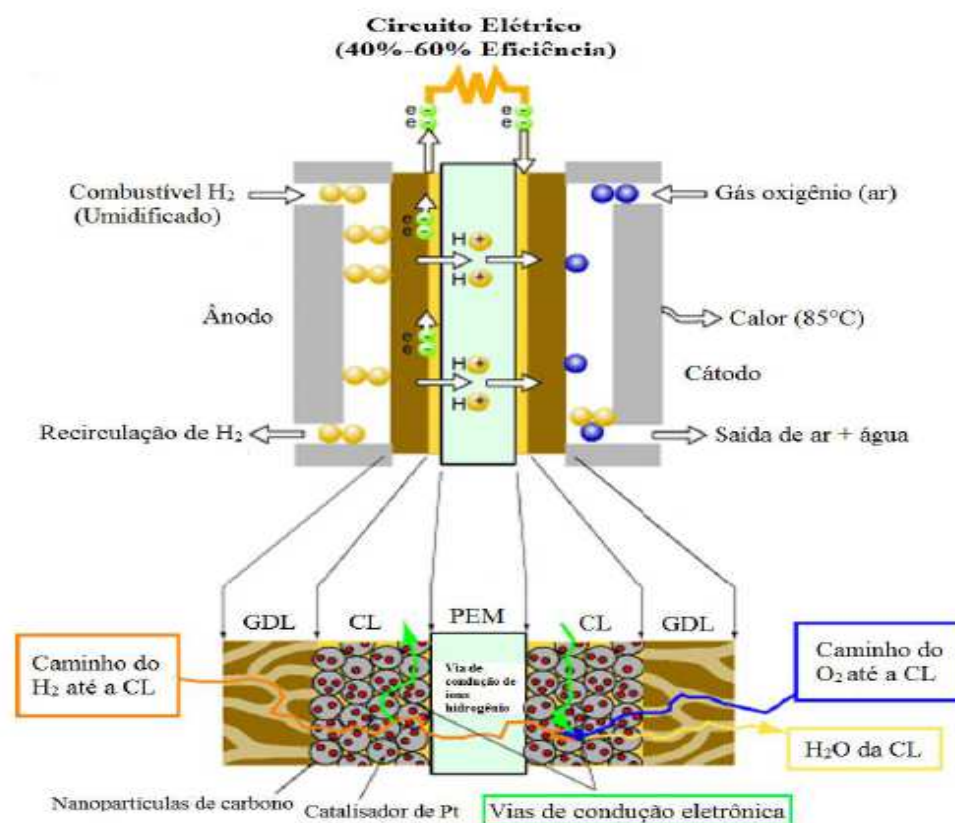
Parâmetro	PEMFC	DAFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Eletrólito</b>	Polímero (SO <sub>2</sub> O <sup>-</sup> H <sup>+</sup> .H <sub>2</sub> O)	Polímero (SO <sub>2</sub> O <sup>-</sup> H <sup>+</sup> .H <sub>2</sub> O)	KOH (OH <sup>-</sup> )	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )	Carbonatos fundidos (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )
<b>Faixa de temperatura</b>	80 – 120	80 - 120	60 - 90	160 - 220	650 - 700	800 - 1000
<b>Combustível</b>	H <sub>2</sub>	Álcool	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
<b>Catalisador</b>	Pt	Pt/Ru	Pt	Pt	Ni/Cr	Ni/Cr
<b>Oxidante</b>	Ar	Ar	Ar + água	Ar	Ar + CO <sub>2</sub>	Ar
<b>Potência Típica</b>	< 250kW	< 50kW	< 50kW	50kW – 300 kW	300 kW – 3MW	50 kW - MW
<b>Reação Anódica</b>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + 2(OH) <sup>-</sup> → 2 H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + O <sup>2-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>
<b>Reação Catódica</b>	½ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	¾ O <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → 3 H <sub>2</sub> O	½ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O + 2 (OH) <sup>-</sup>	½ O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	½ O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> → O <sup>2-</sup>
<b>Reação total</b>	H <sup>+</sup> + ½ O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH + ¾ O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + ½ O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + ½ O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O.	H <sub>2</sub> + ½ O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> + ½ O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O
<b>Vantagens</b>	Alta densidade de potência. Operação flexível, mobilidade.	Alta densidade de potência. Operação flexível, mobilidade.	Cinética de redução de O <sub>2</sub> favorável. Alta eficiência	Maior desenv. tecnológico. Tolerância a CO.	Tolerância a CO/CO <sub>2</sub> . Eletrodos de Ni. Reforma interna.	Alta eficiência (cinética favorável). Reforma interna
<b>Desvantagens</b>	Custo da membrana e catalisador Contaminação do catalisador com CO.	Custo da membrana e catalisador Contaminação do catalisador com CO.	Sensível a CO <sub>2</sub> , necessita de remoção de água e gases ultrapuros.	Controle da porosidade do eletrodo. Eficiência limitada pela corrosão. Sensível a CO.	Corrosão do cátodo Interface trifásica de difícil controle.	Problemas de materiais. Expansão térmica.
<b>Aplicações</b>	Veículos automotores, espaçonaves, unidades estacionárias	Veículos automotores, espaçonaves, unidades estacionárias	Unidades Estacionárias veículos e espaçonaves	Unidades estacionária, geração de calor	Unidades estacionárias, cogeração de eletricidade / calor.	Unidades estacionárias cogeração de eletricidade / calor.

Atualmente a PEMFC devido a baixa temperatura de operação, por ser compacta e leve, ter fácil acionamento sob demanda de alta densidade de potência e alta eficiência na conversão de energia química em elétrica, com baixa emissão de poluentes, é sem dúvida a FC mais promissoras para substituição do motor a combustão, em veículos ou na indústria automotiva, na qual tem sido exaustivamente avaliada. A flexibilidade de diferentes configurações, torna a PEMFC candidata única para diferentes bens portáteis, principalmente em eletrônicos, além do uso potencial em aplicações estacionárias [9,14].

### 3.1.1. Célula a combustível de polímero eletrólito

Inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos em célula a combustível do tipo PEMFC alimentadas com hidrogênio [2-6,14]. A **Figura 1** mostra um esquema simplificado dos componentes e funcionamento de uma PEMFC com alimentação de hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, separados por um eletrólito polimérico, sendo esta uma membrana catiônica trocadora de prótons, responsável pelo transporte dos íons  $H^+$  do ânodo para o cátodo.

**Figura 1.** Representação esquemática da célula a combustível tipo PEMFC [1,9].



No ânodo, o hidrogênio sofre oxidação gerando prótons e elétrons (*eq. 1*). Os elétrons fluem para o cátodo através do circuito externo produzindo corrente elétrica, e os prótons atravessam o eletrólito polimérico responsável pelo transporte dos íons  $H^+$  do ânodo para o cátodo. No cátodo, o oxigênio reduzido combina com os prótons com formação de água e liberação de calor (*eq. 2*) [15-17]. Ambas as reações de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio ocorrem no eletrodo, catalisadas pelos eletrocatalisadores, na interface entre a camada de difusão e a membrana trocadora de prótons, cuja reação eletroquímica global de formação da água (*eq.3*), apresenta potencial teórico e termodinâmico de 1,23 V [10,11,14,16]. As reações de parciais de oxidação e redução que ocorrem no ânodo e cátodo, respectivamente, em uma PEMFC, bem como a reação global entre hidrogênio e oxigênio estão exemplificadas nas equações químicas de (1) a (3).



O principal componente da PEMFC é o conjunto eletrodo-membrana-eletrodo (MEA – *Membrane Electrode Assembly*), composto pelo ânodo ou camada catalítica anódica, pelo eletrólito polimérico, e pelo cátodo ou camada catalítica anódica (*Fig. 1*). Justaposta aos eletrodos, na interface oposta ao eletrólito polimérico, tem-se a camada de difusão de gasosa (GDL - *Gas Diffusion Layer*) responsável pela dispersão homogênea do combustível e do oxigênio em toda a interface com o eletrodo [10,12,16,17]. Os eletrodos ou a camada eletrocatalítica contêm carbono ativo responsável pela saída dos elétrons em direção ao circuito externo, e entrada em direção à interface eletrodo-eletrólito polimérico.

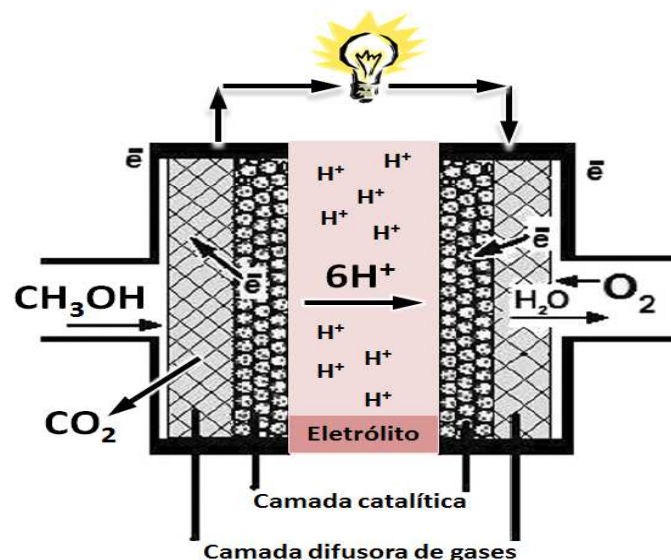
O eletrólito polimérico mais utilizado neste tipo de célula é a membrana Nafion<sup>®</sup>, desenvolvida pela DuPont por volta da década de 1960, à base de um polímero fluorado composto por politetrafluoretileno (PTFE) tendo ramificações fluoradas de éter vinila com grupo sulfônico ácido ( $SO_3H$ ), responsável pela condução protônica através da membrana [1,2,4,15].

Em alternativa ao combustível hidrogênio, para que células a combustível possam operar diretamente com combustíveis líquidos, em aplicações onde o uso de hidrogênio gás é inviável, com diminuição dos riscos associados ao armazenamento, transporte e distribuição de hidrogênio, outras membranas e eletrocatalisadores tem sido desenvolvidos para uso em FCs, como por exemplo as DMFC e DEFC, alimentadas diretamente com álcool ou outro composto rico em hidrogênio [1,5].

### 3.1.2. Célula a combustível de Metanol Direto (DMFC)

A célula a combustível a metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) utiliza metanol como combustível, na forma líquida ou vaporizado, diluída com água ( $H_2O$ ) e nitrogênio. A DMFC tem atraído grande atenção devido suas vantagens como baixo custo, baixa temperatura de operação, facilidade no transporte e de armazenamento do combustível [1,2,13]. A **Figura 2** representa a estrutura do funcionamento básico de uma DMFC, na qual o metanol sofre oxidação anódica direta, não necessitando de reforma para produção de hidrogênio.

**Figura 2.** Esquema do princípio de operação de uma DMFC (adaptado de [17])

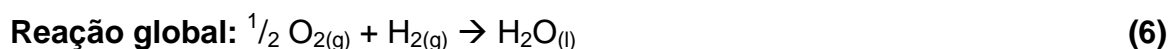
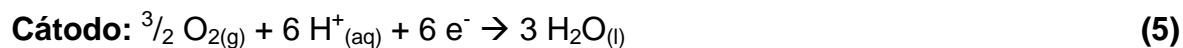
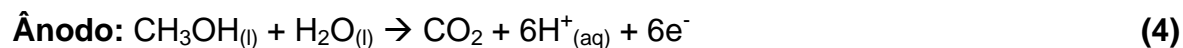


O metanol é convertido em dióxido de carbono e hidrogênio no ânodo e o hidrogênio produzido é oxidado gerando prótons e elétrons. Os prótons atravessam o eletrólito polimérico para reagir com os íons oxigênio com formação



de água, segundo a mesma reação padrão numa célula a combustível típica de membrana polimérica ou PEMFC [18,19].

As reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo da DMFC e a reação química geral estão exemplificadas nas equações químicas de (4) a (6).



A reação de eletro-oxidação completa do metanol envolve 6 elétrons, porém sua cinética é lenta, formando intermediário, entre eles o monóxido de carbono (CO), veneno catalítico. Como a DMFC opera em baixas temperaturas (<100 °C), a conversão do metanol para hidrogênio e dióxido de carbono envenena o catalisador de platina, diminuindo os sítios ativos para futura adsorção de álcool, podendo impedir que a reação de eletro-oxidação prossiga [1,9,20].

Outro problema que células a combustível de metanol apresentam é com relação ao (*crossover*) onde a membrana Nafion<sup>®</sup> perde consideravelmente sua eficiência devido a alta permeabilidade ao álcool metílico. Portanto atualmente membranas hidrocarbônicas não fluoradas tem sido como alternativa a membrana Nafion por possuírem alta estabilidade térmica e baixa permeabilidade ao metanol [20-22]. As DMFCs ainda e encontram em desenvolvimento, mas já têm demonstrado resultados encorajadores, principalmente para uso em aparelhos portáteis, como telefone, celular e laptop, com potencial de mercado para esta tecnologia. O maior estudo tem sido em células alimentadas com metanol, no entanto há estudos que visam viabilizar o uso de etanol, por ser um combustível menos tóxico e com infraestrutura de distribuição já existente [1,2,12,20].

### 3.1.3. Célula a combustível de Etanol Direto (DEFC)

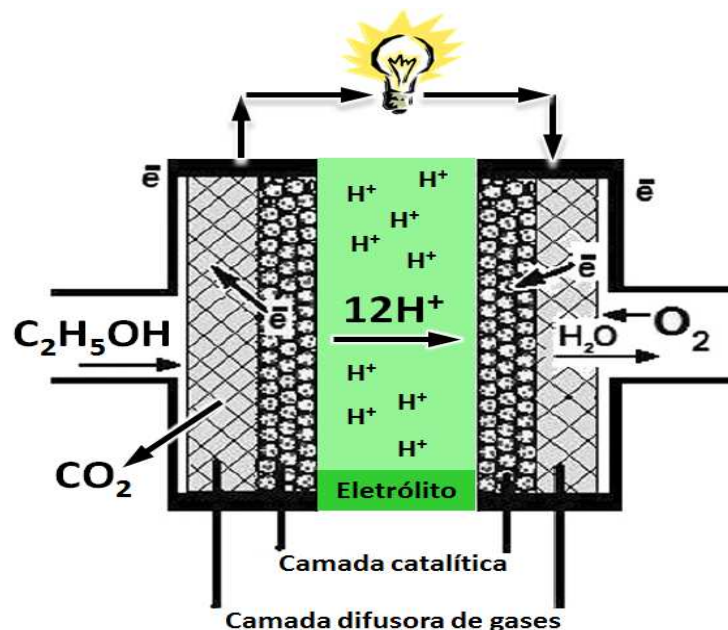
Na tentativa de viabilizar o uso de células a combustível, nos últimos anos uma série de trabalhos científicos tem sido dedicados a termodinâmica e investigações experimentais de células a combustível alimentadas com etanol. O etanol é proveniente de fontes renováveis e produzido em grandes quantidades a

partir de produtos agrícolas e obtido por processo simples de fermentação e destilação de produtos naturais como beterraba, cana-de-açúcar, milho e biomassa, e proporcionou um grande avanço na geração de energia, por possuir densidade energética teórica elevada ( $\sim 8,0 \text{ kWh.Kg}^{-1}$ ). Para o Brasil, maior plantador mundial de cana-de-açúcar, o etanol é uma alternativa atraente por ser um combustível estratégico, sendo produzido e distribuído em todo o país tendo em vista já ser largamente utilizável como combustível há mais de 20 anos [23-25].

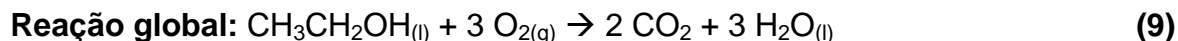
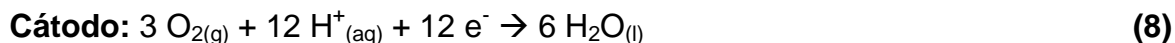
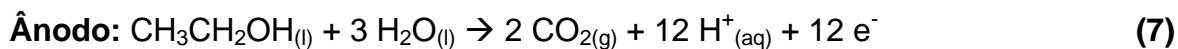
O combustível etanol apresenta vantagem em relação ao metanol por ser menos tóxico, além de possuir maior ponto de ebulição ( $82 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Apesar das vantagens do uso de etanol, sua oxidação direta apresenta uma série de dificuldades, relacionadas à sua reação lenta e aos intermediários da reação que interferem diretamente na conversão completa do etanol [14,25,26].

A célula DEFC tem basicamente o mesmo princípio de funcionamento de uma DMFC, como pode ser observado na **Figura 3**. Nesta, uma solução aquosa de etanol é alimentada diretamente no ânodo, no qual é oxidado por um eletrocatalisador produzindo prótons e elétrons. Os prótons ( $\text{H}^+$ ) são transportados ao cátodo através do eletrólito polimérico e os elétrons fluem através do circuito externo até o cátodo onde há a produção dos íons oxigênio e consequente formação de água.

**Figura 3.** Esquema do princípio de operação de uma DEFC (adaptado de [17])



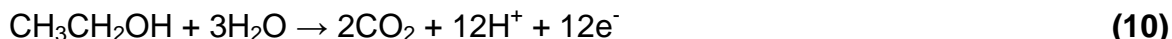
As reações químicas que ocorrem no ânodo e no cátodo da DEFC, e a reação química geral estão exemplificadas nas equações químicas de (7) a (9).



Uma das principais vantagens da utilização do etanol é sua alta densidade energética, a qual corresponde a 12 elétrons por molécula em sua oxidação total, gerando um potencial padrão igual a 1,145V o que justifica as pesquisas e desenvolvimento em DEFCs [1,12,26]. A eletro-oxidação do etanol é mais complexa que a do metanol, devido a dificuldade de ruptura da ligação C-C, necessitando maior energia com formação de intermediários (subprodutos), que envenenam a superfície do eletrocatalisador de platina (Pt/C) fazendo com que a oxidação completa do etanol a  $\text{CO}_2$  seja pouco favorecida, o que diminui a eficiência do sistema [12,25-28].

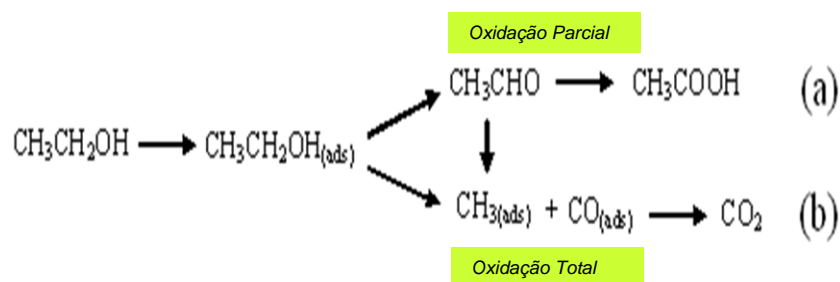
A platina é conhecida como um excelente catalisador para oxidação do etanol, devido à sua alta atividade. No entanto, o uso de platina pura como eletrodo anódico em uma DEFC não é aconselhável, já que esta é rapidamente envenenada pelas espécies fortemente adsorvidas provenientes da dissociação do etanol. O  $\text{CO}_{\text{ads}}$  é uma das principais espécies que bloqueiam os sítios catalíticos já que há formação de complexo Pt-CO estável, quando a célula opera em baixa temperatura [29,30]. Para minimizar este envenenamento da Pt outros catalisadores ou co-catalisadores, na forma de catalisadores bimetálicos ou nanopartículas, particularmente rutênio e estanho têm sido utilizados. Muitos estudos têm sido abordados avaliando-se a presença de um segundo metal sobre a atividade específica da Pt e entre os eletrocatalisadores de platina à base de catalisadores bimetálicos, Pt-Sn são os que apresentam melhores resultados até o presente momento frente a oxidação do etanol. Devido à contaminação na superfície do eletrocatalisador de platina, estudos vêm sendo realizados na preparação de eletrodos com adição de um segundo ou terceiro metal conhecidos como eletrocatalisadores binários e ternários [12,27,28].

A reação de oxidação do etanol é dependente da sua concentração, e a oxidação é eletroquimicamente conduzida por diferentes caminhos em diferentes superfícies catalíticas ou meios, o que dificulta uma explicação exata do mecanismo de eletro-oxidação [30]. A reação de oxidação completa do etanol esta exemplificada na equação química 10.



A reação de oxidação incompleta do etanol (**Fig.4**) conduz a formação de aldeído e ácido acético com 2 e 4 elétrons de rendimento, respectivamente, enquanto a rota de formação do  $\text{CO}_2$  (12 elétrons) é raramente obtida [1,12,25] Os subprodutos intermediários são o maior problema na reação de oxidação do etanol, onde grandes quantidades de produtos de oxidação, etanal ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) e ácido etanoico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), são formados no eletrocatalisador de platina (Pt), levando a uma perda na capacidade do combustível de gerar eletricidade. Portanto, a conversão total de etanol para o  $\text{CO}_2$  é o principal desafio na eletrocatalise deste álcool [12,29-32].

**Figura 4.** Esquema da reação de oxidação do etanol.



Outro problema encontrado em relação a utilização de etanol é devido a sua alta difusividade nas membranas perfluorsulfonadas atualmente utilizadas em PEMFC. O fenômeno da permeabilidade do etanol através do Nafion<sup>®</sup> é muito conhecido como *crossover*, sendo um fator importante e um dos pontos críticos no desempenho de uma DEFC, pois diminuiu seu desempenho global [31,34].

Esta permeabilidade através da membrana (*crossover*), passando do ânodo ao cátodo, além de resultar em desperdício de combustível, pode ainda causar o

envenenamento do catalisador de platina no cátodo [31,32]. O processo de *crossover* ocorre quando o etanol difunde do ânodo para o cátodo através da membrana, ocasionando o envenenamento do catalisador de platina no cátodo, diminuindo a eficiência da célula drasticamente em até 50% em baixas densidades de corrente [32,33].

Membranas para aplicação em células a combustível a etanol direto (DEFC), devem fornecer o transporte de prótons (função eletrólito) e reter substâncias como combustível e intermediários no lado do ânodo e do oxidante no cátodo (função de barreira). No caso de células de combustível de álcool direto, muitos estudos foram realizados em metanol como combustível em células a combustível de metanol direto (DMFC). Apenas alguns estudos são conhecidos com aplicação de etanol direto em células a combustível do tipo PEMFC.

No entanto, há sérias limitações no desenvolvimento da tecnologia de DEFC principalmente quando se opera sobre o material PEMFC mais típico, o eletrólito Nafion<sup>®</sup>, a qual opera em temperatura relativamente baixa (<90 °C). Possíveis soluções para este problema seria a troca do eletrólito, ou seja, a substituição da membrana Nafion<sup>®</sup> por outros polímeros condutores iônicos, que possibilitem um aumento da temperatura de operação da célula e um menor *crossover* [33,34].

#### 3.1.4. Células tipo PEMFC para alta temperatura

Células a combustível do tipo PEMFC, usualmente são operadas em torno de 80 °C. Esta temperatura de operação é considerada baixa, causando algumas limitações, e a tolerância reduzida à impurezas dos combustíveis. O aumento da temperatura operacional da PEMFC para 150 °C poderia trazer benefícios para a célula a combustível, devido à diminuição de sobrepotenciais de polarização, resultantes do aumento da cinética das reações eletroquímicas, aumento da tolerância ao CO e outros contaminantes e melhora do gerenciamento de água e calor [35].

Os sítios catalíticos da Pt utilizados como eletrocatalisadores em PEMFC sofrem um bloqueio quando absorvem qualquer que seja a quantidade de CO, impedindo a adsorção, conseqüentemente, a oxidação de hidrogênio. A adsorção do CO é menos pronunciada com o aumento da temperatura [13,15,33,34].

Este envenenamento pelo CO causa uma redução drástica no desempenho do eletrocatalisador, tornando inviável a utilização de hidrogênio proveniente do uso direto de alcoóis (metanol e etanol) como combustível, uma vez que o CO seria gerado como subproduto [36]. Para minimizar os efeitos de envenenamento por CO nos sítios eletrocatalíticos da Pt duas importantes alternativas vem sendo traçadas: i) a busca por eletrocatalisadores mais tolerantes ao CO, baseados em Pt e metais de transição com propriedades oxofílicas e ii) o aumento da temperatura de operação da célula, que de uma maneira geral, favorece todas as reações eletródicas, inclusive a reação de oxidação de CO a CO<sub>2</sub> [13,15,37].

Durante o funcionamento, nas temperaturas usuais de uma PEMFC, ocorre arraste eletro-osmótico juntamente com a água produzida pela reação de redução do oxigênio causando acúmulo de água (encharcamento) no eletrodo catódico, onde a água é produzida, bloqueando os sítios ativos do eletrocatalisador para a adsorção de O<sub>2</sub>. Com o aumento da temperatura, o gerenciamento da água é facilitado, aumentando a difusividade da água no interior do eletrólito, melhorando o gerenciamento de água, pois parte da água evapora, sendo mantido apenas o vapor d'água que entra com os reagentes na célula a combustível, principalmente em elevadas correntes, diminuindo os efeitos de limitação por transporte de massa [15,38,39]. O aumento de temperatura de operação de células PEMFC tem um papel importante no gerenciamento de calor destes dispositivos, uma vez que as reações eletródicas são exotérmicas. Sendo necessário o uso de sistemas de umidificação para evitar o sobreaquecimento da célula evitando a diminuição do desempenho da célula por perda de condutividade da membrana [40].

Como atualmente a membrana mais utilizada em PEMFC é a Nafion<sup>®</sup>, e sua aplicação esta limitada a temperaturas de 80 a 100 °C, estudos com membranas não fluoradas vêm sendo realizados para atender a viabilidade comercial destes dispositivos em temperaturas superior a 100 °C. O aumento da temperatura de operação para valores superiores ao ponto de ebulição da água causa a desidratação das membranas sulfonadas, provocando uma diminuição da condutividade iônica do eletrólito e conseqüentemente as cadeias poliméricas perdem estabilidade mecânica e estrutural [41,42]

### **3.2. Eletrólitos poliméricos ou membrana trocadora de prótons**

A célula a combustível com membrana trocadora de prótons, que usa uma membrana de polímero sólido como eletrólito, é considerado uma das mais promissoras alternativas de geração de energia limpa para equipamentos portáteis e eletrônicos compactos por causa da sua dimensão reduzida, baixo peso, baixo custo e aplicações em equipamentos fixos em função da sua baixa emissão de poluentes, baixa temperatura de operação, alta densidade de energia e rápida configuração [43,44].

