

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

RAQUEL DEI AGNOLI
Engenheira de Materiais

MEMBRANAS PROTÔNICAS À BASE DE POLINDENO SULFONADO E
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Porto Alegre
2016

RAQUEL DEI AGNOLI

MEMBRANAS PROTÔNICAS À BASE DE POLINDENO SULFONADO E
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial ao título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coodenador: Dr. Afonso Reguly

Dei Agnoli, Raquel

Membranas protônicas à base de polindeno sulfonado e poli(fluoreto de vinilideno) para célula a combustível / Raquel Dei Agnoli. -- 2016.
93f.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Membrana eletrólito. 2. Polindeno sulfonado. 3. Poli(fluoreto de vinilideno). 4. PEMFC. 5. Célula a combustível.
I. de Camargo Forte, Maria Madalena, orient. II. Título.

RAQUEL DEI AGNOLI

MEMBRANAS PROTÔNICAS À BASE DE POLINDENO SULFONADO E
POLI(FLUORETO DE VINILIDENO) PARA CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em: 22/12/2016

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Márcia Regina Becker (UNILA/Foz do Iguaçu-PR)

Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini (UFRGS/Porto Alegre- RS)

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (UFRGS/Porto Alegre- RS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus pais, Lori e Janete, meu irmão Rafael e meu namorado Pedro, pelo incentivo em todos os momentos e pela confiança em mim depositada.

À minha orientadora, Prof^a. Madalena, pela inspiração, disponibilidade e ensinamentos durante esta etapa.

Aos colegas da sala 117, pela amizade, pelos momentos de descontração e pelas inúmeras ajudas. Em especial, quero agradecer ao meu amigo Maurício, por me acompanhar durante a realização deste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Rejane e Tomás pela disposição e dedicação.

Ao LaPol, em especial à Ana Kelly e a Michelli pelos ensaios de TGA, DSC e DMA.

Às minhas amigas da Materiais, que longe ou perto, estão sempre presentes.

Por fim, agradeço ao CNPq e ao Finep pelo apoio financeiro.

*“Challenges are what make life interesting;
Overcoming them is what makes life meaningful.”*

Joshua J. Marine

Resumo

Membranas à base de polímeros perfluorosulfonados, como a Nafion, vêm sendo extensivamente usadas como membrana de troca protônica em células a combustível (FC). O objetivo deste trabalho foi desenvolver membranas eletrólito à base de polindeno sulfonado (SPInd) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), para uso como membranas de troca protônica em condições semelhantes às da membrana Nafion. As membranas foram preparadas por *casting* em diferentes composições utilizando PVDF como reforço mecânico e PVDF sulfonado (SPVDF) como agente compatibilizante. Todas as membranas foram avaliadas por análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, análise dinâmico mecânica, microscopia eletrônica de varredura, grau de inchamento, capacidade de troca iônica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As membranas com características semelhantes à membrana Nafion foram avaliadas em protótipo de FC a 80 °C. A membrana SPInd50/PVDF e as membranas com agente compatibilizante apresentaram condutividades iônicas na ordem de 10^{-2} S/cm, comparáveis àquela da membrana Nafion. A membrana com melhor desempenho em protótipo de FC foi o SPInd/PVDFC12, preparado com 50% de SPInd, 47,5% de PVDF e 2,5% de SPVDF (p/p), cujos valores de potencial de circuito aberto e densidade de potência máximo foram de 1,02 V e 74,54 mW/cm², respectivamente. Apesar da densidade de potência máxima ser inferior à da membrana Nafion (603 mW/cm²), a membrana SPInd/PVDFC12 apresenta potencial para uso como eletrólito em célula a combustível.

Palavras chaves: membrana eletrólito; polindeno sulfonado; PVDF sulfonado; PEMFC; célula a combustível

Abstract

Perfluorosulfonic acid ionomer membranes, e.g. Nafion, have been extensively used as proton exchange membranes in fuel cells (FC) due to their high proton conductivity and good mechanical properties. The aim of this work was to develop electrolyte membranes based on sulfonated polyindene (SPInd) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) to be used in the same conditions as Nafion. Membranes were prepared by casting with different compositions using PVDF as mechanical reinforcement and sulfonated PVDF (SPVDF) as coupling agent. The produced membranes were evaluated by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and dynamic mechanical analysis, scanning electron microscopy, water uptake, ion exchange capacity and electrochemical impedance spectroscopy. The membranes with similar results to Nafion, were evaluated in a FC prototype at 80 °C. The membrane SPInd50/PVDF and all the membranes with coupling agent had ionic conductivity in the order of 10^{-2} S/cm, comparable to the Nafion's. The polyelectrolyte with the best performance was the SPInd/PVDFC12 which was prepared with 50 wt% SPInd, 47.5 wt% PVDF and 2.5 wt% SPVDF, that reached an open circuit voltage of 1.02 V and maximum power density of 74.54 mW/cm². Even though Nafion's maximum power density was higher (603 mW/cm²), the SPInd/PVDFC12 membrane showed potential to be used as electrolyte in fuel cells.

Key words: electrolyte membrane; sulfonated polindene; sulfonated PVDF; PEMFC; fuel cell

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema figurativo de uma PEMFC [6] e tipo de reações no ânodo e no cátodo.	23
Figura 2: Condutividade vs. temperatura em função do tipo de membrana eletrólito [17].....	24
Figura 3: Curva de polarização de uma célula a combustível.....	26
Figura 4: Ilustração da composição atômica da membrana Nafion nas regiões hidrofílica e hidrofóbica (átomos cinza representam a região hidrofóbica; verde os grupos sulfônicos; vermelho o hidrônio, e azul a água) [27]	28
Figura 5: Esquema ilustrativo do transporte de prótons em PEMs pelo mecanismo de difusão veicular (a), de Grotthuss (b) e por grupos $-SO_3^-$ [11].....	29
Figura 6: Micrografias de MEV da seção transversal das membranas PVDF (A) e PVDF/copolímero sem (B) e com 5% (C), 8% (D) e 10% (E) de nanosílica sulfonada [30]	30
Figura 7: Estrutura química do mero de polímeros fluorados de membranas comerciais [34].....	31
Figura 8: Curvas de polarização e densidade de potência da membrana Nafion e membranas compósito Nafion+Ys e Nafion+Ms à (a,b) 70 °C e (c,d) 90 °C [42]	36
Figura 9: Diagrama de Nyquist de sistema eletroquímico com transferência de carga (a) e de massa (b).....	37
Figura 10: Diagramas de Nyquist da membrana eletrólito PVDF/PVA/ NH_4SCN com diferente teor de sal [44]	38
Figura 11: Diagramas de Nyquist das membranas SP(TEOS) (▪) e SP(PTMS) (•) (a) e membranas modificadas com DNSA à base de SP(TEOS) composições T-1 (□) e T-a (▪) , SP(PTMS) composições P-a (•) e P-h (○) e Nafion-115 (b) [46] ...	39
Figura 12: Esquema figurativo da preparação das membranas SPInd/PVDF	41
Figura 13: Fluxograma do processo de ativação das membranas	43
Figura 14: Imagem fotográfica da bancada de testes ETC500P e periféricos da Electrocell (a), célula unitária montada e umidificadores de gás (b) e placa de grafite (c).....	45

Figura 15: Ilustração do ensaio de IEC das membranas PVDF/SPInd.....	47
Figura 16: Imagem fotográfica do (a) sistema POT/GAL/impedancímetro e célula aberta (b) e montada (c) utilizados para ensaios de EIS	48
Figura 17: Termograma de TGA do polímero eletrólito SPInd.....	50
Figura 18: Curvas endotérmicas de DSC do SPInd: 1ª (a) e 2ª (b) corridas.....	50
Figura 19: Termogramas de TGA do PVDF, SPVDF-15% e SPVDF-20%	51
Figura 20: Curvas endotérmicas de DSC do PVDF, SPVDF-15% e SPVDF-20%.....	52
Figura 21: Diagramas de Nyquist do PVDF sulfonado SPVDF-15% e SPVDF-20%.....	53
Figura 22: Imagem fotográfica das membranas de SPInd/PVDF com 16% (a), 25% (b), 33%(c) e 50% (d) de SPInd.....	54
Figura 23: Micrografias de MEV do PVDF (a), e das membranas SPInd/PVDF com 16% (b), 25% (c), 33% (d) e 50% (e) de SPInd, e da membrana Nafion (f) e (g).....	55
Figura 24: Termogramas de TGA das membranas SPInd/PVDF com 16% (a), 25% (b), 33% (c) e 50% (d) de polímero sulfonado.....	56
Figura 25: Ilustração do tipo de interação química hidrogênio-flúor do SPInd e PVDF	58
Figura 26: Curvas endotérmica (1ª corrida) (a) e exotérmica (b) de DSC das membranas SPInd/PVDF com diferente percentual de SPInd.....	59
Figura 27: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das membranas SPInd/PVDF e da membrana Nafion	61
Figura 28: $\tan \delta$ em função da temperatura das membranas SPInd/PVDF e Nafion	61
Figura 29: Capacidade de troca iônica (IEC) e grau de inchamento (WU) a 25 °C em função da composição das membranas SPInd/PVDF	63
Figura 30: Diagramas de Nyquist das membranas SPInd/PVDF com 16%, 25%, 33% e 50% de SPInd e membrana Nafion	64
Figura 31: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana SPInd50/PVDF após 2h, 3h, 4h e 5h de ensaio	66

Figura 32: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana Nafion após 2h de condicionamento	68
Figura 33: Imagem fotográfica das membranas SPInd/PVDF com 2,5% (a), 5% (b), 7,5% (c) e 10% (d) de SPVDF-15% e 2,5% (e), 5% (f), 7,5% (g) e 10% (h) de SPVDF-20%	70
Figura 34: Imagem fotográfica das membranas (a) SPInd/PVDFC22, (b) SPInd/PVDFC25, (c) SPInd/PVDFC27 e (d) SPInd/PVDFC210, após o processo de ativação	70
Figura 35: Termogramas de TGA das membranas (a) SPInd/PVDFC12, (b) SPInd/PVDFC15, (c) SPInd/PVDFC17 e (d) SPInd/PVDFC110	71
Figura 36: Curvas endotérmicas da 1ª corrida (a) e exotérmica (b) de DSC da das membranas SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17, SPInd/PVDFC110 e SPInd50/PVDF	73
Figura 37: Micrografias de MEV da superfície de fratura das membranas SPInd50/PVDF (a) SPInd/PVDFC12 (b), SPInd/PVDFC15 (c), SPInd/PVDFC17 (d) e SPInd/PVDFC110 (e)	75
Figura 38: Módulo de armazenamento vs. temperatura das membranas sem (SPInd50/PVDF) e com SPVDF (SPInd/PVDFC12; SPInd/PVDFC15; SPInd/PVDFC17; SPInd/PVDFC110)	76
Figura 39: Capacidade de troca iônica (IEC) e grau de inchamento (WU) das membranas sem (A) SPInd50/PVDF, e com compatibilizante (B) SPInd/PVDFC12, (C) SPInd/PVDFC15, (D) SPInd/PVDFC17 e (E) SPInd/PVDFC110	77
Figura 40: Diagramas de Nyquist das membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110	78
Figura 41: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas SPInd/PVDF/C12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110 após 3h de condicionamento	80
Figura 42: Imagem do Toyota Mirai (a), célula a combustível (b) e FC booster converter (c) [63]	82

Lista de tabelas

Tabela 1: Tipos e características dos principais tipos de células a combustível (adaptado de [3]).....	21
Tabela 2: Composição das membranas à base de SPInd/PVDF	42
Tabela 3: Temperatura de decomposição, perda de massa e resíduo dos polímeros precursores e membranas SPInd/PVDF	57
Tabela 4: Entalpia de fusão e cristalinidade do PVDF nas membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante	60
Tabela 5: Grau de sulfonação (GS), grau de inchamento (WU) e capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd/PVDF e Nafion	63
Tabela 6: Espessura, resistência iônica e condutividade protônica das membranas de SPInd/PVDF e Nafion	65
Tabela 7: Temperatura de decomposição, perdas de massa e resíduo dos polímeros precursores e membranas SPInd50/PVDF sem e com agente compatibilizante (SPVDF-15%).....	72
Tabela 8: Entalpia de fusão e cristalinidade do PVDF e membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17, SPInd/PVDFC110.....	74
Tabela 9: Grau de sulfonação (GS), grau de inchamento (WU) e capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110	77
Tabela 10: Espessura, resistência iônica e condutividade protônica das membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110	79
Tabela 11: OCP, densidade de corrente máxima, potência máxima e densidade de corrente na potência máxima das membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDF com agente compatibilizante e Nafion	80

Lista de símbolos e abreviaturas

ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔH_f°	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
σ	Condutividade iônica
A	Área
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>
C	Agente compatibilizante
FC	<i>Fuel Cell</i>
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
e^-	Elétrons
GDE	<i>Gas diffusion layer-electrode</i>
GDL	<i>Gas diffusion layer</i>
GS	Grau de sulfonação
H^+	Próton
H_2	Hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3O^+	Íon Hidrônio
H_3PO_4	Ácido fosfórico
$H_5O_2^-$	Íon Zundel
$H_9O_4^+$	Íon Eigen
HT-PEMFC	<i>High temperature- Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
l	Espessura
IEC	Capacidade de troca iônica
LT-PEMFC	<i>Low temperature- Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
MEA	<i>Membrane Electrodes Assembly</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>

O ₂	Oxigênio
OCP	Potencial de circuito aberto
PAFC	<i>Phosphoric acid fuel cell</i>
PBI	Polibenzimidazol
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i>
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
SPEEK	Poli(éter éter cetona)
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
R	Resistência iônica
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
SO ₃ H	Grupos sulfônicos
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
SPInd	Polindeno sulfonado
SPVDF	Poli(fluoreto de vinilideno) sulfonado
WU	Grau de inchamento

Sumário

Resumo	7
Abstract.....	8
Lista de Figuras	9
Lista de tabelas.....	12
Lista de símbolos e abreviaturas	13
1. Introdução.....	17
2. Objetivos.....	19
3. Revisão Bibliográfica	20
3.1 Tipos de células a combustíveis	20
3.2 Células a combustível de eletrólito polimérico	22
3.3 Características e transporte de prótons em membranas eletrólitos	26
3.4 Membranas poliméricas fluoradas	31
3.5 Membranas hidrocarbônicas.....	33
3.6 Blendas poliméricas e compósitos.....	35
3.7 Comportamento eletroquímico das membranas eletrólito.....	36
4. Experimental.....	40
4.1 Materiais	40
4.2 Sulfonação do PVDF	40
4.3 Preparação das membranas SPInd/PVDF	41
4.4 Cálculo de grau de sulfonação das membranas.....	42
4.5 Ativação das membranas	43
4.6 Preparação do conjunto eletrodo-membrana.....	44
4.7 Ensaios em protótipo de célula a combustível.....	44
4.8 Caracterização dos polímeros precursores e das membranas.....	44
4.8.1 Análise térmica.....	45
4.8.2 Microscopia eletrônica de varredura	46
4.8.3 Análise dinâmico-mecânica.....	46
4.8.4 Grau de inchamento.....	46
4.8.5 Capacidade de troca iônica.....	47
4.8.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	48
5. Resultados e discussão	49
5.1 Características físico-químicas dos polímeros precursores.....	49

5.2	Membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante	53
5.2.1	Morfologia da superfície da fratura.....	54
5.2.2	Estabilidade e comportamento térmico das membranas.....	55
5.2.3	Comportamento viscoelástico das membranas.....	60
5.2.4	Capacidade de absorção de água e troca de íons das membranas.....	62
5.2.5	Condutividade protônica das membranas	64
5.2.6	Desempenho das membranas eletrólito em protótipo de FC	66
5.3	Membranas SPInd/PVDF com agente compatibilizante	69
5.3.1	Características das membranas.....	69
5.3.2	Estabilidade e comportamento térmico das membranas.....	70
5.3.3	Morfologia da superfície de fratura.....	74
5.3.4	Comportamento viscoelástico das membranas.....	75
5.3.5	Capacidade de absorção de água e troca de íons das membranas.....	76
5.3.6	Condutividade protônica das membranas	78
5.3.7	Desempenho das membranas em protótipo de FC.....	79
6.	Considerações finais	82
7.	Conclusões	84
8.	Trabalhos Futuros.....	846
	Referências Bibliográficas	87

1. Introdução

Nos últimos anos, o uso de combustíveis fósseis tem sido questionado devido ao seu impacto ambiental, principalmente pela poluição atmosférica gerada, bem como pela discrepância entre demanda de energia e disponibilidade do mesmo a longo prazo. A busca por fontes de energia alternativas tem sido primordial, com desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis de geração de energia eólica, solar, e química, esta última por células a combustível pela reação inversa a da eletrólise da água. As células a combustível (*Fuel Cells* - FCs) representam uma alternativa altamente promissora de geração de energia a partir de combustíveis de fontes renováveis, para uso em aplicações móveis e estacionárias devido sua versatilidade e geração de alta densidade de energia ou potência [1-3]. As FCs são dispositivos eletroquímicos que, pela reação catalítica exotérmica de hidrogênio e oxigênio de produção de água, geram eletricidade e calor, com ausência de emissão de poluentes como monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂) [2]. A grande vantagem das FCs perante baterias é a produção contínua de energia, ou seja, enquanto combustível for adicionado no dispositivo, haverá geração de energia elétrica, sem a necessidade de troca ou recarga [3].

Dentre os vários tipos de células a combustível, a FC de membrana de troca protônica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – PEMFC) tem maior potencial de aplicação em dispositivos móveis e meios de transporte. As FCs já vêm sendo comercializadas como fonte de geração de energia em automóveis como o Toyota Mirai e o Hyundai ix35 [4]. Como vantagens as PEMFCs apresentam estrutura compacta, alta densidade de energia e baixa temperatura de operação [5]. Tendo em vista a importância da membrana condutora de prótons (PEM) para o bom desempenho da célula, um dos grandes desafios tem sido o desenvolvimento de membrana que apresente alta condutividade iônica e durabilidade, estabilidade química e mecânica, isolamento elétrico, impermeabilidade a gases e combustíveis líquidos e custo relativamente baixo [6].

Apesar das vantagens das PEMFCs, há ainda problemas a serem minimizados para plena comercialização, relacionados ao desempenho e custo dos materiais empregados. O eletrocatalisador de platina utilizado nos eletrodos tem como

desvantagens o fato de ser metal raro e ter baixa reserva para a alta demanda prevista, e ser facilmente envenenado por CO durante a operação da célula abaixo de 100 °C. As membranas sulfofluoradas (p.e. Nafion) comercializadas atualmente, apesar do excelente desempenho e balanço de propriedades, apresentam desvantagens como alta permeabilidade a combustíveis líquidos (p.e. metanol e etanol) e perda de eficiência em temperaturas acima de 100 °C. Tais desvantagens tornam mandatório o uso de hidrogênio puro que, além de não ser encontrado isolado na natureza, sua produção tem elevado consumo energético, é um gás de difícil armazenagem e caráter explosivo [7,8]. Devido à importância do catalisador e membrana, várias pesquisas relacionadas as células tipo PEMFC estão focadas no desenvolvimento de novos catalisadores e membranas eletrólitos. Tais desenvolvimentos têm objetivos que possibilitem temperaturas de operação acima de 100 °C para uso de hidrogênio com baixo grau de pureza ou combustíveis líquidos, e emprego de materiais de menor custo. A membrana, além da condução de íons (prótons ou ânions), atua como barreira aos combustíveis, e o grande desafio tem sido desenvolver membranas eletrólito que apresentem alta condutividade iônica, durabilidade, estabilidade química e mecânica, isolamento elétrico, impermeabilidade a combustíveis gasosos e líquidos, e custo relativamente baixo [6][9]. Este trabalho visa contribuir no desenvolvimento de membranas poliméricas trocadoras de próton, para uso em condições semelhantes às da membrana comercial Nafion. Para tanto, foram preparadas membranas contendo polindeno sulfonado (SPInd), um polímero hidrocarboneto aromático não fluorado, como eletrólito e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), um polímero fluorado, para conferir resistência química e mecânica às membranas. As membranas obtidas a partir de blendas de SPInd e PVDF foram preparadas com e sem agente de compatibilização, sendo este PVDF modificado quimicamente com grupos sulfônicos. As membranas foram caracterizadas quanto ao grau de inchamento, capacidade de troca iônica, comportamento térmico, morfologia, condutividade iônica e desempenho em protótipo de PEMFC alimentado com hidrogênio.

2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver membranas eletrólito à base de políndeno sulfonado (SPInd) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), para uso como membranas de troca protônica em condições semelhantes às da membrana Nafion.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Preparar membranas catiônicas à base de SPInd com integridade física pela utilização de PVDF como reforço mecânico.
- Avaliar o comportamento das membranas em célula unitária protótipo tipo PEMFC;
- Avaliar a estabilidade térmica das membranas nas condições de operação da célula a combustível;
- Correlacionar a estrutura e morfologia da membrana com o desempenho quanto à condutividade protônica

3. Revisão Bibliográfica

Esta seção apresenta uma breve revisão sobre os tipos de células a combustíveis, com destaque para a célula a combustível de membrana trocadora de prótons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC), sobre as características e tipo de transporte de prótons em membrana polimérica eletrólito, os tipos de membranas mais usuais, e por fim, o comportamento eletroquímico de membranas eletrólitos.

3.1 Tipos de células a combustíveis

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que geram energia limpa e sustentável. Historicamente, em 1830, o químico britânico William Robert Grove demonstrou experimentalmente que a reação inversa à eletrólise da água gerava eletricidade, utilizando um dispositivo denominado bateria a gás. Em 1889, Ludwig Mond e Carl Langer conduziram, com sucesso, alguns experimentos com produção de corrente elétrica a partir de hidrogênio e oxigênio utilizando eletrodos porosos. Somente em 1959, o engenheiro inglês Francis Thomas Bacon demonstrou pela primeira vez a viabilidade de uma célula a combustível alcalina, utilizando eletrodos de níquel dopados com lítio, alimentada com oxigênio e hidrogênio. Tão importante a descoberta de Bacon, seu experimento foi incorporado ao projeto do programa espacial Apollo da NASA [3][10], como meio de produção de energia. A Tabela 1 apresenta resumidamente as características dos cinco principais tipos de FCs desenvolvidas desde então, classificadas de acordo com o tipo de eletrólito empregado. O princípio eletroquímico de todas as FCs é o mesmo, e se baseia em reações de oxi-redução. Dentre as células operando em baixas temperaturas, estão as de membrana polímero eletrólito de troca protônica, tipo mais promissor para aplicações móveis (eletroeletrônicos), meios de transporte, e em aplicações estacionárias, devido à alta densidade elétrica e eficiência. As PEMFCs apresentam estrutura compacta, e manuseio fácil e seguro. As células a combustível de eletrólito alcalino (AFC) apresentam excelente desempenho com hidrogênio e oxigênio e flexibilidade quanto ao tipo de catalisador. As AFCs apresentam

Tabela 1: Tipos e características dos principais tipos de células a combustível (adaptado de [3])

Tipo de Eletrolito	Temperatura de operação	Eletrolito típico	Catalisador do ânodo	Catalisador do cátodo	Combustível	Ion trocado	Eficiência elétrica	Contaminantes
	60-80 °C	Nafion®	Platina	Platina	Hidrogênio	H ⁺	40-60 %	Monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio
Membrana polimérica (PEMFC)		Compositos com Nafion® ou Polibenzimidazol dopado com ácido fosfórico	Platina-Rutênio	Platina-Rutênio	Hidrogênio	H ⁺	50-60 %	Monóxido de carbono
Alcalino (AFC)	0-230 °C	Solução aquosa de hidróxido de potássio ou membranas de troca aniônica	Níquel	Prata	Hidrogênio	OH ⁻	60-70 %	Dióxido de carbono
Ácido Fosfórico rico (PAFC)	160-220 °C	Ácido fosfórico líquido contido em matriz de carbeto de silício (SiC)	Platina	Platina	Hidrogênio	H ⁺	36-45 %	Monóxido de carbono, siloxano e sulfeto de hidrogênio
Óxido Sólido (SOFC)	800-1000 °C	Zircônia estabilizada com ítria (YSZ)	Composito de níquel/YSZ	Manganato de lantânio dopado com estrôncio	Metanol	O ²⁻	55-65 %	Sulfetos
Carbonatos (MCFC)	600-700 °C	Mistura de carbonatos alcalinos	Cromato de níquel	Óxido de níquel litiado	Metanol	CO ₃ ²⁻	55-65 %	Sulfetos e Haleto

susceptibilidade ao envenenamento por CO₂ e CO, e, portanto, a utilização destes dispositivos em aplicações automotivas é restrita, devido ao difícil gerenciamento do eletrólito. As células a combustível de ácido fosfórico (PAFC) são o tipo mais aceito atualmente, por serem tolerantes a contaminantes e a pressão de água nos canais de fluxo ser minimizada, tornando o gerenciamento da água simples. No entanto, apresenta baixas densidade de corrente e eficiência elétrica, além de ocorrer perda do ácido do eletrólito.

Na categoria de FCs que operam em temperaturas elevadas (acima de 600 °C), a FC de óxido sólido (SOFC) é o tipo mais utilizado em aplicações estacionárias, e a FC com carbonatos como eletrólito (MCFC) apresenta a melhor eficiência energética já atingida em dispositivos alimentados com metanol. As vantagens das FCs que operam em temperatura elevada são a elevada eficiência elétrica, alta tolerância a contaminantes, possibilidade de reforma dos combustíveis dentro do próprio sistema, flexibilidade na escolha do combustível e catalisadores de baixo custo [2,3].

3.2 Células a combustível de eletrólito polimérico

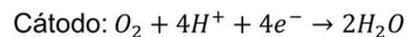
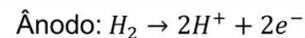
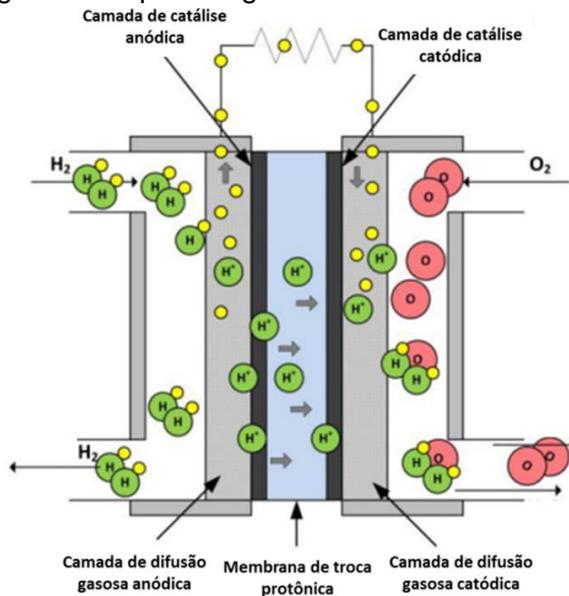
As células que utilizam eletrólitos poliméricos são consideradas o tipo mais promissor para aplicações portáteis e na indústria automobilística, pois produzem alta densidade de corrente mesmo à baixas temperaturas, e são mais compactas e leve. As PEMFC toleram choques e vibrações por utilizarem eletrólitos sólidos e serem capazes de operar em ciclos descontínuos com nenhuma emissão de poluentes durante operação [11,12]. Uma PEMFC é constituída de várias células unitárias suportadas por placas bipolares, formando um conjunto que gere uma potência suficiente para a aplicação desejada, denominado *stack*. A Figura 1 mostra o esquema de uma célula unitária PEMFC, cujos principais componentes são:

- Placas bipolares: contém os canais de fluxos para distribuição dos combustíveis por toda a superfície de contato com os eletrodos. As placas são fabricadas com material condutor elétrico, geralmente grafite ou aço inoxidável e, além de promoverem a integridade estrutural do sistema, conduzem os elétrons do ânodo para o cátodo.
- Camada de difusão gasosa (GDL): camada porosa que distribui os gases uniformemente até os eletrodos, e atua como suporte para a camada catalítica. As

GDLs são compostas por um suporte de papel [13] ou tecido de carbono [14], impregnados com uma emulsão de negro de fumo.

- Eletrodos (ânodo e cátodo): constituídos pelo eletrocatalisador, normalmente platina, depositado em carbono ativo, são responsáveis pela oxidação do hidrogênio (ânodo) e redução do oxigênio (cátodo). A camada catalítica pode ser depositada sobre a GDL com formação da camada electrodo-camada de difusão de gás (GDE) [15] ou sobre membrana eletrólito, com formação da camada eletrodo-membrana-eletrodo (*Membrane Electrodes Assambly* - MEA) [16]. Os eletrodos são condutores elétricos e permeáveis à difusão uniforme dos gases combustíveis até os centros ativos catalíticos.
- Eletrólito: localizado na parte central da FC, é o coração da célula. Têm como função conduzir os prótons do ânodo para o cátodo, e atuar como barreira impedindo a passagem dos combustíveis. É constituído pela membrana polimérica de troca protônica (ou aniônica) ou membrana eletrólito.

Figura 1: Esquema figurativo de uma PEMFC [6] e tipo de reações no ânodo e no cátodo.

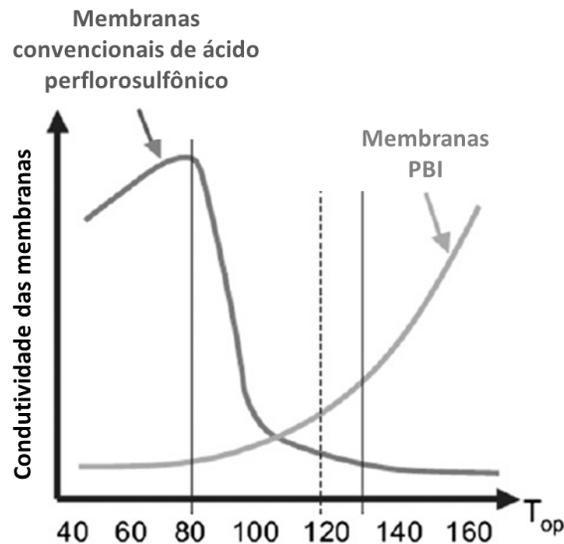


Durante a operação de uma PEMFC, hidrogênio (H_2) é alimentado no ânodo e oxigênio (O_2) no cátodo. Ocorre contato do H_2 com a camada catalítica e conseqüente adsorção deste nos centros ativos do eletrocatalisador (platina), com oxidação das moléculas de H_2 e separação destas em prótons (H^+) e elétrons (e^-). Sendo o eletrólito

um isolante elétrico, a membrana polimérica transporta os íons H^+ do ânodo até o cátodo, desviando os elétrons para um circuito elétrico externo na forma de corrente elétrica, que migra em direção ao cátodo. No cátodo, o O_2 adsorvido nos centros ativos do eletrocatalisador é reduzido à íons O^{2-} por incorporação dos elétrons provenientes do ânodo que, na presença dos íons H^+ que chegam ao cátodo, se combinam para formar água com liberação de calor.

Mais recentemente, as PEMFCs foram classificadas de acordo com a temperatura de operação. As FCs que operam em baixas temperaturas (LT-PEMFC) tem como eletrólito a membrana Nafion, e as que operam em altas temperaturas (HT-PEMFC), a membrana mais usual é a de polibenzimidazol dopada com ácido fosfórico (PBI/ H_3PO_4) [17]. A Figura 2 mostra curvas teóricas de condutividade versus temperatura de operação em função do tipo de eletrólito, para membranas fluoradas ou à base de PBI/ H_3PO_4 . Uma LT-PEMFC opera em temperaturas entre 60 e 80 °C e uma HT-PEMFC opera entre 130 e 180 °C. Para operação de células em temperaturas intermediárias de 80 e 130 °C, novos eletrólitos têm sido investigados, incluindo compósitos e blendas poliméricas [17,18].

Figura 2: Condutividade vs. temperatura em função do tipo de membrana eletrólito [17]

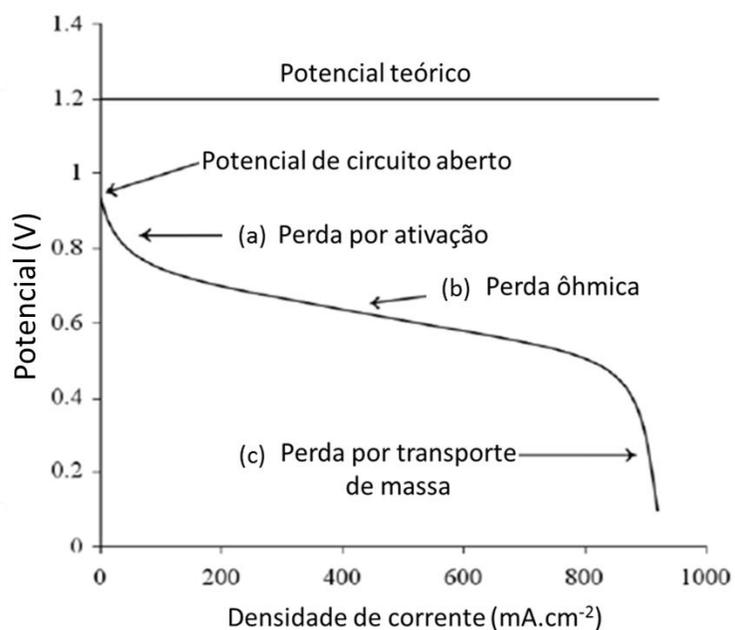


Comparando as PEMFCs de baixa e alta temperaturas, nas LT-PEMFC, 40 a 50% da energia produzida é na forma de calor que deve ser removido do sistema para evitar

sobreaquecimento e, conseqüente, degradação dos componentes. Outro fator crucial para garantir alta eficiência é o gerenciamento da água produzida, de forma a não inundar o dispositivo, durante a operação, pelo acúmulo de água nos canais de fluxo e MEA [19]. Para esse tipo de FC, é fundamental que o combustível seja hidrogênio puro, já que o envenenamento por monóxido de carbono reduz os sítios ativos disponíveis no catalisador para as reações eletroquímicas [8,9]. A viabilidade de uso deste tipo de FC é baixa considerando que a produção de hidrogênio puro por eletrólise é cara, além de desafios ainda a serem superados quanto ao transporte, armazenamento, manuseio e caráter explosivo [20]. Para PEMFCs que operam em altas temperaturas, há aumento de condutividade e menor quantidade de catalisador é utilizada devido ao aumento da atividade catalítica. Problemas em relação ao gerenciamento da água não são observados já que esta está presente somente na fase gasosa e, portanto, o design do sistema é mais simples. O aumento da temperatura aumenta a tolerância do catalisador ao monóxido de carbono pois não há concorrência na adsorção deste ou do hidrogênio [17,21,22].

O desempenho eletroquímico das células a combustível é avaliado através de curvas de polarização (potencial vs. densidade de corrente) obtidas nas condições de operação, que mostram a variação do potencial da célula, em função de perdas no desempenho devido a fatores inerentes ao sistema como um todo. Alta densidade de corrente em altos potenciais indica alta energia de saída em células com alta eficiência [5]. A Figura 3 mostra a curva de polarização teórica típica de uma célula a combustível unitária alimentada com hidrogênio e ar. O potencial teórico igual a 1,23V é a diferença entre o potencial do cátodo (+1,23 V do O_2) e o potencial do ânodo (zero V do H_2). O potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial máximo observado na FC unitária quando não há corrente percorrendo o sistema. Este potencial é sempre menor que o teórico, o que é atribuído principalmente à permeação de combustível do ânodo para o cátodo, que gera perdas por correntes internas ou perdas irreversíveis [23]. O potencial de trabalho apresenta uma ligeira queda em relação ao OCP e após, decresce gradativamente com o aumento da densidade de corrente. A perda de potencial com o aumento da densidade de corrente permite identificar três regiões na curva, conforme o tipo de perda de potencial devido às reações de oxirredução (a), resistência inerente ao sistema (b) e transporte de massa de reagentes e produtos (c), descritos a seguir.

Figura 3: Curva de polarização de uma célula a combustível



- a) **Perda por ativação:** é a mais significativa e ocorre na região de baixa densidade de corrente devido, principalmente, à cinética lenta da reação de redução do oxigênio.
- b) **Perda ôhmica:** é significativa em densidades de corrente intermediárias e ocorre devido à resistência interna ou ôhmica, que inclui a resistência elétrica na interface entre os componentes, a resistência iônica do eletrólito e a resistência ao fluxo de elétrons. Nesta região a queda de potencial decresce linearmente com o aumento da corrente, enquanto a polarização por ativação atinge um valor constante.
- c) **Perda por transporte de massa:** região de elevada densidade de corrente (concentração de polarização), a queda brusca de potencial é devido ao gradiente de concentração dos gases na superfície dos eletrodos, bem como ao fato da velocidade de transferência de reagentes e produtos ser mais lenta que a cinética das reações de redução e oxidação, e ao impedimento do livre fluxo dos gases causado pela água.

3.3 Características e transporte de prótons em membranas eletrólitos

A membrana de troca protônica (PEM) é considerada a componente chave das FCs por ser o meio de transporte dos prótons do ânodo para o cátodo e separarem os

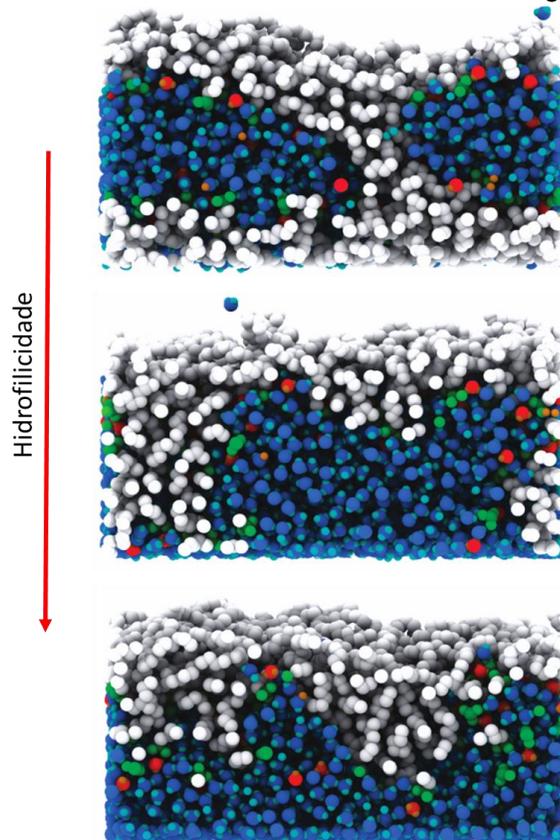
eletrodos, evitando contato entre os combustíveis. Como principais características, as PEMs devem apresentar boa condutividade iônica, ser isolante elétrico para que o fluxo de elétrons seja direcionado para o circuito elétrico externo, ser impermeável aos reagentes e apresentar boa estabilidade química e mecânica [22,24].

O desempenho das PEMs depende do tipo de polímero eletrólito, incluindo a cadeia principal, cadeias laterais e quaisquer outros componentes adicionados para melhorar suas propriedades, e do meio que irá auxiliar o transporte dos prótons, que pode ser água ou meios iônicos como ácido fosfórico (H_3PO_4) e líquidos iônicos. Se a PEM for hidratada excessivamente, o fenômeno de inundação é observado nos canais de fluxo, impedindo a circulação eficiente dos gases no sistema. Se a PEM for desidratada, a resistência iônica aumenta, diminuindo a condutividade, resultando em sobreaquecimento do sistema, que induz a degradação da membrana [25,26]. A membrana eletrólito apresenta na sua estrutura porções hidrofílicas e hidrofóbicas. Ao ser hidratada, ocorre uma separação morfológica espontânea de fases. As moléculas de água se agrupam na fase hidrofílica formando domínios ou canais aquosos que agem como sítios ativos para o transporte de espécies iônicas. O transporte de prótons é possível quando grupos polares, como por exemplo grupos sulfônicos ($-SO_3H$) hidrofílicos em membranas à base de polímeros sulfonados, em contato com água se dissociam em espécies iônicas, hidrofílicas, em prótons ácidos (H^+), dissociados da cadeia polimérica, e ânions ($-SO_3^-$) ligados covalentemente à estrutura do polímero. Ambos grupos interagem fortemente com moléculas de água por solvatação, o que separa e estabiliza cátions e ânions, e permite a mobilidade dos prótons hidratados através dos domínios hidrofílicos da membrana [25].

Borges e colab. [27] propuseram um modelo baseado em simulações moleculares dinâmicas, que explica a heterogeneidade do transporte de uma membrana Nafion em função da hidrofilicidade dos sítios ativos formados. A Figura 4, mostra uma ilustração da composição atômica da membrana Nafion quanto às regiões hidrofílica e hidrofóbica, obtida por simulações das possíveis conformações dos sítios ativos. O arranjo da composição da membrana pode variar desde a formação de domínios isolados na matriz polimérica hidrofóbica com grupos sulfônicos na interface, até uma configuração onde os domínios hidrofílicos estão interconectados formando uma rede de canais. Quanto maior

o caráter hidrofílico, maior a probabilidade de separação das fases e mais fácil o transporte de portadores de carga através da membrana.

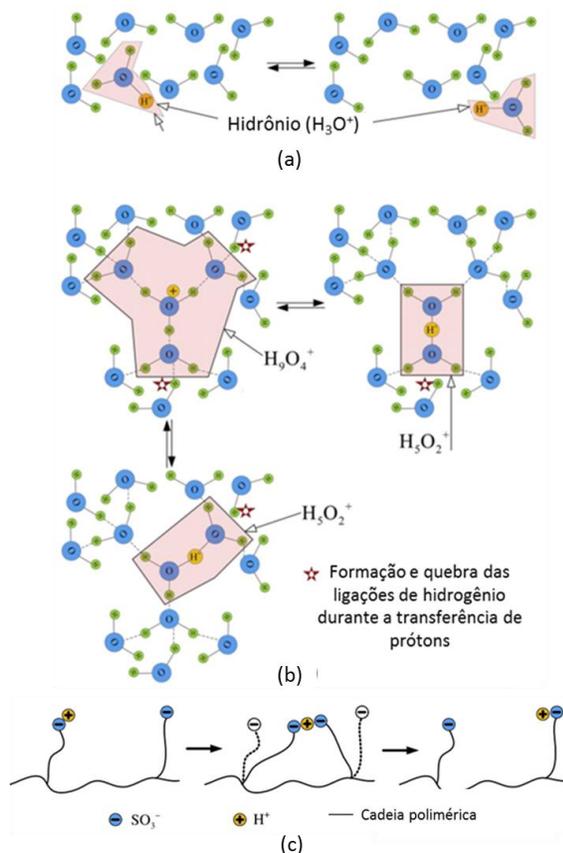
Figura 4: Ilustração da composição atômica da membrana Nafion nas regiões hidrofílica e hidrofóbica (átomos cinza representam a região hidrofóbica; verde os grupos sulfônicos; vermelho o hidrônio, e azul a água) [27]



A água presente na membrana eletrólito se divide em água ligada e água livre, e é a forma como a água está presente que determina qual tipo de mecanismo de transporte irá prevalecer no eletrólito. A Figura 5 ilustra esquematicamente o transporte de prótons através da membrana eletrólito segundo o mecanismo de difusão veicular, mecanismo de Grothuss, e pelos grupos -SO_3^- . No mecanismo por difusão veicular (Fig. 5a), os prótons difundem pela membrana na forma de íons H_3O^+ , das áreas de maior concentração de prótons para áreas menos concentradas, sendo fundamental a presença e o volume dos canais hidrofílicos interconectados. Esse transporte depende do coeficiente de difusão da água na membrana e da temperatura. No mecanismo de Grothuss (Figura 5b), a transferência dos íons H^+ ocorre pela formação e quebra de

ligações de hidrogênio, diretamente de uma molécula para outra, com formação de íons hidrônio (H_3O^+) do tipo $H_5O_2^+$, denominados íons Zundel, ou íons $H_9O_4^+$, denominados íons Eigen. Além do transporte de íons H^+ com auxílio das moléculas de água, este pode ocorrer de um grupo $-SO_3^-$ para o outro (Figura 5c). [11,28,29].