Atualmente, os materiais poliméricos mais utilizados para membranas trocadoras de prótons são distribuídos em cinco classes principais:

- Ionômeros perfluorados;
- Polímeros parcialmente perfluorados;
- Membranas não fluoradas com cadeia aromática;
- Hidrocarbonetos não fluorados; e
- Blendas ácido-base.

A membrana polimérica condutora protônica é um dos elementos fundamentais da célula, devendo apresentar um bom desempenho como também certas características, como por exemplo [35]:

- Alta condutividade iônica e protônica;
- Estabilidade química, eletroquímica e mecânica (por longos períodos);
- Baixa permeabilidade ao redutor e oxidante ( $H_2/O_2$ );
- Baixo fluxo eletro-osmótico; e
- Estabilidade térmica.

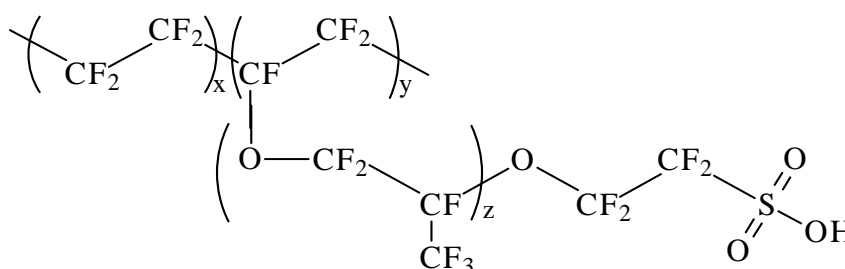
As membranas de troca protônica geralmente consistem em polímeros, subdividido em perfluorados e polímeros não fluorados. Várias modificações são estudadas para melhorar as propriedades destas membranas poliméricas como permeabilidade de combustível, a condutividade de prótons ou estabilidade.

### 3.2.1. Membranas fluoradas

Durante a operação de uma célula PEMFC, os prótons originados no ânodo são transportados ao cátodo através do eletrólito ou da membrana polimérica. Dentre as classes de polímeros utilizados para preparação de membranas, os mais promissores com base nas propriedades físico-químicas mais desejadas, como alta condutividade e estabilidade mecânica e térmica, são os ionômeros perfluorados, entre os quais se destaca a membrana Nafion<sup>®</sup>, desenvolvida e comercializada pela DuPont [35,36]. A membrana Nafion<sup>®</sup> possui elevado desempenho tanto que, atualmente, é a mais utilizada em células do tipo PEMFC. Outras membranas perfluoradas foram desenvolvidas, porém nenhuma delas apresentou propriedades físico-químicas adequadas para utilização em células a combustível de membrana trocadora de prótons [36].

A **Figura 5** apresenta a estrutura química do polímero da membrana Nafion<sup>®</sup>, um copolímero ionômero obtido pela copolimerização de vinil éter perfluorado, contendo grupo terminal  $-\text{SO}_3\text{H}$ , com o tetrafluoroetileno. A membrana Nafion<sup>®</sup> apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, onde a fase hidrofóbica corresponde à cadeia principal de PTFE, e a fase hidrofílica corresponde aos domínios dos grupos laterais sulfonados inseridos à matriz polimérica ( $-\text{SO}_3^-$ ), parte esta responsável pela hidratação e mobilidade protônica na membrana. A presença das cadeias de PTFE confere ao Nafion<sup>®</sup> excelente estabilidade química e mecânica e os grupamentos sulfônicos conferem condutividade protônica à membrana [45-47].

**Figura 5.** Estrutura química do polímero da membrana Nafion<sup>®</sup>.



A condutividade é dependente da química do próton e é normalmente explicada por meio de dois mecanismos de difusão: difusão estrutural, conhecido como mecanismo de Grotthuss, e difusão veicular [10,11,37]. O mecanismo de



Grotthuss ocorre quando os prótons se deslocam pelo eletrólito através da ligação por pontes de hidrogênio com varias moléculas de água, sob efeito de um campo elétrico. De uma forma simplificada, este fenômeno pode ser visualizado como se os prótons fossem transportados de uma molécula de água para outra com concomitante reorganização das moléculas de água vizinhas.

No mecanismo veicular, o movimento iônico ocorre por um arraste eletro-osmótico, similar ao processo de difusão molecular, onde, o íon é transportado junto com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador nas suas diversas formas ácidas ( $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , e  $H_9O_4^+$ ), do ânodo ao cátodo por gradientes de concentração iônica. Entretanto, de uma forma geral, a condução protônica ocorre na região hidrofílica, pelos grupos sulfônicos, que são orientados em bolhas ou canais, quando a membrana está hidratada, ou seja, a condutividade do eletrólito depende da sua composição química microestrutural, bem como as suas propriedades são dependentes da absorção de água [10,11,38,39].

A absorção de água é uma propriedade relacionada com a condutividade protônica, sendo muito importante para uma célula a combustível de etanol direto (DEFC), pois permite avaliar o comportamento da membrana quanto a sua capacidade de solvatação, propriedade esta importante para que haja condutividade protônica necessária para aplicação da mesma em uma célula a combustível. A presença de água aumenta a condutividade, em condições de baixa temperatura (menor que 100 °C), pois os prótons ( $H_3O^+$ ) são solvatados promovendo seu movimento através da membrana. Por outro lado, um excesso de absorção de água leva à instabilidade morfológica, portanto o controle do teor de água é um fator importante na otimização das membranas [48,49].

A espessura da membrana também tem influência no transporte protônico, bem como no desempenho de células PEMFC. Uma alternativa relevante para o aumento do desempenho é o uso de eletrólitos mais finos na confecção do MEA. A espessura do eletrólito interfere diretamente no arraste eletro-osmótico e na difusão reversa, uma vez que tais processos são fortemente dependentes da espessura da membrana, sendo menos significativos em membranas mais finas (< 50  $\mu m$ ). Em membranas mais espessas (> 150  $\mu m$ ), o arraste eletro-osmótico e a difusão reversa são desfavorecidos, principalmente em altas densidades de

corrente. Portanto um equilíbrio entre a espessura e condutância é fundamental para o aprimoramento tecnológico de operação em células PEMFC [39].

O fato da utilização dos ionômeros fluorsulfonatos, principalmente a membrana Nafion<sup>®</sup> receber maior destaque para aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo PEMFC, conseqüentemente se deve por apresentarem características desejadas, como alta resistência química, boa resistência mecânica, capacidade em absorver grandes quantidades de água e principalmente por apresentarem boa condutividade protônica.

No entanto, considerando as desvantagens envolvidas na aplicação das membranas perfluoradas, como o alto custo do Nafion<sup>®</sup>, assim como o seu menor desempenho em altas temperaturas devido à desidratação, o que representa uma barreira à exploração comercial das PEMFCs. Desta forma, membranas não fluoradas com cadeia aromática, têm sido desenvolvidas para uso em células a combustível tipo PEMFC [50].

### 3.2.2. Membranas não fluoradas

Um esforço generalizado está em andamento para desenvolver membranas poliméricas hidrocarbônicas não fluoradas mais econômicas para células a combustível. Estes grupos de membranas se destacam significativamente na pesquisa como alternativa para a substituição da membrana fluorada Nafion<sup>®</sup>, por apresentarem excelentes propriedades, como boa estabilidade química, mecânica e termo oxidativa, além de custo relativamente baixo [51].

Estas membranas mais bem conhecidas desta classe de materiais baseiam-se em polímeros termoplásticos aromáticos, tais como poli(éter éter cetona) (PEEK), poli(ftalazinona éter cetona) (PPEK), poli(aril-éter-cetona) (PAEK), polibenzimidazol (PBI), poli(éter-sulfona) (PES), polisulfona (PSU), poli-imidas (PI) e de poli(sulfeto de fenileno) (PPS). Estes polímeros passam por um processo de sulfonação a fim de proporcionar funcionalidades condutoras [41,53].

Membranas condutoras, constituídas por esta classe de polímeros podem ser consideradas termoplásticas, por se manterem termicamente estáveis até uma temperatura muito mais elevada que membranas constituídas de polímeros fluorados, por serem constituídos de anéis aromáticos na cadeia principal, tornam-se mais rígidas e portanto elevando os valores de transição vítrea.

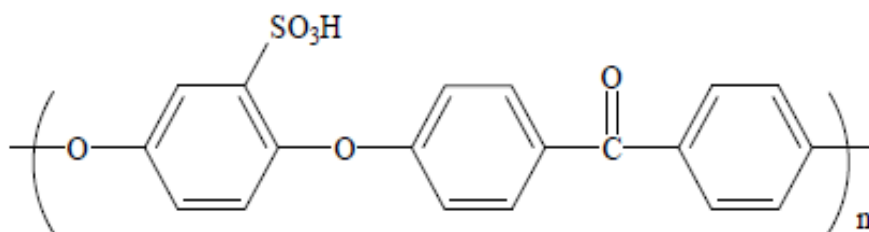
Pesquisas relacionadas com membranas compostas por estrutura aromática são bastante promissoras para células a combustível, pois apresentam várias vantagens em relação a membrana Nafion<sup>®</sup>, destacando-se a ligação C-H de um anel aromático que é bem mais forte que a ligação C-H alifática, tornando estas membranas menos susceptível à degradação oxidativa radicalar [40].

Uma alternativa para se conseguir condução protônica sanando algumas das limitações do Nafion<sup>®</sup> é a funcionalização de polímeros formados por hidrocarbonetos por meio da sulfonação. Podemos citar o poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK) e o poli(éter-cetona ftalazinona) (SPPEK), na tentativa de desenvolver um eletrólito apropriado para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC, principalmente quando alimentadas com álcool metílico ou etílico.

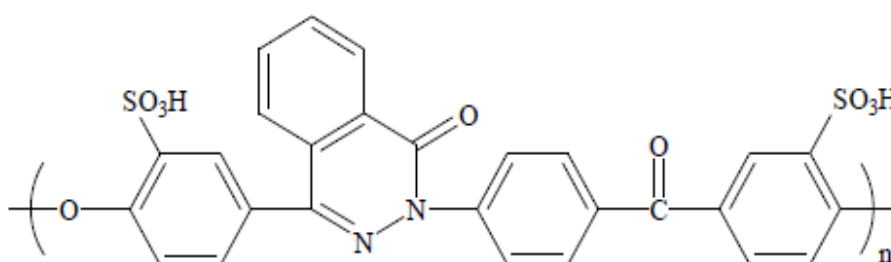
Entre as diversas membranas desenvolvidas com tais polímeros, se destacam as membranas comerciais produzidas pela *FuMATech*<sup>®</sup>, a *Fumapem*<sup>®</sup> E (E-750) e a *Fumapem*<sup>®</sup> P (P-730), compreendendo aplicações propícias em células a combustível do tipo PEMFC, principalmente quando aplicadas com um combustível econômico e ambientalmente correto, como o etanol, pois como elas possibilitam aplicação em temperaturas de operação mais elevadas, conseqüentemente diminui a contaminação da platina e com isso a potência da célula é melhorada.

A **Figura 6** apresenta a estrutura da unidade repetitiva das membranas da empresa *FuMATech*<sup>®</sup> (Alemanha), membrana E-750 a base do polímero poli(éter éter cetona) sulfonado (sPEEK), e membrana P-730 a base do polímero poli(ftalazinona éter cetona) sulfonado (sPPEK). As membranas E-750 e P-730 são constituídas de polímeros com temperatura de transição vítrea (Tg) relativamente altas de aproximadamente 145 °C e 200 °C respectivamente. O elevado valor de Tg destas membranas confere boa estabilidade para manter suas propriedades e características mecânicas e térmicas excelentes quando aplicadas em altas temperaturas. A condutividade protônica destas membranas é da ordem de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> sendo adequadas para uso em temperatura elevada [52,53].

**Figura 6.** Estrutura química dos polímeros constituintes das membranas comerciais hidrocarbônicas E-750 (SPEEK) e P-730 (SPPEK) [20]



**SPEEK** - poli(éter éter cetona) sulfonado.



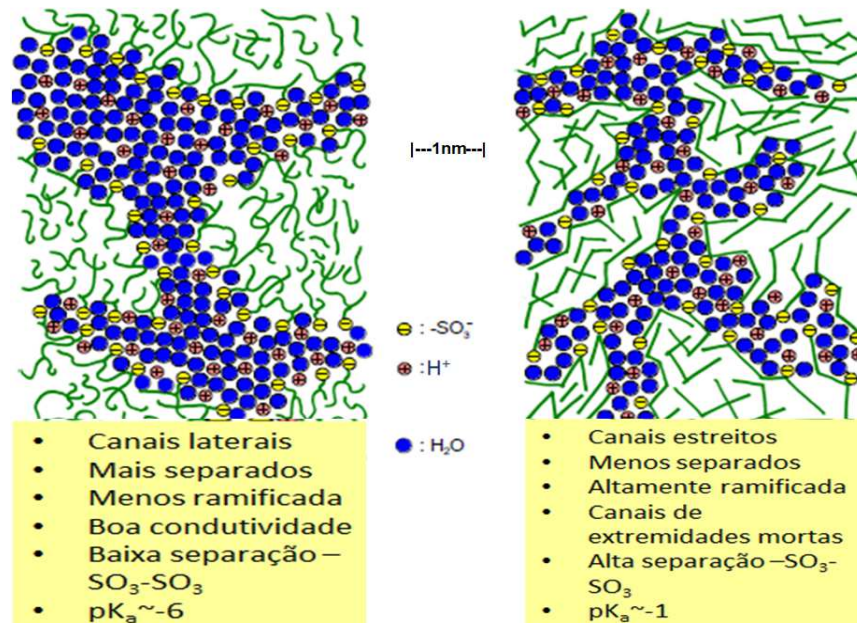
**SPPEK** - poli(ftalazinona éter cetona) sulfonado.

As moléculas do SPEEK e SPPEK são constituídas por uma cadeia polimérica hidrofóbica e grupos hidrofílicos de  $\text{SO}_3\text{H}$ . Estes constituintes são responsáveis pela morfologia da membrana, e, por conseguinte, pelas propriedades físicas e condutividade protônica.

Como pode ser visto na **Figura 7**, apresentam domínios de condução de prótons como a membrana Nafion, porém apresentam canais de condução mais estreitos e os grupos  $-\text{SO}_3^-$  ficam mais separados [53,54]. A princípio, as membranas à base de SPEEK e SPPEK são comercialmente equivalentes em relação à membrana Nafion<sup>®</sup>, principalmente por apresentarem propriedades químicas e físicas adequadas e semelhantes, tais como alto grau de inchamento, estabilidade térmica e a oxidação, alta condutividade elétrica, e excelente propriedades mecânicas.

As membranas *FuMATech*<sup>®</sup> apresentam fácil processabilidade e custo razoável sendo potencialmente aptas para uso como eletrólito polimérico em uma DEFC [51,52]. As propriedades das membranas *FuMATech*<sup>®</sup> podem ser visualizadas na **Tabela 2**.

**Figura 7.** Representação morfológica dos domínios iônicos da membrana Nafion® (fluorada), e das membranas SPEEK e SPPEK (não-fluoradas) [53,55].



**Tabela 2.** Propriedades das membranas SPEEK e SPPEK [56].

Membranas	E-750	P-730
Nomenclatura do polímero	sPEEK Poli(éter-éter-cetona)sulfonado	sPPEK Poli(ftalazinona éter-cetona) sulfonado
Espessura (µm)	50	25 - 35
Capacidade de troca iônica na T= 25 °C (meq.g)	1,35	1,42
Inchamento de água na T= 25 °C (%)	27	15
Condutividade na T= 25 °C (S.cm <sup>-1</sup> )	1,6x10 <sup>-2</sup>	1,4x10 <sup>-2</sup>

As pesquisas com adição ou modificação destes polímeros para aplicação em células a combustível do tipo DEFC ainda é muito recente. A maioria dos trabalhos com desenvolvimento de membranas não fluoradas à base de SPEEK e SPPEK está relacionado com aplicações em células a combustível com utilização de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e em seguida aparece o metanol líquido. Existem poucos trabalhos publicados de membranas formadas destes polímeros hidrocarbônicos como eletrólitos em células a combustível de etanol direto, entretanto relatam bons resultados, como boa condutividade de prótons e baixa permeabilidade de etanol [57-60].

### **3.3. Eletrodo e Camada de difusão gasosa**

Nas células de eletrólito polimérico, ambos os eletrodos ou camadas catalíticas podem ser justaposta a membrana catiônica com formação do conjunto eletrodo-membrana-eletrodo ou MEA, ou cada eletrodo, ânodo ou cátodo é justaposto nas respectivas camadas de difusão gasosa ou GDL com formação de dois conjuntos eletrodo anódico-camada de difusão gasosa e eletrodo catódico-camada de difusão gasosa, denominado de GDE (*Gas Diffusion Electrode*). Independente de qual componente serviu de suporte para deposição dos eletrodos, na célula a combustível estes estarão separados pelo eletrólito polimérico que exerce também a função de barreira aos gases ou combustível.

#### **3.3.1. Camada catalítica e eletrocatalisadores para DEFCs**

Os eletrodos consistem de eletrocatalisadores à base de metais nobres suportados em carbono ou carvão ativo de alta área superficial, por exemplo, Carbon Vulcan XC-72, na forma de nanopartículas metálicas em um filme fino polimérico a base do mesmo polímero da membrana Nafion<sup>®</sup>. O eletrocatalisador é responsável pela viabilidade cinética da reação eletroquímica em ambos eletrodos. A atividade do eletrocatalisador é de extrema importância, pois é esta que viabiliza a ocorrência das reações em tempos aceitáveis e a possibilidade de uso na prática da tecnologia de células a combustível [1,10,15-17].

A estrutura da camada catalítica é complexa, formada por nanopartículas de Pt altamente ativas depositadas sobre partículas de carbono (Pt/C) de alta área superficial, embebidas por uma matriz do mesmo polímero da membrana Nafion<sup>®</sup>, com domínios hidrofóbicos impermeáveis a água, e hidrofílicos suscetível a interações com o eletrocatalisador e a condução iônica dos prótons gerados na camada catalítica. A matriz orgânica fluorada maximiza as interações eletrodo/eletrólito na interface destes diminuindo o sobrepotencial de ativação [61]. A área específica do catalisador, o volume de carbono e domínios hidrofílicos na matriz do ionômero deve ser tal que possa garantir a condução eficiente dos elétrons até o circuito externo e garantir valores de condutividade iônica e eletrônica suficiente altos [1,10,11,17].

O catalisador de maior eficiência e mais utilizado em ambos os eletrodos anódico e catódico de uma PEMFC, é a platina (Pt). No entanto, esta é suscetível aos contaminantes provenientes da reforma de metano, e apresenta baixa cinética de reação na oxidação de combustíveis líquidos como metanol e etanol. Tal limitação é minimizada pelo uso de eletrocatalisadores bimetálicos à base de platina e metais menos nobres, na forma de ligas binárias, ternárias ou quaternárias. Normalmente, o eletrodo catódico requer maior quantidade do eletrocatalisador, pois a reação de redução do oxigênio é a reação limitante na cinética de reação de formação de H<sub>2</sub>O [11,13,60-63].

Os eletrocatalisadores utilizados para a eletro-oxidação do etanol, além de atuarem na ruptura das ligações O–H, C–H e C–C na adsorção química dos respectivos combustíveis, devem ser capazes de liberar ou não adsorver intermediários de forma contínua. Na oxidação do etanol há geração de espécies químicas que podem ser fortemente adsorvidas, envenenando e, conseqüentemente desativando os sítios de platina. Uma remoção contínua de contaminantes é imprescindível para a operação satisfatória de DEFC com eletrocatalisadores a base de Pt [57]. Apesar dos eletrocatalisadores de Pt serem eficientes numa PEMFC, em células a combustível com etanol direto, estes não apresentam eficiência catalítica significativa na oxidação do etanol. Nas DEFC, a platina é rapidamente envenenada por ácido acético e acetaldeído, formados na reação, além do envenenamento catalítico já conhecido pelo monóxido de carbono (CO), com diminuição drástica da concentração de sítios ativos e conseqüente perda significativa do potencial da célula a combustível [22,63,64].

Na tentativa de minimizar os intermediários gerados na oxidação do etanol a dióxido de carbono, evitar perda de potencial da célula a combustível e reduzir o teor de platina (Pt) no catalisador, outros catalisadores bi ou trimetálicos à base de metais de transição menos nobres à platina, como por exemplo Ni, Ru, Sn, Mo, Rh ou Pb, têm sido utilizados. Estes co-catalisadores são utilizados com intuito de facilitar a oxidação dos intermediários produzidos e evitar a adsorção de CO na platina, diminuindo o envenenamento do eletrocatalisador, aumentando assim sua atividade catalítica [63,64]. Para o etanol, um melhor desempenho da FC é obtido com eletrocatalisador bimetálico platina/estanho (Pt/Sn), para a oxidação do metanol é sabido que o melhor eletrocatalisador é o obtido com liga platina/rutênio

(Pt/Ru) [62]. Mais recentemente, eletrocatalisadores a base de Pt, Sn e um terceiro metal, formando ligas ternárias, têm sido utilizados para melhor rendimento da reação de oxidação do etanol, comparativamente aqueles a base de liga binária Pt/Sn, sendo estes últimos mais eficientes e ativos [62-64].

### 3.3.2. *Camada de difusão gasosa (GDL)*

A camada de difusão gasosa, além de dispersar o combustível na interface com o eletrodo, na maioria das vezes atua como suporte mecânico para a camada catalítica ou eletrodo. A GDL deve apresentar porosidade ou canais suficientes para permitir uma boa permeação dos gases combustível e oxidante em sua estrutura, proporcionando um fluxo uniforme até a interface com a camada catalítica. Para que haja um bom funcionamento da FC é indispensável o uso de GDL com elevada área superficial, e poros não muito grandes para melhor acesso entre o gás e o eletrocatalisador finamente dividido e disperso na camada catalítica [13,23,62]. A hidrofobicidade da GDL deve ser controlada já que esta é responsável pelo gerenciamento adequado de água na interface eletrodo/eletrólito, impedindo o ressecamento do eletrodo anódico e evitando a inundação na região do eletrodo catódico.

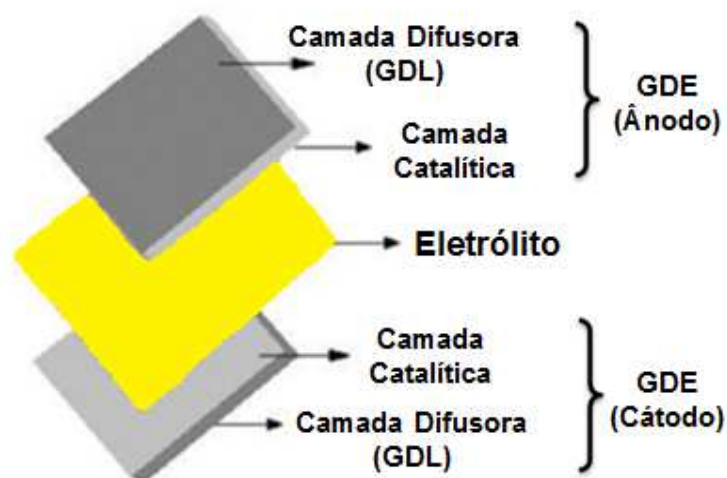
A camada de difusão gasosa é depositada sobre um suporte, que pode ser tecido de carbono, papel de carbono ou outro material. GDLs confeccionados a partir de tecido de carbono apresentam maior eficiência e vida útil. Os materiais utilizados como GDLs devem ser química e mecanicamente estáveis, para manter alta condutividade elétrica durante a vida útil da FC. Por ser um material compósito, a camada difusora possui superfície não homogênea, rugosa e porosa, cujas características são determinantes no processo da GDL e da camada catalítica quando depositada sobre esta [13,14,25,65]. A morfologia das GDLs para PEMFC pode variar amplamente, dependendo da natureza e da proporção dos seus constituintes. A maioria das GDLs são preparadas pela deposição de duas camadas de uma suspensão de carbono e PTFE em ambas as faces do suporte (tecido de carbono) [65,66].



### 3.3.3. Preparação de GDLs, GDEs por aspersion ou pintura

A **Figura 8** mostra esquematicamente uma das configurações possíveis dos componentes em uma PEMFC, no caso GDE-eletrólito-GDE, sendo o GDE constituído de uma GDL com uma camada catalítica depositada na face voltada para o eletrólito polimérico. A membrana trocadora de prótons (eletrólito) entre os eletrodos anódico e catódico não tem contato com nenhuma das GDLs.

**Figura 8.** Esquema da configuração dos principais componentes de uma PEMFC (adaptado de [16]).



Todas as reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos que devem estar isolados pelo eletrólito polimérico, cuja integridade dos mesmos é de fundamental importância para o bom desempenho da FC [67,68]. A deposição das emulsões catalíticas nas GDLs, com produção de duas GDEs, com produção de um MEA, em nível de pesquisa e desenvolvimento, depende do componente sob estudo ou em avaliação, enquanto que em nível de produção comercial a escolha deverá se dar em relação ao melhor desempenho da FC, ou processo de produção e/ou custos. Considerando que todos os componentes deverão ter interação interfacial homogênea e uniforme, a afinidade química e contato físico são de extrema importância. Assim, estes componentes deverão ser prensados de forma a obter um maior contato íntimo entre as camadas. A tecnologia existente para fabricação de MEAs envolve vários aspectos que vão além da simples deposição da camada catalítica, pois qualquer modificação estrutural, física ou química, em uma das camadas afeta diretamente as características do conjunto e, por consequência, o desempenho geral da célula [10,11,16,17,68].