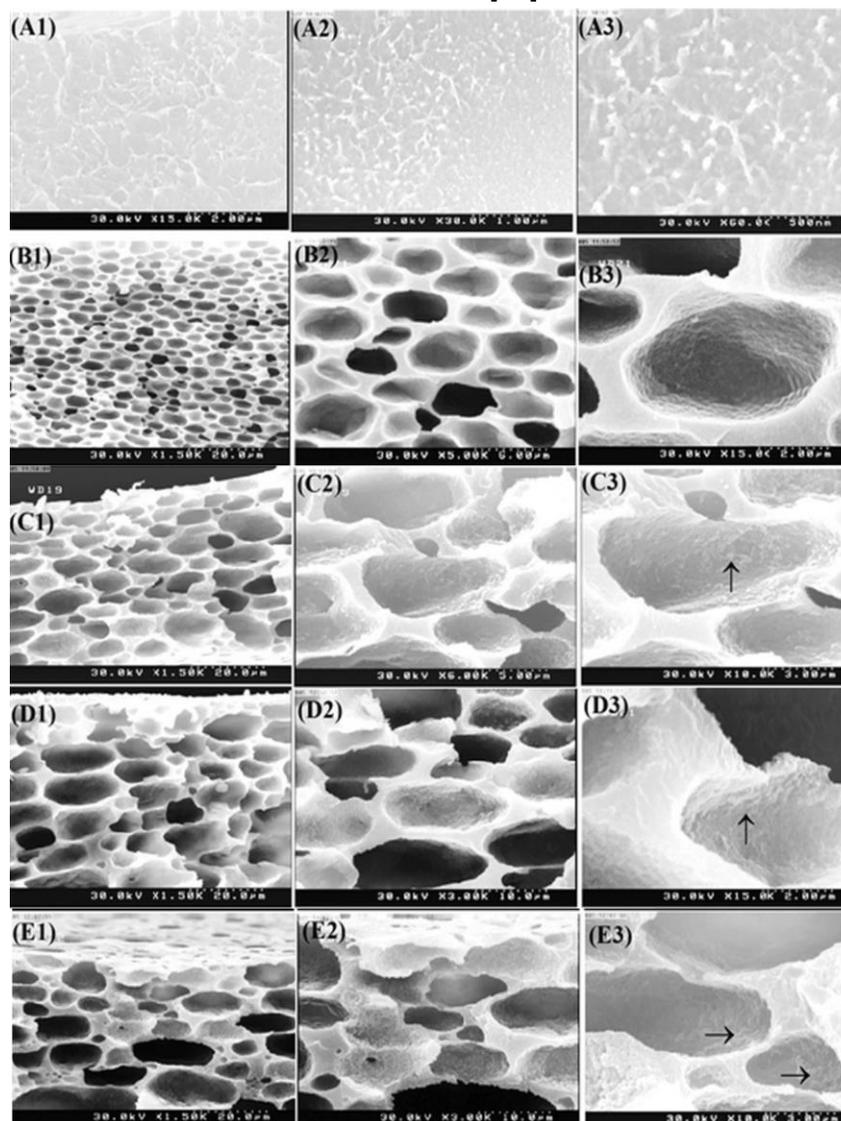
Figura 5: Esquema ilustrativo do transporte de prótons em PEMs pelo mecanismo de difusão veicular (a), de Grotthuss (b) e por grupos $-SO_3^-$ [11]



A morfologia é um dos parâmetros importantes no desempenho de membranas eletrólito, pois vai determinar a forma, extensão e conectividade dos canais hidrofílicos para o transporte de prótons do ânodo para o cátodo. Ahmadian-Alan e colab. [30] em estudo de membranas compósito de blendas de PVDF com copolímeros grafitizado PVDF-g-PAMPS e PMMA-co-PAMPS, e nanosílica sulfonada correlacionam o desempenho destas com a sua morfologia. Micrografias de MEV com diferentes ampliações (Figura 6) da membrana de PVDF puro e de misturas destes com os copolímeros, sem e com nanosílica, revelaram que houve mudança na morfologia da

membrana de densa para uma estrutura tipo *honey-comb*. O aumento da quantidade de nanosílica sulfonada causou um aumento no tamanho médio dos canais hidrofílicos, com aumento do grau de inchamento da membrana. A membrana com 10% de nanosílica sulfonada apresentou melhor desempenho, com condutividade iônica de 20 mScm^{-1} a 25°C e densidade máxima de potência igual a $34,3 \text{ mW/cm}^2$. Tal desempenho foi atribuído à formação de uma rede de canais hidrofílicos interconectados que deve ter favorecido o transporte de prótons através da membrana.

Figura 6: Micrografias de MEV da seção transversal das membranas PVDF (A) e PVDF/copolímero sem (B) e com 5% (C), 8% (D) e 10% (E) de nanosílica sulfonada [30]

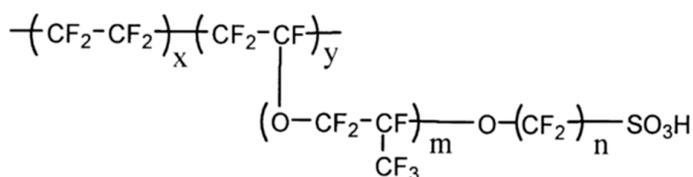


3.4 Membranas poliméricas fluoradas

Membranas trocadoras de prótons baseadas em polímeros fluorados são conhecidas por apresentarem estabilidades térmica e química e pelo excelente transporte de prótons. A primeira membrana comercial desenvolvida foi a membrana Nafion, pela DuPont nos anos 60. Tal descoberta levou ao desenvolvimento de membranas similares pelas empresas Asahi Chemical Company (Aciplex[®]), Asahi Glass Company (Flemion[®]) e Dow Chemical (Dow[®]) [31].

A Figura 7 mostra a estrutura química dos polímeros das membranas comerciais, de acordo com a empresa fabricante. O desempenho das membranas se deve ao fato dos polímeros apresentarem a cadeia principal composta principalmente por poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), e esta ser hidrofóbica, o que confere resistências mecânica e térmica à membrana. A copolimerização do monômero tetrafluoroetileno com comonômeros tipo fluoréteres permite a introdução de grupos sulfônicos hidrofílicos imobilizados covalentemente nas extremidades de cadeias laterais longas, e são responsáveis pelo transporte de prótons [32-34].

Figura 7: Estrutura química do mero de polímeros fluorados de membranas comerciais [34]



Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

O interesse no uso desses polímeros como membranas como PEM se deve à morfologia das mesmas, a qual permite a formação de canais tipo hidrofílicos uniformes, promovendo absorção de água e formação de redes interconectadas para uma condução protônica eficiente. Brandell e colab. [35] estudaram a dinâmica molecular nas membranas Nafion[®], Dow[®] e Aciplex[®], a fim de avaliar o efeito do comprimento das cadeias laterais nas propriedades dos eletrólitos. As simulações foram feitas

considerando dois níveis de hidratação para cada amostra, 5 e 15 moléculas de H₂O por grupo sulfônico. Quando o grau de hidratação é baixo (5 H₂O/SO₃H), as membranas apresentam clusters isolados, e como consequência a transferência de prótons é baixa. No entanto, quando completamente hidratada (15 H₂O/SO₃H), a membrana Nafion apresenta canais de água uniformemente distribuídos e conectados em toda a extensão da membrana, enquanto que as membranas Dow e Aciplex apresentaram grandes domínios, pobremente conectadas por canais estreitos. Os pesquisadores concluíram que o comprimento das cadeias laterais das membranas Nafion confere excelente mobilidade a essas ramificações, fazendo com que atuem como propulsores, aumentando a mobilidade dos íons. Além disso, as membranas da DuPont apresentam ajuste ótimo entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, resultando em uma rede de canais otimizada. Apesar do excelente balanço de propriedades das membranas fluoradas, estas apresentam limitações como a permeabilidade a combustíveis líquidos como metanol e etanol, perda de desempenho em temperaturas acima de 80 °C devido à redução da quantidade de água absorvida, com consequente redução na condutividade protônica [25].

Com o intuito de melhorar as propriedades da Nafion, algumas modificações vêm sendo sugeridas, como é o caso do trabalho de Mondal e colab. [36], que, com o objetivo de reduzir a permeabilidade ao metanol e aumentar a eficiência elétrica da Nafion[®], modificaram a superfície da membrana, aplicando uma fina camada de blendas de PVDF sulfonado (SPVDF-co-HFP) e polibenzimidazol (PBI) em solução de dimetilformamida (DMF) por *dip-coating*. Foi verificado que, apesar de haver redução da capacidade de troca iônica e condutividade iônica das membranas, a camada de PVDF reduziu a permeabilidade ao metanol da membrana Nafion[®] e aumentou sua estabilidade térmica. Ainda, a membrana que recebeu uma camada da blenda 70:30 (PBI/SPVDF-co-HFP) obteve o melhor desempenho em protótipo de célula a combustível unitária, com 39 mW/cm² (0,2 V) a uma temperatura de 90 °C, enquanto que o melhor resultado da Nafion[®] foi de 36 mW/cm², no mesmo potencial a 60 °C.

Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero fluorado com boas propriedades mecânicas e resistências química e térmica, tornando-o um excelente material para a preparação de membranas. No entanto, seu uso como PEM é limitado pela ausência de grupos funcionais reativos [37]. Abdrashitov e colab. [38] desenvolveram membranas de

troca protônica à base de PVDF com até 50% (p/p) de poliestireno reticulado sulfonado (CSPS), pela copolimerização do estireno com divinilbenzeno em filmes de PVDF e posterior sulfonação com ácido sulfúrico. A capacidade de troca iônica (IEC) e a condutividade iônica das membranas aumentaram com o aumento da quantidade de poliestireno, indicando distribuição homogênea do polímero sulfonado na matriz fluorada. A condutividade iônica da membrana PVDF-CSPS que apresentou 2 mmol/g de IEC, foi de 0,015 S/cm, superior à da Nafion-115 (0,011 S/cm). As membranas testadas em protótipo de FC com hidrogênio como combustível foram as membranas PVDF-CSPS que obtiveram 1,2 e 1,7 mmol/g de IEC, obtendo desempenho entre 130 e 155 mW/cm², melhores que o desempenho da Nafion que foi de 100 mW/cm². Os pesquisadores concluíram que o melhor desempenho das membranas baseadas em PVDF pode ser atribuído ao melhor transporte de prótons pela interface membrana/eletrodo devido a possível formação de uma fina camada do polímero fluorada na superfície da membrana.

3.5 Membranas hidrocarbônicas

Materiais poliméricos hidrocarbônicos vêm sendo investigados como alternativa para os polímeros fluorados por, principalmente, operarem em temperaturas mais elevadas e apresentarem menor permeabilidade à combustíveis líquidos do que as membranas Nafion. Dentre as membranas hidrocarbônicas comerciais estão as da empresa Fumatech GmbH Company que são feitas de poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK). Estes polímeros apresentam boas estabilidades térmica e mecânica, possibilitando a sua utilização em temperaturas mais elevadas.

Marrony e colab. [39] estudaram a durabilidade e a expectativa de vida útil das membranas de SPEEK da Fumatech (E-750 e E-725) e de membranas Nafion (N-212 e N-115) sob condições severas de operação. As membranas foram ativadas e testadas em protótipo de célula a combustível até que houvesse rompimento do eletrólito polimérico ou até atingir-se 150 ciclos, para serem posteriormente caracterizadas. As membranas Nafion apresentaram excelentes estabilidades mecânica e eletroquímica à 80 °C, permanecendo íntegras após 150 ciclos que, por estimativa, correspondem a 2800 horas de operação. As membranas de SPEEK também apresentaram estabilidades mecânicas e eletroquímicas, porém a temperaturas inferiores à 70 °C, estimando-se vida

útil de 2600 horas. As membranas de SPEEK da Fumatech apresentaram maior hidrofiliabilidade, e menor elasticidade que a Nafion e, portanto, uma maior fadiga foi observada devido aos ciclos de hidratação e desidratação. De acordo com as estimativas dos pesquisadores, a 80 °C as membranas de SPEEK devem durar metade da vida prevista para a Nafion. Tanto para as membranas Nafion quanto para as membranas de SPEEK, os autores observaram perda de propriedades estruturais em temperaturas próximas a 90 °C.

Membranas de polibenzimidazol (PBI) dopadas com ácidos têm sido consideradas as mais promissoras para aplicações em altas temperaturas pois são condutoras protônicas independentes do nível de umidade no meio. Haque e colab. [40] revisaram os avanços nas pesquisas envolvendo PBI como eletrólito em PEMFCs e mostraram que o polímero sintetizado com ácido polifosfórico resulta em elevada massa molar e que, mesmo a níveis maiores de dopagem, conseguindo manter suas propriedades mecânicas e estabilidade em longos tempos de operação. A dopagem com ácidos inorgânicos (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, HNO_3 e HCl) é feita para aumentar a transferência de prótons através da membrana, e a que apresenta melhores resultados é a dopagem com ácido fosfórico (H_3PO_4) pois os íons associados aos ácidos e às ligações =N-H dos anéis benzênicos prolongam as ligações com hidrogênio nas membranas, sendo os principais responsáveis pela condução de prótons.

Brum e colab. [7] sintetizaram polindeno sulfonado (SPInd), um polímero hidrocarbônico, com a finalidade de obter um polímero condutor de prótons para aplicações como eletrólito em PEMFCs. O SPInd foi obtido com diferentes graus de sulfonação (DS), e polímeros com DS superior a 50 mol% foram solúveis em água. O polímero apresenta estabilidade térmica até 200 °C, com degradação dos grupos $-SO_3H$ e de transição vítrea (T_g) acima de 200 °C. A capacidade de troca iônica (IEC) e a condutividade protônica do polímero no estado sólido também foram avaliados, e constatou-se que, quanto maior o DS, maior a IEC e maior a condutividade do polímero, uma vez que ambas as medidas estão diretamente relacionadas com a quantidade de grupos $-SO_3H$. A condutividade protônica das amostras com DS de 100 mol%, chegou a $1,9 \cdot 10^{-2}$ S/cm em temperatura e umidade ambiente, sendo da mesma ordem de grandeza da apresentada pela Nafion, nas mesmas condições de ensaio. Os autores concluíram que o SPInd é um polímero promissor para utilização como eletrólito em PEMFC.

3.6 Membranas de blendas poliméricas e compósitos

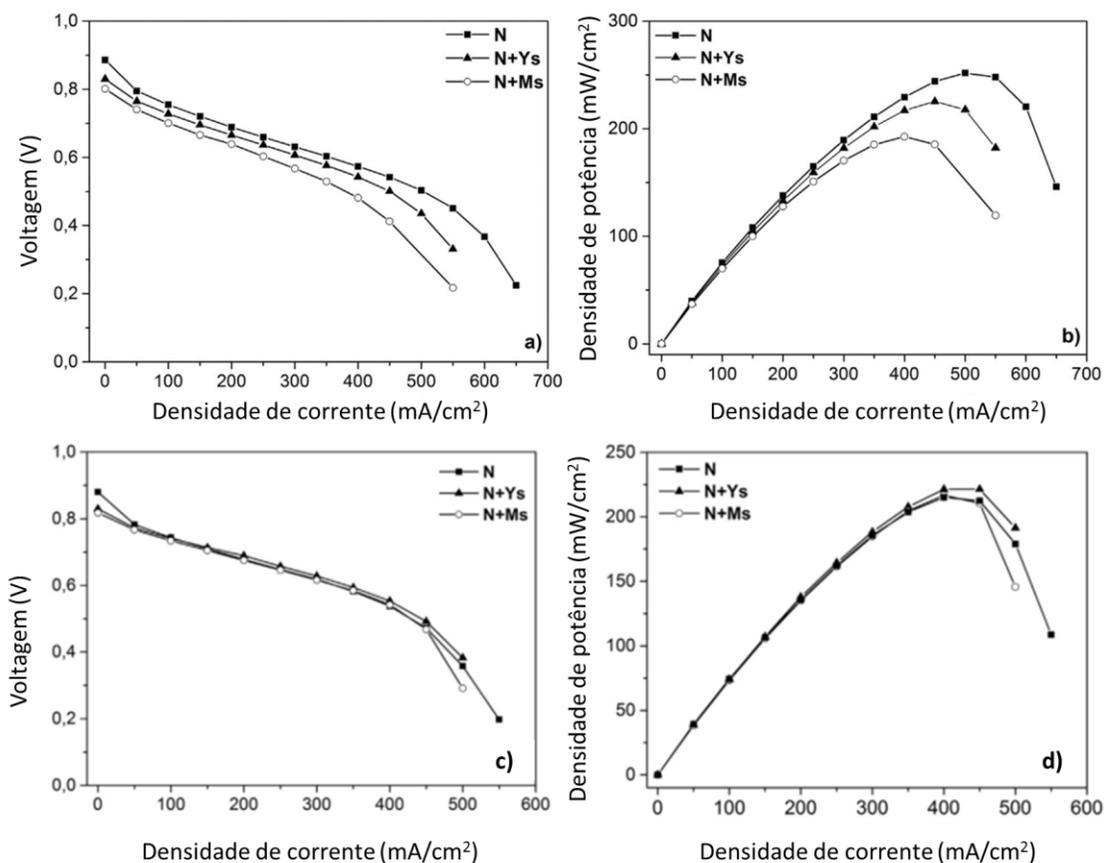
Preparação de membranas a partir de blendas poliméricas e compósitos tem sido uma das alternativas para o desenvolvimento de novos materiais sem a necessidade de síntese. Em ambos os casos o objetivo é a obtenção de um material com propriedades não atingidas pelos materiais precursores isolados.

Hazarika e Jana [41] estudaram blendas de PVDF com poli(benzimidazol) (PBI), a fim de aumentar a estabilidade mecânica do PBI, pois, quando dopado com ácido fosfórico, este polímero apresenta perda de resistência mecânica. As blendas foram preparadas em solução de dimetilacetamida (DMA) e as membranas confeccionadas por *casting*. Os pesquisadores observaram que, mesmo havendo aumento nos níveis de dopagem em relação ao PBI apenas na membrana 90/10 (PBI/PVDF), a presença dos átomos eletronegativos de flúor do PVDF, aumentou a condutividade de todas as membranas, atingindo-se valores de $1,64 \cdot 10^{-1}$ S/cm a 160 °C. Também foi observado aumento das estabilidades químicas e mecânica das membranas quando comparadas às membranas de PBI puro.

Branchi e colab. [42] sulfonaram óxido de alumínio (S- Al_2O_3) e incorporaram em uma matriz de Nafion, com o intuito de avaliar a influência das partículas inorgânicas nas propriedades do eletrólito compósito. Foram utilizadas as rotas Y, onde Al-isopropóxido foi adicionado em água a 80 °C e utilizou-se HNO_3 para formação de sol-gel, e rota M, onde Al-isopropóxido foi adicionado a uma solução de copolímero plurônico 123 e isopropanol, em ambas rotas a sulfonação do Al_2O_3 foi realizada por impregação do Al_2O_3 em ácido sulfúrico. Pelo grau de inchamento e capacidade de troca iônica, constatou-se que a adição de S- Al_2O_3 diminui os níveis de hidratação e a quantidade de prótons na membrana. Os resultados dos ensaios em protótipo de FC realizados à 70 °C e 90 °C estão mostrados na Figura 8. À 70 °C a membrana Nafion apresenta desempenho melhor que as membranas compósitas, no entanto, com o aumento da temperatura, a adição S- Al_2O_3 é benéfica. A mudança da densidade de potência relativa foi de -7% na membrana Nafion, 2% para a membrana N+Ys e 11% para a membrana N+Ms, mostrando que as membranas compósitas melhoram o desempenho da FC com o aumento da temperatura, enquanto a membrana Nafion apresenta queda de desempenho. Os pesquisadores observaram que, apesar do óxido de alumínio afetar os clusters da membrana, a

incorporação de partículas inorgânicas melhora as propriedades dependentes da temperatura das membranas Nafion.

Figura 8: Curvas de polarização e densidade de potência da membrana Nafion e membranas compósito Nafion+Ys e Nafion+Ms à (a,b) 70 °C e (c,d) 90 °C [42]

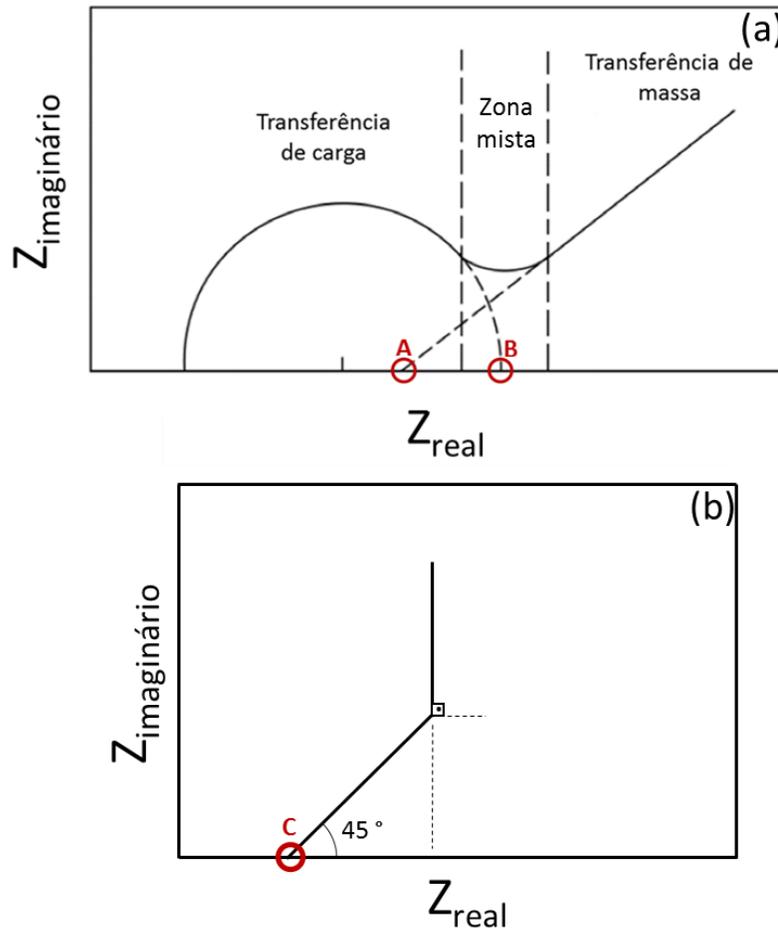


3.7 Comportamento eletroquímico das membranas eletrólito

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é utilizada para determinar fenômenos durante uma descarga com diferentes tempos de relaxação, podendo ser usada para determinar a condutividade protônica de membranas, em função da composição [43]. Os diagramas de Nyquist para sistemas eletroquímicos com transferência de carga e de massa é mostrado na Figura 9. A transferência de carga é avaliada em altas frequências (Fig. 9a), e a transferência de massa em baixas frequências (Fig. 9b). A cinética do sistema eletroquímico é lenta, a resistência a transferência de carga é grande e o arco é visível, podendo a impedância Warburg (Z_w) não ser aparente ou significativa [44]. Por outro lado, se as reações eletroquímicas forem

rápidas (Figura 9b), a transferência de massa será dominante e o gráfico apresentará uma reta com inclinação de 45° entre frequências altas e intermediárias, que representa a transferência de carga, e uma reta de 90° em baixas frequências, o que mostra o esgotamento do sistema [5].

Figura 9: Diagrama de Nyquist de sistema eletroquímico com transferência de carga (a) e de massa (b)



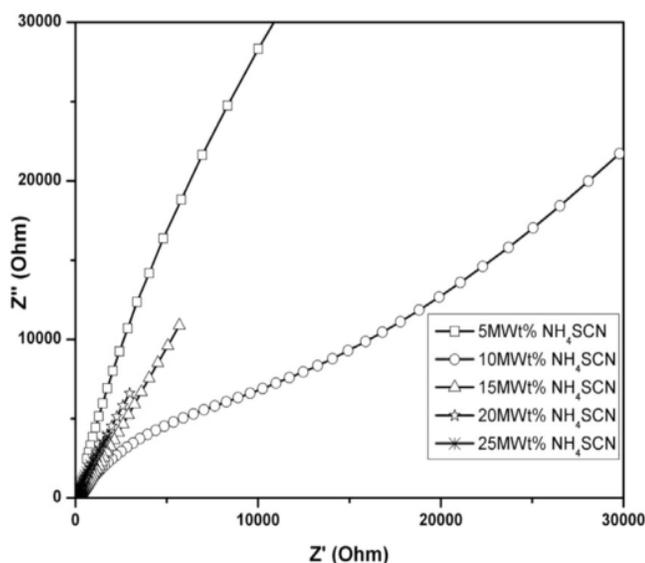
A condutividade iônica da membrana é calculada a partir da resistência iônica, conforme a Equação 1, onde σ é a condutividade iônica, l é a espessura da membrana, A a área dos eletrodos e R a resistência iônica (pontos A, B ou C da Figura 9).

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (1)$$

Segundo Soboleva e colab. [45], valores de condutividade são mais precisos e reprodutíveis considerando a resistência por extrapolação do semicírculo (ponto B). No entanto, a diferença entre valores de condutividade obtidos por extrapolação do semicírculo ou da componente de Warburg, é inferior a 10% e ambos são considerados corretos.

Muthuvinayagam e Gopinathan [44] caracterizaram a condutividade protônica de eletrólitos baseados na blenda poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/poli(vinil álcool) (PVA), dopadas com diferentes concentrações de tiocianato de amônio (NH_4SCN), com o intuito de aumentar a condutividade protônica, devido à baixa energia de dissociação. A Figura 10 mostra os diagramas de Nyquist dos polímeros eletrólitos com diferentes teores do sal à temperatura ambiente. A depressão do semicírculo da membrana com 10% em peso de NH_4SCN revela a distribuição dos tempos de relaxação. A forma linear das curvas dos demais sistemas mostra que não há contribuição do efeito capacitivo do eletrólito, ou seja, a componente resistiva da membrana prevalece. A blenda que apresentou melhor condutividade foi a blenda PVDF-PVA- NH_4SCN (80:20:25 wt%) que, em temperatura ambiente, apresentou condutividade de $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.

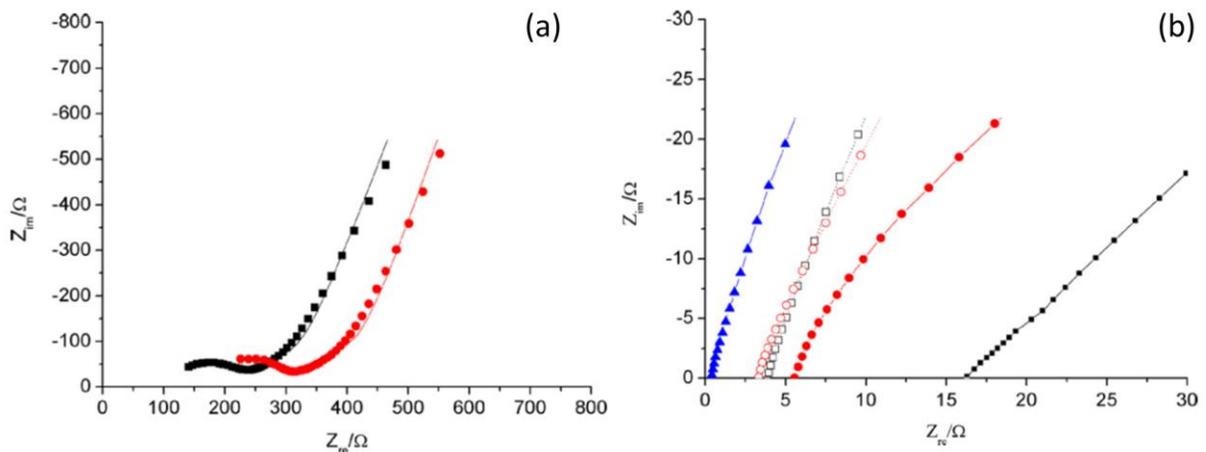
Figura 10: Diagramas de Nyquist da membrana eletrólito PVDF/PVA/ NH_4SCN com diferente teor de sal [44]



Barreto e colab. [46] prepararam membranas híbridas contendo triacetato de celulose (CTA), ácido dinonilnaftaleno sulfônico (DNSA) e uma fase silano (SPs) reticulada com

tetraetóxisilano (TEOS) ou feniltrimetoxisilano (PTMS), para condução de prótons. A Figura 11 mostra os diagramas de Nyquist das membranas à base de SP(TEOS) e SP(PTMS), e membranas modificadas com DNSA à base de SP(TEOS) composições T-1 e T-a, à base de SP(PTMS) composições P-a e P-h, e Nafion-115. Os diagramas de Nyquist das membranas contendo CTA e SP(TEOS) ou SP(PTMS) apresentaram um arco em altas frequências, o que mostra a resistência à transferência de carga é grande, pois a ausência de água absorvida dificulta a condutividade iônica (<0,1 mS/cm). Os diagramas de Nyquist das membranas com DNSA não apresentam o semicírculo observado nas membranas referência, o que sugere difusão iônica mais rápida pela presença de grupos sulfônicos, que permitem a formação dos canais hidrofílicos. As membranas com SP(TEOS) apresentaram condutividades variando entre 0,03 e 4,14 mS/cm, enquanto as membranas SP(PTMS) apresentaram valores de condutividade iônica de até 23,44 mS/cm, comparáveis a da membrana Nafion.

Figura 11: Diagramas de Nyquist das membranas SP(TEOS) (▪) e SP(PTMS) (•) (a) e membranas modificadas com DNSA à base de SP(TEOS) composições T-1 (□) e T-a (▪) , SP(PTMS) composições P-a (•) e P-h (○) e Nafion-115 (b) [46]



4. Experimental

Neste item estão descritos os materiais utilizados, a sulfonação do PVDF, a metodologia adotada para a preparação das membranas e as técnicas utilizadas para a caracterização dos polímeros precursores e das membranas.

4.1 Materiais

- Polímero sulfonado (SPInd) sintetizado no LaPol, segundo método já desenvolvido [7], com grau de sulfonação de 38 mol%
- PVDF KYNAR® MG15 doado pela Arkema Química Ltda.
- Solução de Nafion LQ-1115 (*Ion Power Inc.*)
- Membrana Nafion®-117 (Sigma Aldrich)
- Ácido clorosulfônico (ClSO₃H; >98%)
- 1,2- Dicloroetano (Neon; DCE; 99%)
- Dimetilformamida (Neon; DMF; PA)
- Ácido sulfúrico (Anidrol; 98% PA)
- Hidróxido de sódio (Dinâmica; PA)
- Cloreto de sódio (Dinâmica; PA)
- Peróxido de hidrogênio (PA)
- Álcool isopropílico (Neon; IPA, PA)
- Eletrodos GDE S25-0.5-70 (carga de platina de 0,5 mg/cm² adquiridos da *PaxiTech, Fuel Cells, Systems and Technologies*)

4.2 Sulfonação do PVDF

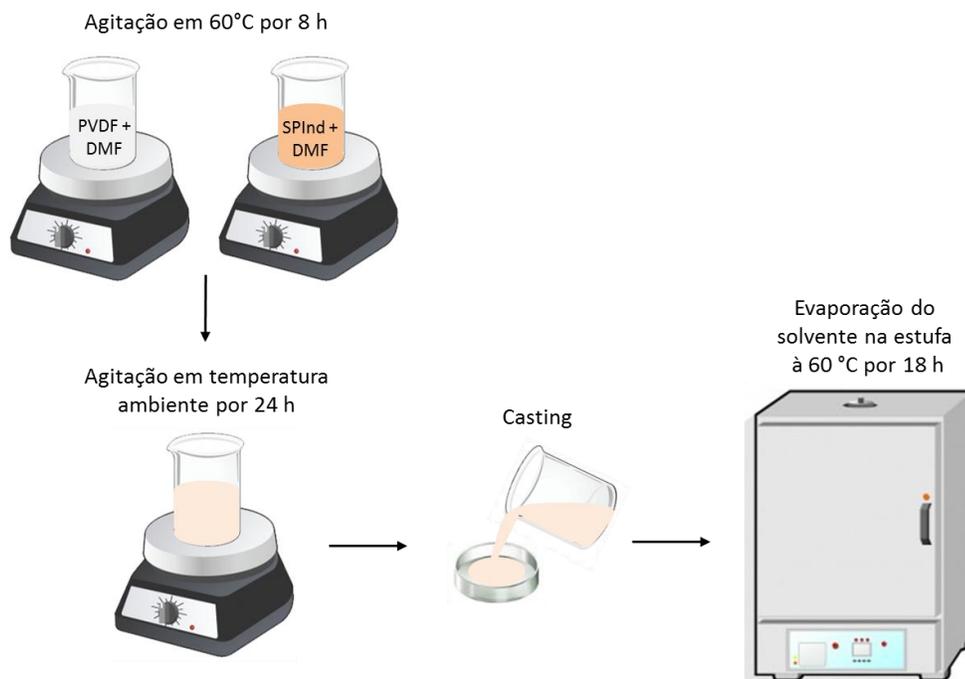
A sulfonação do PVDF foi feita como descrito na literatura [47]. Foram adicionados em um balão de reação de 2 bocas, 5 g de PVDF e 25 mL de ácido clorosulfônico. A reação permaneceu sob agitação em um banho de silicone 80 °C por 20 ou 45 min. Para a precipitação do produto, o balão foi retirado do banho de silicone e adicionaram-se 25 mL de 1,2- dicloroetano, mantendo-se a agitação por 30 min. A lavagem foi feita com água deionizada até atingir pH neutro. Após filtragem com papel filtro, o PVDF sulfonado (SPVDF) foi seco em estufa 60 °C por 24 h e guardado em dessecador até utilização. O

grau de sulfonação foi estimado por TGA a partir da perda de massa relativa a degradação dos grupos sulfônicos, conforme descrito por Farrokhzad e colab. [47].

4.3 Preparação das membranas SPInd/PVDF

As membranas SPInd/PVDF, sem e com o agente compatibilizante SPVDF, foram preparadas por vazamento ou *casting*, conforme esquema mostrado na Figura 12. Para as membranas sem agente compatibilizante, os polímeros SPInd e PVDF foram solubilizados separadamente em 10 mL de DMF à temperatura ambiente por 8 h. Para as membranas com agente compatibilizante, o PVDF e o SPVDF foram solubilizados juntos, sob agitação magnética a 60 °C por 8 h. As soluções poliméricas foram misturadas e agitadas por 24 h a temperatura ambiente, e em seguida, vertidas em placas de Petri para obtenção das membranas. As placas de Petri foram mantidas em estufa à 60 °C por 18 h, e após aquecidas a 80 °C por 3 h para completa evaporação do solvente. As espessuras foram medidas com micrômetro eletrônico.

Figura 12: Esquema figurativo da preparação das membranas SPInd/PVDF



A Tabela 1 apresenta a composição, quantidade e percentual em massa dos componentes na mistura e a nomenclatura adotada para as membranas à base de SPInd

e PVDF, sem e com o agente compatibilizante (C) SPVDF. O número após o SPInd indica o percentual deste na mistura. O primeiro número após a letra C (1 ou 2), está relacionado com o grau de sulfonação do agente de compatibilização (SPVDF), se 15% ou 20%, respectivamente. O segundo número após a letra C identifica a ordem de grandeza deste na mistura, ou seja 2 para 2,5%, 5 para 5%, e assim sucessivamente. As membranas com agente de compatibilização (2,5% a 10%) foram preparadas com 50% de SPInd.

Tabela 1: Composição das membranas à base de SPInd/PVDF

Membrana	SPInd		PVDF		SPVDF-15%		SPVDF-20%	
	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%
SPInd16/PVDF	0,16	16	0,83	83	-	-	-	-
SPInd25/PVDF	0,25	25	0,75	75	-	-	-	-
SPInd33/PVDF	0,33	33	0,66	66	-	-	-	-
SPInd50/PVDF	0,5	50	0,5	50	-	-	-	-
SPInd/PVDFC12	0,5	50	0,475	47,5	0,025	2,5	-	-
SPInd/PVDFC15	0,5	50	0,45	45	0,05	5	-	-
SPInd/PVDFC17	0,5	50	0,425	42,5	0,075	7,5	-	-
SPInd/PVDFC110	0,5	50	0,4	40	0,1	10	-	-
SPInd/PVDFC22	0,5	50	0,475	47,5	-	-	0,025	2,5
SPInd/PVDFC25	0,5	50	0,45	45	-	-	0,05	5
SPInd/PVDFC27	0,5	50	0,425	42,5	-	-	0,075	7,5
SPInd/PVDFC210	0,5	50	0,4	40	-	-	0,1	10

4.4 Grau de sulfonação das membranas

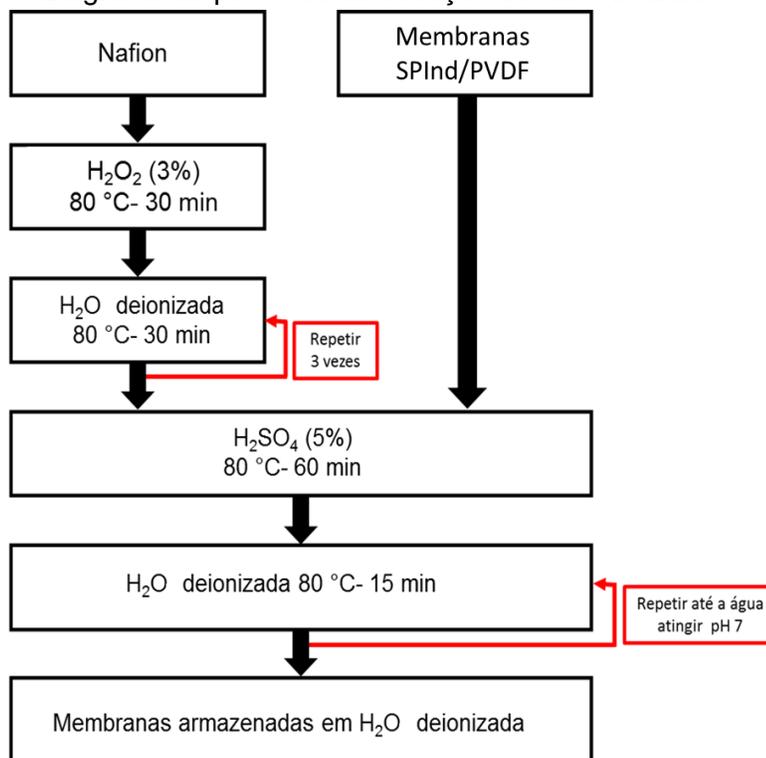
O grau de sulfonação em massa (GS) das membranas foi calculado pela massa molar do SPInd e do SPVDF. Para o SPInd, a massa molar de um mero não sulfonado é 116 g/mol e de um mero sulfonado é 196 g/mol, ou seja 40% da massa molar do mero corresponde ao grupo sulfônico. Em 100 meros, 50,8% da massa é correspondente a meros sulfonados. Portanto, para a obtenção do GS, multiplicou-se a massa de SPInd na

membrana por 50,8%, para obter a massa de meros sulfonados, e multiplicou-se este valor por 40%, que correspondem a massa dos grupos sulfônicos. Foi utilizado o mesmo raciocínio para o cálculo do grau de sulfonação do SPVDF.

4.5 Ativação das membranas

A Figura 13 mostra um fluxograma do processo de ativação das membranas. A primeira etapa consiste na imersão das membranas Nafion-117 em peróxido de hidrogênio a 80°C por 30 min para remoção de quaisquer impurezas provenientes do processo de fabricação. Em seguida, a membrana foi imersa em água DI a 80 °C durante 30 min por 3 vezes, para completa remoção do H₂O₂. A ativação com solução de ácido sulfúrico (5%) foi realizada em todas as membranas para que estejam na forma protonada. Para isso, as membranas foram imersas em solução de H₂SO₄ a 80 °C por 1 h e lavadas em água DI à 80 °C por 30 min, até a água de lavagem atingir pH 7. As membranas foram mantidas em água DI até sua utilização.

Figura 13: Fluxograma do processo de ativação das membranas



4.6 Preparação do conjunto eletrodo-membrana

Para a confecção dos conjuntos eletrodo-membrana (MEA) foram utilizados eletrodos comerciais da Paxitech com camada de difusão gasosa (GDL) fabricada em não-tecido e camada catalítica aplicada diretamente em um dos lados da GDL com carga de platina de $0,5 \text{ mg/cm}^2$. Os eletrodos de 5 cm^2 foram pintados com $0,16 \text{ mL}$ de uma solução 29/58 (v/v%) Nafion/IPA, que serve para garantir uma maior adesão destes com a membrana eletrólito, e secos em estufa a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min. As membranas ativadas foram cortadas em quadrados de 16 cm^2 e montou-se o MEA com os eletrodos em lados opostos da membrana. O conjunto foi prensado à quente ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) em uma prensa hidráulica SL11 (Solab) com pressão de $0,5 \text{ t}$ por 2 min.

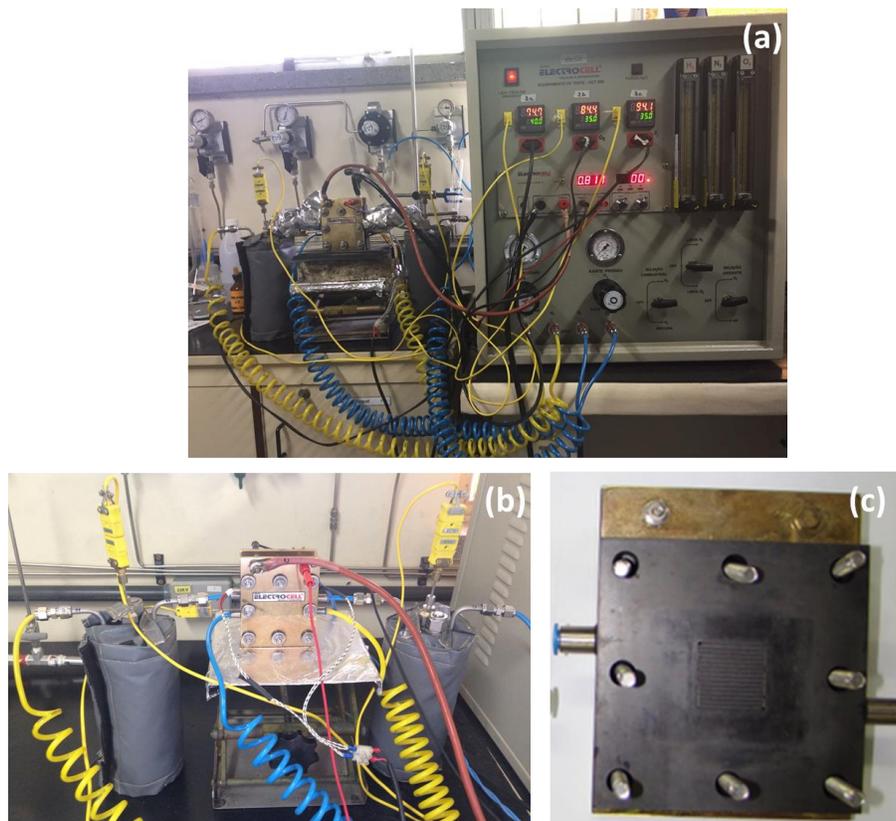
4.7 Ensaios em protótipo de célula a combustível

O protótipo de célula a combustível usado para avaliação das membranas através das curvas de polarização foi uma bancada de testes modelo ETC-500P da Electrocell, cujo sistema é mostrado na Figura 14 a e b. A célula unitária modelo FC5-1FH da Electrocell consiste em duas placas de grafite com canais de fluxo em serpentina e área ativa de 5 cm^2 (Figura 14c), em um lado, suportadas por placas metálicas. Para umidificação dos gases combustíveis, foram utilizadas garrafas térmicas (Fig 14b) com água deionizada em temperaturas de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ para o oxigênio e $95 \text{ }^\circ\text{C}$ para o hidrogênio. A vazão do hidrogênio foi de 100 mL/min e a do oxigênio foi de 70 mL/min . As medidas foram realizadas a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ com pressão dos gases mantida em 1 bar.