Em uma DEFC tendo a membrana Nafion<sup>®</sup> como eletrólito, além da reação eletroquímica de oxidação do etanol no ânodo ter cinética lenta, há permeabilidade do etanol através da membrana eletrólito. Assim o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes, em particular o eletrodo catódico, e membranas impermeáveis ao etanol é de extrema importância para a implantação de células tipo DEFC [69]. Muitas pesquisas têm foco na preparação de MEAs e na obtenção de camadas anódicas e catódicas homogêneas que facilite o transporte de massa e de elétrons. A estrutura da camada anódica deve garantir sítios ativos eficientes na oxidação do etanol, a fim de evitar limitações de transferência de massa durante a operação da célula a combustível [10,23,27,69].

Diferentes metodologias têm sido utilizadas na preparação de camadas catalíticas ou dos eletrodos, como pintura com pincel, pulverização, aspensão por aerógrafo, transferência do decalque, lâmina, serigrafia, por impressão a tela, entre outros. A quantidade da camada a ser depositada é ajustada em equipamentos automatizados ou então por controle da quantidade de massa depositada [70,71].

A degradação parcial ou total da estrutura eletrodo-eletrólito-eletrodo ou MEA pode ser causado pelas condições de operação da FC, como fluxo insuficiente dos reagentes, alta ou baixa umidificação dos gases reagentes, alta ou baixa temperatura da FC, e gestão inapropriada de água nos eletrodos (inundação) [11,68,70,72]. Apesar dos estudos extensos sobre a preparação, funcionamento e durabilidade de MEAs, os fenômenos que ocorrem durante a operação da FC ainda necessitam ser elucidados. Tanto a preparação dos eletrodos como a montagem de MEAs necessita ainda ser investigado para cada tipo de célula, se PEMFC, DMFC ou DEFC, em função de diferenças na reação eletroquímica do combustível, entre os tipos de eletrocatalisadores e suscetibilidade a contaminantes presentes no meio.

O método de pintura por aspensão é realizado com deposição das emulsões difusoras ou catalíticas com um aerógrafo (pistola) manualmente fixo em aparelho semi-automatizado. Os aparelhos semi-automatizados são gerenciados por um sistema computacional que delimita a área do eletrodo, depositando as emulsões em um plano x-y a fim de proporcionar maior homogeneidade da camada depositada. Vários parâmetros como concentração

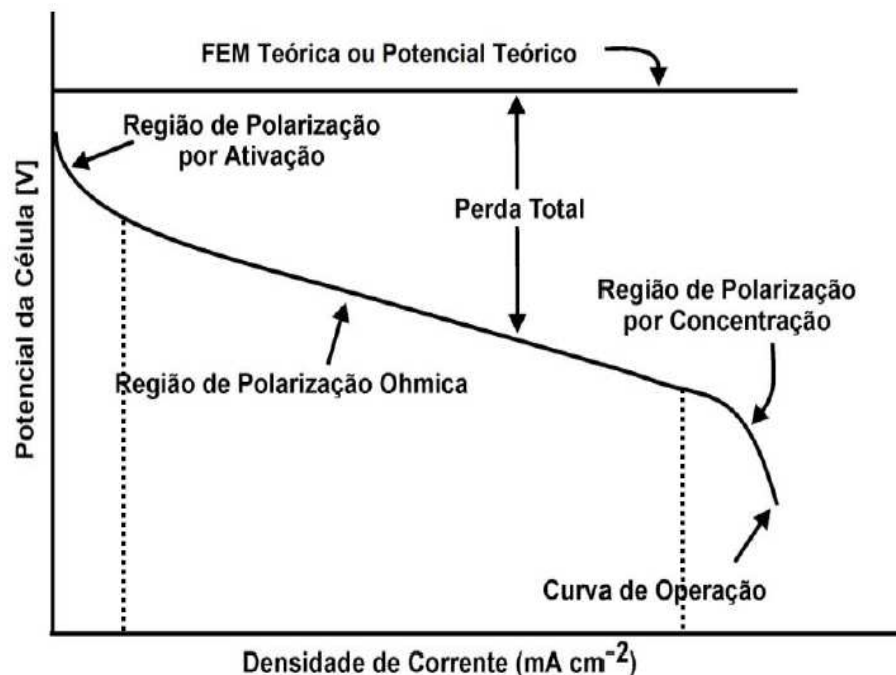
da emulsão, volume dos reagentes, entre outros, têm sido avaliados para maior uniformidade das camadas de difusão e catalítica. A técnica por aspersão tem sido aplicada somente para produção em pequena escala ou em laboratórios de pesquisa [72,73]. Atualmente alguns equipamentos estão sendo desenvolvidos para impressão das camadas pelo método de aspersão, pelas empresas Ultrasonic Systems, Inc. e Asymtec, com sistema de ultra-som acoplado para evitar o entupimento do bico dispersor, sendo o maior problema enfrentado na preparação das camadas catalítica e difusora. Equipamentos com movimentação de um braço mecânico possibilitam uma deposição em área maior, mais uniforme e reproduzível para produção em escala semi-industrial de GDLs [70,73].

### **3.4. Desempenho eletrolítico de uma célula a combustível**

A avaliação do desempenho eletroquímico de uma célula a combustível pode ser avaliado pela curva de polarização que relaciona o potencial elétrico da célula (em volts) com a densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ ). O desempenho da célula resulta de uma maneira geral, das reações químicas e eletroquímicas que ocorrem nos componentes do “sanduiche” de uma célula unitária. O desempenho dos componentes de uma célula depende de vários fatores, como configuração operacional do sistema, parâmetros associados à preparação e estrutura dos eletrodos, o tipo e espessura da membrana, temperatura de operação da célula, pressão dos gases, bem como do grau de umidade dos reagentes e local onde ocorrem as reações, entre outros [1,10-13].

A polarização é causada por fatores físicos e químicos associados com elementos da célula. O potencial ( $E^0$ ) teórico e termodinâmico ideal de uma célula unitária tipo PEM na temperatura ambiente é de 1,23 V ou 1,145 V para uma célula do tipo DEFC, porém, devido às perdas existentes, também chamadas de irreversibilidades ou polarizações de operação, esse potencial diminui significativamente. A **Figura 9** apresenta uma curva de polarização típica de uma célula a combustível a hidrogênio, onde é possível se observar o potencial teórico e o perfil da curva, a qual é resultado das diversas perdas irreversíveis que ocorrem em uma célula a combustível. O potencial de circuito aberto (OCV – *Open Circuit Voltage*) da célula é definido como o potencial onde a densidade de corrente é zero [1,10-13,15,70,74].

**Figura 9.** Potencial vs densidade de corrente e tipo de polarização em uma PEMFC [68].



O perfil da curva de polarização é resultado da combinação de principalmente quatro irreversibilidades [1,10-13]:

#### **Polarização por ativação:**

A polarização por ativação está diretamente relacionada às reações eletroquímicas e ocorre na região de baixas densidades de correntes quando a cinética da reação é lenta na superfície do eletrodo, principalmente no cátodo, na redução de oxigênio. Para diminuir as perdas por ativação, pode-se aumentar a temperatura da célula, utilizando-se catalizadores mais eficientes e/ou aumentando a pressão dos reagentes.

#### **Irreversibilidade de *crossover* de combustível e perdas internas:**

Esta perda pode ser desprezível para um célula a hidrogênio, porém é importante em células a combustível que utilizam líquidos como metanol e etanol. Esta perda ocorre devido a passagem de combustível pela membrana, que conseqüentemente eleva o consumo do combustível e diminui o potencial da célula, uma vez que o combustível pode reagir no cátodo causando um efeito de potencial cruzado.

#### **Polarização por queda ôhmica:**

A polarização por queda ôhmica é decorrente dos diversos componentes de uma célula, como da resistência elétrica imposta pelos eletrodos, resistência aos íons no eletrólito e resistência causada pelos contatos/placas bipolares. Esta perda ocorre na região de correntes intermediárias, gerando uma curva com dependência linear de corrente com a tensão. Na PEMFC a membrana polimérica é a principal responsável por essa resistência, observando-se uma queda do potencial em função da corrente. Uma das maneiras de reduzir esta sobrevoltagem é a utilização de eletrólitos de menor espessura, eletrodos com maior condutividade e utilização de materiais apropriados para fabricação de placas bipolares.

#### **Polarização por transporte de massa:**

A polarização por transporte de massa é observada na região de altas densidades de corrente, devido ao esgotamento das espécies reagentes na superfície do eletrodo, mais precisamente na interface eletrodo/eletrólito, decorrente da diferença entre as velocidades de transporte de elétrons e reagentes. Esta perda é uma consequência da limitação do transporte de massa, ou seja, a velocidade do transporte de massa é muito menor que a velocidade das reações, causando uma queda brusca do potencial.

Assim, é possível analisar diversos fatores relacionados aos componentes de um MEA pelas curvas de polarização em uma célula a combustível sob diferentes condições operacionais.

## 4. EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão citados os materiais utilizados e a metodologia adotada para a caracterização das membranas comerciais, bem como a preparação dos GDL's e GDE's, montagem dos MEAs e avaliação das membranas e dos eletrodos em protótipo de célula a combustível a etanol direto.

### 4.1. *Materiais*

Na caracterização das membranas, preparação de camada de difusão gasosa (GDL) e camadas catalíticas (GDEs), e nos ensaios no protótipo de DEFC foram utilizados os seguintes materiais:

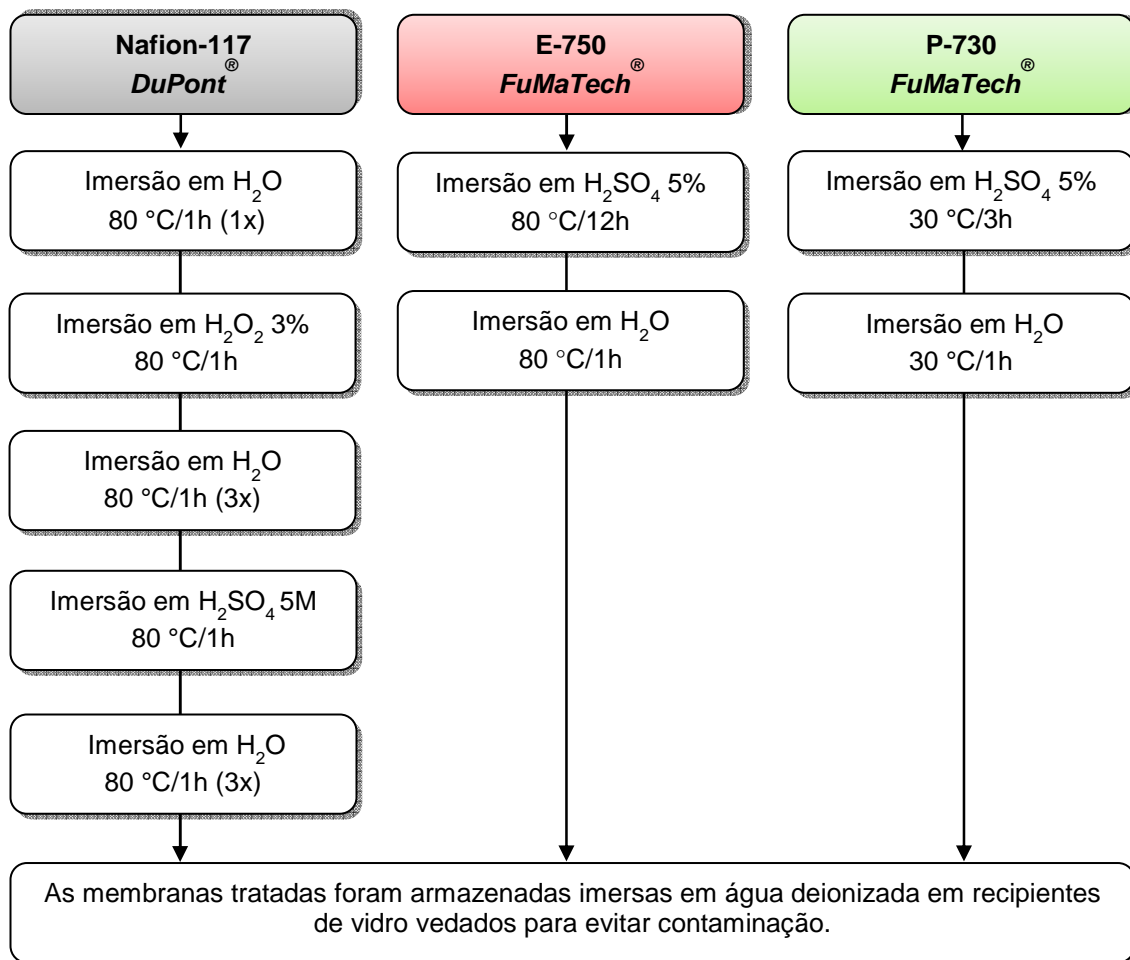
- Membrana Nafion117<sup>®</sup> (DuPont)
- Membranas E-750 e P-730 (*FuMATech*<sup>®</sup>/GR)
- GDL - Vulcan XC-72R/PTFE (70/30 p/p; 3 mg.cm<sup>-2</sup>) (Eletrocell)
- GDE anódico: PtSn/C 20% (Pt/Sn = 3/1; 1 mgPt.cm<sup>-2</sup>) (Eletrocell)
- GDE catódico: Pt/C 20% (1 mgPt.cm<sup>-2</sup>) (Eletrocell)
- Solução aquosa PTFE 60% (TE-306A) (DuPont)
- Resina Unilene (BS-140 – MM = 1100 Dalton; TA = 140 °C) (Braskem)
- Tecido de carbono (Zoltek)
- Carbono Vulcan XC-72R (Cabot)
- Catalisador Pt/C (20:80) (Sigma Aldrich)
- Catalisador bimetálico PtSn/C 20%, proporção (Pt/Sn (%)) = 75/15) (BASF)
- Peróxido de Hidrogênio (Quimex)
- Etanol 99% (F.Maia)
- Ácido Nítrico (Synth PA)
- Álcool Isopropílico (Synth)
- Ácido sulfúrico (Nuclear)

### 4.2. *Tratamento das membranas Nafion-117, E-750 e P-730*

As membranas fluoradas e não fluoradas foram submetidas a um tratamento prévio para ativação antes de serem utilizadas como eletrólito polimérico no protótipo de DEFC unitária, conforme descrito no fluxograma

mostrado na **Figura 10**. O tratamento tem a finalidade de limpar e remover possíveis contaminantes orgânicos ou inorgânicos e principalmente protonar os grupos iônicos antes do uso das mesmas na célula a combustível.

**Figura 10.** Fluxograma do método de ativação das membranas



A imersão destas membranas em ácido sulfúrico objetiva a acidificar e ativar os radicais e/ou os grupamentos sulfônicos para que a membrana possa conduzir melhor os prótons e em seguida é feita a lavagem com água deionizada para eliminar os traços de ácido. As membranas devem permanecer imersas em água até o momento de utilizá-las. Caso as membranas tratadas forem armazenadas por mais de uma semana, é necessário trocar a água uma vez por semana a fim de evitar proliferação de fungos.

### 4.3. Caracterização das membranas

As membranas foram analisadas segundo as suas características e propriedades necessárias para aplicação como eletrólito em células a combustível tipo PEMFC, conforme os métodos apresentados a seguir.

#### 4.3.1. Grau de inchamento

Para determinação de absorção, foram cortadas amostras das membranas no tamanho de 1 cm x 2 cm em triplicata. A massa seca das amostras foi obtida após tratamento térmico por 3 h a 110 °C, em seguida foram pesadas e colocadas imersas em recipientes, variando três diferentes soluções, água deionizada, solução de etanol 2 mol.L<sup>-1</sup> e etanol puro por 24 h em temperatura ambiente (T~25 °C) e por 3 h na temperatura de 80 °C. Após o período determinado sob ambientação nas soluções, as amostras foram pesadas novamente para obter a massa da amostra úmida e determinar o percentual de absorção.

O coeficiente de inchamento foi estimado pela razão entre as diferenças das massas úmidas e seca, de acordo com a **Equação 11**:

$$\Delta M = \frac{M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}}{M_{\text{seca}}} \times 100 \quad (11)$$

sendo,  $\Delta M$  o coeficiente de absorção de água,  $M_{\text{seca}}$  é a massa do corpo de prova em condições ambiente antes da imersão;  $M_{\text{úmida}}$  é a massa do corpo de prova após o tempo de imersão estipulado.

#### 4.3.2. Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica (IEC) das membranas foi medida em triplicata, com amostra da membrana com área definida, pesando previamente e a sua imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl) por 24 h à temperatura ambiente. O objetivo desta análise é a troca dos íons H<sup>+</sup> por íons Na<sup>+</sup>, resultando na mudança de pH do meio. Após o tempo de imersão, a solução ácida foi titulada com uma solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> para quantificação de íons H<sup>+</sup> trocado por íons Na<sup>+</sup>, definindo o valor de IEC.



O cálculo para determinação da capacidade de troca iônica (IEC) das membranas foi feito a partir da **Equação 12**.

$$IEC = \frac{V_{\text{NaOH}}(\text{mL}) \times M_{\text{NaOH}}(\text{mol.L}^{-1})}{m_{\text{seca}}(\text{g})} \quad (12)$$

Onde,  $V_{\text{NaOH}}$  é o volume de NaOH gasto na neutralização da solução ácida (mL),  $M_{\text{NaOH}}$  é a molaridade da solução padrão de NaOH ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) e  $m_{\text{seca}}$  é a massa da amostra seca (g).

As espécies protônicas estão associadas aos grupos sulfônicos, onde teoricamente, o número de  $\text{H}^+$  é igual ao número de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ ; supondo que 100% dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  da amostra participam da capacidade de troca de prótons [75].

#### 4.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR das membranas comerciais foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Spectrum 1000 da Perkin Elmer na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , e analisadas na forma de pastilha com KBr (1,0%). Nessa frequência, a radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura do material e assim acompanhar as modificações nas estruturas químicas dos elementos contidos na membrana comercial.

#### 4.3.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das membranas foi analisada em uma balança termogravimétrica da TA Instruments, modelo TGA 2050, na faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C. $\text{min}^{-1}$  e atmosfera de  $\text{N}_2$ . A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 20 mg e a calibração do aparelho foi feita com oxalato de cálcio e alumínio. Foram determinadas as temperaturas relativas a degradação dos componentes, percentual de perda de massa relativa e resíduo.

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa que ocorre em uma amostra devida à elevação da temperatura ou com o tempo de

análise. Variações na massa ocorrem devido a transformação física (como por exemplo, sublimação e evaporação) ou química (como, degradação decomposição e oxidação) em função da temperatura e/ou tempo. Esta técnica é muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros entre vários outros materiais, pois a exposição à temperatura elevada pode, em alguns casos, alterar a estrutura química e, conseqüentemente, as propriedades físicas dos materiais.

#### 4.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O comportamento térmico das membranas foi analisado em calorímetro da TA Instruments modelo DSC 2910, no intervalo de 25 a 250 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando 5 mg de amostra. Foram avaliadas as transições térmicas das amostras bem como eventos térmicos provenientes de transições físicas das mesmas.

A técnica de calorimetria diferencial de varredura tem sido fundamental para a determinação da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC são, basicamente, transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem dão origem à formação de picos e apresentam variação de entalpia – endotérmica e exotérmica. Em amostras de polímeros, entre os eventos endotérmicos podem ocorrer fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), desorção e reações de redução. E os eventos exotérmicos podem ser cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem apresentam variações de capacidade calorífica, mas sem variações de entalpia; assim não originam picos e apresentam-se como um deslocamento da linha base em forma de “S”, como na transição vítrea [76].

Neste mesmo equipamento foi realizado o teste de oxidação induzida, do inglês, *Oxidation Induced Time* (OIT), adaptado da norma ASTM D3895 [75] a qual utiliza temperatura de ensaio de 200 °C, porém com objetivo de analisar a estabilidade termo-oxidativa das membranas na faixa de temperatura de operação de uma célula de etanol direto DEFC, foi adotada a temperatura de 150 °C. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera de

oxigênio (O<sub>2</sub>) até a temperatura de 150 °C e manteve-se a amostra nestas condições por 60 min.

O tempo OIT é uma medida relativa de uma resistência do material à decomposição oxidativa, que está relacionado com o tempo que o material resiste até o início de sua oxidação exotérmica em uma dada temperatura sob atmosfera de oxigênio, sendo considerado um teste de envelhecimento acelerado. A oxidação do polímero causa o aparecimento de um pico exotérmico [77].

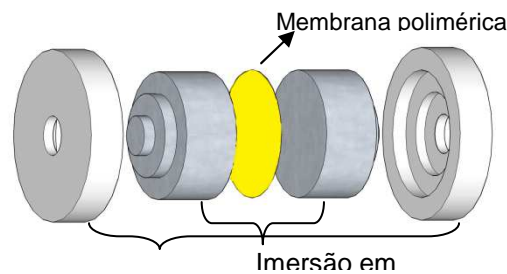
#### 4.3.6. *Análise dinâmico-mecânica (DMA)*

Amostras das membranas ativadas e não ativadas na forma de filme foram analisadas em um analisador dinâmico-mecânico da TA Instruments, modelo DMA 2980, na faixa de temperatura de 25 a 250 °C, sob frequência de 1 Hz e força de 0,01 N. A análise dinâmico-mecânica é uma técnica de grande precisão para medir as propriedades viscoelásticas das membranas, fornecendo informações a respeito do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta, quando uma força oscilatória é aplicada na amostra.

#### 4.3.7. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)*

A condutividade iônica das membranas foi analisada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) por dois métodos. Para ambos os métodos, as amostras foram tratadas e hidratadas, conforme o item 4.1. As membranas foram analisadas segundo duas condições de análise, uma em equipamento no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL/UFRGS) e outro em equipamento no Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN/SP). No LAPOL, as medidas de espectroscopia de impedância das membranas foram realizadas a 25 °C em um analisador de resposta de frequência Autolab PGSTAT 30/FRA2, no potencial de circuito aberto e intervalo de frequência de 1 MHz a 1Hz e amplitude de 10 mV, em condições de temperatura e umidade não controladas. As membranas foram recortadas com área circular igual a dos eletrodos (1,76 cm<sup>2</sup>) e colocadas entre estes. Os eletrodos de aço inoxidável foram fixados externamente por placas de Teflon<sup>®</sup>, conforme mostrado na **Figura 11**, a uma pressão constante e o conjunto foi imerso em água em recipiente adequado a fim de garantir uma atmosfera constante durante todo o teste.

**Figura 11.** Desenho ilustrativo do porta amostra para o primeiro teste de impedância [77].



No IPEN, a análise foi realizada utilizando-se uma câmara de medidas em aço inox composta por dois compartimentos interligados. Um dos compartimentos dito inferior consiste em um reservatório de água e, o outro superior é o porta amostra. Ambos os compartimentos estão acoplados a controladores de temperatura independentes que possibilita variar a temperatura durante o teste, e o grau de umidade da amostra por meio da diferença de pressão de vapor de água saturada entre os compartimentos. As membranas foram posicionadas entre eletrodos em aço inox em contato com a as amostras. A condutividade iônica das membranas foi analisada em um analisador de frequência Solartron 1260 utilizando excitação de 10 mV na faixa de frequência de 30 MHz a 1 Hz, variando-se a temperatura da amostra de 40 °C a 130 °C e mantendo-se a umidade relativa em 100%.

Os gráficos obtidos a partir das duas técnicas, representados no plano complexo foram analisados e a resistência iônica das membranas foi determinada na intersecção do arco com o eixo real ( $Z'$ ) [11,49,77-79]. A partir do valor da resistência, calculou-se a condutividade iônica das membranas segundo a **Equação 13**, que relaciona condutividade iônica ( $\delta$ ), espessura do filme ( $l$ ), e resistência iônica ( $R$ ) e área transversal ( $A$ ) da amostra analisada.

$$\delta = \frac{L}{R \times A} \quad (13)$$

#### 4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens foram obtidas a partir da seção transversal das membranas ativadas, submetidas à clivagem criogênica em nitrogênio líquido e com sua superfície metalizada com ouro.

A estrutura das membranas bem como suas respectivas morfologias foi avaliada utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, Carl Zeiss, modelo Sigma que possui um canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM), tipo Schottky. Este equipamento pertence ao Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), da Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF), da Universidad Nacional de Córdoba (UNC), Córdoba/Argentina.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica analítica muito importante, pois, permite obter imagens tridimensionais, para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras, com alta resolução espacial e grande profundidade de campo. Observam-se nas imagens das amostras, estruturas microscópicas bem detalhadas, sua morfologia e topografia, além de obter uma análise química de pequenas áreas do material.

#### *4.3.9. Microscopia de força atômica (AFM)*

Para obtenção de uma análise topográfica detalhada da superfície das membranas utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica, capaz de fornecer uma variedade de informações das membranas, como dureza, rugosidade, elasticidade da superfície, imagens topográficas em três dimensões entre outras características interessantes.

As análises de AFM foram realizadas no Centro de Metrologia da Universidad Tecnológica Nacional (UTN) – Facultad Regional Córdoba, utilizando um equipamento da Marca Bruker/Innova.

### **4.4. Preparação da camada de difusão gasosa-eletrodo (GDE)**

O procedimento para confecção da camada de difusão gasosa-eletrodo (GDE) consistiu de três etapas, a de tratamento do tecido de carbono usado como substrato, a de preparação da camada de difusão gasosa, finalmente a de preparação da camada catalítica ou eletrodo.

#### *4.4.1. Tratamento do tecido de carbono*

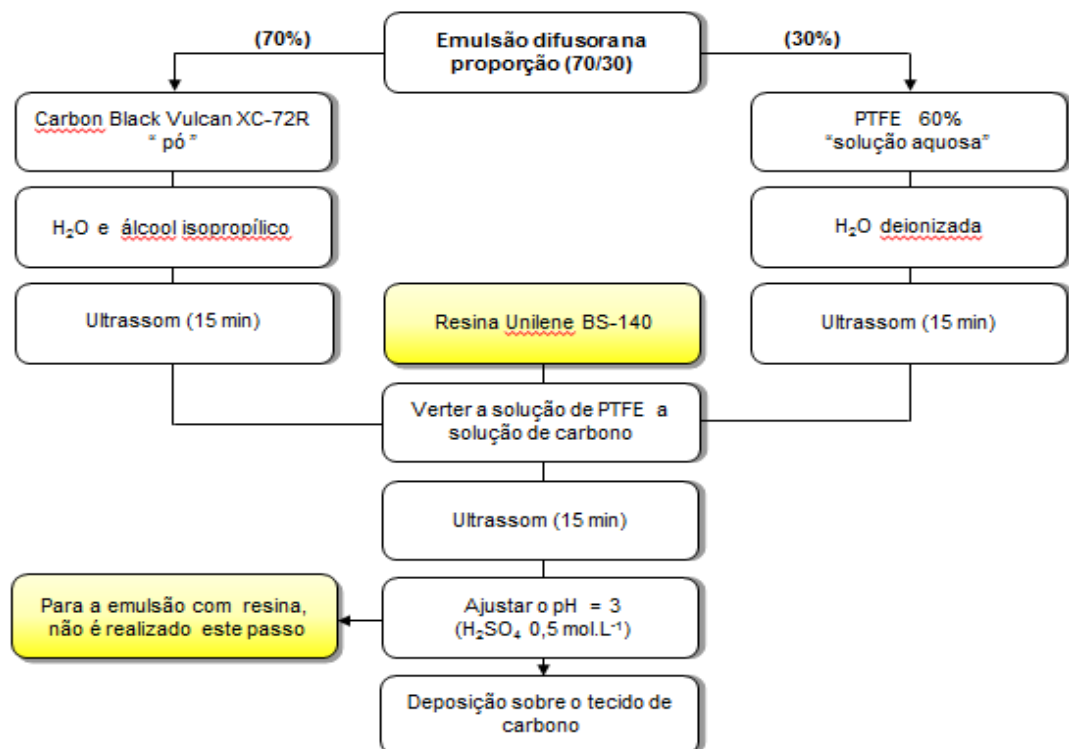
O tecido de carbono (TC), como recebido, foi tratado termicamente em forno resistivo a 450 °C/1h para eliminação de material orgânico e resíduo

industrial a fim de melhorar a dispersão da emulsão difusora. Após o TC foi tratado com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  25% vol) a  $80\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$  para ativação química da superfície do tecido e posteriormente lavado em água deionizada a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h para eliminação do ácido. O TC ativado foi armazenado em água deionizada até o momento de utilização.

#### 4.4.2. Preparo e deposição da camada difusora (GDL)

A emulsão para preparação da camada de difusão gasosa foi feita pela mistura de carbono Vulcan e solução aquosa de Teflon 60% (PTFE) na proporção Vulcan/PTFE de 70:30 (p/p) [78], conforme diagrama da metodologia ilustrado na **Figura 12**. O pó de carbono (Carbono Vulcan) foi tratado previamente em forno resistivo (SANCHIS) em atmosfera de argônio a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h, a fim de eliminar possíveis contaminantes [80-82].

**Figura 12.** Fluxograma ilustrativo de preparação da emulsão difusora.

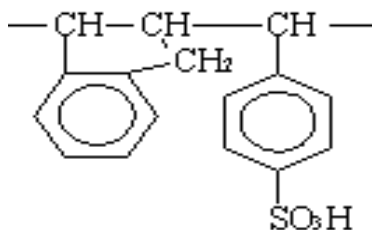


A camada de difusão gasosa ( $3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) foi preparada pela deposição em ambas as faces de uma amostra do tecido de carbono ativado, utilizado como substrato. A emulsão foi dispersa uniformemente por aspersão sobre uma das faces do substrato do tecido de carbono ativado, revestindo uma área

previamente determinada. Após a evaporação dos solventes, por 30 min em estufa o mesmo procedimento foi realizado sobre a outra face.

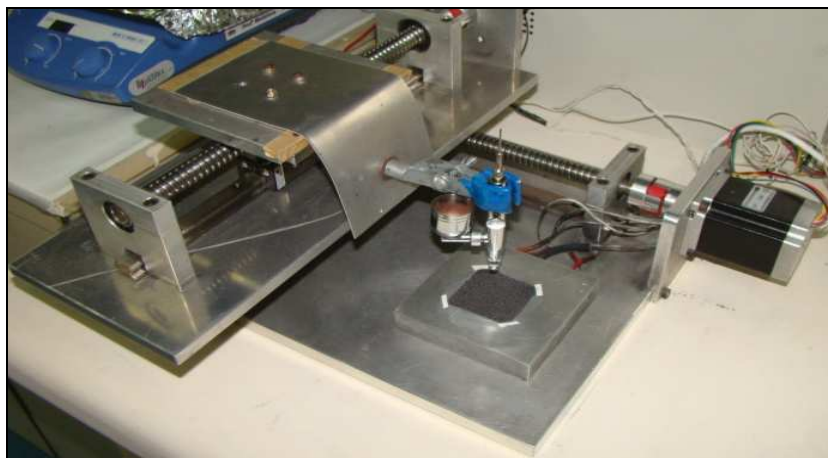
Em função da dificuldade encontrada na manutenção da estabilidade da emulsão do carbono Vulcan/PTFE e deposição da camada difusora via aerógrafo, foram também preparadas emulsões com resina hidrocarbônica sulfonada (resina Unilene [83-85]), cuja unidade repetitiva estireno-indeno é mostrada na **Figura 13**, sendo solúvel em água. As emulsões com resina Unilene sulfonada, como tensoativo, foram mais estáveis e não apresentaram problemas de entupimento do aerógrafo durante a aplicação.

**Figura 13.** Unidade repetitiva da resina Unilene BS-140.



A deposição da emulsão Carbono Vulcan/PTFE no tecido de carbono para obtenção da camada difusora de gás foi feita por processo de aspensão com aerógrafo em equipamento semi-automático confeccionado para tal (**Figura 14**) e de forma manual.

**Figura 14.** Equipamento com aerógrafo acoplado para dispersão de emulsão.



No equipamento, a deposição era efetuada pelo deslocamento dos eixos em movimentos no plano x-y em área igual a da célula unitária do protótipo de

DEFC de 4,2 x 4,2 (cm) controlado por *software* computacional. Em função da não uniformidade das camadas obtidas de forma automatizada neste trabalho foram somente utilizadas as camadas de difusão de gás preparadas manualmente, devendo o equipamento ser ainda otimizado.

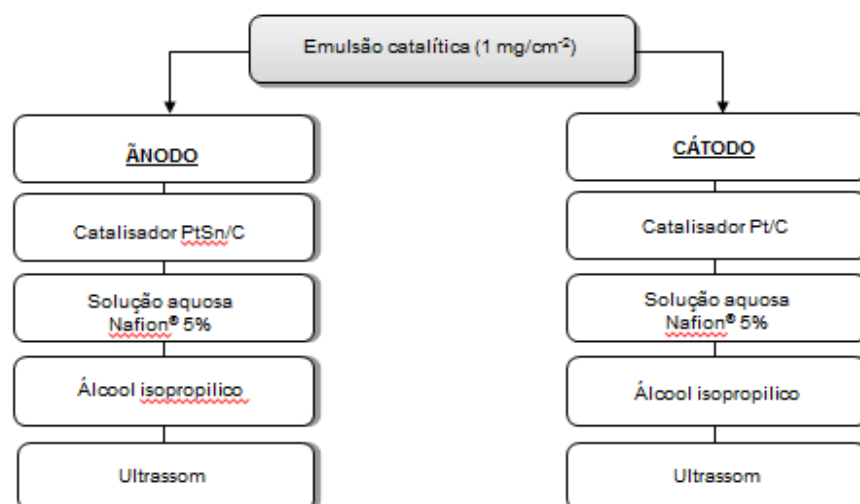
As deposições da emulsão sobre o tecido de carbono ativado feitas manualmente foram preparadas com o aerógrafo a uma distância do substrato entre 5 a 15 cm, fazendo-se deposições sucessivas até se atingir uma camada sobre o tecido de carbono com a massa desejada de 3 mg.cm<sup>-2</sup>.

Após o suporte de tecido de carbono ativado estar recoberto em ambos os lados com as camadas de Carbono Vulcan/PTFE, este foi calcinado sucessivamente a 280 °C por 30 min e a 330 °C por mais 30 min em forno resistivo (SANCHIS) com taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Após o tratamento térmico foi obtida uma camada de difusão de gás porosa com elevada área superficial.

#### 4.4.3. Preparo e aplicação da camada catalítica ou eletrodo

A camada catalítica anódica e catódica (eletrodos) foram preparadas conforme ilustrado na **Figura 15**. A emulsão catalítica, denominada corriqueiramente de tinta catalítica, foi depositada sobre uma das faces do tecido de carbono ativado ou da camada de difusão de gás (GDL).

**Figura 15.** Fluxograma ilustrativo de preparação da emulsão catalítica para eletrodo de ânodo e eletrodo de cátodo.





A tinta catalítica foi preparada com quantidade equivalente a 1 mg de eletrocatalisador e 1,1 mg de Nafion<sup>®</sup> seco por cm<sup>2</sup> de área da camada a ser confeccionada. A emulsão eletrocatalisador/Nafion<sup>®</sup> foi preparada pela mistura equivalente dos componentes e 1,0 mL de isopropanol sendo homogeneizada em banho de ultrassom. O eletrodo catódico foi preparado com Pt/C (20%), e o anódico com PtSn/C (20%, 3:1), ambos contendo carga de catalisador de platina de 1 mg.cm<sup>-2</sup> [79,80,85]. A tinta catalítica anódica e catódica foram depositadas manualmente com auxílio de um pincel sobre uma das GDL previamente preparadas com obtenção, respectivamente, de um GDE anódico e outro catódico. Após a deposição da tinta catalítica os GDEs foram secos em estufa a 80 °C por 1 h.

#### **4.5. Caracterização dos Eletrodos**

Os eletrodos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS (MEV-EDS), com o objetivo de avaliar a homogeneidade destes com relação à morfologia, quantidade de massa e espessura da camada depositada e teor de metal ativo. Foi também avaliado a distribuição dos elementos por meio do mapeamento de enxofre (S) e do carbono (C) considerando a razão atômica entre esses elementos (razão 70:30).

A morfologia das camadas (difusora e catalítica) dos GDEs foi avaliada com o mesmo equipamento citado no item 4.3.5. Esse pode ser equipado com diferentes detectores, entre os quais o detector de elétrons secundários para imagens de alta resolução, detector de elétrons retroespalhados que permite obter informações de contraste químico e da topografia da superfície, e um detector dispersivo em energia (EDS) ou dispersivo em comprimento de onda (WDS), o que permite recolher os raios-x gerados pela amostra e realizar várias análises e imagens da distribuição espacial dos elementos em superfícies. Em geral, a preparação da amostra é simples, tendo-se em mente alguns requisitos básicos a serem cumpridos como a fixação, desidratação, secagem e a superfície deve ser condutora de corrente elétrica e de calor, de modo que as amostras são revestidas com uma camada de carbono ou de ouro.

Para a coleta de raios-x, dois tipos de espectrômetros, o dispersivo em energia (EDS) e o dispersivo em comprimento de onda (WDS) são utilizados. O

EDS baseia-se em um detector de estado sólido é feito de materiais semicondutores (geralmente de Si ou Ge), de modo que a radiação detectada excite os elétrons de valência para a banda de condução. Os transportadores de carga são recolhidos por uma voltagem aplicada, gerando um pulso de corrente que é proporcional á energia depositada pela radiação incidente. A cadeia eletrônica é amplificada através do sinal elétrico para então o processo registrar em um analisador multicanal. A vantagem deste tipo de detector é que o espectro completo é adquirido simultaneamente. Além disso, porque a cadeia eletrônica introduz uma incerteza significativa nas energias calculadas, isto tem a desvantagem de baixa resolução em energia, tipicamente da ordem de 130 eV para Mn-K  $\alpha$ (5,9 eV).

*Espectrômetro WDS:* Nestes espectrômetros, o comprimento de onda da radiação emitida pela amostra é selecionada por um cristal analisador baseado na lei de Bragg. Uma das vantagens deste tipo de detector é a sua alta resolução em energia (o que pode ser de poucos eV). A principal desvantagem é que o tempo necessário para obter estatística suficiente é muito maior do que para a EDS.

Espectroscopia dispersiva em energia (EDS) foi empregada para a caracterização química dos recobrimentos, utilizando uma voltagem de 10 kV. A técnica de microanálise por mapeamento é largamente empregado para análise qualitativa e quantitativa de todos os elementos da tabela periódica que tem número atômico maior que cinco.

#### **4.6. Prensagem dos componentes GDEs-Membrana**

A prensagem dos componentes GDEs e membrana têm por finalidade de melhorar o contato elétrico entre a membrana e as camadas catalíticas ou eletrodo [84]. Os conjuntos GDEs e membrana (área geométrica de 4,2 x 4,2 cm<sup>2</sup>) foram prensados a quente em temperatura de 125 °C por 2 min sob pressão de 5 ton ou 246,56 kgf.cm<sup>-2</sup>. O “sanduiche” dos componentes foi prensado entre duas molduras de fibra de vidro com região central de 4,2 x 4,2 cm<sup>2</sup> e região externa com área igual das placas de grafite (área 6 x 6 cm<sup>2</sup>), afim de evitar curto circuito ou vazamento dos gases.

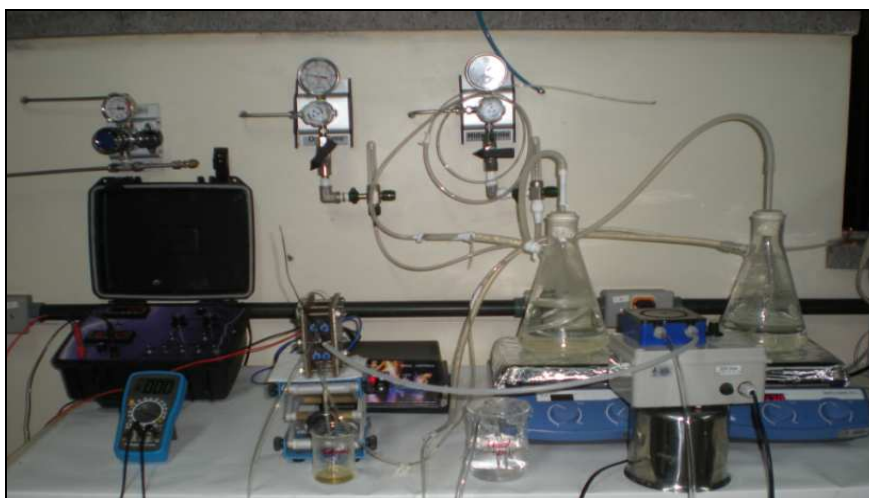
Foi variado o tipo de membrana e tipo de GDE, sendo um comercial: Eletrodo comercial, GDL confeccionados sem resina (GDL+ ânodo e GDL +

cátodo), GDL com resina (GDL/R + ânodo e GDL/R + cátodo) e variando-se as membranas (Nafion-117, E-750 e P-730). A célula unitária do LAPOL possui a placa de grafite com área de 36 cm<sup>2</sup> e área dos canais de fluxo é de 17,64 cm<sup>2</sup>.

#### **4.7. Ensaio em FC unitária alimentada com etanol (DEFC)**

Os testes foram realizados em um protótipo de célula a combustível desenvolvida no Lapol/EE/UFRGS, conforme pode ser visualizado na **Figura 16**. A célula unitária é constituída por placas bipolares de grafite para distribuição dos combustíveis do tipo paralela com área ativa de 17,64 cm<sup>2</sup>. A temperatura de operação da célula foi mantida a 80 °C e utilizando como combustível oxidante solução de etanol 2 mol.L<sup>-1</sup> utilizado em temperatura ambiente e alimentado por meio de uma bomba peristáltica com fluxo de 2 mL.min<sup>-1</sup>, e no cátodo utilizou-se como combustível redutor o oxigênio umidificado, com pressão de 1,5 atm e vazão de 350 mL.min<sup>-1</sup>.

**Figura 16.** Protótipo de FC unitária montado no LAPOL/UFRGS.



Antes da obtenção dos dados de corrente (A) e de Tensão (V), os MEAs foram ativados, utilizando hidrogênio no ânodo e oxigênio no cátodo, na temperatura de 80 °C e sob pressão constante de 1,5 atm por aproximadamente 2 h antes da alimentação da FC com etanol [74]. Esta etapa é fundamental, pois, objetiva ativar todos ou a maior parte dos sítios catalíticos do catalisador de platina localizados nos interstícios do suporte de carbono favorecendo a cinética de oxidação, ou seja, ativa o MEA em sua tripla fase, a condução protônica da membrana e conseqüentemente obtêm-se maiores densidades de corrente.

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz, pela curva de polarização, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente. Estas curvas têm por finalidade avaliar o desempenho destas membranas, quando utilizadas como eletrólitos em células do tipo DEFC assim como a estabilidade dos eletrodos. As medidas de polarização foram realizadas com os eletrodos preparados pelo método desenvolvido neste trabalho e com eletrodos comerciais da Electrocell para efeito comparativo.

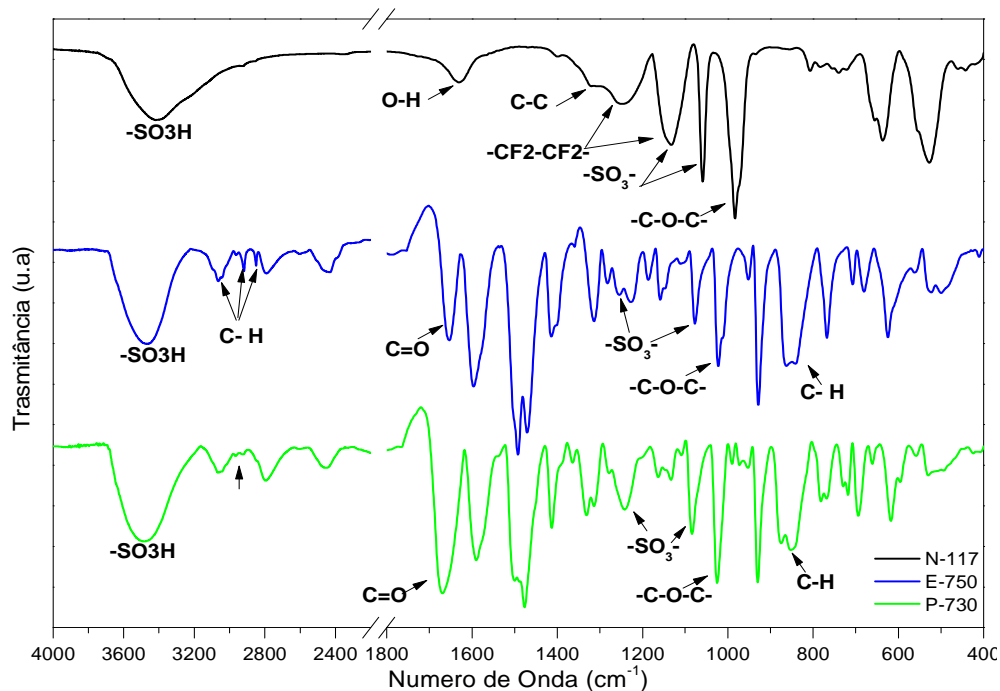
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As membranas da *FuMATech*<sup>®</sup> E-750 e P-730 com estruturas químicas diferentes, e a membrana da DuPont<sup>®</sup> Nafion-117 foram analisadas quanto à natureza química, estabilidade térmica, comportamento viscoelástico, morfologia, capacidade de troca iônica, grau de inchamento e condutividade. Todas as membranas foram testadas em protótipo de FC unitária alimentada com solução aquosa alcoólica 2 mol.L<sup>-1</sup>, utilizando GDEs comerciais e preparados neste trabalho. As GDLs foram preparadas com e sem emulsificante (resina hidrocarbônica sulfonada) para melhor dispersão das partículas de carbono. Os GDEs foram caracterizados por MEV-EDS com mapeamento dos componentes. As membranas foram comparadas com relação as suas características e valores de potencial obtidos com GDEs comercial e preparados no trabalho.

### 5.1. Características das membranas em função da composição

A espectrometria de FTIR foi utilizada com o intuito de identificar qualitativamente a estrutura química das membranas. **Figura 17** apresenta os espectros de FTIR das membranas hidrocarbônicas não fluoradas E-750 e P-730 (*FuMATech*<sup>®</sup>/GR) e da membrana fluorada Nafion-117 (DuPont<sup>®</sup>).

**Figura 17.** Espectros de FTIR das membranas Nafion-117, E-750 e P-730.



Pelos espectros de FTIR das membranas é possível observar que todas apresentam na região entre 3600 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  estiramento da ligação O–H dos grupos  $\text{HSO}_3$ , bem como de pontes de hidrogênio entre grupos sulfônicos e água.

O espectro de FTIR da membrana Nafion-117 apresenta bandas de absorção em 1631  $\text{cm}^{-1}$  e 1327  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à deformação angular a partir de moléculas de água e ao estiramento assimétrico da ligação C-C. A absorção em torno de 1250  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ , as absorções em 1060  $\text{cm}^{-1}$  e 1135  $\text{cm}^{-1}$  são devido, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $\text{-SO}_3$  na cadeia lateral. A banda em 985  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração de estiramento simétrico do grupo C-O-C [49,75].

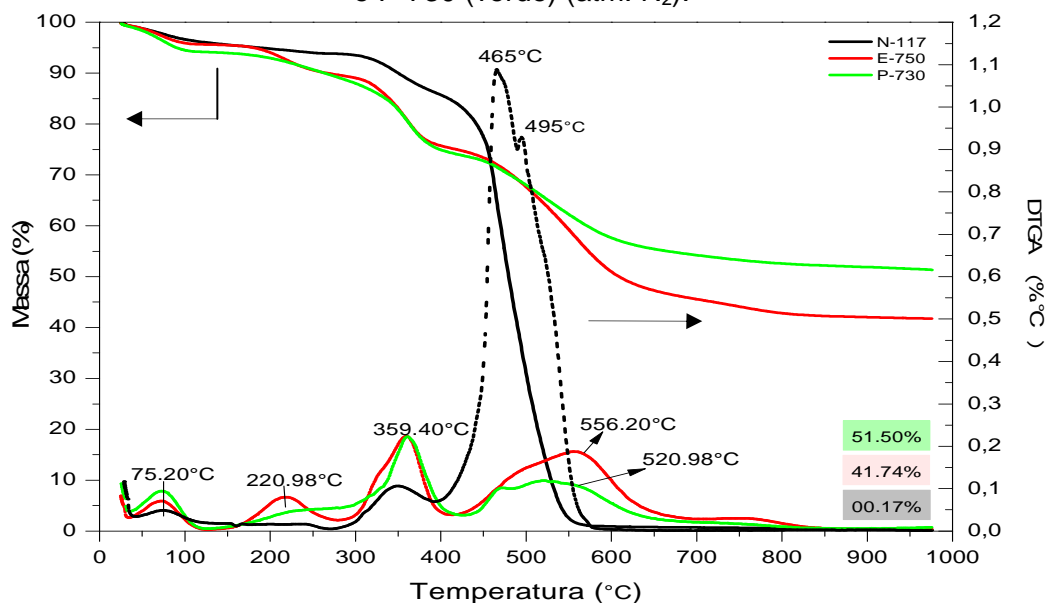
Os espectros de FTIR das membranas E-750 e P-730 apresentam bandas de absorção muito semelhantes, pois, ambas possuem estrutura aromática similar e hidrofílicas. As bandas entre 3050  $\text{cm}^{-1}$  a 2796  $\text{cm}^{-1}$  são características do estiramento da ligação C-H de anel aromático, não sendo observado no espectro da membrana Nafion-117, por ser composta de cadeia com ligação alifática. A banda carbonila foi observada em 1665  $\text{cm}^{-1}$  para a membrana P-730 e em 1653  $\text{cm}^{-1}$  para a membrana E-750. As bandas em 1596  $\text{cm}^{-1}$  e 1591  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas, respectivamente, ao estiramento da ligação C=C do anel aromático e as pontes de hidrogênio intermoleculares. Os picos em 1490  $\text{cm}^{-1}$  e 1495  $\text{cm}^{-1}$  das membranas E-750 e P-730, respectivamente, são relativos à vibração da ligação C–H do anel no plano e o pico em 1470  $\text{cm}^{-1}$  que aparece nos espectros de ambas às membranas é referente à deformação axial da ligação C–C do anel da cadeia hidrocarbônica. Os picos na faixa de 1258–1078  $\text{cm}^{-1}$  para a membrana E-750 e 1241–1086  $\text{cm}^{-1}$  para a P-730 são atribuídos ao estiramento das ligações do grupo sulfônico (O=S=O). Estas bandas confirmam a presença de grupos ácidos nas membranas e estão de acordo com dados reportados na literatura [51,49,86]. As absorções entre 890  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações das ligações C-H do anel aromático fora do plano.

## **5.2. Estabilidade térmica das membranas por TGA e DSC**

A **Figura 18** apresenta os termogramas de TGA das membranas Nafion-117, E-750 e P-730, obtidos em ensaios sob atmosfera de nitrogênio, a partir dos quais se observa que a membrana fluorada Nafion-117 sofre oxidação e

degradação total, enquanto as hidrocarbônicas aromáticas sofrem ciclização e conseqüente carbonização das cadeias, apresentando resíduo a 1000 °C superior a 40%. A membrana Nafion-117 apresentou quatro eventos, sendo um inferior a 100 °C relativo à perda de água, um a 359 °C devido a decomposição dos grupos sulfônicos, e dois eventos geminados com máximo a 465 °C e 495 °C devido a degradação da cadeia fluorada, conforme já relatado na literatura [86-89].