4.8 Caracterização dos polímeros precursores e das membranas

Os polímeros precursores foram caracterizados por TGA e o PVDF foi caracterizado por DSC. As membranas eletrólito foram caracterizadas por TGA, DSC, DMA, MEV, grau de inchamento (WU), capacidade de troca iônica (IEC), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e ensaio em protótipo de célula a combustível.

Figura 14: Imagem fotográfica da bancada de testes ETC500P e periféricos da Electrocell (a), célula unitária montada e umidificadores de gás (b) e placa de grafite (c).



4.9 Análise térmica

Os polímeros e membranas foram analisados em uma balança termogravimétrica TGA 2050 da TA Instruments da temperatura ambiente até 900 °C, sob taxa de aquecimento de 20 °C/min sob fluxo de N₂. A análise calorimétrica foi realizada em um calorímetro DSC Q20 da TA Instruments entre 25 °C e 250 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os polímeros precursores foram analisados na forma de pó e as membranas foram analisadas após a ativação. A cristalinidade do PVDF puro e nas blendas com SPInd, foi calculada a partir da entalpia padrão de fusão do PVDF 100% cristalino, e entalpia da amostra obtida a partir do termograma da primeira corrida. O percentual de cristalinidade é calculado segundo a Equação 2.

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H_{f \text{ amostra}}}{\Delta H_{f^\circ \% \text{ pol}}} * 100 \quad (2)$$

Onde ΔH_f corresponde à entalpia de fusão do polímero semicristalino na blenda com o SPInd, ΔH_f° à entalpia de fusão teórica do polímero 100% cristalino (105 J/g), e %pol à porcentagem de PVDF na amostra.

4.9.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da seção transversal das membranas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Para as análises, as membranas foram secas em estufa a 40 °C por 24 h, submetidas à clivagem criogênica em nitrogênio líquido e metalizadas com ouro.

4.9.2 Análise dinâmico-mecânica

Análises mecânico-dinâmicas foram realizadas em um analisador modelo DMA 2980 da TA Instrumentos, para avaliar as propriedades viscoelásticas das membranas. As membranas foram cortadas em corpos de prova de 6x20 mm e secas em estufa a 40 °C por 2h. Os ensaios foram realizados da temperatura ambiente até 150 °C com taxa de aquecimento de 5 °C, sob frequência de 1 Hz, amplitude de 15 μ m e força de 0,01 N.

4.9.3 Grau de inchamento

O grau de inchamento (WU) das membranas foi determinado (triplicata) pela variação da massa, devido à absorção de água. As membranas foram cortadas em quadrados de 4 cm² e secas em estufa a 80 °C por 24 h até atingir massa constante. As membranas foram pesadas (M_{seca}) e imersas em água deionizada a 80 °C por 24 h. Após, o excesso de água das membranas foi retirado com papel toalha e estas foram imediatamente pesadas ($M_{úmida}$). O grau de inchamento foi calculado pela Equação 3:

$$WU(\%) = \frac{M_{úmida} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \quad (3)$$

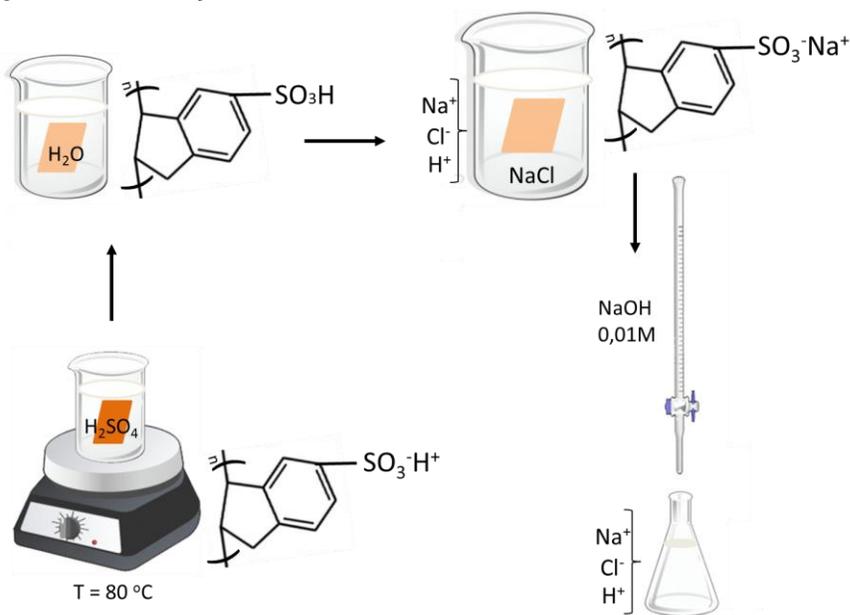
4.9.4 Capacidade de troca iônica

A determinação da capacidade de troca iônica (IEC-*ion exchange capacity*) das membranas foi feita em triplicada por titulação ácido-base como ilustrado na Figura 15. As membranas foram cortadas em quadrados de 4 cm² e secas em estufa a 80 °C por 24 h, até atingir um peso constante. Em seguida, foram imersas em uma solução de H₂SO₄ (0,5 M) por 24 h com a finalidade de protonar todos os grupos sulfônicos. As amostras foram lavadas com águas deionizada, secas com papel toalha e imersas em uma solução de NaCl (2 M) a 80 °C por 24 h para que os prótons dos grupos sulfônicos fossem substituídos por íons Na⁺. A solução na qual a membrana ficou imersa foi titulada com uma solução de NaOH (0,1 mol/L), utilizando fenolftaleína como indicador. Os valores de IEC foram calculados utilizando a Equação 4:

$$IEC = \frac{V_{\text{NaOH}} * C_{\text{NaOH}}}{M_{\text{seca}}} \quad (4)$$

onde V_{NaOH} é o volume de NaOH utilizado para a titulação, C_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH e M_{seca} é o peso da membrana seca.

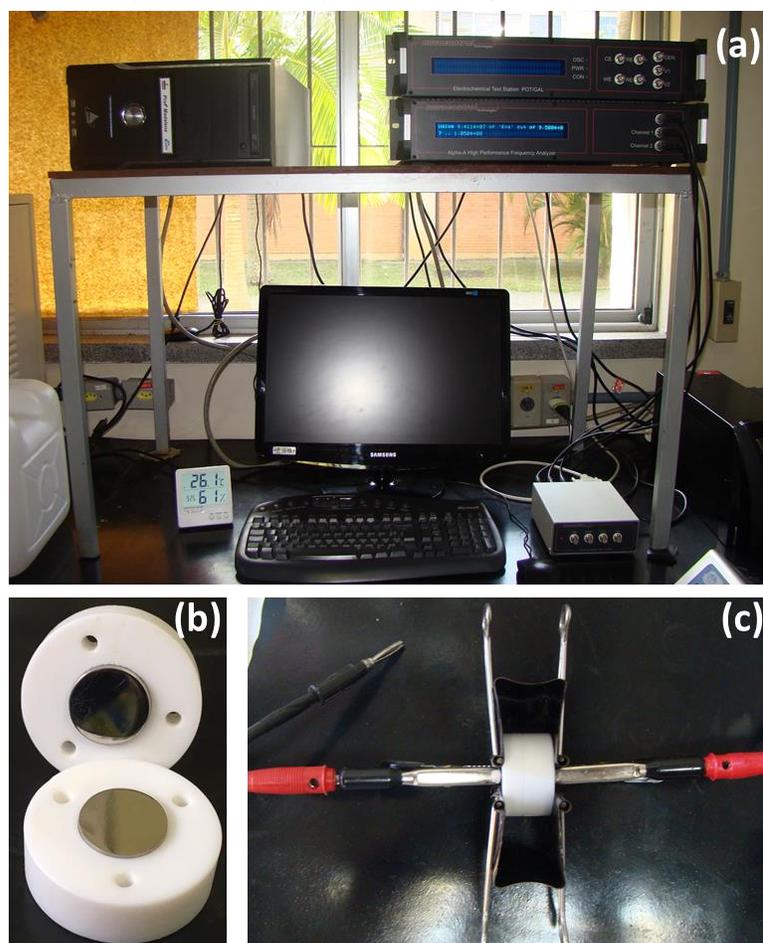
Figura 15: Ilustração do ensaio de IEC das membranas PVDF/SPInd



4.9.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) das membranas ativadas foi realizada em equipamento da Novacontrol Alpha A (POT/GAL 15V-10A Electrochemical Interface) (Figura 16a), em potencial de circuito aberto, com frequências variando entre 10^0 e 10^7 Hz e amplitude de 0,1 V. As medidas de EIS foram realizadas à temperatura e umidade ambientes em uma célula com eletrodos de aço inoxidável de diâmetro 15 mm, suportados por placas de Teflon® (Figura 16b e c). As medidas foram normalizadas pela área dos eletrodos e os valores de resistência iônica das membranas foram coletados na intersecção da curva com o eixo Z' para posterior cálculo da condutividade iônica através da Equação 1.

Figura 16: Imagem fotográfica do (a) sistema POT/GAL/impedancímetro e célula aberta (b) e montada (c) utilizados para ensaios de EIS



5. Resultados e discussão

Neste trabalho membranas de troca protônica baseadas em polindeno sulfonado (SPInd) foram reforçadas com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), sem e com agente de compatibilização, sendo este o próprio PVDF sulfonado (SPVDF). Foram preparadas membranas a partir de blendas de SPInd/PVDF com diferentes proporções mássicas. A membrana SPInd/PVDF com melhores características físico-químicas foi modificada com SPVDF, com grau de sulfonação de 15% ou 20%, como agente compatibilizante, visando aumentar a performance desta como membrana eletrólito, tendo em vista que o SPVDF possui uma fração não sulfonada, que compatibiliza com o PVDF e uma fração sulfonada, que compatibiliza com os grupos sulfônicos do SPInd.

5.1 Características físico-químicas dos polímeros precursores

A Figura 17 mostra o termograma de TGA do polieletrólito SPInd com grau de sulfonação de 38 mol% [7]. O SPInd é um polímero hidrocarbônico formado por uma cadeia principal policíclica com grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ ligados a anéis benzênicos. Há três eventos de perda de massa, o primeiro ($T < 100\text{ }^\circ\text{C}$) é relativo à perda de água presente na estrutura em virtude da hidrofiliidade dos grupos sulfônicos. A segunda perda de massa, com velocidade de degradação máxima em $304\text{ }^\circ\text{C}$ (ombro), é devida à decomposição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ ligados covalentemente à cadeia principal [7]. O terceiro evento térmico, à $355\text{ }^\circ\text{C}$, se deve à degradação da cadeia principal que ocorre pela concomitante ciclização e carbonização dos anéis aromáticos e ciclopentenos [22], com resíduo em torno de 12%, devido à combustão incompleta, uma vez que a análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 18 mostra as curvas endotérmicas da 1ª corrida e da 2ª corrida de DSC do SPInd. A amostra foi aquecida até $190\text{ }^\circ\text{C}$ (1ª corrida), resfriada a $40\text{ }^\circ\text{C}$, e aquecida novamente até $250\text{ }^\circ\text{C}$ (2ª corrida). No primeiro aquecimento o SPInd apresentou um pico endotérmico com temperatura *onset* de $35\text{ }^\circ\text{C}$, pico em $130\text{ }^\circ\text{C}$, e temperatura final de $188\text{ }^\circ\text{C}$. Este pico é referente a evaporação da água ligada aos grupos sulfônicos, mostrando que há uma forte interação entre os grupos sulfônicos hidrofílicos e a água. No segundo aquecimento, o pico observado apresenta mínimo em $205\text{ }^\circ\text{C}$, referente à T_g do polímero, em acordo com a literatura [7].

Figura 17: Termograma de TGA do polímero eletrólito SPInd

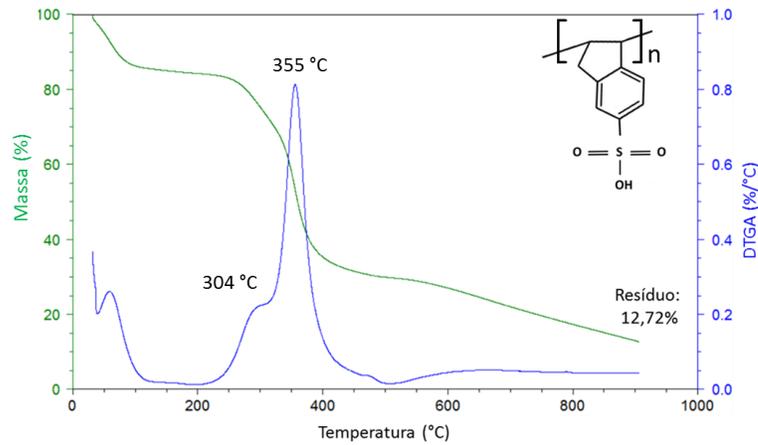
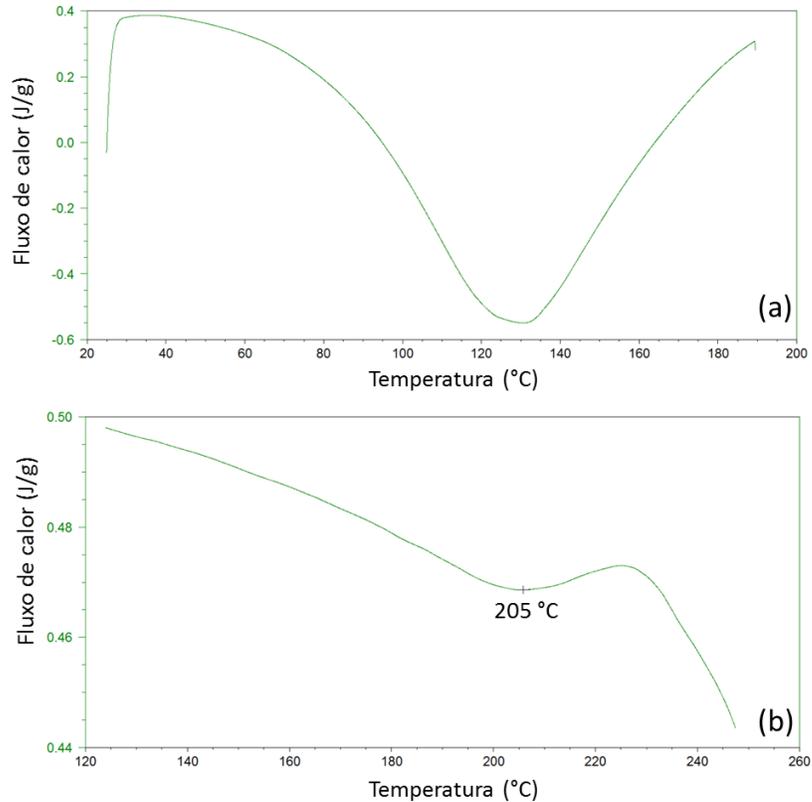


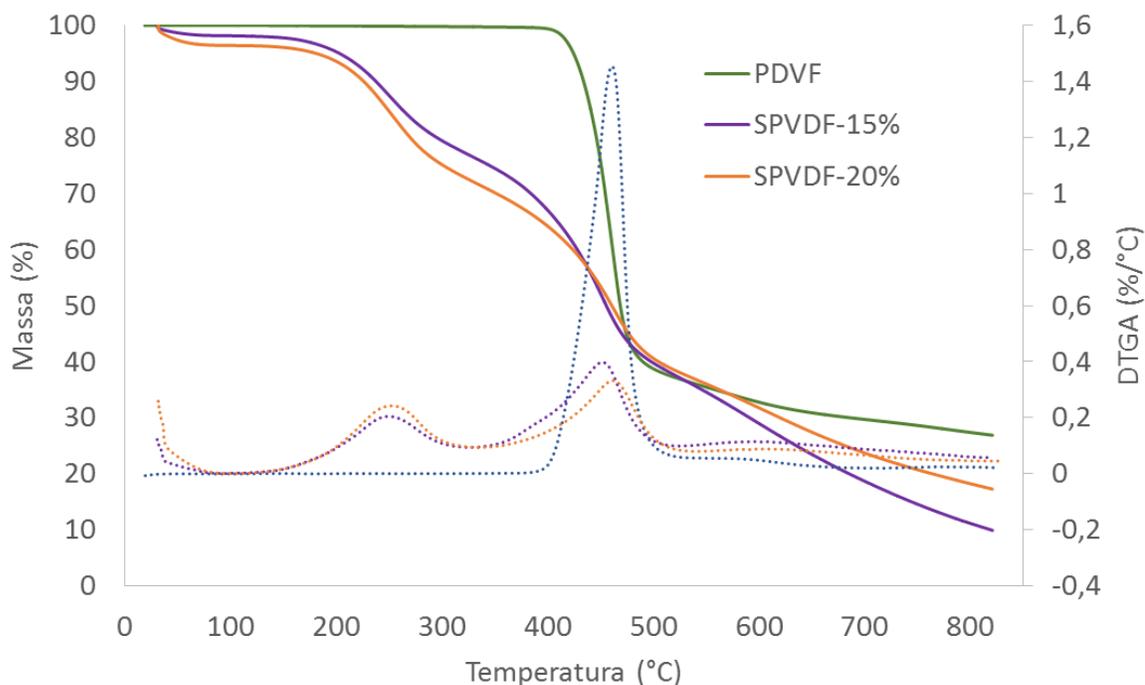
Figura 18: Curvas endotérmicas de DSC do SPInd: 1ª (a) e 2ª (b) corridas



A Figura 19 mostra os termogramas de TGA do PVDF, SPVDF-15% e SPVDF-20%. O PVDF é um polímero fluorado conhecido por apresentar excelente estabilidade térmica, devido à presença de átomos de flúor de elevada eletronegatividade, que permitem a formação de ligações de alta energia com os átomos de carbono [48]. O PVDF apresenta

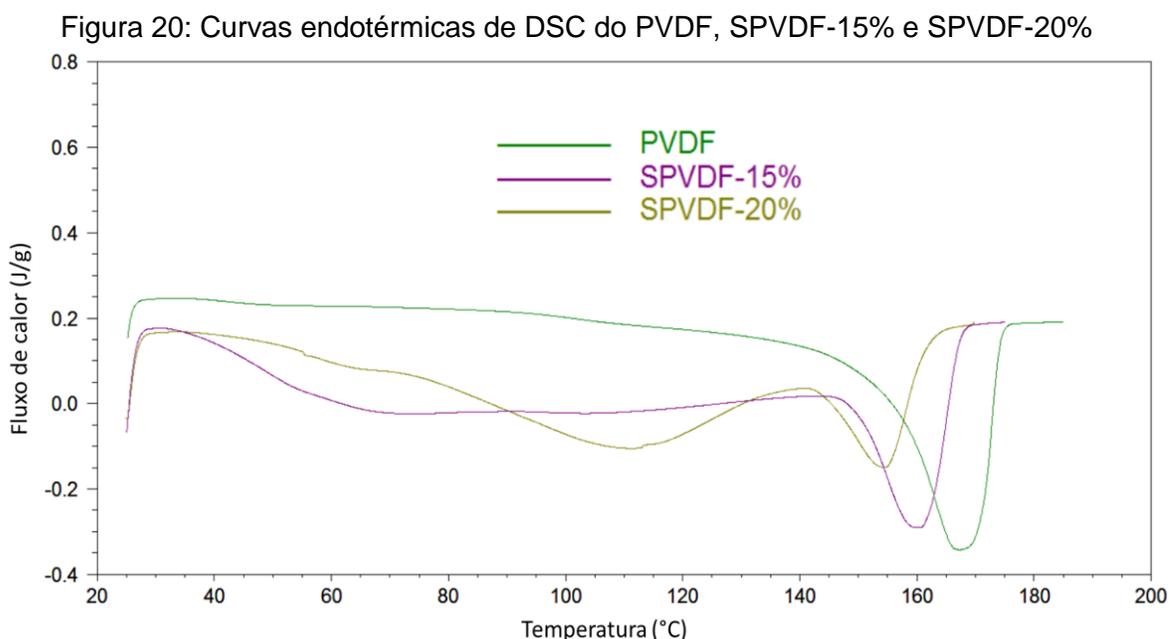
estabilidade térmica até 400 °C, e um único evento de decomposição com velocidade de degradação máxima a 460 °C, atribuído à degradação parcial da cadeia principal, e resíduo a 800 °C de 27,4%. O mecanismo de degradação do PVDF envolve duas etapas, uma de liberação de ácido fluorídrico (HF) devido a desidrofluoração com consequente cisão de cadeias e formação de ligações duplas [49], e carbonização do polímero resultando em elevado teor de resíduo.

Figura 19: Termogramas de TGA do PVDF, SPVDF-15% e SPVDF-20%



O PVDF sulfonado, SPVDF-15% e SPVDF-20%, por ter incorporado em sua estrutura grupos sulfônicos hidrofílicos, apresenta três eventos de perda de massa. Uma perda de massa abaixo de 100 °C, referente à perda de água ligada aos grupos sulfônicos, sendo 1,67% e 3,42%, respectivamente, e uma segunda perda de massa em 249 °C referente à degradação dos grupos sulfônicos, ausente no polímero precursor. A terceira perda de massa por volta de 460 °C, é relativa à degradação da cadeia do PVDF. O resíduo a 800 °C de ambos polímeros foram 9,87% e 13,16%, se com menor ou maior teor de grupos sulfônicos, inferior ao teor residual do PVDF puro, uma vez que o desidrofluoração não se dá em igual extensão, já que parte dos grupos fluoreto foram substituídos por grupos sulfônicos.

A Figura 20 apresenta curvas endotérmicas de DSC da primeira corrida do PVDF puro e com grau de sulfonação de 15% (SPVDF-15%) e 20% (SPVDF-20%) na faixa de temperatura ambiente até 180 °C. Os valores utilizados para determinação da cristalinidade foram os obtidos no termograma da primeira corrida, por representar a cristalinidade da membrana quando em uso. O PVDF puro apresenta um único pico endotérmico relativo a fusão da fração cristalina com máximo em 168 °C. Por outro lado, o PVDF sulfonado apresenta dois picos endotérmicos; um abaixo de 100 °C relativo a evaporação de água, o que corrobora a perda de massa observada no espectrograma de TGA, e outro abaixo de 200 °C relativo a fusão de cristalitos do PVDF. Quanto maior o grau de sulfonação, maior o deslocamento do pico de fusão para temperaturas inferiores, o que sugere a formação de cristalitos menores ou menos perfeitos.

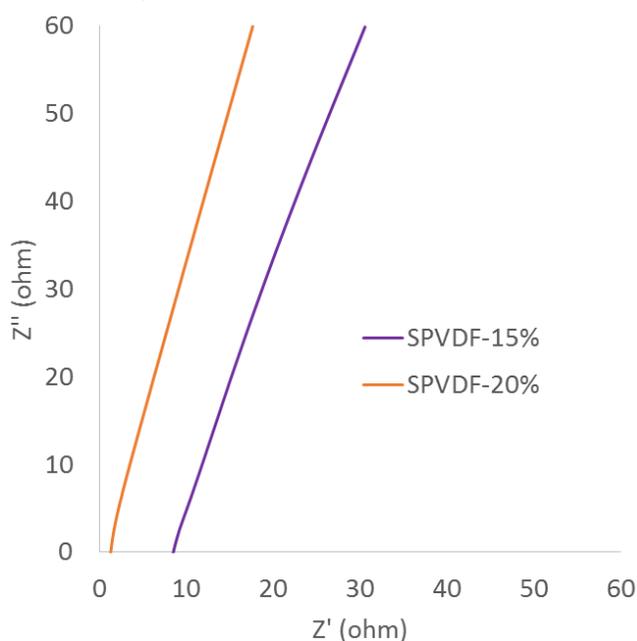


A temperatura máxima do pico para o SPVDF-20% ocorreu em 155 °C, e para o PVDF com menor grau de sulfonação, SPVDF-15%, ocorreu a 160 °C. A entalpia de fusão do polímero precursor passou de 43,2 J/g para 26,1 J/g e 16,4 J/g para o PVDF com grau de sulfonação de 15% e 20% e a cristalinidade do PVDF, que era de 41%, diminuiu para 25% no SPVDF-15% e 15% no SPVDF-20%. A diminuição da entalpia de fusão nos polímeros sulfonados, com conseqüente diminuição da cristalinidade, bem como o deslocamento do pico de fusão, se deve à incorporação de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ na estrutura

da cadeia do PVDF. Além de diminuir a simetria da cadeia, os grupos sulfônicos são grupos volumosos e dificultam o empacotamento e cristalização do polímero.

A Figura 21 mostra o diagrama de Nyquist do SPVDF-15% e SPVDF-20%. A ausência do semicírculo em altas frequências sugere que a componente resistiva dos polímeros prevalece nas condições do ensaio [44]. O SPVDF-15% apresentou condutividade de $1,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm, enquanto que o SPVDF-20% apresentou $2,1 \cdot 10^{-3}$ S/cm. A maior condutividade do SPVDF-20% se deve à maior quantidade de grupos trocadores de prótons na membrana, torna a estrutura mais hidrofílica, facilitando a condutividade dos prótons.

Figura 21: Diagramas de Nyquist do PVDF sulfonado SPVDF-15% e SPVDF-20%

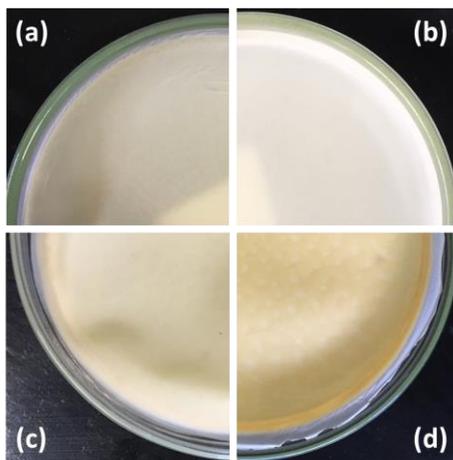


5.2 Membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante

As membranas de SPInd/PVDF foram preparadas com teor máximo de SPInd 50% (p/p). Membranas com teores superiores de SPInd, quando imersas em água deionizada, tornam-se instáveis, devido à lixiviação do polímero eletrólito hidrofílico. A migração do SPInd para a solução se deve ao fato deste formar domínios dispersos na fração amorfa do PVDF e teores acima de 50% saturam o volume livre desta fração. As membranas com teores até 50% p/p de SPInd apresentaram aspecto homogêneo e coloração amarelada, quanto mais polímero sulfonado, mais intensa a cor, devido à coloração

alaranjada do SPInd, como pode ser visto nas imagens fotográficas apresentadas na Figura 22.

Figura 22: Imagem fotográfica das membranas de SPInd/PVDF com 16% (a), 25% (b), 33%(c) e 50% (d) de SPInd

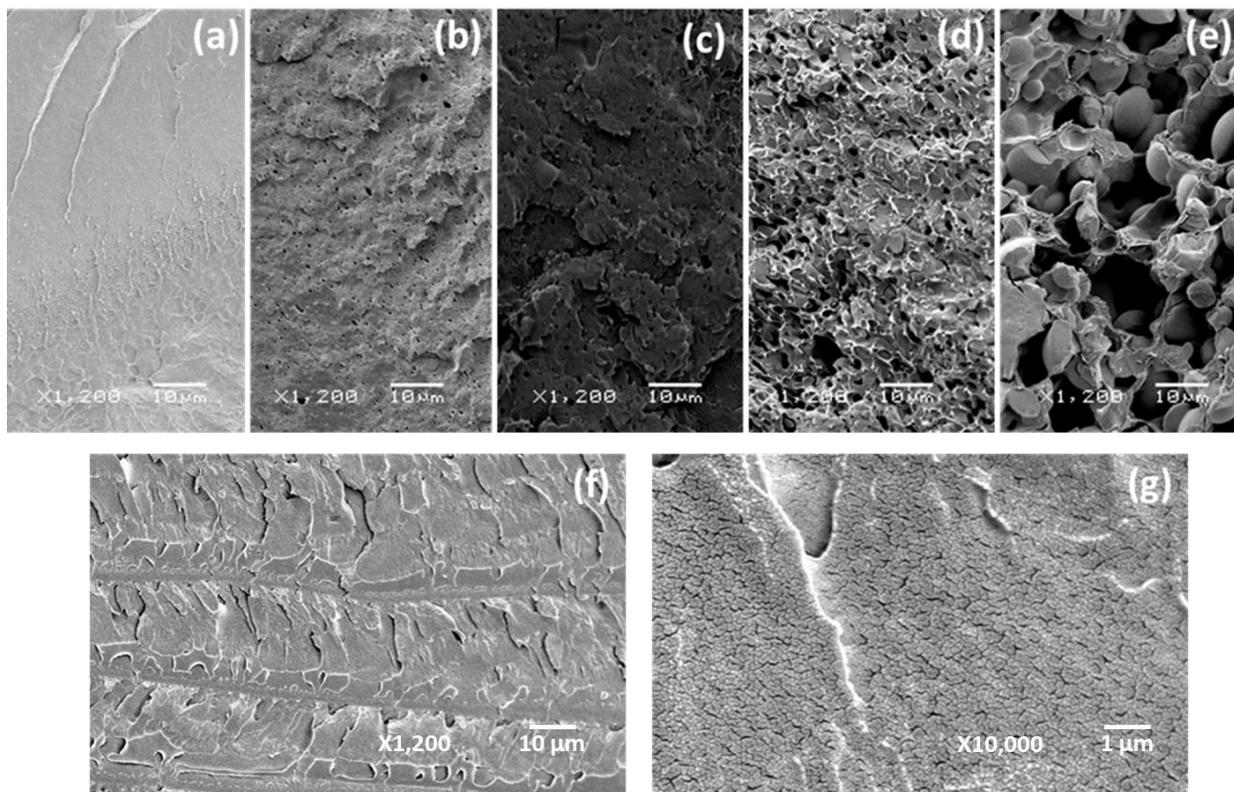


5.2.1 Morfologia da superfície da fratura

As micrografias obtidas por MEV das membranas de PVDF e das membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante e da Nafion podem ser observadas na Figura 23. A membrana de PVDF apresenta superfície lisa, sem poros e com um pouco de rugosidade. Os vazios observados nas imagens das membranas SPInd/PVDF, correspondem aos domínios relativos ao SPInd, devido à remoção do polímero eletrólito, indicando mistura heterofásica com formação de domínios hidrofílicos de SPInd na matriz hidrofóbica de PVDF. O aumento da quantidade de SPInd causa uma mudança significativa na morfologia da membrana, que passa de uma estrutura com domínios de SPInd menores e mais homogêneos, na blenda com 16% do polímero eletrólito, para uma estrutura heterogênea com domínios maiores, na membrana com 50% de SPInd. A presença destes domínios de SPInd é de fundamental importância em membranas de troca protônica, pois permitem a formação de canais hidrofílicos contínuos, que são essenciais para a condutividade dos prótons pela membrana. Micrografias obtidas por MEV da membrana Nafion (Figura 23 f e g) mostraram-se homogêneas. Observa-se que os domínios são significativamente menores que os das membranas SPInd/PVDF, na

escala de nanômetros, o que mostra a homogeneidade da membrana. A distribuição homogênea destes canais hidrofílicos por toda a extensão da membrana otimiza o transporte de carga por toda área da membrana [50].

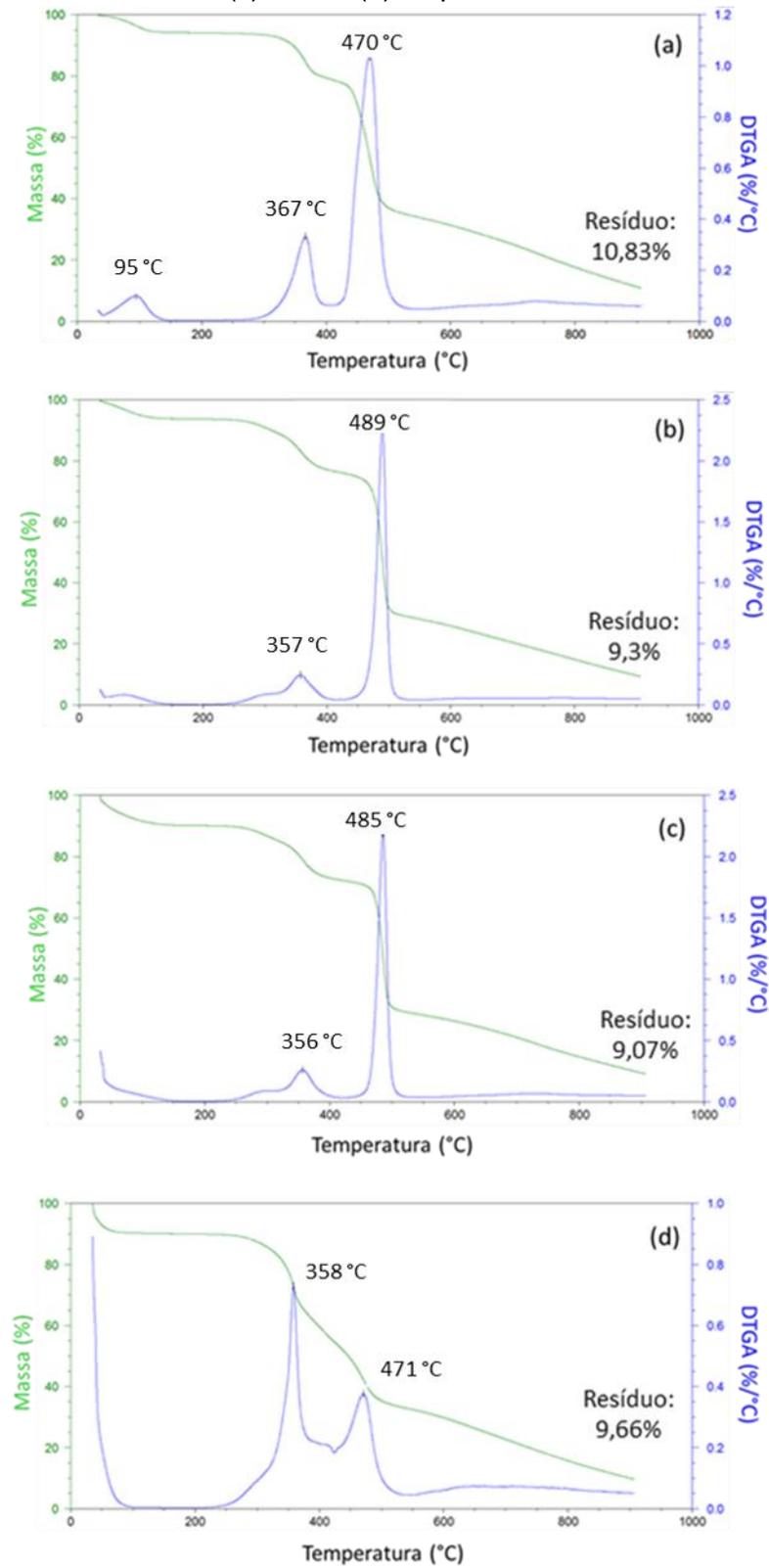
Figura 23: Micrografias de MEV do PVDF (a), e das membranas SPInd/PVDF com 16% (b), 25% (c), 33% (d) e 50% (e) de SPInd, e da membrana Nafion (f) e (g)



5.2.2 Estabilidade e comportamento térmico das membranas

A estabilidade térmica do eletrólito é de fundamental importância para aplicação em células a combustível, pois estará exposto a um ambiente oxidante e a temperaturas entre 60-80 °C durante longos períodos [51]. A Figura 24 mostra os termogramas de TGA das membranas SPInd/PVDF com diferentes composições. As membranas apresentam três ou quatro eventos de perda de massa, conforme a composição percentual da blenda. O primeiro evento em torno de 100 °C, presente em todos os termogramas, se referente à perda de água ligada aos grupos $-SO_3H$ hidrofílicos por evaporação, bem como eventual solvente residual.

Figura 24: Termogramas de TGA das membranas SPInd/PVDF com 16% (a), 25% (b), 33% (c) e 50% (d) de políndeno sulfonado



A segunda perda de massa relativa a à dessorção e decomposição dos grupos sulfônicos ocorre com velocidade máxima em torno de 300 °C, assim como observado para o SPInd puro, seguida da perda de massa (3ª) relativa a degradação da cadeia principal do SPInd com velocidade máxima em torno de 357 °C. O quarto evento de perda de massa em torno de 480 °C é relativo a decomposição do PVDF. Na membrana SPInd50/PVDF, se observa um pico bimodal na curva de DTG que caracteriza uma sobreposição da degradação de grupos sulfônicos, da cadeia cíclica do SPInd e da cadeia fluorada do PVDF. A Tabela 2 mostra as temperaturas nas quais a taxa de decomposição é máxima e o respectivo percentual de perda de massa de cada evento, bem como o resíduo dos polímeros precursores e membranas SPInd/PVDF a 800 °C. Após o quarto evento, de 500 °C a 800 °C, há uma perda contínua de massa devido à ocorrência de carbonização da estrutura aromática do SPInd e estrutura halogênica do PVDF.

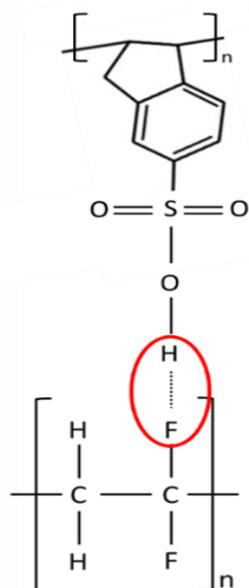
Tabela 2: Temperatura de decomposição, perda de massa e resíduo dos polímeros precursores e membranas SPInd/PVDF

Amostra	Eventos de perda de massa								Resíduo (%)
	1º		2º/3º		4º		5ª		
	T (°C)	% m	T (°C)	% m	T (°C)	% m	T (°C)	% m	
SPInd	<200	15,4	304	18,1	355	35,2	550-900	18,6	12,7
PVDF	-	-	-	-	460	62,3	550-800	10,3	27,4
SPInd16/PVDF	95	5,7	367	15,1	470	45,0	550-900	23,9	10,3
SPInd25/PVDF	<150	6,3	357	17,5	490	47,4	550-900	19,5	9,3
SPInd33/PVDF	<150	9,6	357	17,9	485	43,8	550-900	19,7	9
SPInd50/PVDF	<150	9,8	358	33,7	471	23,4	550-900	23,5	9,6

Observou-se que a decomposição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ do SPInd com taxa de degradação máxima foi em torno de 304 °C. Quando na forma de mistura com PVDF passou a se decompor em temperatura levemente superior e mais próxima da decomposição do SPInd (~ 355 °C). Esse fato está relacionado com a interação química que passa a existir entre o hidrogênio dos grupos sulfônicos das moléculas do SPInd e os atos de flúor do PVDF, como pode ser visto na representação figurativa da estrutura química do mero de ambos polímeros na Figura 25. A diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio dos grupos sulfônicos do SPInd e o átomo de flúor do

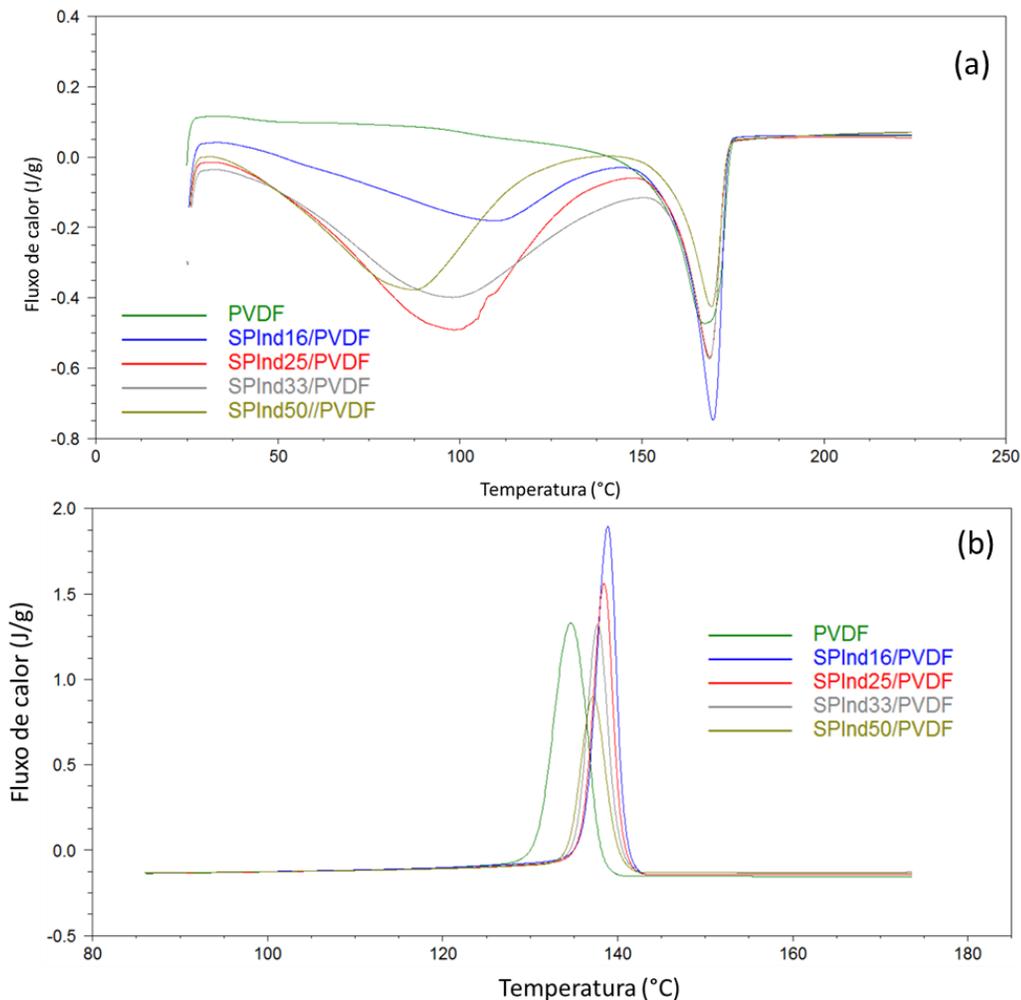
PVDF, gera uma forte interação entre estas espécies de forma a estabilizar os grupos sulfônicos $-SO_3H$ na blenda, retardando a decomposição dos mesmos. No entanto, esta interação não favorece uma maior homogeneidade morfológica a blenda e por consequência as membranas.