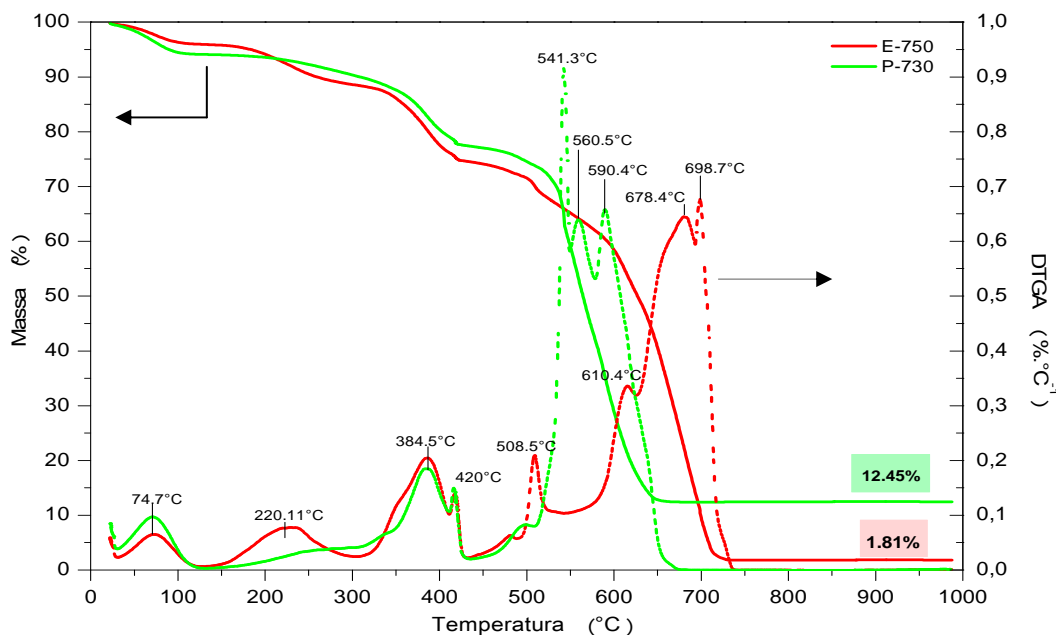
**Figura 18.** Termogramas de TGA das membranas Nafion-117 (preto), E-750 (vermelho) e P-730 (verde) (atm. N<sub>2</sub>).



As membranas *FuMATech*<sup>®</sup> também apresentaram 4 eventos de degradação, sendo dois deles relativos à perda de água ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) e decomposição dos grupos sulfônicos. Enquanto a membrana E-750 apresentou um pico bem definido em torno de 220 °C, a membrana P-730 apresentou perda de massa crescente até o início do terceiro evento, em conseqüência da diferença estrutural das mesmas. Ambas as membranas apresentaram oxidação e degradação parcial na faixa de 460 °C a 650 °C. Uma vez que possuem anéis aromáticos na cadeia principal é altamente provável que haja condensação destes com formação de estruturas cíclicas conjugadas, e conseqüente carbonização, o que leva a formação de um alto teor de resíduo em torno de 51% e 42%, respectivamente, para a membrana P-730 e E-750. Conforme pode ser visto nos termogramas obtidos na análise das membranas em atmosfera de ar (rica em O<sub>2</sub>), mostrados na **Figura 19**, as membranas P-730 e E-750 apresentaram perfil térmico diferenciado principalmente acima de 500 °C,

ocorrendo uma maior oxidação/degradação da cadeia principal aromática. No entanto, a membrana P-730 ainda apresentou resíduo de 12,5% contra os 1,8% apresentado pela membrana E-750.

**Figura 19.** Termogramas de TGA das membranas E-750 (vermelho), P-730 (verde) com mudança de atmosfera de N<sub>2</sub> para O<sub>2</sub>.



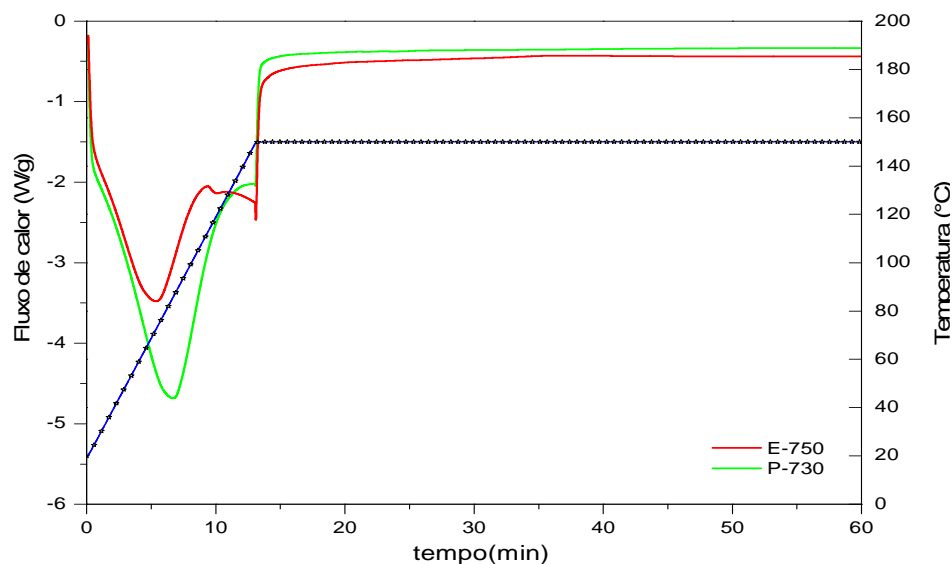
Tal comportamento térmico resulta da diferença estrutural entre os polímeros eletrólitos precursores utilizados na preparação das membranas, sendo a E-750 a base de poli(éter-éter-cetona) (SPEEK) sulfonado, e a membrana P-730 a base da blenda de SPEEK e poli(ftalazinona éter cetona) (SPPEK). Polímeros com cadeia principal a base de anéis aromáticos apresentam alta resistência térmica e em atmosfera de N<sub>2</sub> apresentam alta resistência à combustão total, sofrendo facilmente carbonização, sendo a membrana P-730 mais resistente à oxidação.

Com o intuito de avaliar também a estabilidade oxidativa das membranas quanto à aplicação em altas temperaturas, estas foram submetidas a um ensaio similar ao tempo de OIT, ou tempo de oxidação induzida conforme condições descritas no item 4.3.3. [75,77]. A **Figura 20** apresenta o perfil das curvas obtidas nos ensaios de DSC a 150 °C, por um período de 1 h. As amostras foram aquecidas até 150 °C, faixa de temperatura na qual há somente evaporação de água das membranas. Durante o período de 1 h não houve nenhum pico endotérmico, o que indica que as membranas hidrocarbônicas não apresentaram



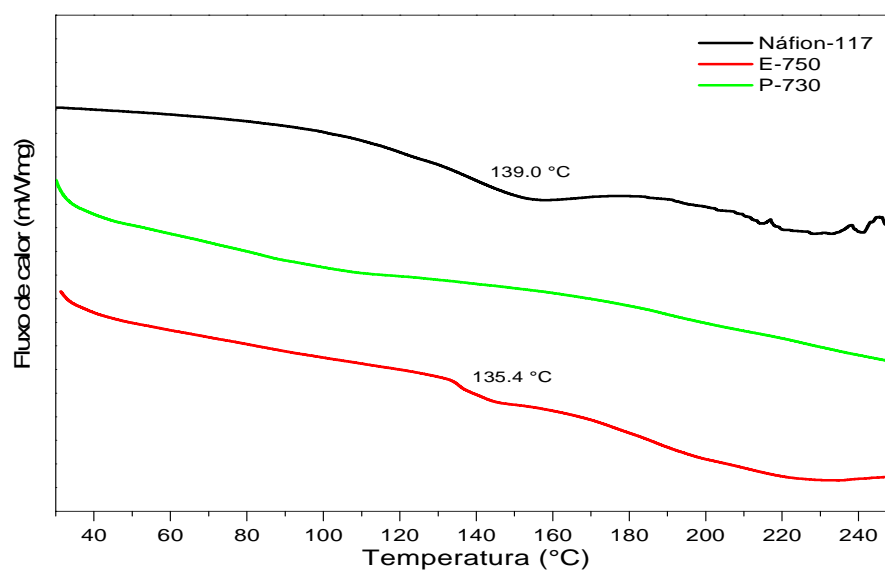
oxidação neste intervalo a 150 °C. Ambas membranas apresentaram comportamento térmico similar mantendo-se estáveis a 150 °C e o pico endotérmico inicial se deve a evaporação de água [75,77].

**Figura 20.** Curvas de tempo de oxidação induzida (OIT) da E-750 e P-730.



A **Figura 21** apresenta as curvas endotérmicas de DSC das membranas Nafion-117, E-750 e P-730. As curvas endotérmicas foram obtidas após as amostras serem aquecidas até 110 °C e serem mantidas nesta temperatura por 5 min para remoção de água de hidratação. Em seguida foi feito resfriamento até 25 °C e novo aquecimento até 250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

**Figura 21.** Curva endotérmica de DSC das membranas Nafion-117, E-750 e P-730.



A membrana Nafion-117 apresenta variação da linha base, relativa a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em aproximadamente 139 °C, conforma já reportado na literatura [90]. Para a membrana P-730 não foi possível observar inflexão na linha base relativa a  $T_g$  dos polímeros, já que na faixa de temperatura relativa de 50 °C a aproximadamente 150 °C há ocorrência de voláteis que mascaram este evento.

Para a membrana E-750, observa-se variação na linha base e teve um pico endotérmico por volta de 135 °C, devido a  $T_g$  e a volatilização de material. O valor relativamente alto da  $T_g$  se deve a presença de anéis aromáticos na estrutura química dos polímeros PEEK que constituem a membrana.

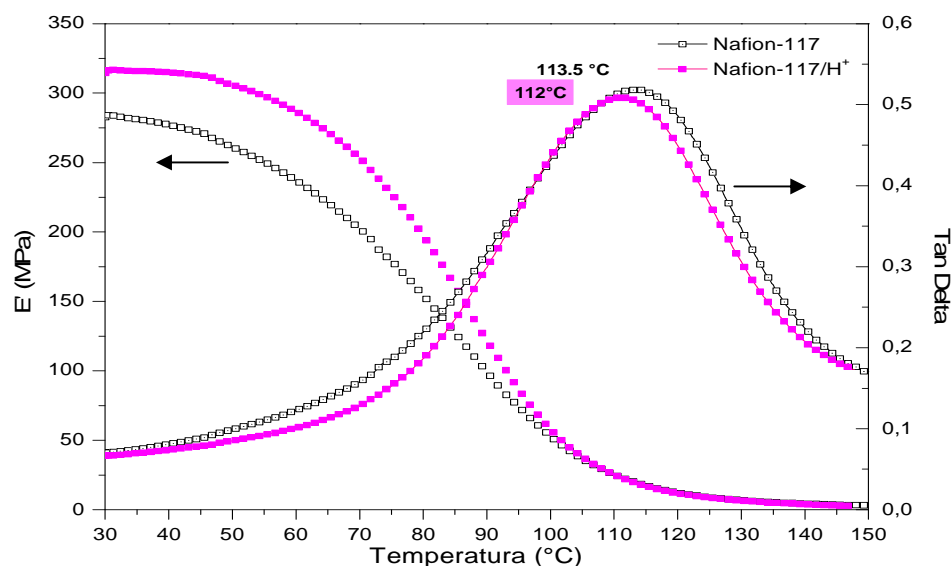
### **5.3. Análise do comportamento viscoelástico das membranas por DMA**

O comportamento viscoelástico das membranas foi avaliado antes e após tratamento de ativação, durante o qual as membranas absorvem água ou incham. O comportamento viscoelástico das membranas é um reflexo da sua morfologia e transições térmicas devido a mudança conformacional de segmentos moleculares. As curvas de módulo de armazenamento e tangente  $\delta$  ( $E''/E'$ ) em função da temperatura refletem a morfologia e mudanças conformacionais ou rearranjos moleculares no material. A temperatura na qual os módulos de armazenamento e viscoelástico variam de forma significativa identifica a ocorrência de uma transição física no material. O objetivo desta técnica também foi avaliar o comportamento das membranas após o tratamento de ativação onde o tratamento de ativação objetiva “protonar” a membrana a fim de melhorar a sua condução protônica.

A **Figura 22** mostra a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  da membrana Nafion-117 ativada ou não, em função da temperatura. Observa-se que em temperaturas inferiores a 100 °C a membrana tratada apresentou maiores valores de  $E'$  em relação a membrana não tratada. Verifica-se que a hidratação da fração hidrofílica da membrana Nafion-117, devido ao tratamento de ativação, confere a esta uma maior resistência mecânica, visto pelos maiores valores de  $E'$  nesta região. Acima de 60 °C há uma diminuição significativa da rigidez da membrana, sendo esta normalmente utilizada a 80 °C, temperatura de operação

de uma PEMFC, cujo valor de  $E'$  é da ordem de 220 MPa. O tratamento da membrana em meio aquoso ácido aumenta a resistência da membrana e causa um aumento no valor de  $E'$  em torno de 50 MPa. Também pelo menor valor de  $\tan \delta$  a 80 °C verifica-se que a membrana tratada torna-se um material mais elastomérico. Verifica-se que acima de 100 °C ambas as membranas tratadas ou não, não apresentam resistência mecânica, já que os valores de  $E'$  tendem a zero. Como os valores de  $\tan \delta$  da membrana tratada acima de 100 °C continuam inferiores ao da membrana não tratada, infere-se que o módulo de perda ( $E''$ ) da membrana tratada é inferior, que pode ser devido ao rearranjo diferenciado a perda de água ligada.

**Figura 22.** Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  com a temperatura da membrana Nafion-117 antes ( $\square$ ) e após ativação ( $\bullet$ ).

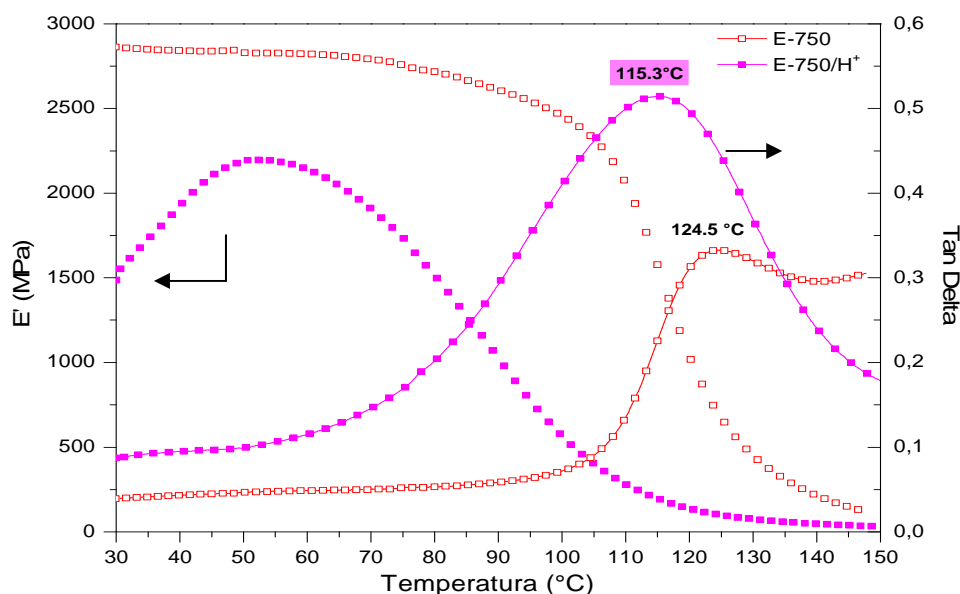


A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da membrana Nafion-117, dada pelo máximo da curva de  $\tan \delta$ , praticamente não sofreu alteração com o tratamento de ativação, sendo em torno de 113 °C. Como esta transição reflete a mobilidade da cadeia fluorada hidrocarbônica do Teflon<sup>®</sup> a presença ou não de água ligada nos grupos sulfônicos, por pontes de hidrogênio, na extremidade dos grupos laterais não afeta a  $T_g$  do polímero.

A **Figura 23** mostra a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  em função da temperatura da membrana E-750 da *FuMATech*<sup>®</sup>, ativadas e não ativadas. Verifica-se que a membrana E-750 não tratada apresenta valores de  $E'$  dez vezes superior (2860 MPa) em relação a Nafion-117 (284 MPa) no intervalo

de 30 °C a 100 °C. Observa-se que a E-750 apresentou comportamento inverso ao observado para a membrana Nafion-117, já que quando tratada apresentou menores valores  $E'$  até a temperatura avaliada de 150 °C bem como variação no valor de  $T_g$ , mudando de 124 °C para 115 °C. Tal comportamento deve-se a diferenças na estrutura química dos polímeros das membranas, já que a membrana E-750 é a base de poli(éter-éter-cetona) sulfonado, contendo na cadeia principal grupos éter e cetônicos, bem como anéis aromáticos os quais contêm os grupos sulfônicos hidrofílicos. Desta forma se observa que as moléculas de água atuam como plastificante do polímero enfraquecendo as forças de interação entre as cadeias causando alargamento significativo no pico da  $\tan \delta$ . A ativação torna a membrana E-750 mais flexível e menos elástica uma vez que os valores de  $\tan \delta$  foram significativamente superiores até 130 °C.

**Figura 23.** Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  com a temperatura da membrana E-750 antes ( $\square$ ) e após ativação ( $\blacklozenge$ ).

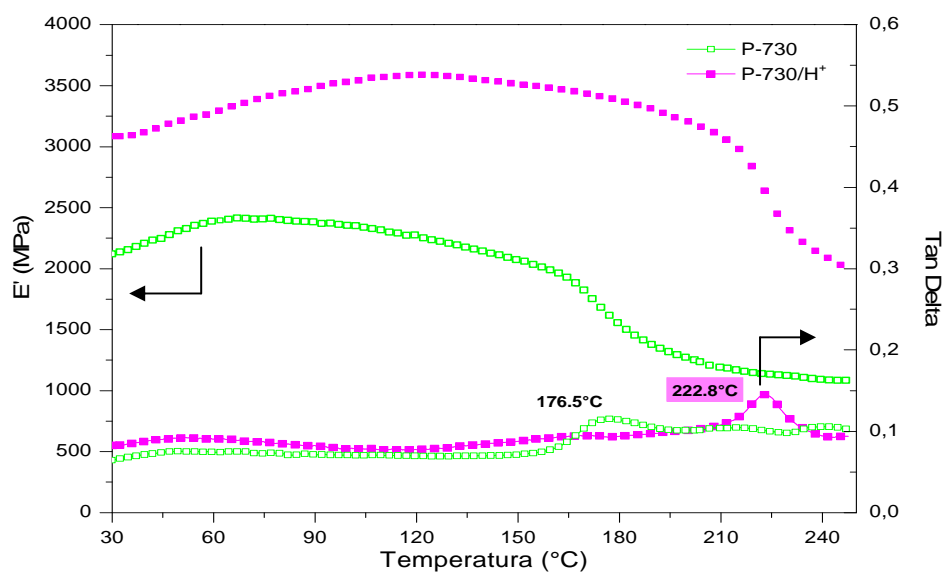


Após a temperatura de aproximadamente 50 °C, a membrana E-750 ativada apresentou queda nos valores de  $E'$ , em torno de até 30%, devido a maior relaxação da cadeia principal pela plastificação das mesmas. Tal comportamento se deve ao fato de não haver domínios hidrofóbicos e hidrofílicos bem demarcados como da membrana Nafion<sup>®</sup>, devido ao fato desta apresentar grupos éter e cetônicos ao longo da cadeia capaz de formar pontes de hidrogênio com a água, havendo hidratação uniforme da mesma. Tal fato é corroborado pelo abaixamento da  $T_g$  em torno de 10 °C após o tratamento.

O módulo de armazenamento apresentados pelas membranas hidrocarbônicas na temperatura de operação da célula (80 °C) foram significativamente superiores da membrana Nafion-117 (185 MPa), E-750 (1508 MPa) e a P-730 (3435 MPa).

A **Figura 24** mostra a variação do módulo de armazenamento e da  $\tan \delta$  em função da temperatura da membrana P-730 a base de SPPEK tratada e não tratada. O comportamento apresentado por esta membrana foi semelhante ao da Nafion-117 e contrário da membrana E-750, apresentando aumento nos valores de módulo de armazenamento e  $\tan \delta$  após o tratamento de ativação, ou seja, tornou-se mais elástica.

**Figura 24.** Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  com a temperatura da membrana P-730 antes ( $\square$ ) e após ativação ( $\bullet$ ).



A membrana P-730 tem estrutura química semelhante à membrana E-750, sendo um grupo éter substituído por um grupo ftalazinona, composto por dois anéis aromáticos conjugados ligados a cadeia por um nitrogênio, não sulfonado. Estes grupos aumentam a rigidez da cadeia e a Tg do polímero, sendo o módulo de armazenamento da membrana P-730 a 80 °C da ordem de 2100 MPa, enquanto o da membrana E-750 é da ordem de 2800 MPa, contra o valor apresentado pela Nafion-117 de 220 MPa. Mesmo em condição hidratada as membranas *FuMATech*<sup>®</sup> apresentaram valores de  $E'$  significativamente maiores que os da Nafion-117

O tratamento de ativação da membrana P-730 a torna mais resistente, causando um aumento de  $E'$  de 2.000 MPa para mais de 3.000 MPa na faixa de temperatura de 30 °C a 150 °C. Por outro lado houve um deslocamento da  $T_g$  de 176 °C para 223 °C. Devido a espessura das membranas, de 180  $\mu\text{m}$  para a membrana Nafion-117, e 50  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$  para as membranas E-750 e P-730 respectivamente, variarem houve necessidade de se ajustar as amostras no suporte ou garras para a análise das mesmas no DMA.

Verifica-se que a membrana P-730 apresenta maior valores de módulo (3000 MPa) no intervalo de temperatura analisado, com decréscimo deste somente em temperaturas acima de 150 °C.

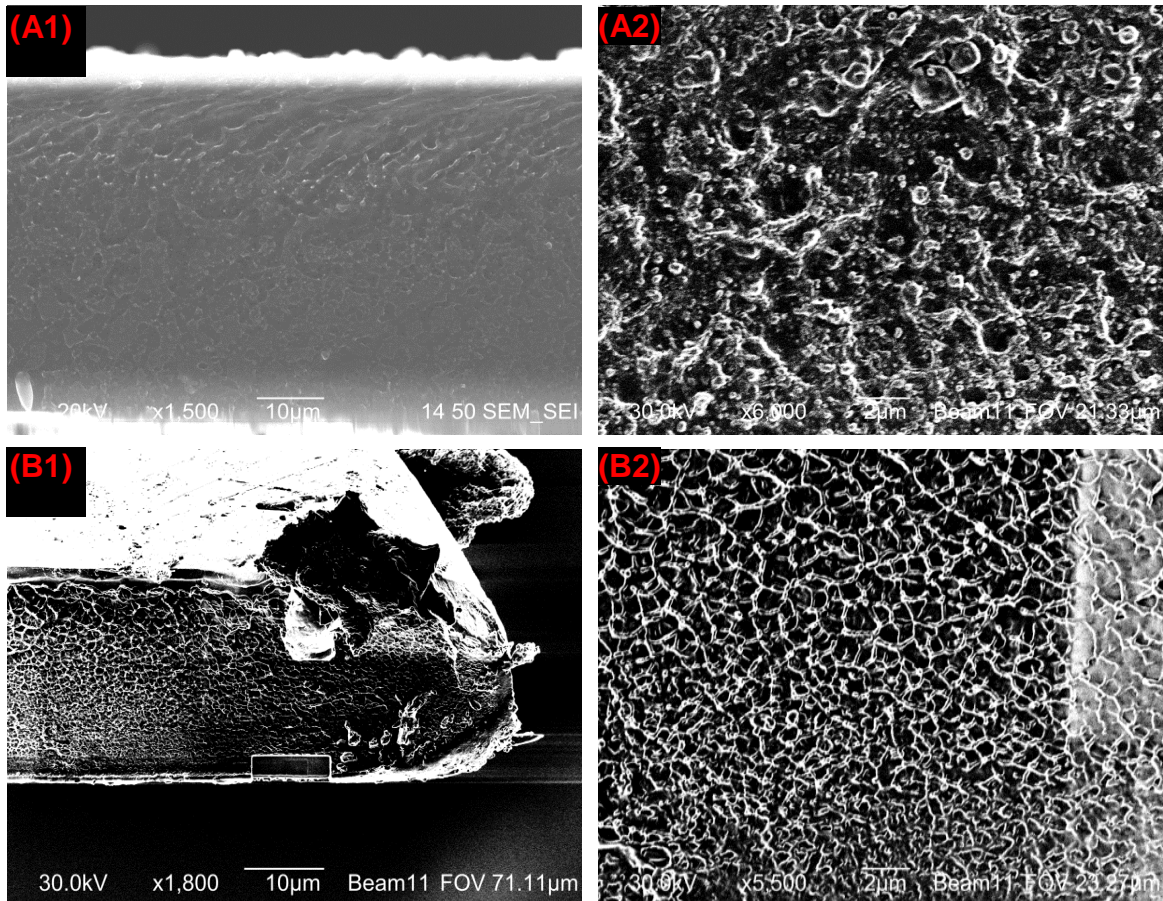
As membranas FuMATech<sup>®</sup> apresentaram rigidez superior a da Nafion-117, e na faixa de 80 a 120 °C o módulo de elasticidade das membranas N-117, E-750 e P-730 são da ordem de 50, 500 e 3400 MPa, respectivamente. Enquanto as duas primeiras apresentam transição vítrea ( $T_g$ ) (dada pelo máximo da curva  $\tan \delta$ ) em torno de 115 °C, a membrana P-730 apresentou esta transição em 225 °C, o que denota o seu caráter de material mais rígido, devido a anéis aromáticos na cadeia principal o que confere a esta membranas maior estabilidade mecânica em altas temperaturas. As membranas N-117 e E-750 apresentaram módulo praticamente nulo próximo à temperatura de 150 °C, enquanto a P-730 manteve sua rigidez constante até a sua  $T_g$  em torno 220 °C.

#### **5.4. Morfologia das membranas por MEV e AFM**

A **Figura 25** apresenta as imagens de MEV da superfície de fratura das membranas hidrocarbônicas E-750 (1500x (A1) e 6000x (A2)) e da P-730 (1800x (B1) e 5500x (B2)) após ativação. A morfologia estrutural das membranas e seus domínios hidrofílicos ou iônicos bem como a distribuição do tamanho destes são de extrema importância para a condutividade protônica e conseqüentemente para um melhor desempenho da célula a combustível tipo DEFC [89]. As imagens de MEV da membrana E-750, mostram haver uma variação de fase no topo da imagem (A1) enquanto a característica da superfície em (A2) é a mesma em toda a extensão. Observam-se cavidades nodulares e estrutura rugosa. Nas micrografias (B1) e (B2) as imagens da membrana P-730 são uniformes e

apresenta superfície com estrutura “esponjosa”, com boa distribuição dos domínios.

**Figura 25.** Imagens de MEV da seção transversal das membranas ativadas E-750 (1500x (A1) e 6000x (A2)) e P-730 (1800x (B1) e 5500x (B2)).

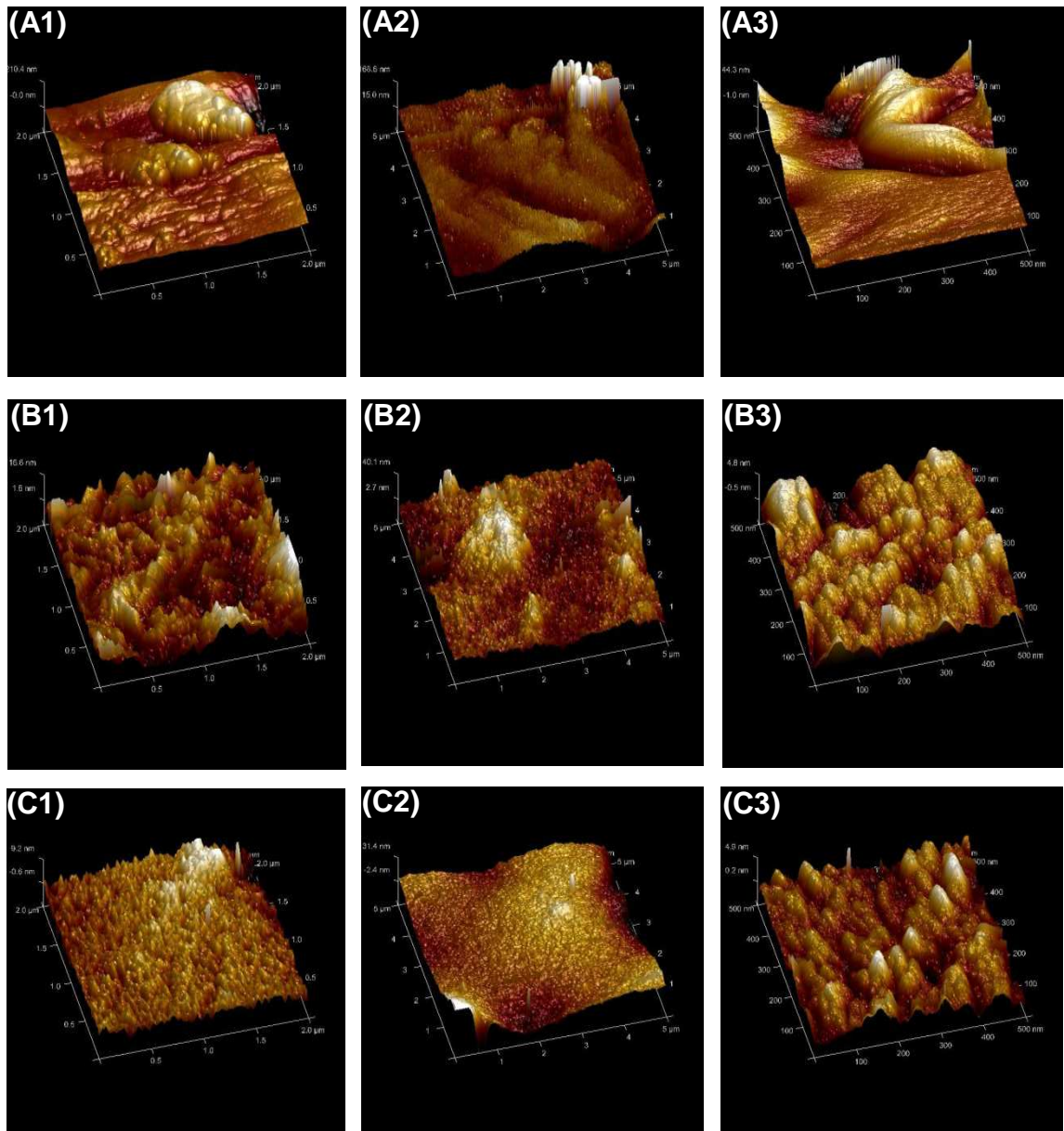


A **Figura 26** apresenta as imagens tridimensionais de AFM das membranas Nafion-117 (A); E-750 (B) e P-730 (C). Para melhor visualização da estrutura morfológica a superfície analisada das membranas foi feita segundo três diferentes larguras (eixo x = eixo y), sendo 2 μm (índice 1), 5 μm (índice 2), e 500 μm (índice 3). A diferença entre as alturas máximas e mínimas na direção Z das imagens fornece a rugosidade segundo a morfologia na superfície das membranas. Na topografia da membrana Nafion-117 mostra mudança de alturas localizadas, provavelmente devido à presença de resíduos ou impurezas, quando observado em uma região maior de 500 μm (A3). A Nafion-117 apresenta uma superfície mais lisa quando comparado às demais membranas. As topografias das membranas E-750 e P-730 são semelhantes, porém a distribuição dos picos



de altura da membrana P-730 (C3) é menos acentuada do que para a membrana E-750 (B3), ou seja, há uma maior rugosidade na superfície da membrana.

**Figura 26.** Imagens de AFM das membranas Nafion-117 de 2  $\mu\text{m}$  (A1), 5  $\mu\text{m}$  (A2) e 500  $\mu\text{m}$  (A3); E-750 de 2  $\mu\text{m}$  (B1), 5  $\mu\text{m}$  (B2) e 500  $\mu\text{m}$  (B3) e P-730 de 2  $\mu\text{m}$  (B1), 5  $\mu\text{m}$  (B2) e 500  $\mu\text{m}$  (B3).



### 5.5. Grau de inchamento e capacidade de troca iônica das membranas.

Membranas poliméricas com aplicação em células tipo PEMFC e DAFC devem ter a capacidade de absorver água, pois, esta exerce papel fundamental no transporte de cargas ou prótons através da membrana, no entanto por outro



lado exerce influência negativa nas propriedades mecânicas das membranas quando o grau de inchamento for excessivamente alto [91,92]. Quando usadas em temperaturas operacionais de 80 °C a 100 °C, numa PEMFC os gases devem ser umidificados para que a relação  $H_2O/SO_3H$  se mantenha. No caso das células tipo DAFC, o combustível (etanol) é adicionado através de uma solução aquosa.

A **Tabela 3** apresenta os valores de grau de inchamento das membranas em solução de etanol 2 mol.L<sup>-1</sup> e em etanol, avaliado na temperatura ambiente por 24 h na T=25 °C e em 80 °C, temperatura de operação da célula, por 1 h. Para efeito de comparação, foi determinado também o grau de inchamento para a membrana Nafion-117.

**Tabela 3.** Variação do percentual de inchamento das membranas em função do meio e da temperatura.

Temperatura	Meio	Nafion-117	E-750	P-730
25 °C	H <sub>2</sub> O por 24h	23	20	16
	EtOH 2 mol.L <sup>-1</sup> por 24h	29	26	22
	EtOH por 24h	34	30	25
80 °C	H <sub>2</sub> O por 1h	45	27	22
	EtOH 2 mol.L <sup>-1</sup> por 1h	115	42	26
	EtOH por 1h	220	23	15

É possível observar que a membrana Nafion-117 tanto na temperatura ambiente (T=25 °C) como a 80 °C apresentou maior grau de inchamento do que as membranas hidrocarbônicas E-750 e P-730. Todas as membranas apresentaram maior grau de inchamento quando avaliadas em temperatura de 80 °C, o que esta de acordo com dados da literatura [91], podendo ser atribuído ao aumento do volume livre do polímero ou abertura da rede polimérica e exposição de maior número de aglomerados iônicos capaz de uma maior hidratação ou retenção de água na membrana.

De uma maneira geral as membranas hidrocarbônicas são menos suscetíveis ao inchamento em etanol, em solução ou puro, que a membrana Nafion-117. Tal diferença se deve a afinidade química soluto-solvente, já que os parâmetros de solubilidade da Nafion-117 e etanol são bastante próximos ao contrário do etanol e das membranas hidrocarbônicas não fluoradas, tendo este

baixo grau de compatibilidade química. Tal afinidade se observa no elevado grau de inchamento da membrana Nafion-117 em etanol quer seja pelo efeito da temperatura ou tempo de contato entre estes.

Na temperatura de 80 °C, durante 1 h, tanto em água como em etanol ou em solução destes, as membranas hidrocarbônicas apresentam igual comportamento, com grau de inchamento semelhantes, sendo que a E-750 tende a teor maior de absorção que a P-730.

O fato das membranas hidrocarbônicas apresentarem baixo grau de inchamento na temperatura de 80 °C, as torna candidatas promissoras para uso em células a combustível com etanol direto, pois, no entanto um dos pontos críticos no desempenho da célula é a permeabilidade ou *crossover* do etanol através da membrana, o que diminui drasticamente a eficiência da célula.

A capacidade de troca iônica (IEC) das membranas está diretamente relacionada com a quantidade de grupos ácido sulfônicos presentes na matriz polimérica, ou seja, a capacidade de troca iônica da membrana é avaliada através da substituição do próton do grupo sulfônico ( $-\text{SO}_3^- + \text{H}^+$ ), ionizável em meio aquoso, por  $\text{Na}^+$ , quando a membrana é imersa em solução aquosa de cloreto de sódio. A **Tabela 4** apresenta os valores de capacidade de troca iônica das membranas em função da espessura como recebidas do fornecedor e após o tratamento de ativação.

**Tabela 4.** Espessura e IEC das membranas Nafion-117, E-750 e P-730.

Membrana	Espessura* ( $\mu\text{m}$ )	Espessura pós tratamento T~25 °C ( $\mu\text{m}$ )	IEC* (mEq/g)	IEC <sub>exp</sub> (mEq/g)
<b>Nafion-117</b>	183	213	0,91	1,12
<b>E-750</b>	50	54	1,35	1,14
<b>P-730</b>	30	38	1,42	1,23

Valores experimentais e fornecidos\* [59].

Os valores de capacidade de troca iônica das membranas *FuMATech*<sup>®</sup> foram inferiores ao especificado para o produto, e o obtido para a membrana Nafion-117 foi superior. O maior valor de IEC observado para a membrana P-730 pode ser devido ao um maior teor de grupos sulfônicos nesta.

## 5.6. Avaliação da condutividade das membranas por impedância

A condutividade das membranas foi determinada a partir do valor de resistência iônica, obtido no diagrama de Nyquist gerado a partir dos valores de resistência medidos em um potenciostato acoplado a um analisador de respostas em frequências. O transporte iônico em eletrólitos poliméricos ocorre por mecanismo veicular, no qual os prótons se ligam à moléculas de água nos canais hidrofílicos da membrana, chamado mecanismo de Grotthus, e por difusão de prótons, devido ao gradiente de concentração, predominante em baixas temperaturas, ou por transporte de migração, o qual ocorre devido a influência de um campo elétrico [49].

As amostras foram analisadas na forma transversal, considerando 100% de umidade, estando submersas em H<sub>2</sub>O durante o teste. O valor da resistência (R) das amostras foi determinado pelo ponto de intercessão do eixo x e y do gráfico Z' versus Z'', ou seja, o valor da resistência da membrana é dado pelo ponto na intersecção do eixo real (Z') com o imaginário (Z'') em altas frequências.

O valor de condutividade das membranas analisadas no Lapol a 25 °C, calculado pela **Eq.13**, e aqueles determinados no IPEN a 80 °C e 130 °C se encontram na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Valores de resistência iônica e condutividade das membranas Nafion-117 E-750 e P-730 em diferentes temperaturas.

Membrana	Resistência (ohm) (Lapol)	Condutividade $\delta$ (S.cm <sup>-1</sup> ) a 25°C (Lapol)	Condutividade $\delta$ (S.cm <sup>-1</sup> ) a 80°C (Ipen)	Condutividade $\delta$ (S.cm <sup>-1</sup> ) a 130°C (Ipen)
<b>N-117</b>	1,01	1,21x10 <sup>-2</sup>	3,50x10 <sup>-2</sup>	4,21x10 <sup>-2</sup>
<b>E-750</b>	2,79	1,10x10 <sup>-2</sup>	7,60x10 <sup>-2</sup>	1,37x10 <sup>-1</sup>
<b>P-730</b>	5,27	4,10x10 <sup>-4</sup>	9,30x10 <sup>-4</sup>	1,71x10 <sup>-3</sup>

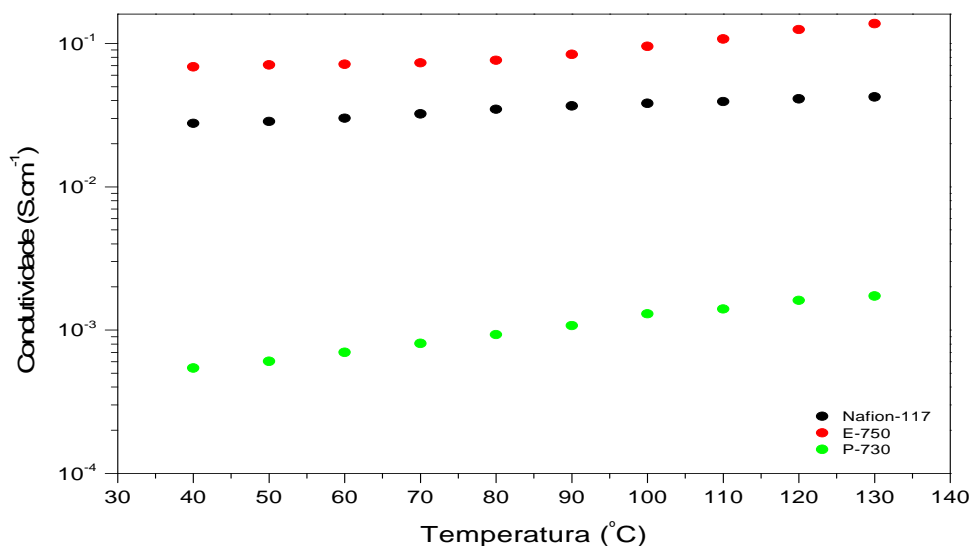
A membrana Nafion-117 nas condições de análise do Lapol (item 4.3.9.) apresentou valor de condutividade em torno de 1,2x10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>, valor este semelhante ao valor para temperatura de 25 °C de condutividade relatado na literatura [92]. Tal resultado credita confiabilidade ao teste realizado, já que tal análise é extremamente sensível a diferentes fatores. Nas mesmas condições a membrana E-750 apresentou valor de condutividade próximo da Nafion-117. Já a membrana P-730 apresentou valor de condutividade bem inferior (4,1x10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>)

a ambas membranas. Os valores de condutividade fornecidos na literatura descritos na **Tab.2**, não confirmam com os encontrados neste trabalho, para as membranas hidrocarbônicas E-750 e P-730, onde a condutividade da membrana P-730 dizia ser maior ( $1,4 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ) que a encontrada tanto na mesma temperatura de 25 °C como em temperaturas mais elevadas.

Pode se observar que os resultados obtidos no Ipen na temperatura de 40 °C, a membrana E-750 apresentou valores superiores da membrana Nafion-117, enquanto a membrana P-730 apresentou valores de condutividade bem inferiores, ou seja, apresenta uma resistência elevada quando comparada a membrana Nafion-117. Quando avaliadas na temperatura de 80 °C, todas elas apresentam valores superiores de condutividade.

A **Figura 27** apresenta a condutividade das membranas Fumatech em função da temperatura de 40 °C a 130 °C, sob umidade relativa de 100%, medida no IPEN, comparativamente a membrana Nafion-117.

**Figura 27.** Condutividade das membranas Nafion-117 (●), E-750 (●) e P-730 (●) obtidos em função da temperatura (IPEN).



A condutividade iônica das membranas aumenta com a temperatura, e a membrana E-750 apresentou melhor condutividade com aumento da temperatura, se sobressaindo dos valores de condutividade da membrana Nafion-117 a partir de 90 °C, onde sua condutividade aumentou até a temperatura final do teste de 130 °C. Entretanto a membrana P-730 (escala a direita) apresentou valores de

condutividade bem inferiores a ambas membranas, ou seja, apresentou resistência bem mais elevada que a Nafion-117.

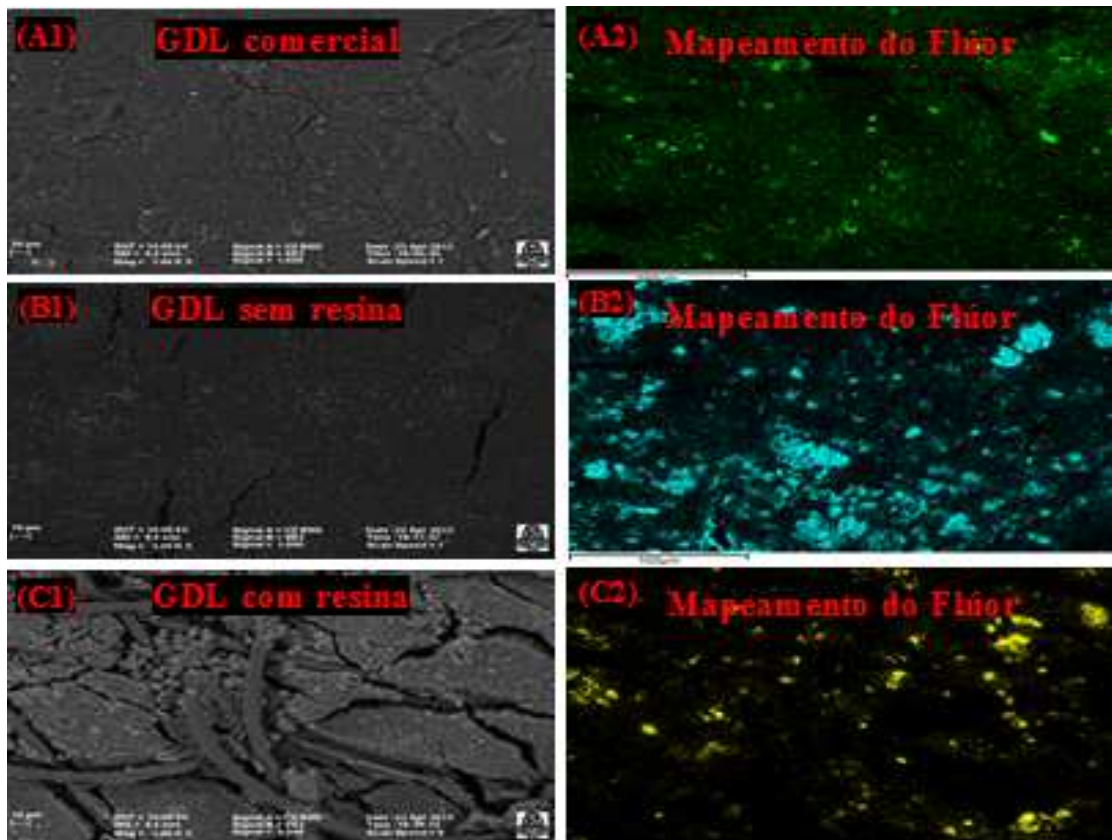
O aumento da temperatura tem efeito significativo na condutividade das membranas hidrocarbônica E-750, observando-se um aumento linear dos valores de condutividade da membrana acima de 80 °C sendo estes na ordem de  $1,4 \times 10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> a 130 °C. O comportamento mais condutor, em altas temperaturas se deve provavelmente a estabilidade térmica do PEEK, boa resistência mecânica e principalmente pelo fato de este reter umidade na membrana através dos grupos éter do PEEK, como visto pela análise de TGA, cujo pico a 220 °C pode ser atribuído a água ligada a estes grupos. Assim somente a membrana E-750 apresenta potencial de aplicação em célula a combustível do tipo DEFC em temperaturas superiores a 100 °C. Pelos dados da membrana P-730, onde sua condutividade está representada no eixo y à direita, observa-se que os valores de condutividade estão relativamente baixos quando comparado com os valores das outras duas membranas, apresentando uma condutividade de  $5,4 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> na temperatura de 40 °C, de acordo com já observado na análise realizada no Lapol. Com aumento da temperatura a membrana P-730 apresenta aumento linear da condutividade, até valor de  $1,7 \times 10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, entretanto esse valor ainda é muito baixo se comparado à membrana Nafion-117 que nessa mesma temperatura apresentou valor de  $4,2 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> e a membrana E-750 cujo valor foi de  $1,37 \times 10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup>.

### **5.7. Avaliação da morfologia e composição dos GDLs e GDEs**

A aplicação e homogeneidade da emulsão da camada de difusão de gás no tecido de carbono foi avaliada pela morfologia das GDLs, preparadas neste trabalho em comparação com uma GDL comercial. As imagens de MEV e mapeamento de EDS dos respectivos GDLs se encontram na **Figura 28**, respectivamente para a GDL comercial, GDL sem resina e GDL com resina e respectiva imagem de mapeamento de flúor por EDS. Analisando comparativamente as imagens de MEV do GDL comercial (A1) com os GDLs preparados neste trabalho sem (B1) e com (C1) adição de resina, observa-se que o GDL sem resina apresentou uma deposição homogênea na superfície do tecido de carbono, semelhante ao GDL comercial. Já na GDL com resina, não houve

recobrimento total da superfície do tecido de carbono, ou seja, não há uniformidade da camada difusora entre a malha do tecido de carbono, sendo que a massa da camada difusora dos GDLs preparados foi a mesma do GDL comercial.

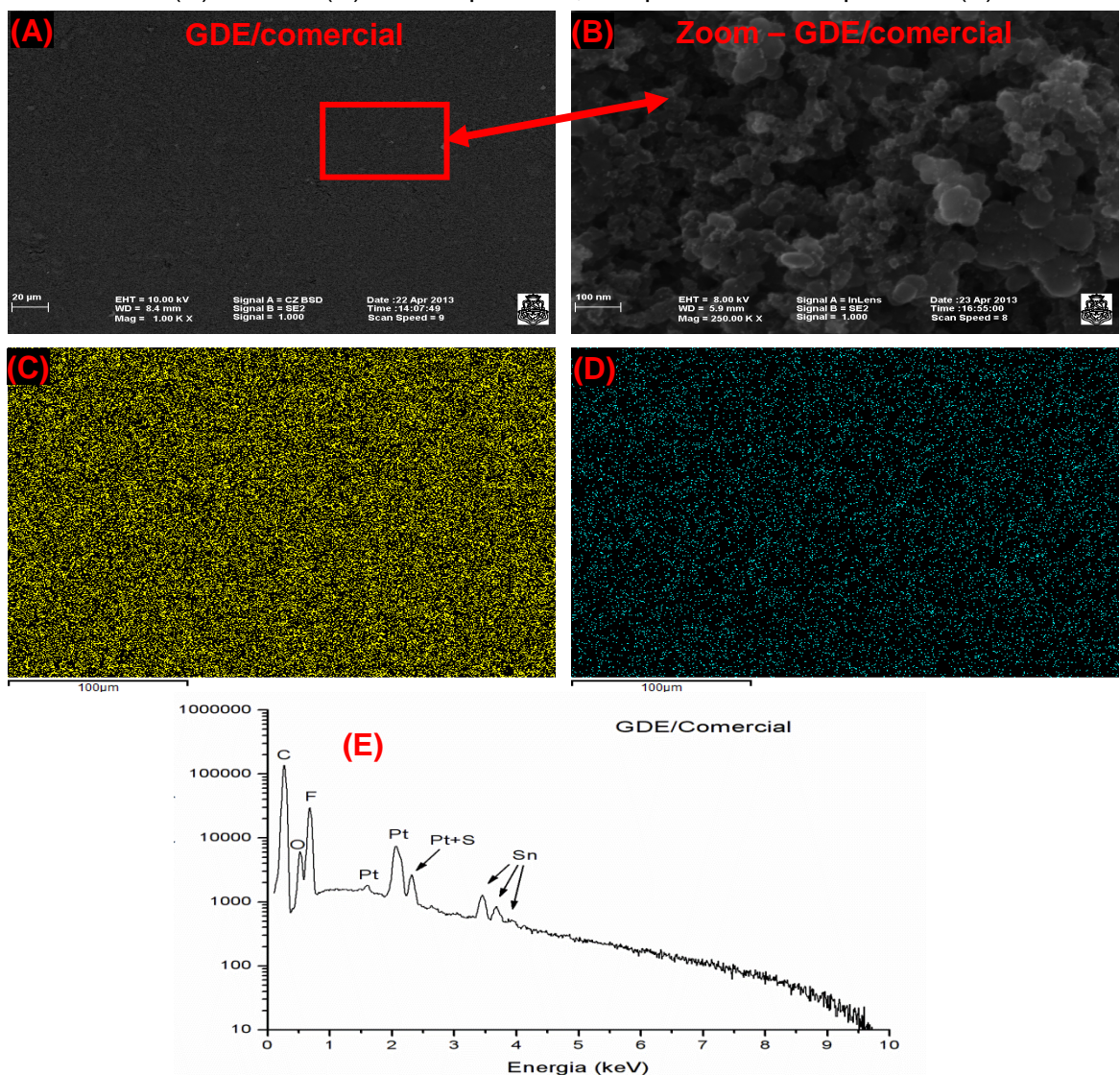
**Figura 28.** Imagens de MEV, obtidas por elétrons retroespalhados, com aumento de 1000x (esquerda) e mapeamento de flúor (a direita) respectivamente do GDL comercial (A1 e A2), GDL sem resina (B1 e B2) e GDL com resina (C1 e C2).



Nas imagens de mapeamento do flúor do GDL comercial (A2) e dos GDLs preparados sem (B2) e com (C2) adição de resina é possível analisar a interação do carbono com o PTFE, onde as regiões mais claras observadas indicam os aglomerados de PTFE. Verifica-se no GDL preparado sem adição de resina (B2) maiores aglomerações de Teflon, ou seja, não ocorreu uma boa dispersão com o carbono no momento da preparação, gerando maior aglomeração na superfície do GDL. Já o GDL com a adição de resina (C2) apresentou maior dispersão do teflon com o carbono, provavelmente devido a presença da resina que atuou como dispersante das partículas de carbono, ou seja, este GDL mostrou-se mais semelhante ao GDL comercial.