Figura 25: Ilustração do tipo de interação química hidrogênio-flúor do SPInd e PVDF



A Figura 26 mostra curvas endotérmicas de DSC do PVDF e das membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante, com diferentes composições. Observa-se que o aumento da quantidade de SPInd nas membranas, causa diminuição da área do pico de fusão do polímero fluorado, como consequência da diminuição da quantidade de PVDF nas blends. Em relação ao PVDF, as blends apresentaram picos de fusão mais estreitos, o que pode ser explicado pela formação de cristalitos menores e mais homogêneos em temperaturas superiores. Isto se deve ao fato do SPInd atuar como agente de nucleação, com deslocamento da temperatura de cristalização para temperaturas superiores (Fig. 25b), na qual a velocidade de crescimento dos cristalitos é favorecida, o que leva a formação de cristalitos mais uniformes. O SPInd pode induzir a cristalização do PVDF, uma vez que tem menor mobilidade de cadeia que o PVDF, já que tem a cadeia principal aromática e maior temperatura de transição vítrea, sendo esta superior a 200 °C.

Figura 26: Curvas endotérmica (1ª corrida) (a) e exotérmica (b) de DSC das membranas SPInd/PVDF com diferente percentual de SPInd



A Tabela 3 mostra os valores da entalpia de fusão (ΔH_f) e o grau de cristalinidade do PVDF puro e nas membranas. Observou-se que há uma diminuição da entalpia ΔH_f nas membranas SPInd/PVDF, uma vez que há um decréscimo da quantidade de PVDF na composição da membrana. O teor de cristalinidade do PVDF, calculada conforme Eq. 2 e entalpia de fusão do PVDF cem por cento cristalino igual a 105 J/g [52], diminui de 57%, quando puro, para em torno de 40%, quando na blenda com SPInd. Tal redução pode ser atribuída a diluição do mesmo pelo SPInd, sendo levemente superior e em torno de 46% na membrana com somente 16% de SPInd. A presença e a rigidez de moléculas do SPInd ($T_g > 200$ °C) introduz descontinuidade no sistema ou na matriz de PVDF, causando impedimento estérico ao alinhamento das cadeias do polímero, dificultado o

crescimento dos cristalitos, causando uma redução na fração cristalina deste. Para utilização como eletrólito polimérico, o aumento da fase amorfa na matriz de PVDF é benéfico, tendo em vista que há uma melhor dispersão do SPInd nesta fase, favorecendo a formação de canais contínuos, e como consequência, aumentando condutividade iônica [44].

Tabela 3: Entalpia de fusão e cristalinidade do PVDF nas membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante

Amostra	ΔH_f (J/g)	Cristalinidade (%)
PVDF	60,1	57
SPInd16/PVDF	40,8	46
SPInd25/PVDF	31,8	40
SPInd33/PVDF	28,2	40
SPInd50/PVDF	21,6	41

$\Delta H_{fusão}^\circ$ PVDF_{100% cristalino} = 105 J/g [52]

5.2.3 Comportamento viscoelástico das membranas SPInd/PVDF

A resistência mecânica de membranas trocadoras de prótons depende da umidade relativa, temperatura e natureza dos íons da membrana [53]. O grau de inchamento e a pressão exercida pelas placas bipolares sobre a membrana, durante o seu uso na FC, afetam as propriedades mecânicas e o desempenho das PEMs, o que impacta diretamente na vida útil dos MEAs [54]. A Figura 27 mostra a variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das membranas de SPInd/PVDF sem agente compatibilizante, comparativamente a membrana Nafion. Os maiores valores de módulo de armazenamento correspondem as membranas com maior quantidade de PVDF, já que este é um polímero semicristalino, sendo que a fração cristalina impacta em maior rigidez e melhores propriedades mecânicas [49]. Em comparação a membrana Nafion, todas as membranas SPInd/PVDF apresentam maior módulo de armazenamento à 80 °C, na temperatura de operação usual de uma PEMFC.

A Figura 28 mostra a variação da $\tan \delta$ em função da temperatura das membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante e da membrana Nafion. Se observa que na

faixa de temperatura de uso da membrana eletrólito há uma variação significativa da curva de $\tan \delta$ da membrana Nafion, uma vez que nesta faixa ocorre a sua transição vítrea (T_g), em torno de 106 °C, o que pode favorecer a deformação viscosa da mesma.

Figura 27: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das membranas SPInd/PVDF e da membrana Nafion

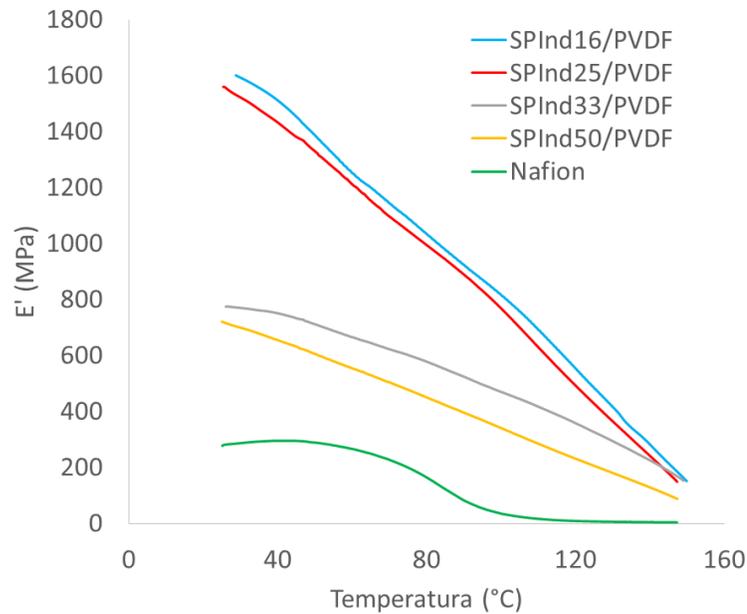
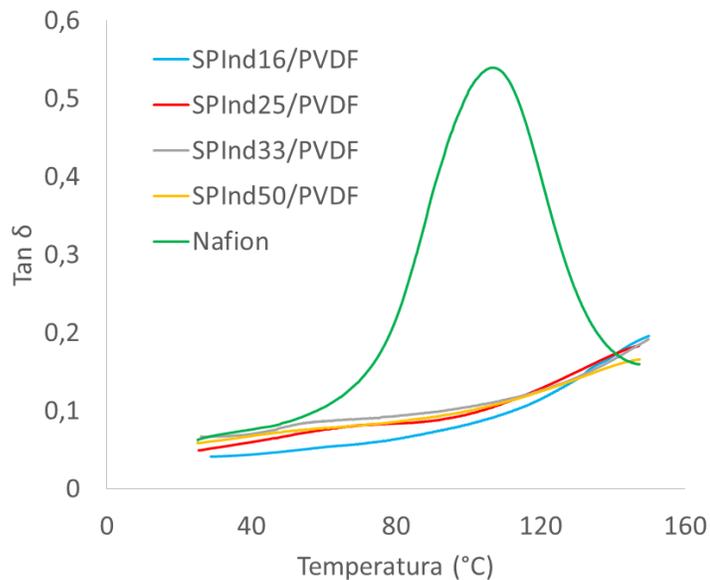


Figura 28: $\tan \delta$ em função da temperatura das membranas SPInd/PVDF e Nafion



Por outro lado, não se observa variação significativa da $\tan \delta$ para as membranas SPInd/PVDF, independente de sua composição. Sendo a T_g do PVDF em torno de -38

°C [55], a rigidez da membrana pode ser atribuída exclusivamente ao polímero eletrólito SPInd, uma vez que este apresenta T_g em temperaturas superiores a 200 °C [7]. Na temperatura de operação (80 °C), é possível observar uma diferença entre os valores de $\tan \delta$ das membranas, que são próximas entre si, e aquele da membrana Nafion, tendo as membranas SPInd/PVDF comportamento mais elastomérico que a membrana Nafion. Tal diferença se deve ao fato da membrana Nafion possuir estrutura mais flexível nesta faixa de temperatura que as membranas SPInd/PVDF. Nestas últimas, além da heterogeneidade da estrutura do filme, a rigidez da cadeia do SPInd, e a cristalinidade do PVDF restringem a mobilidade molecular, limitando o grau de liberdade das cadeias poliméricas.

5.2.4 Capacidade de absorção de água e troca de íons das membranas SPInd/PVDF

Quando usadas em temperaturas inferiores a 100 °C, o teor de água absorvido pelas membranas é de fundamental importância tanto para o transporte protônico quanto para as propriedades mecânicas. As medidas de grau de inchamento (WU) e a capacidade de troca iônica (IEC) estão diretamente relacionadas com a natureza dos polímeros e com as condições da solução onde estão imersos [56]. A Figura 29 mostra o gráfico das medidas de IEC e WU das membranas de SPInd/PVDF. É possível observar que com o aumento da quantidade de SPInd, tanto os valores de IEC quanto os valores de WU aumentam. A redução da quantidade do polímero semicristalino hidrofóbico, e o aumento da quantidade de grupos polares, favorece a absorção de água, com consequente inchamento da membrana, que permite a troca de íons pelos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. A quantidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ nas membranas SPInd/PVDF sem agente compatibilizante, foi calculado levando em consideração o número de meros sulfonados e a massa molar desses grupos. A Tabela 4 mostra o grau de sulfonação, que indica a quantidade de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, os valores de grau de inchamento e capacidade de troca iônica das membranas de SPInd/PVDF e da membrana Nafion, analisadas a 25 °C. Sabe-se que a IEC e o WU são medidas que estão diretamente relacionadas com a quantidade de grupos polares presentes na estrutura. Segundo Kreuer et. Al. [29], a membrana Nafion-

117 possui cerca de 7% em peso de grupos sulfônicos, valor intermediário entre as membranas com 33% e 50% de SPInd.

Figura 29: Capacidade de troca iônica (IEC) e grau de inchamento (WU) a 25 °C em função da composição das membranas SPInd/PVDF

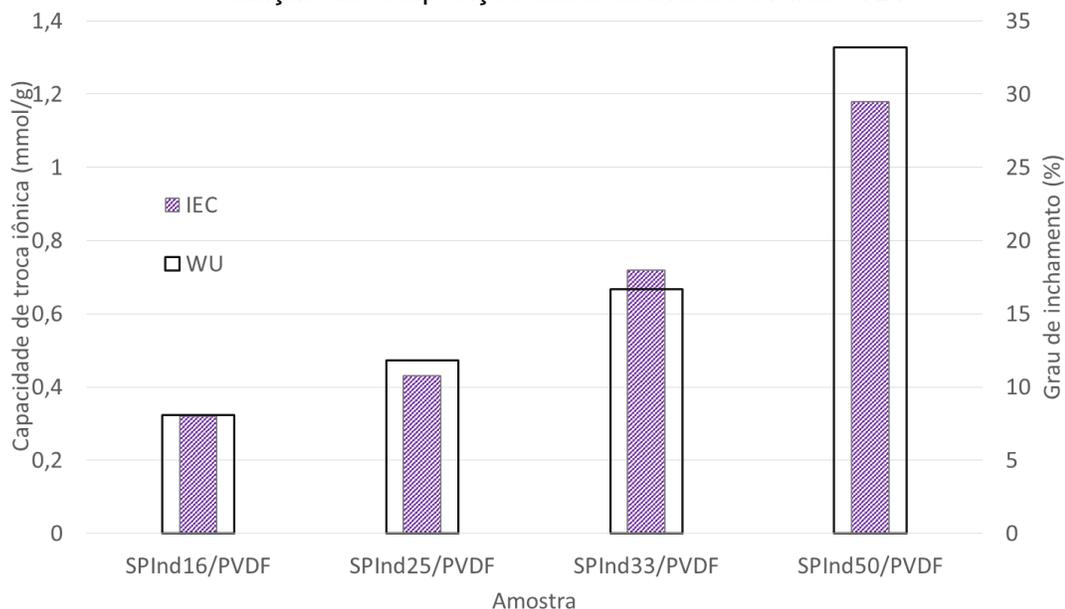


Tabela 4: Grau de sulfonação (GS), grau de inchamento (WU) e capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd/PVDF e Nafion

Membrana	GS (p/p)	WU (%)	IEC (mmol/g)
SPInd16/PVDF	3,2	8,1±0,9	0,32±0,08
SPInd25/PVDF	5	11,8±1,4	0,43±0,04
SPInd33/PVDF	6,6	16,7±0,8	0,72±0,02
SPInd50/PVDF	10	33,2±0,1	1,18±0,02
Nafion-117	7,3	33,5±0,6	0,96±0,02

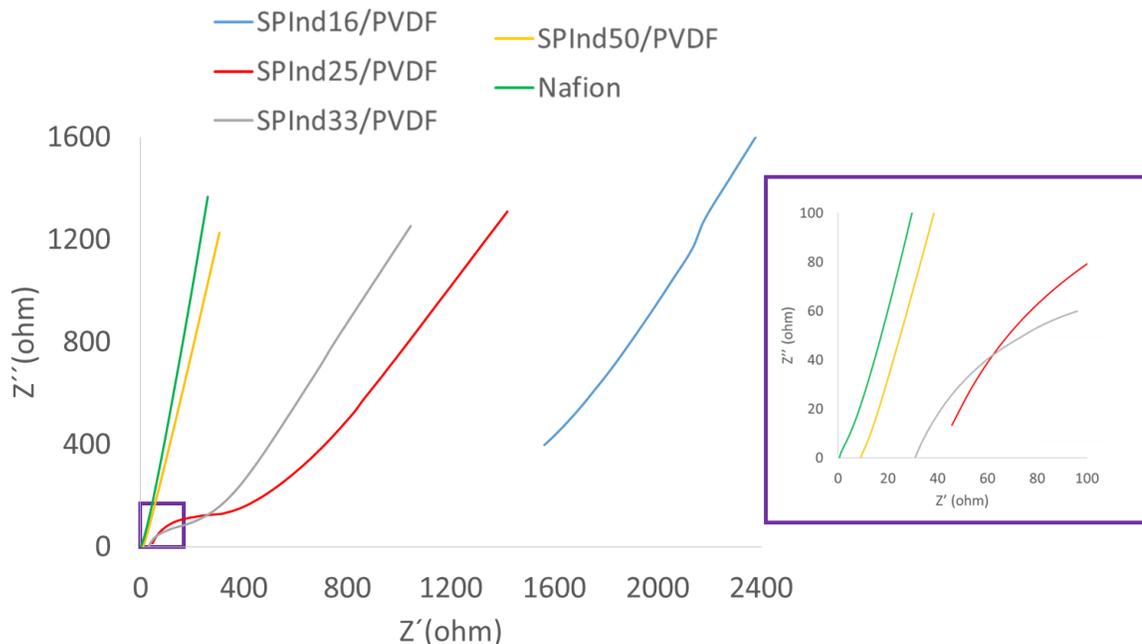
Nas medidas de capacidade de troca iônica, observa-se que, como esperado, a membrana Nafion exibiu $0,96 \pm 0,02$ mmol/g de capacidade de troca iônica, intermediária entre a membrana SPInd50/PVDF ($1,18 \pm 0,02$ mmol/g) e a membrana SPInd33/PVDF ($0,72 \pm 0,02$ mmol/g). No entanto, o grau de inchamento da membrana Nafion é $33,5 \pm 0,6\%$, valor igual ao da blenda SPInd50/PVDF ($33,2 \pm 0,1\%$). Apesar da maior quantidade de grupos polares, a membrana SPInd50/PVDF apresenta em sua estrutura

a fração cristalina do polímero fluorado e a cadeia rígida do polímero eletrólito, que podem dificultar a permeação da água em sua matriz. Os valores de WU e IEC da Nafion estão diretamente relacionados com sua estrutura polimérica, que permite uma proximidade ótima entre os grupos sulfônicos devido à cadeia lateral ser flexível.

5.2.5 Condutividade protônica das membranas

A Figura 30 mostra os diagramas de Nyquist das membranas SPInd16/PVDF, SPInd25/PVDF, SPInd33/PVDF, SPInd50/PVDF e da membrana Nafion-117, analisadas à temperatura e umidade relativa do ar ambientes, após ativação. A forma linear das curvas da membrana SPInd50/PVDF mostra que não há contribuição do efeito capacitivo da membrana eletrólito, sugerindo que a componente resistiva da membrana prevalece [44]. Os valores de condutividade iônica foram calculados aplicando-se a Equação 1, a partir dos valores de resistência iônica obtidas na intersecção das curvas com o eixo das abcissas em altas frequências.

Figura 30: Diagramas de Nyquist das membranas SPInd/PVDF com 16%, 25%, 33% e 50% de SPInd e membrana Nafion



A Tabela 5 mostra os valores das condutividades protônicas das membranas SPInd/PVDF e da Nafion. Nas blendas, observou-se que, com o aumento da quantidade de SPInd, por consequência do aumento de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, há aumento de condutividade. A condutividade iônica muda com as interações moleculares entre grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ e moléculas de água. Quanto maior a quantidade de água adsorvida, maior a densidade de clusters iônicos, aumentando a condutividade pela mudança do mecanismo de condução [57,58]. A membrana SPInd50/PVDF com maior valor de condutividade foi a partir da blenda com 50% de SPInd, apresentando condutividade de $0,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Condutividade esta, próxima à dos dois PVDF sulfonados (SPVDF) e da mesma ordem de grandeza da membrana comercial que apresentou $2,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm, porém 20 vezes menor. A condutividade protônica é uma das propriedades físicas mais importantes das membranas, que indica a contribuição dos grupos funcionais no transporte de espécies carregadas [59]. Mesmo com uma quantidade maior de grupos sulfônicos (Tab. 5) e por consequência maior valor de IEC, a membrana SPInd50/PVDF apresentou condutividade iônica inferior à da membrana Nafion.

Tabela 5: Espessura, resistência iônica e condutividade protônica das membranas de SPInd/PVDF e Nafion

Amostra	Espessura (μm)	Resistência iônica (ohm)	Condutividade (S/cm)	Desvio padrão
SPInd16/PVDF	136	1187	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
SPInd25/PVDF	175	40	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
SPInd33/PVDF	160	30	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
SPInd50/PVDF	207	9	$0,13 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Nafion-117	205	0,5	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

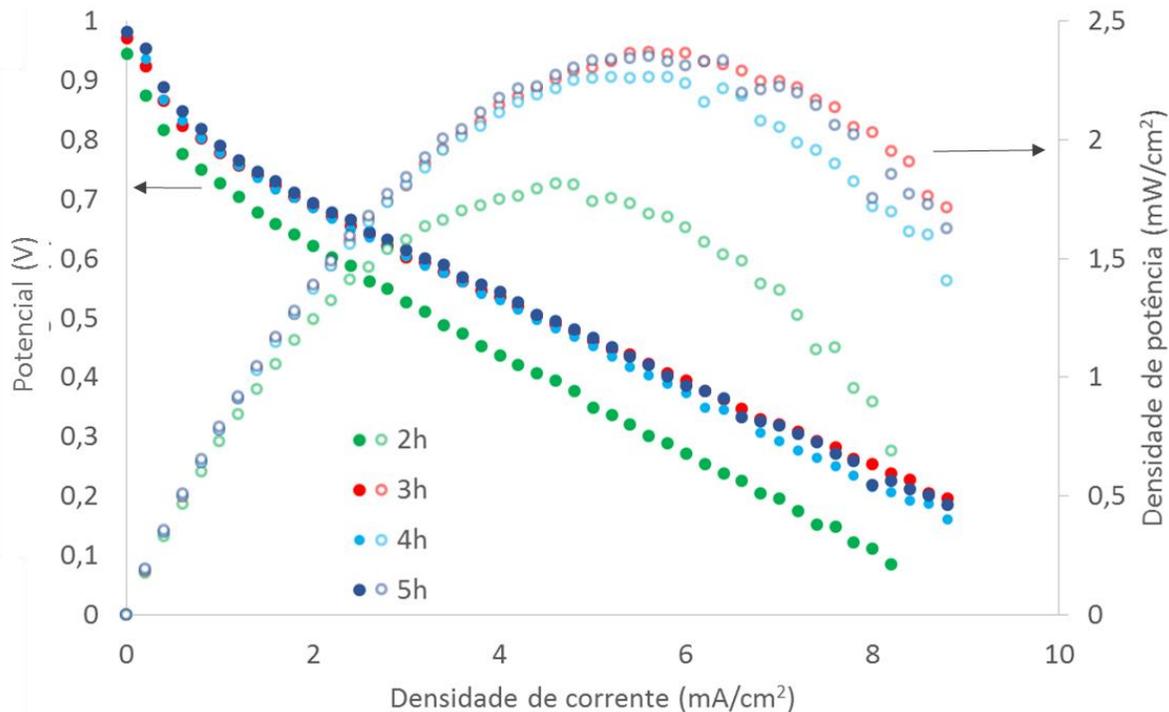
Levando em consideração que medidas de impedância eletroquímica só têm validade nas proximidades dos pontos estudados [60], as membranas Nafion apresentam excelente condutividade, pois são constituídas de um único polímero, e a distribuição dos grupos sulfônicos é homogênea por toda extensão. A quantidade de água absorvida é maior, mesmo com menor grau de sulfonação e a flexibilidade das ramificações com

grupos $\text{-SO}_3\text{H}$ terminais permite a proximidade destes, formando redes hidrofílicas amplamente conectadas. No caso das blendas, sua estrutura heterogênea conta com um polímero semicristalino não condutor, um polímero rígido com estrutura compacta, e a interface entre os dois que impede a formação de canais contínuos, levando também à formação de clusters fechados. No SPInd, os grupos sulfônicos estão ligados a uma cadeia rígida com menor proximidade entre estes, formando canais com separação hidrofílica/hidrofóbica significativa, o que reduz a capacidade de condução protônica.