Para analisar a eficiência da distribuição da camada catalítica sobre a camada difusora dos GDL preparados com e sem adição de resina, foram eleitos somente os GDE anódicos (PtSn/C) para avaliação comparativa com o eletrodo comercial. A **Figura 29** apresenta as imagens de MEV do GDE comercial em ampliações de 1.000x, obtida com elétrons retroespalhados (A) e 250.000x, obtida com elétrons secundários (B), as imagens de mapeamento da platina-Pt (C) e do estanho-Sn (D) e os espectros obtidos por EDS (E).

**Figura 29.** Imagem do GDE/comercial por MEV com aumento de 1000x com elétrons retroespalhados (A), e de 250000x elétrons secundários (B); imagens de mapeamento de Pt (C) e de Sn (D) obtidas por EDS; e espectros obtidos por EDS (E).



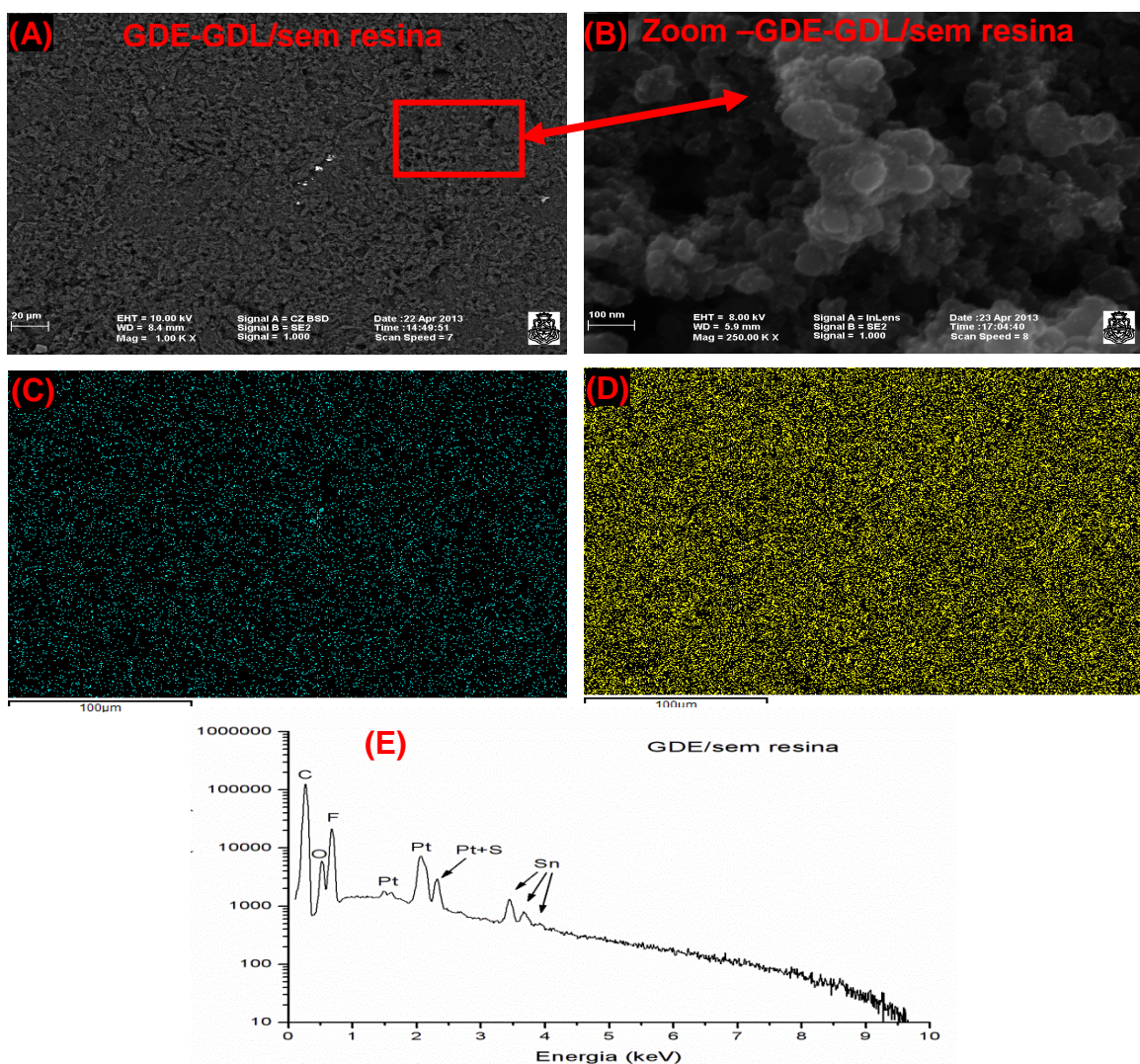
Na imagem (B) se observa que há homogeneidade da camada catalítica no GDL comercial, sem presença de aglomerados, ou seja, a superfície do GDE apresenta boa dispersão da camada catalítica. Esta boa dispersão foi



comprovada quando este eletrodo foi analisado por mapeamento dos metais de estanho (C) e da platina (D). No espectro do GDE comercial (E) se observa a composição química, na qual há os picos característicos e qualitativos referente de cada elemento presente nestes eletrodos, sendo estes picos de C, O<sub>2</sub>, F, Pt, Pt+S, Sn.

A **Figura 30** apresenta as imagens obtidas por MEV do GDE preparado neste trabalho sem adição de resina com ampliação 1000x (A) e 250000x (B), a análise de mapeamento da distribuição da platina-Pt (C) e do estanho-Sn (D) e sua composição química (E) obtidos por EDS.

**Figura 30.** Imagem do GDE sem resina obtida por MEV com aumento de 1000x com elétrons retroespalhados (A) e de 250000x com elétrons secundários (B); imagens de mapeamento de Pt (C) e de Sn (D) obtidas por EDS; e espectros de obtidos por EDS (E).

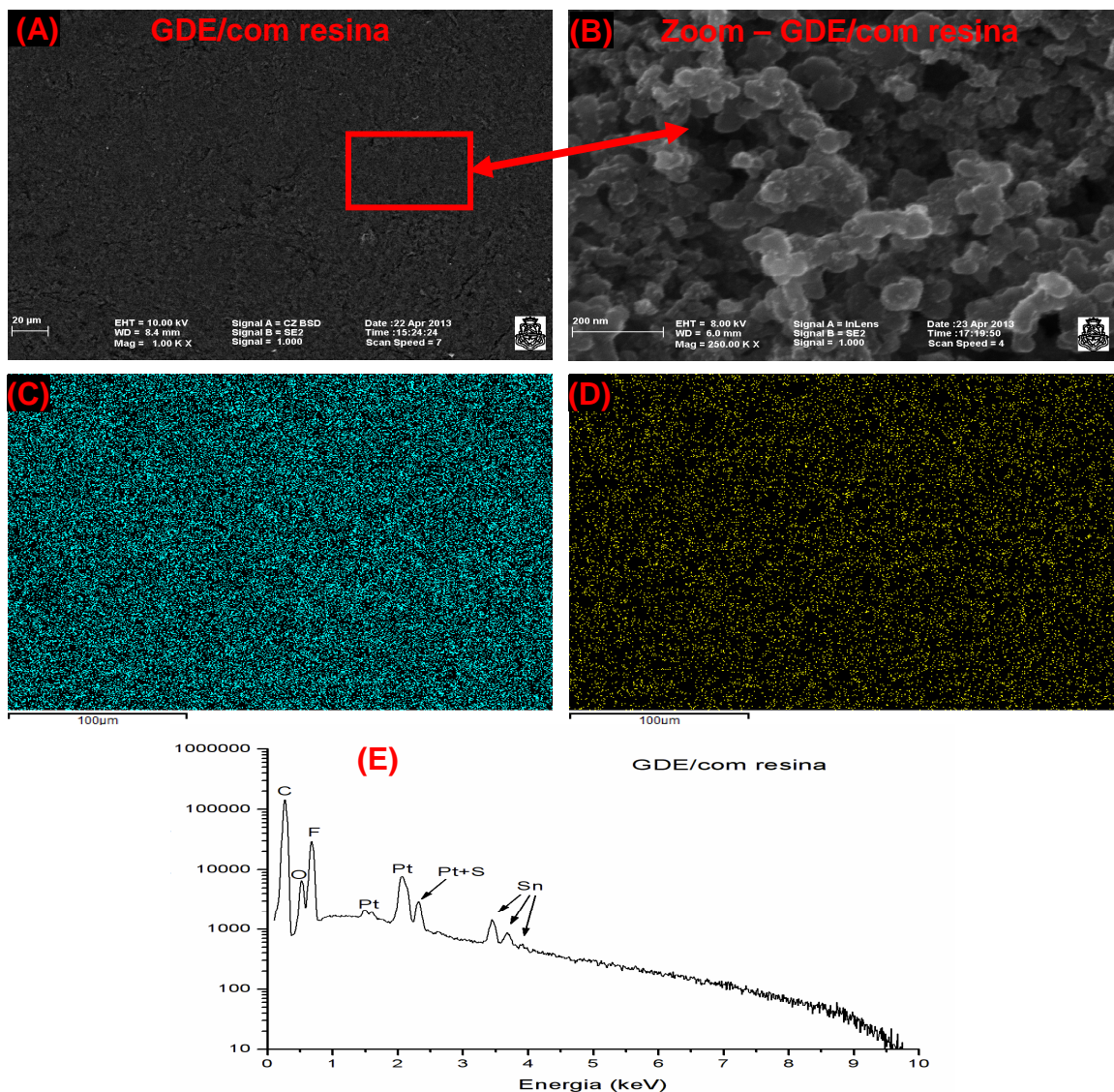




Pode se observar que há uma grande semelhança deste eletrodo com o GDE comercial, onde a distribuição está aparentemente boa, apresentando somente alguns aglomerados maiores, que pode ser associado ao método de deposição. A eficiência da deposição da camada catalítica e boa dispersão desta pode ser comprovada também nas imagens de mapeamento, que apresenta uma distribuição homogênea tanto do estanho (Sn) como do metal de platina (Pt).

A **Figura 31** apresenta as imagens e o espectro do GDE obtido a partir do O GDL/com.

**Figura 31.** Imagem do GDE com resina obtida por MEV com aumento de 1000x com elétrons retroespalhados (A) e de 250000x com elétrons secundários (B); imagens de mapeamento de Pt (C) e de Sn (D) obtidas por EDS; e espectro obtido por EDS (E).



O GDL/com apresentou homogeneidade e distribuição muito semelhante do GDE/comercial e do GDE-GDL/sem resina, mostrando, portanto que a deficiência no preenchimento da malha do tecido pela GDL não afetou a boa dispersão da camada catalítica. A eficiência da deposição da camada catalítica deste eletrodo também foi eficiente tanto para o estanho (Sn) como para o metal de platina (Pt). No espectro (E) observa-se as mesmas intensidades dos picos dos GDE comercial como no GDE preparado a partir do GDL sem adição de resina, comprovando a precisão das massas de catalisador depositado na camada catalítica assim como a dispersão homogênea em toda a superfície dos eletrodos preparados neste trabalho. Portanto a partir da análise dos GDEs preparados e comercial verificou-se que o método adotado na preparação dos eletrodos foi eficiente.

### ***5.8. Avaliação do desempenho das membranas e dos eletrodos em protótipo de FC com etanol***

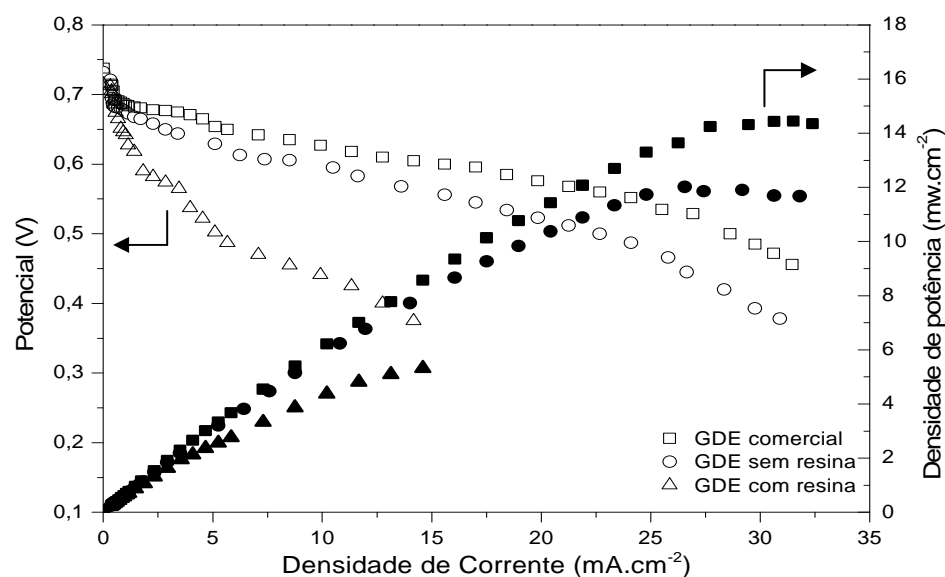
Para verificar o desempenho efetivo das camadas difusoras de gás (GDL) e dos eletrodos (GDE) produzidos neste trabalho, estes foram avaliados comparativamente com o eletrodo comercial, variando as membranas Nafion-117, E-750 e P-730. As curvas de polarização foram obtidas num protótipo de célula a combustível unitária com etanol direto (protótipo DEFC) equipada com um “sanduíche prensado” dos respectivos componentes. As curvas de polarização mostradas nos gráficos foram as que apresentaram melhores resultados entre três testes realizados em mesmas condições. Os eletrodos comerciais adquiridos da empresa Eletrocell e os eletrodos produzidos neste trabalho contém igual cargas de catalisadores, tanto anódicas quanto catódicas, sendo o ânodo composto por PtSn/C – 75:25 - 20% de metal suportado e 1 mg Pt. cm<sup>-2</sup>, e o cátodo composto por Pt/C - 20% de metal suportado e 1 mgPt.cm<sup>-2</sup>. Dessa forma, as diferenças nos resultados de polarização entre as curvas apresentadas ocorrem devido ao processo de fabricação dos eletrodos, e não à quantidade de metal ativo dos mesmos.

A **Figura 32** apresenta as curvas de polarização e as respectivas curvas de densidade de potência, utilizando no protótipo de DEFC a membrana Nafion-117, como eletrólito polimérico, e os GDEs produzidos neste trabalho, com e sem resina, comparativamente aos GDEs comercial.

Em uma situação ideal, o potencial teórico ótimo (1,23 V) seria atingido em todas as correntes operacionais. No entanto, as células a combustível atingem este potencial somente em condições de circuito aberto e a voltagem cai com o aumento da corrente. Potencial de circuito aberto é o potencial lido na célula para quando não há corrente alguma.

É possível observar que o valor de potencial de circuito aberto da célula é praticamente o mesmo independente do tipo de GDE utilizado, sendo este igual a 0,738 V para o GDE comercial, 0,732 V e 0,715 V para os GDEs preparados a partir de GDL com (GDE com resina) e sem (GDE sem resina) resina sulfonada, sendo esta usada como emulsificante na emulsão da camada de difusão gasosa. A resina foi adicionada como emulsificante para melhor a dispersão do carbono e estabilizar a emulsão facilitando a deposição por aspersão com um aerógrafo.

**Figura 32.** Curvas de polarização e potência vs densidade de corrente para a membrana Nafion-117 e GDEs comercial (□), sem (○), e com (△) resina sulfonada (Protótipo DEFC)



Os valores de potencial em função da densidade de corrente com os GDEs comercial e os GDEs preparados sem resina foram relativamente semelhantes, obtendo-se um melhor desempenho da célula, o que mostra que o método utilizado na preparação dos GDEs foi adequado e eficiente.

Quando foi utilizado GDEs preparados a partir da GDL em cuja emulsão foi adicionado resina sulfonada, houve um decréscimo mais acentuado nos valores de polarização, sendo o sistema menos estável, não se observando atividade da célula de combustível unitária para correntes maiores que 15 mA.cm<sup>-2</sup>. Como não

foram testadas diferentes quantidades do emulsificante na preparação da GDL, não é possível verificar se a resina sulfonada causa diminuição da potência obtida. A resina, durante a calcinação da camada difusora depositada sobre carbono, sofre perda dos grupos sulfônicos e carbonização.

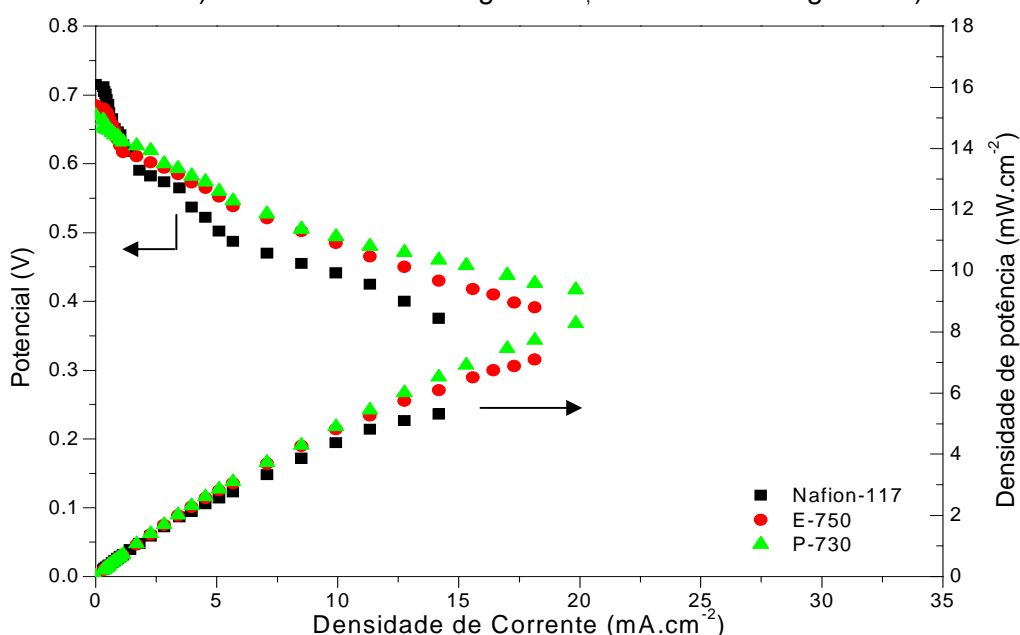
Verifica-se que as curvas de potencial da membrana Nafion-117 com os GDEs comercial e os preparados com GDLs com e sem resina apresentaram duas regiões típicas de perdas. Na região até aproximadamente 5 mal há perdas associadas a polarização por ativação relativas aos processos cinéticos que ocorrem nos eletrocatalisadores, intrinsecamente ligadas aos mecanismos de reações heterogêneas. Na região de 5 mal e 24 mal há queda de potencial devido a resistência ôhmica, a qual está relacionada a resistências de fluxo dos íons e o fluxo de elétrons no eletrólito. A curva de densidade potência versus densidade de corrente fornece potência máxima gerada pela célula, sendo esta igual a 14,2 mW.cm<sup>-2</sup> a partir de 27,5 mA.cm<sup>-2</sup> para a membrana Nafion-117, e igual a 11,7 mW.cm<sup>-2</sup> a partir de 29,5 mA.cm<sup>-2</sup> para a membrana E-750. Para a membrana P-730 a densidade de potência máxima foi bastante inferior e de 5,2 mW.cm<sup>-2</sup> para densidade de corrente de 14 mA.cm<sup>-2</sup>.

As curvas de polarização obtidas com GDEs preparados a partir de GDLs com e sem resina apresentaram queda ôhmica acentuada que pode ser devido ao recobrimento não uniforme do tecido de carbono, conforme pode ser observado nas micrografias de MEV. Os espaços não preenchidos no tecido pela emulsão torna o GDE mais resistivo pela pior difusão dos gases. Outra possível explicação para o menor potencial pode ser devido à inundação da interface eletrodo eletrólito, devido a baixa homogeneidade ou espaços na superfície do GDL.

A **Figura 33** mostra as curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência versus densidade de corrente para as membranas Nafion-117 e *FuMATech*<sup>®</sup> (E-750 e P-730) utilizando-se o GDE preparado com resina sulfonada. Apesar da membrana Nafion-117 apresentar potencial de circuito aberto levemente superior ao das membranas E-750 e P-730, as curvas de potencial das membranas *FuMATech*<sup>®</sup> foram mais estáveis e apresentaram decaimento menos acentuado ao se utilizar o GDE com resina. Tal resultado pode ser devido ao uso de resina hidrocarbônica sulfonada na preparação da GDL, no entanto um número maior de experimentos deverá ser conduzindo com GDLs

preparadas com diferentes teores de resina sulfonada. Por outro lado, o maior potencial observado para as membranas *FuMATech*<sup>®</sup> pode ser devido a menor permeabilidade de etanol nas mesmas, o que leva a perdas menos intensas [1,10-12], uma vez que estas têm menor afinidade química ao etanol do que a membrana Nafion-117.

**Figura 33.** Curvas de polarização e potência versus densidade de corrente para as membranas Nafion-117 ( $\Delta$ ), e E-750( $\Delta$ ) e P-730( $\Delta$ ) com GDEs com resina (Protótipo DEFC) - Ânodo PtSn/C 1 mgPt.cm<sup>-2</sup>; cátodo Pt/C 1 mgPt.cm<sup>-2</sup>)



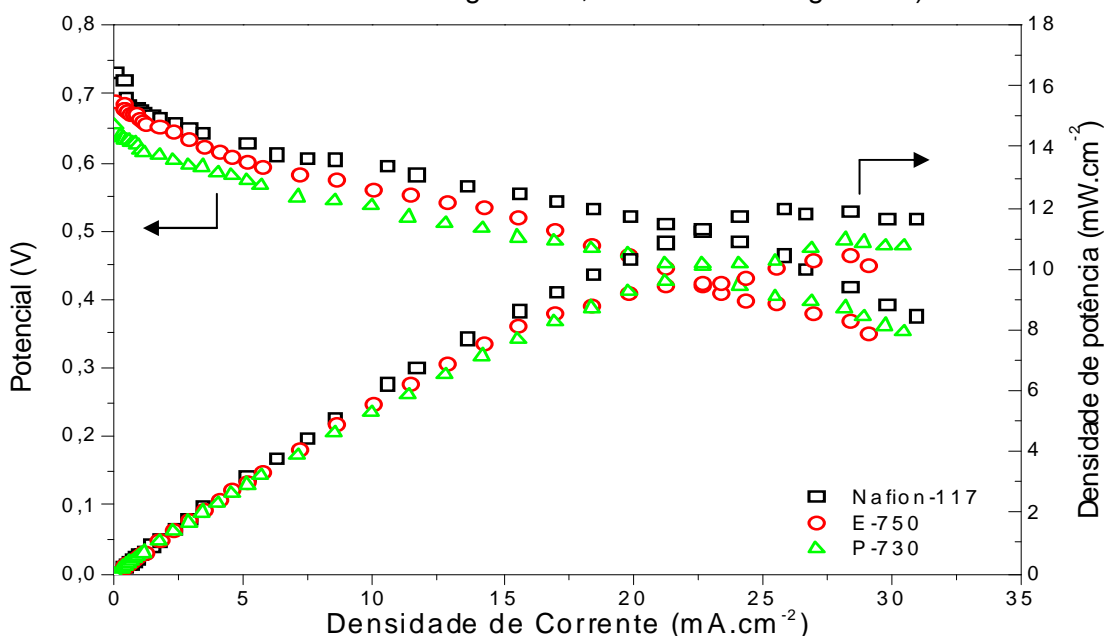
Por outro lado, além das membranas *FuMATech*<sup>®</sup> serem mais resistentes do que a membrana Nafion, a inundação na interface do eletrodo pode favorecer a hidratação dessas membranas e as mesmas se tornarem mais condutivas. No entanto, nestes experimentos os valores de densidade de corrente obtidos foram somente até 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Não houve geração de corrente a partir deste valor, o que pode estar relacionado a ineficiência no recobrimento do tecido de carbono pela emulsão de carbono ativo na preparação do GDL ou a distribuição não homogênea de etanol e oxigênio nos eletrodos.

A **Figura 34** apresenta as curvas de potencial versus densidade de corrente utilizando no protótipo DEFC as membranas Nafion-117, E-750 e P-730 com GDEs preparados sem resina na GDL. É possível observar que todas as curvas apresentaram o mesmo perfil com queda por ativação similar, tendo

aquela da membrana Nafion-117 desempenho levemente superior em relação às das membranas hidrocarbônicas.

O protótipo DEFC com GDEs preparados a partir de GDL sem resina sulfonada apresentou melhor desempenho em relação aos GDEs com resina. Observa-se que a membrana P-730 apresentou o menor potencial de circuito aberto e mais resistente na região ôhmica, corroborando com os resultados obtidos por EIS.

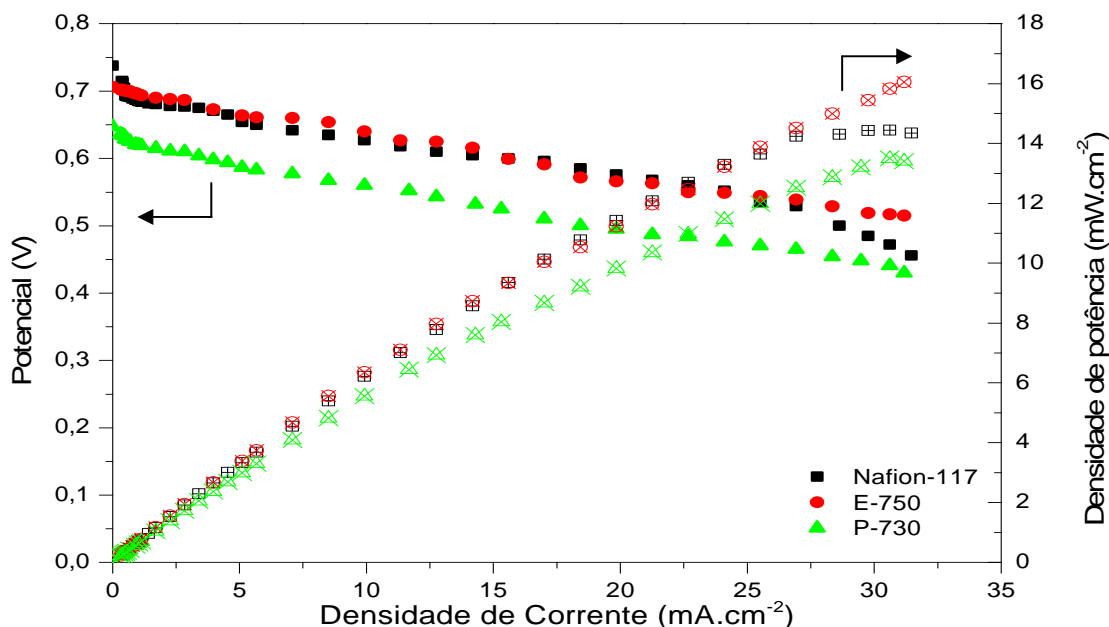
**Figura 34.** Curvas de polarização e potência versus densidade de corrente com as membranas Nafion-117 (●), E-750(●) e P-730(●) e GDEs sem resina (Protótipo DEFC): Ânodo PtSn/C 1 mgPt cm<sup>-2</sup> ; cátodo Pt/C 1 mgPt cm<sup>-2</sup>)



A **Figura 35** apresenta um conjunto de curvas de polarização e as respectivas curvas de densidade de potência versus densidade de potência das membranas Nafion-117, E-750 e P-730 com GDEs comerciais. O potencial de circuito aberto é a voltagem máxima que pode ser atingida em uma célula a combustível, e ocorre sem a drenagem de corrente ( $i=0$ ) [10]. Como pode se observar, a membrana E-750 apresentou comportamento similar ao da membrana Nafion-117 até um potencial de 0,55 V, sendo mais estável a partir deste valor, apresentando densidade de potência (eixo y à direita) da ordem de 16,1 Mw.cm<sup>-2</sup>. Pode se concluir que dentre os eletrólitos avaliados neste trabalho a membrana E-750 foi a mais promissora como substituta da membrana Nafion-117 para células tipo DEFC, já que os resultados de polarização foram equivalentes,

corroborando dados obtidos na análise de impedância. No entanto mais testes serão ainda necessários para melhor confirmação.

**Figura 35.** Curvas de polarização e potência obtidas em protótipo de DEFC versus densidade de corrente com as membranas Nafion-117 (●), E-750 (●) e P-730 (▲) utilizando GDEs comercial.



Os resultados obtidos no protótipo DEFC com GDEs comerciais foram melhores que os GDEs obtidos neste trabalho, no entanto GDEs sem resina apresentaram densidade de potência muito próximos aos obtidos com estes. Uma melhor avaliação do efeito do uso de resina sulfonada no desempenho do protótipo DEFC deverá ser ainda investigado, considerando a não homogeneidade morfológica da GDL obtida com o uso da resina nos experimentos até então realizados.

O efeito da adição de resina sulfonada na emulsão difusora, bem como na camada catalítica será melhor estudado no futuro para uso com membranas hidrocarbônicas não fluoradas já que ambas tem estrutura química semelhantes, ou seja apresentam anéis aromáticos em sua estrutura.

A impossibilidade de obtenção das curvas de polarização em todo o intervalo de densidade de corrente se deve às limitações do sistema de medida do protótipo de célula unitária montado no LAPOL. Dessa forma, as curvas não foram completas, não podendo ser tomadas como definitivas.

## 6. CONCLUSÕES

Resultados mostraram que as membranas hidrocarbônicas não fluoradas comerciais (E-750 e P-730) produzidas pela empresa FuMATech®/GR apresentaram valores significativamente satisfatórios para aplicação em células a combustível do tipo DEFC.

As membranas E-750 e P-730 apresentam estabilidade térmica até 150 °C, podendo ser empregadas com segurança em temperaturas de até 140 °C.

Pela análise do tempo de oxidação induzido (OIT) as membranas apresentam boa estabilidade em temperaturas superiores a 100 °C.

Pela análise do comportamento viscoelástico por DMA as membranas FuMATech® apresentam resistência mecânica superior a da Nafion, devido a presença de anéis aromáticos na cadeia principal o que confere a estas membranas maior estabilidade mecânica em altas temperaturas, mostrando-se adequadas para uso em FC em temperaturas até 120 °C.

As membranas hidrocarbônicas são menos suscetíveis ao inchamento em etanol, em solução ou puro, que a membrana Nafion-117 as torna candidatas promissoras para uso em células a combustível com etanol direto, pois, um dos pontos críticos no desempenho da célula é a permeabilidade ou *crossover* do etanol através da membrana, o que diminui drasticamente a eficiência da célula.

A condutividade iônica das membranas aumenta com o aumento da temperatura, e a membrana E-750 apresentou melhor condutividade, se sobressaindo dos valores de condutividade da membrana N-117.

A partir da análise de MEV dos GDLs foi possível observar que a adição de resina na emulsão da camada de difusão gasosa foi extremamente benéfico na dispersão da emulsão e tamanho das partículas de carbono facilitando a aplicação da emulsão, porém não foi efetiva no recobrimento da superfície do tecido de carbono.

Os resultados de MEV para os GDEs preparados com e sem adição de resina, apresentaram boa dispersão da emulsão catalítica com homogeneidade em toda superfície depositada, semelhante ao GDE comercial, indicando que a



sistemática utilizada neste trabalho para a preparação de emulsão catalítica bem como a deposição desta sobre uma das faces do GDL foi excelente, não havendo perda das emulsões durante a deposição como pode ser comprovado a partir dos espectros obtido por EDS, o qual mostra os elementos químicos presente na superfície dos GDEs, indicando que a quantidade dos elementos foi praticamente a mesma para todos os GDEs.

O desempenho do protótipo de DEFC foi inferior quando se utilizou GDEs a partir de GDLs com adição de resina sulfonada em relação ao sem resina, e aqueles comerciais. No entanto, o uso e quantidade desta se otimizado, poderá levar a melhores resultados.

O desempenho apresentado pelos GDEs preparados neste trabalho sem resina foi equivalente ao observado nos ensaios com GDEs comerciais, indicando que a metodologia utilizada na preparação de eletrodos por este trabalho é promissora.

Quando comparadas com a membrana fluorada Nafion<sup>®</sup> da DuPont<sup>™</sup>, a membrana mais comercializada para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC, mostraram-se com alta eficiência e desempenho em teste preliminares observados nas curvas de polarização.

Pode se concluir que membrana E-750 foi a que se apresentou mais promissora como substituta do Nafion-117 para células DEFC, uma vez que os resultados de polarização se mostraram equivalentes, corroborados pelos dados de impedância, onde essa membrana se mostrou mais condutora que o Nafion-117.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolvimento de camadas de difusão gasosa (GDLs) com diferentes concentrações de emulsificantes sulfonados e avaliação do desempenho destes em célula unitária de PEMFC.

Desenvolvimento de camadas catalíticas contendo emulsificantes sulfonados e avaliação do desempenho destes em célula unitária de PEMFC e DEFC

Avaliação das membranas *FuMATech*<sup>®</sup> (E-750 e P-730) em DEFC em temperaturas superiores a 80 °C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> LINARDI, M.; Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível. São Paulo, Ed. ArtLiber, 1ª edição, 2010.
- <sup>2</sup> WENDT H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologias de células a combustível. **Química Nova**, v.23, n.4, p.538-546, 2000.
- <sup>3</sup> GASTEIGER, H. A., VIELSTICH, W., LAMM A.; Fundamentals Technology and Applications. **Handbook of Fuel Cells**, ed. John Wiley, v.7, 2007.
- <sup>4</sup> SILVA, B.B.R., SOARES, J.B., MALFATTI, C.F., FORTE, M.M.C.; Benzimidazole effect on the performance of polyelectrolyte membranes based on sulfonated hydrocarbon resin. **Journal of Membrane Science**, v.374, p.12–19, 2011
- <sup>5</sup> AHMAD, H., KAMARUDIN, S.K., HASRAN, U.A., DAUD, W.R.W.; Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.2160-2175, 2010.
- <sup>6</sup> WENDT, H., LINARDI, M., ARICÓ, E. M.; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v.25, n.3, p.470-476, 2002.
- <sup>7</sup> KAMARUDIN, M. Z. F., KAMARUDIN, S. K., MASDAR, M. S., DAUD, W. R. W.; A review: Direct Ethanol Fuel Cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.9438-9453, 2013.
- <sup>8</sup> FRIEDL, J., STIMMING, U.; Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 101, p.41-58, 2013.
- <sup>9</sup> WANG, Y., CHEN, S. K., MISHLER, J., CHO, C. S., DROHER, C. X. ADROHER, X. C.; A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, Applications, and needs on fundamental research. **Applied Energy Energy**, v.88, p.981-1007, 2011.
- <sup>10</sup> LARMINIE, J., DICKS, A.; Fuel cell System Explained. Chichester, **John Wiley & Sons, Inc**, 2ª edição, 2003.
- <sup>11</sup> O'HAURE, R., CHA, S. W., COLELLA, W., PRINZ, F. B.; Fuel Cell Fundamentals, New Jersey, Ed. **John Wiley & Sons, inc**, 2ª edição, 2009.
- <sup>12</sup> BAGOTSKY, V. S.; Fuel Cells: Problem and Solutions. New Jersey, Ed. **John Wiley & Sons, Inc**, 2ª edição, 2012.
- <sup>13</sup> LI, H., KNIGHTS, S., SHY, S., ZEE, J. W. V., ZHANG, J.; Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Contamination and Mitigation Strategies. Boca Raton, Ed. **Taylor & Francis Group**, 1ª edição, 2010.
- <sup>14</sup> LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, p.3901-3908, 2004.
- <sup>15</sup> DRESCH, M. A.; Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafion<sup>®</sup>-SiO<sub>2</sub> para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEMFC. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) -

Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada à Universidade de São Paulo (USP), 2009.

<sup>16</sup> FERNANDES, V. C., DA CUNHA, E. F., BONIFÁCIO, R. N., DRECH, M. A., DOUBEK, G., SANTIAGO, E. I., LINARDI, M.; Desenvolvimento de tecnologia para confecção de eletrodos e conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo (MEA) por impressão a tela para aplicação em módulos de potência de células PEMFC. **Química Nova**, v.35, p. 775-779, 2012.

<sup>17</sup> BONIFÁCIO, R. N., LINARDI, M.; Desenvolvimento de processo de produção de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível baseadas no uso de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) por impressão a tela. **Química Nova**, v.34, p. 96-100, 2011.

<sup>18</sup> XIANG, Y., ZHANG, J., LIU, Y., GUO, Z., LU, S.; Design of an effective methanol-blocking membrane with purple membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.367, p.325-331, 2011.

<sup>19</sup> SALGADO, J. R. C., ALCAIDE, F., ÁLVAREZ, G., CARVILLO, L., LÁZARO, M. J., PASTOR, E.; Pt–Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.195, p.4022-4029, 2010.

<sup>20</sup> KRIVOBOKOV, I. M., GRIBOV, E. N., OKUNEV, A. G.; Proton conducting hydrocarbon membranes: Performance evaluation for room temperature direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.56, p.2420-2427, 2011.

<sup>21</sup> SONG, S., WANG, G., ZHOU, W., ZHAO, X., SUN, G., XIN, Q., KONTOU, S., TSIKARAS, P.; The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance. **Journal of Power Sources**, v.140, p.103-110, 2005.

<sup>22</sup> LUHUA, J., HAIXIA, Z., GONGQUAN, S., QIN, X.; Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. Chinese Journal of Catalysis. **Electrochimica Acta**, v.27, n.1, p.15-19, 2006.

<sup>23</sup> ANTOLINI, E.; Review Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.170, p.1-12, 2007.

<sup>24</sup> LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., LÉGER, J. M.; Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

<sup>25</sup> CAMADA, G. A.; IWASITA, T.; Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.578, p.315-321, 2005.

<sup>26</sup> LI, H., SUNA, S., CAO, L., JLANG, L., XIN, Q.; Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation. **Journal of Electrochimica Acta**, v.52, p.6622-6629, 2007.

<sup>27</sup> MAYER, M., MELKE, J., GERTEISEN, D.; Modelling and simulation of a direct ethanol fuel cell considering multistep electrochemical reactions, transport processes and mixed potentials. **Electrochimica Acta**, v.56, p.4299-4307, 2011.

<sup>28</sup> CARMO, M., BRANDALISE, M., NETO, A. O., SPINACÉ, E. V., TAYLOR, A. D., LINARDI, M., POÇO, J. G. R.; Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support

for DMFC and DEFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.14659-14667, 2011.

<sup>29</sup> COLMATI, F., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. G.; Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.73, p.106–115, 2007.

<sup>30</sup> WAN, C. H., CHEN, C. L.; Mitigating ethanol crossover in DEFC: A composite anode with a thin layer of Pt<sub>50</sub>–Sn<sub>50</sub> nanoparticles directly deposited into Nafion<sup>®</sup> membrane surface. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.9515-9522, 2009.

<sup>31</sup> PEREZ, J., PAGANIN, V. A., ANTOLINI, E.; Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.654, p.108-115, 2011.

<sup>32</sup> LINARES, J. J., ROCHA, T. A., ZIGNANI, S., PAGANIN, V. Z., GONZALEZ, E. R.; Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.620-630, 2013.

<sup>33</sup> LI, Q., HE, R., JENSEN, J. O. BJERRUM, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. **Chemical Materials**, v. 15, p. 4896-4915, 2003.

<sup>34</sup> SANTIAGO, E. I., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid Method. **Electrochimica Acta**, v.48, p.3527-3534, 2003.

<sup>35</sup> SANTIAGO, E. I., TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 159-165, 2005.

<sup>36</sup> SU, A.; FERNG, Y. M.; SHIH, J. C., Experimentally and numerically investigating cell performance and localized characteristics for a high-temperature proton exchange membrane fuel cell. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p.3409-3417, 2009.

<sup>37</sup> SHAO, Y., YIN, G., WANG, Z., GAO, Y.; Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges. **Journal of Power Sources**, v. 167, p.235-242, 2007.

<sup>38</sup> SASWATA, B. A., TAPAS, K. A., THI, X. H. N. B., NAM, H. K. C., KIN-TAK, L. A. D. E., JOONG, H. L.; Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v.36, p.813-343, 2011.

<sup>39</sup> LINARES, J. J., ROCHA, T. A., ZIGNANI, S., PAGANIN, V. A., GONZALEZ, E. R.; Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 620-630, 2013.

<sup>40</sup> BOSE, S., KUILA, T., NGUYEN, T. X., KIM, N. H., LAU, K. T., LEE, J. H.; Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 813-843, 2013.

<sup>41</sup> PERLES, S. E.; Propriedades Físico-Químicas Relacionadas ao Desenvolvimento de Membranas de Nafion<sup>®</sup> para Aplicações em Células a Combustível do tipo PEMFC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, p.281-288, 2008.

- <sup>42</sup> SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A. A.; Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. Review. **Journal of Membrane Science**, v.259, p.10-26, 2005.
- <sup>43</sup> MEIER-HAACK, J., AEGER, A., VOGEL, C., SCHLENSTEDT, H., GANGLINK, W., LEHMANN, D.; Review - Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. **Separation and Purification Technology**, v.41, p.207-220, 2005.
- <sup>44</sup> PEIGHAMBARDUST, S. J., ROWSHANZAMIR, S., AMJADI, M.; Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.9349-9384, 2010.
- <sup>45</sup> 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-SiO<sub>2</sub> hybrid electrolytes for high performance proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature and low humidity. **Electrochimica Acta**, artigo in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.036>, 2013.
- <sup>46</sup> JIAO, K; LI, X.; Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cell. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 221-291, 2011.
- <sup>47</sup> SILVA, B. B. R.; Obtenção de polieletrólitos a partir de copolímero estireno-indeno para aplicação em célula a combustível tipo PEMFC. **Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.**
- <sup>48</sup> EDITORIAL ELSEVIER.; Polymer electrolytes for a hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.6120-6131, 2012.
- <sup>49</sup> AGUIAR, R. K., BATALHA, P. G., PEIXOTO, M., RAMOS, A., PEZZIN, H. S.; Produção de membranas híbridas zirconizadas de SPEEK/Copolissilsesquioxano para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v.5, p.453-459, 2012.
- <sup>50</sup> DI VONA, M. L., SGRECCIA, E., LICOCCHIA, S., ALBERTI, G., TORTET, L., KNAUTH, P.; Analysis of Temperature-Promoted and Solvent-Assisted Cross-Linking in Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Proton-Conducting Membranes. **American Chemical Society**, v.113, p.7505-7512, 2009.
- <sup>51</sup> ROELOFS, K. S.; Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Based Membranes For Direct Ethanol Fuel Cells. **Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology**, Stuttgart, 2010.
- <sup>52</sup> KREUER, K. D.; On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.185, p.29-39, 2001.
- <sup>53</sup> SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A. A.; Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. Review. **Journal of Membrane Science**, v.259, p.10-26, 2005.
- <sup>54</sup> MEIER-HAACK, J., AEGER, A., VOGEL, C., SCHLENSTEDT, H., GANGLINK, W., LEHMANN, D.; Review Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells. **Separation and Purification Technology**, v.41, p.207-220, 2005.
- <sup>55</sup> MARRONY, M., BARREIRA, R., QUENET, S., INOCCHIO, S., MONTELATICI, L., ASLANIDES, A.; Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange

membrane fuel cell under severe operating conditions. **Journal of Power Sources**, v.182, p.469-475, 2008.

<sup>56</sup> <http://www.FuMATech.com/NR/rdonlyres>, acessado em março de 2011.

<sup>57</sup> ZHANG, H., ZHOU, Z.; Polymer electrolyte membranes derived from modified poly (phthalazinone ether ketone) for fuel cell applications. **Solid State Ionics**, v.179, p.1296-1299, 2008.

<sup>58</sup> MATHURAVEERAN, T., ROELOFS, K., SCHIRSTEL, D. S. T.; Proton conducting composite membranes with low ethanol crossover for DEFC. **Desalination**, v.200, p.662-663, 2006.

<sup>59</sup> BRANDALISE, M.; Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu/C, PtBi/C, PtRuBi/C para eletro-oxidação direta de etanol em células a combustível tipo PEMFC utilizando a metodologia da redução via borohidreto de sódio. **Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada à Universidade de São Paulo (USP)**, 2010.

<sup>60</sup> LAMY, C., LIMA, A., LERHUN, V., DELIME, F., COUTANCEAU, C., LÉGER, J. M.; Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

<sup>61</sup> CUNHA, E. M., RIBEIRO, J., KOKOH, K. B., ANDRADE, A. R.; Preparation characterization and application of PtRuSn trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11034-11042, 2011.

<sup>62</sup> PURGATO, F. L. S., OLIVI, P., LÉGER, J. M., ANDRADE, A. R., TREMILIOSI, G. Jr., GONZALES, E. R., LAMY, C., KOKOH, K. B.; Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of etanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 628, p. 8118 892, 2009.

<sup>63</sup> GURAU, V., BLUEMLEA, M. J., CASTROB, E. S., TSOUB, Y., MANN, J. A. Jr., ZAWODZINSKI, T. A. Jr.; Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers). **Journal of Power Sources**, v.160, p. 1156-1162, 2006.

<sup>64</sup> PIRES, M., AZEVEDO, C. M. N., RAMOS, C. Z., CANALLI, V. M.; Caracterização de eletrodos de difusão de gás de células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons. **Revista Matéria**, v.14, p. 1121-1133, 2009

<sup>65</sup> MAO, Q., SUN, G., WANG, S., SUN, H., WANG, G., GAO, Y., YE, A., TIAN, Y., XIN, Q.; Comparative studies of configurations and preparation methods for direct methanol fuel cell electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 6763-6770, 2007.

<sup>66</sup> PRASANNA, M., CHO, E. A., LIM, T. H., OH, I. H.; Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5434-5441, 2008.

<sup>67</sup> LINDERMEIR, A., ROSENTHAL, G., KUNZ, U., HOFFMAN, U.; On the question of MEA preparation for DMFCs. **Journal of Power Sources**, v. 129, p. 180-187, 2004.

- <sup>68</sup> CUNHA, E. F.; Avaliação e aplicação de tecnologias de células a combustível tipo PEMFCFC desenvolvidas no IPEN em um módulo de 500 We de potência nominal. **Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada à Universidade de São Paulo (USP), 2009.**
- <sup>69</sup> CHOI, H. J., KIMA, J., KWON, Y., HAN, J.; Comparative study of three different catalyst coating methods for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 160-164, 2010.
- <sup>70</sup> BAIK, S. M., KIM, J., HAN, J., KWON, Y.; Performance improvement in direct formic acid fuel cells (DFAFCs) using metal catalyst prepared by dual mode spraying. **International Journal of hydrogen energy**, v. 36, p. 12583–12590, 2011.
- <sup>71</sup> HWANG, D. S., PARK, C. H., YI, S. C., LEE, Y. M.; Optimal catalyst layer structure of polymer electrolyte membrane fuel cell. **International Journal of hydrogen energy**, v. 36, p. 9876–9885, 2011.
- <sup>72</sup> ISIDORO, R. A.; Desempenho de membranas híbridas Nafion-TiO<sub>2</sub> e eletrocatalisadores de PtSn/C em células a combustível do tipo PEMFC alimentadas com etanol e com H<sub>2</sub>/CO em altas temperatura. **Dissertação (Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada à Universidade de São Paulo (USP), 2010.**
- <sup>73</sup> BÉBIN, P., CARAVANIER, M., GALIANO, H.; Nafion<sup>®</sup>/Clay-SO<sub>3</sub>H membrane for proton exchange membrane fuel cell application. **Journal of Membrane Science**, v. 278, p. 35-42, 2006.
- <sup>74</sup> CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo: Artliber Editora : ABPol, 2004.
- <sup>75</sup> NORMA (ASTM D3895) Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of oilyolefins by Differential Scanning Calorimetry, 2007.
- <sup>76</sup> YUAN, X., SUN, J. C., WANG, H., ZHANG, J.; AC impedance diagnosis of a 500 W PEMFC fuel cell stack: Part II: Individual cell impedance. **Journal of Power Sources**, v.161, p.929-937, 2006
- <sup>77</sup> LÖSER, N.; Desenvolvimento de membranas mistas a base de poli(indeno) sulfonado e PVA reticulado com objetivo de aplicação em células a combustível tipo PEMFC. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.**
- <sup>78</sup> FERNANDES, A.C.; Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células a combustível de eletrólito polimérico. **Tese (Doutorado em Ciências (Físico-Química)) Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo Instituto de química de São Carlos - São Paulo, 2009.**
- <sup>79</sup> HONG, W. X., MEI, Y. S., JUN, N. H.; Preparation and performance research of PtSn catalyst supported on carbon fiber for direct ethanol fuel cells. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v.40, p.1454-1458, 2012.
- <sup>80</sup> HUSSAIN, R., QADEER, R.; X-Ray Di\_raction Study of Heat-Treated Graphitized and Ungraphitized Carbon. **Turkey Journal of Chemistry**, v.24, p.177-183, 2000.



- <sup>81</sup> BECKER, C. M., Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas, **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.**
- <sup>82</sup> GABRIEL, G., SOUZA, A. J. O., FERREIRA E. S.; Resinas hidrocarbônicas de Petróleo. In: **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Anais do 8º CBPol, Águas de Lindóia, 2005.
- <sup>83</sup> SILVA, D. F.; Preparação de eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C utilizando feixe de elétrons para aplicação como anodo na oxidação direta de metanol e etanol em células a combustível de baixa temperatura. **Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada à Universidade de São Paulo (USP), 2009**
- <sup>84</sup> ANDRADE, A. B.; Desenvolvimento de conjuntos eletrodo-membrana-eletrodo para células a combustível a membrana trocadora de prótons (PEMFC) por impressão a tela, **(Mestrado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Autorquia Associada à Universidade de São Paulo (USP), 2008.**
- <sup>85</sup> HUANG, X., HUANG, D., OU, X., DING, F., CHEN, Z.; Synthesis and properties of side-chain-type ion exchange membrane PEEK-g-StSO<sub>3</sub>Na for bipolar membranes. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 2312-2318, 2012.
- <sup>86</sup> LU, J. L., FANG, Q. H., LI, S. L., JIANG, S. P.; A novel phosphotungstic acid impregnated meso-Nafion multilayer membrane for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.427, p. 101-107, 2013.
- <sup>87</sup> MA, J., WANG, S., PENG, J., YUAN, J., YU, C., LI, J., JU, X., ZHAY, M.; Covalently incorporating a cationic charged layer into Nafion membrane by radiation-induced graft copolymerization to reduce vanadium ion crossover. **European Polymer Journal**, in press, 2013.
- <sup>88</sup> CHO, K. Y., JUNG, H. Y., CHOI, N. S., SUNG, S. J., PARK, J. K., CHOI, J. H., SUNG, Y. E. A coated Nafion membrane with a PVdF copolymer/Nafion blend for direct methanol fuel cells (DMFCs). **Solid State Ionics**, v. 176, p. 3027-3030, 2005.
- <sup>89</sup> FATHIMA, N. N., ARAVINDHAN. R., LAWRENCE, D., MOORTHY, T. S. R, NAIR, U. N.; SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization: Review - **Journal of Scientific & Industrial Research**, v.66, p. 209-219, 2007.
- <sup>90</sup> ZENG, Q. H., LIU, Q. L., BROADWELL, A. M., XIONG, Y., TU, X. P.; Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v.34 p. 237-243, 2010.
- <sup>91</sup> LI, H., ZHANG, G., WU, J., ZHAO, C., ZHANG, Y., SHAO, K., HAN, M., LIN, H., ZHU, J., NA, H.; A novel sulfonated poly(ether ether ketone) and cross-linked membranes for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 6443–6449, 2010.
- <sup>92</sup> KIM, D. S., GUIVER, M. D., NAM, S. Y., YUN, T. I., SEO, M. Y., KIM, S. J., HWANG, H. S., RHIM, J. W.; Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid). **Journal of Membrane Science**, v.281, p.156-162, 2006.