5.2.6 Desempenho das membranas eletrólito em protótipo de FC

Curvas de polarização foram obtidas para a membrana SPInd50/PVDF, uma vez que esta apresentou valores de IEC, WU e condutividade iônica comparáveis aos da membrana Nafion. A Figura 31 mostra as curvas de polarização da membrana SPInd50/PVDF, ou curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente. O protótipo de célula a combustível foi mantido em 0,6 V por 2h horas para condicionar o MEA, e os dados foram coletados a cada hora.

Figura 31: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana SPInd50/PVDF após 2h, 3h, 4h e 5h de ensaio

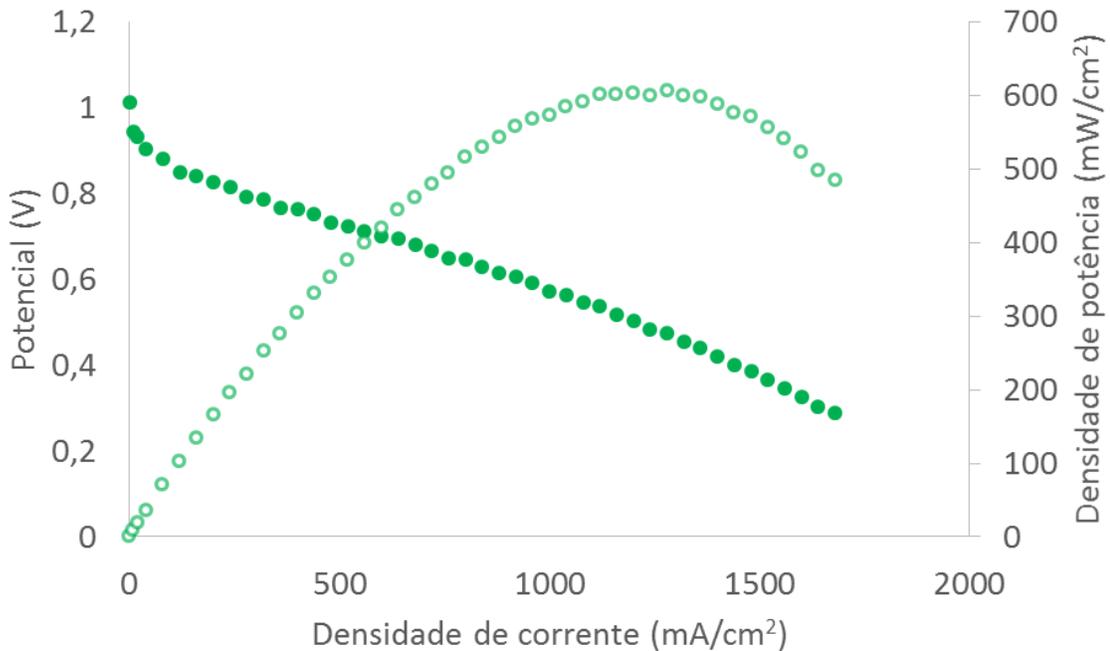


A queda inicial da potência está relacionada com a perda por ativação e se dá pela cinética de reação eletroquímica dos combustíveis. Esta queda foi maior na medida realizada após 2h de operação, pois o MEA ainda não havia atingido seu condicionamento ótimo. Para a membrana SPInd50/PVDF, os valores de potencial de circuito aberto (OCV) ou de potencial máximo foram de 0,94 V, 0,97 V, 0,98 V e 0,98 V, para 2h, 3h, 4h e 5h de condicionamento, respectivamente. O potencial de circuito aberto teórico que uma FC pode atingir na ausência de corrente no sistema é de 1,23 V, que não é atingido por sistemas reais. Valores encontrados de OCP, indicam boa interface entre os componentes do MEA e não ocorrência de permeação dos combustíveis neste [58]. Após 2 horas de operação, a potência atingiu o valor de 1,8 mW/cm². As 3 medidas seguintes, apresentaram densidade de potência máxima de 2,4 mW/cm², 2,3 mW/cm² e 2,4 mW/cm², mostrando que a membrana atingiu seu condicionamento ótimo após 3 h de operação. A polarização ocorreu em baixas densidades de corrente, por volta de 5,5 mA/cm², devido a uma sobrepolarização em decorrência da resistência ôhmica do sistema. Este fenômeno resulta em uma queda rápida do potencial, tornando seus valores irrelevantes para aplicação desta membrana na geração de energia.

A Figura 32 mostra as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana Nafion após 2h de condicionamento em um potencial de 0,6 V. A membrana comercial apresentou OCP de 1,0 V e densidade de potência máxima em 603 mW/cm² em densidade de corrente na potência máxima de 1200 mA/cm². O excelente desempenho de polímeros perfluorosulfônicos como eletrólito em FCs se deve ao fato destes combinarem em uma só molécula uma cadeia principal de poli(tetrafluoroetileno) extremamente hidrofóbica, que confere estabilidade morfológica e previne o polímero de dissolver em água, com grupos funcionais altamente hidrofílicos que transportam prótons por dissociação e permitem a formação de canais hidrofílicos contínuos para o transporte protônico. A quantidade de grupos –SO₃H em uma PEM não é o único fator que garante transporte protônico das membranas. A habilidade dos polímeros de absorver e reter água, formando clusters interconectados na matriz devem ser considerados como contribuintes fundamentais para o transporte de íons [59]. Apesar da membrana SPInd50/PVDF apresentar valores de condutividade iônica, IEC e WU próximos aos da membrana Nafion, o desempenho desta como eletrólito em protótipo de PEMFC foi muito inferior ao da membrana comercial. A

formação de uma rede de canais interconectados nas blendas SPInd/PVDF é prejudicada pela presença de um polímero de cadeia principal rígida (SPInd), que apresenta pouco volume livre em sua densa matriz, e a interface entre os polímeros precursores, pois a estrutura resultante pode formar clusters fechados, impedindo a formação de uma rede de canais interconectados por toda extensão da membrana [30].

Figura 32: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente da membrana Nafion após 2h de condicionamento



Outro fator que pode estar comprometendo o desempenho das membranas SPInd/PVDF é a largura dos canais hidrofílicos. Liu e colab. [50] mostraram que, o transporte em canais hidrofílicos maiores que 1 μm de largura são independentes do tamanho do canal. Por outro lado, o transporte em canais menores que 1 μm aumenta, com a diminuição da sua largura. O grupo observou que um canal com largura de 5 nm pode ser até 120 vezes mais condutor que um canal com 50 nm, concluindo que o tamanho ótimo de canais de condução é entre 1 e 5 nm. Portanto, o baixo desempenho da membrana SPInd50/PVDF pode estar relacionado à largura destes canais. Na micrografia de MEV (Fig. 23(d)), observou-se que esse eletrólito possui canais hidrofílicos que chegam a 10 μm , diferentemente da membrana comercial que apresenta canais na ordem de nanômetros.

5.3 Membranas SPInd/PVDF com agente compatibilizante

Um dos fatores mais importantes que afetam a estrutura e as propriedades de blendas poliméricas é a compatibilidade entre os polímeros precursores [61]. A adição do SPVDF como agente compatibilizante (C) nas blendas SPInd/PVDF foi realizada com a finalidade de reduzir a hidrofobicidade do PVDF pela introdução de grupos $-SO_3H$ em sua estrutura, aumentando a compatibilidade entre os polímeros. As membranas foram preparadas com 50% de SPInd, sem (SPInd/PVDF) e com até 10% de SPVDF no percentual restante de PVDF. O uso do SPVDF na membrana que aumenta a quantidade de grupos sulfônicos trocadores de prótons nas membranas. O SPVDF promove uma maior conectividade entre os domínios hidrofílicos com formação de canais melhor distribuídos através da membrana, e assim melhora o desempenho destas enquanto PEM.

5.3.1 Características física das membranas SPInd/PVDFC

As membranas foram preparadas com teores de SPInd, PVDF e SPVDF com dois graus de sulfonação, 15% ou 20% (Tabela 2). A imagem fotográfica das membranas preparadas com agente compatibilizante é mostrada na Figura 33. Para as membranas preparadas com SPVDF15%, com o aumento da quantidade do compatibilizante, mais escura foi a cor da membrana, tendo em vista que o SPVDF apresenta coloração marrom escura. As membranas apresentaram integridade mecânica no manuseio e flexibilidade. Das membranas preparadas com SPVDF-20% a membrana com 2,5% de compatibilizante apresentou o aspecto mais homogêneo, flexibilidade e integridade mecânica suficiente para o manuseio. As membranas com 5%, 7,5% e 10% de SPVDF-20%, apresentaram aspecto heterogêneo e elevada rigidez.

Durante o processo de ativação das membranas preparadas com SPVDF-20% houve lixiviação do polímero eletrólito para a solução. Após o tratamento, as membranas apresentaram superfície rugosa, como pode ser visto nas imagens fotográficas mostradas na Figura 34. Devido à remoção de polímero e baixa resistência ao manuseio inviabilizando a continuidade dos ensaios. As blendas de SPInd/PVDF com SPVDF-15% como agente de compatibilização foram caracterizadas pelos mesmos métodos que as

membranas de blenda SPInd/PVDF, e os resultados comparados com os obtidos para a membrana SPInd50/PVDF.

Figura 33: Imagem fotográfica das membranas SPInd/PVDF com 2,5% (a), 5% (b), 7,5% (c) e 10% (d) de SPVDF-15% e 2,5% (e), 5% (f), 7,5% (g) e 10% (h) de SPVDF-20%

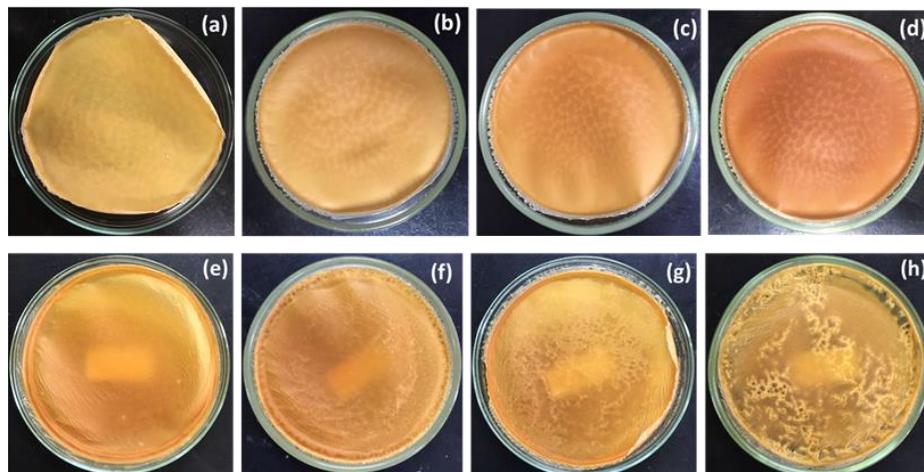
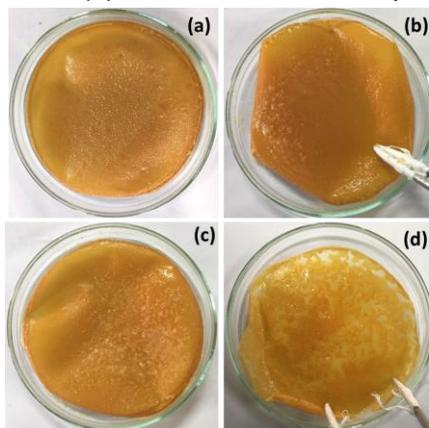


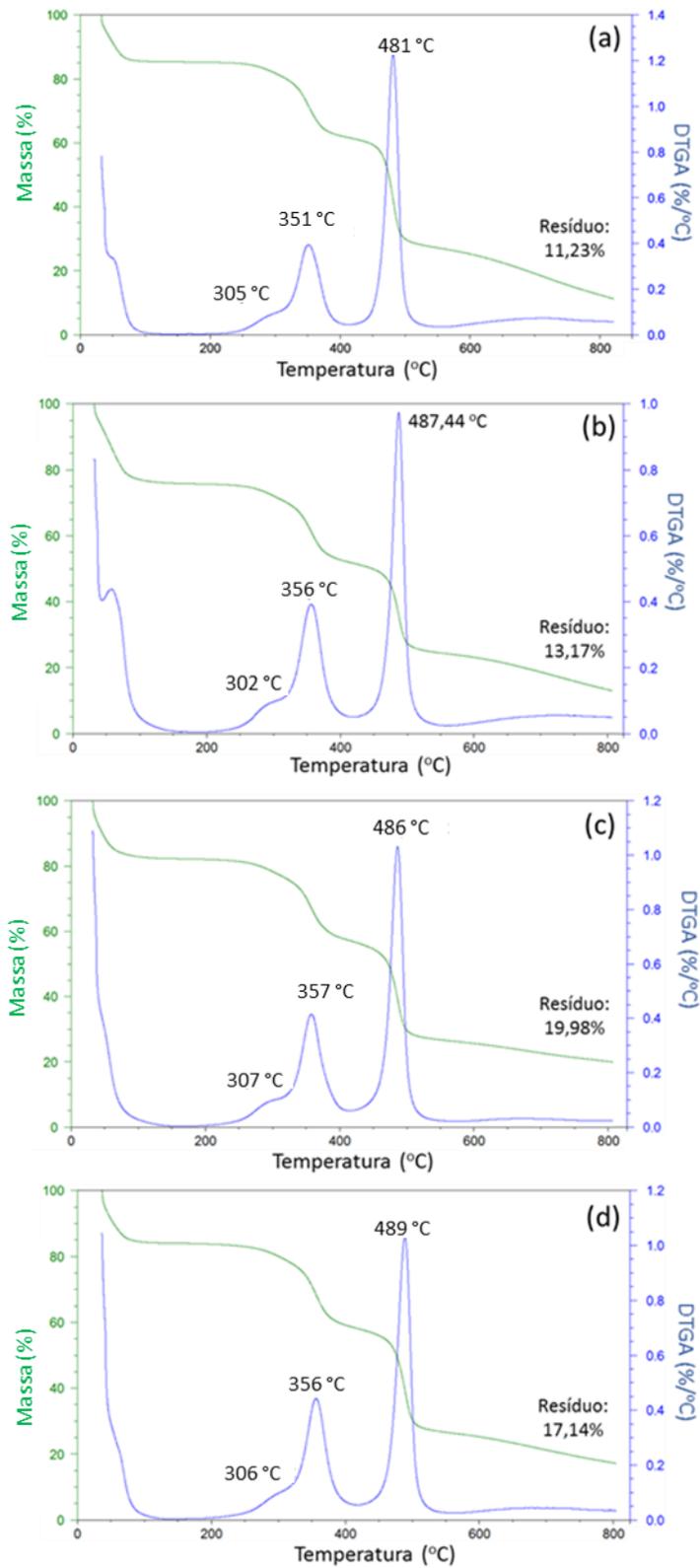
Figura 34: Imagem fotográfica das membranas (a) SPInd/PVDFC22, (b) SPInd/PVDFC25, (c) SPInd/PVDFC27 e (d) SPInd/PVDFC210, após o processo de ativação



5.3.2 Estabilidade e comportamento térmico das membranas

A Figura 35 mostra os termogramas de TGA das membranas SPInd/PVDF com SPVDF-15% como agente compatibilizante. Todas as membranas apresentaram uma perda de massa em temperaturas inferiores a 150 °C referentes à perda de água ligada aos grupos $-SO_3H$.

Figura 35: Termogramas de TGA das membranas (a) SPInd/PVDFC12, (b) SPInd/PVDFC15, (c) SPInd/PVDFC17 e (d) SPInd/PVDFC110



O segundo evento térmico apresenta sobreposição de dois picos, um com temperatura máxima em volta de 305 °C, que representa a saída dos grupos sulfônicos do SPVDF, que no polímero ocorre em 246 °C, e outra em volta de 355 °C que representa a saída dos grupos –SO₃H do SPInd, concomitantemente com a degradação da sua cadeia principal. A última degradação observada é a da cadeia principal do PVDF e do SPVDF que ocorre na faixa de temperatura de 485°C.

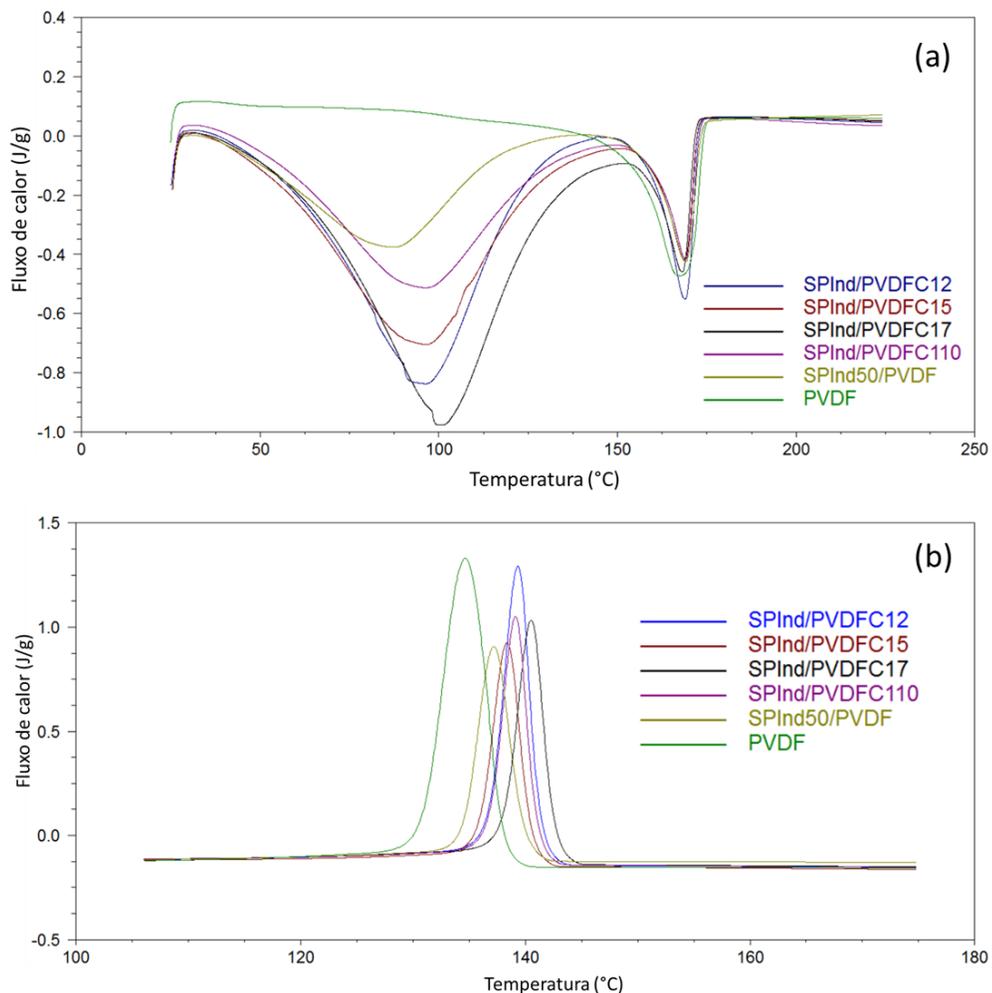
Para fins de comparação, a Tabela 6 mostra as temperaturas de decomposição onde a taxa de degradação é máxima (T_{max}), a respectiva perda de massa de cada evento, e resíduo a 800 °C dos polímeros precursores, e membranas SPInd50/PVDF sem e com o compatibilizante SPVDF-15%. As temperaturas de degradação do SPInd nas membranas com SPVDF foram maiores que a do polímero precursor, assim como foi observado na membrana SPInd50/PVDF. Para a cadeia principal de PVDF, a membrana SPInd50/PVDF apresentou temperatura de degradação similar à observada no polímero precursor, já para as membranas com SPVDF, houve aumento significativo da temperatura de degradação, indicando aumento da estabilidade térmica do polímero. Os aumentos nas temperaturas de degradação observados para os grupos –SO₃H do SPVDF, o SPInd e a cadeia principal do PVDF mostram que há interação entre os polímeros nas membranas.

Tabela 6: Temperatura de decomposição, perda de massa e resíduo dos polímeros precursores e membranas SPInd50/PVDF sem e com agente compatibilizante (SPVDF-15%)

Amostra	Eventos de perda de massa								Resíduo (%)
	1º		2º		3º		4º		
	T(°C)	m (%)	T(°C)	m (%)	T(°C)	m (%)	T(°C)	m (%)	
SPInd	<200	15,4	304	18,1	355	35,2	550-900	18,6	12,7
PVDF	-	-	-	-	460	62,3	550-800	10,3	27,4
SPVDF-15%	<100	1,6	246	21,5	452	39,1	550-800	28	9,8
SPInd50/PVDF	<100	9,8	358	33,7	471	23,4	550-900	23,9	9,6
SPInd/PVDFC12	<100	14,6	351	23,7	481	34,4	550-900	16,1	11,2
SPInd/PVDFC15	<150	23,5	356	24,2	487	27,1	550-900	12,1	13,1
SPInd/PVDFC17	<150	17,9	357	25,1	486	30,6	550-900	6,5	19,9
SPInd/PVDFC110	<100	16	356	25,9	489	31,4	550-900	9,6	17,1

As curvas endotérmicas da 1ª corrida (a) e exotérmicas (b) de DSC das membranas SPInd/PVDF com agente compatibilizante estão mostradas na Figura 36. Na curva de aquecimento das membranas aparece um primeiro pico com mínimo em aproximadamente 100 °C referente a evaporação da água ligada aos grupos sulfônicos, e um segundo pico com mínimo em aproximadamente 170 °C referente à fusão dos cristalitos do PVDF. Na curva exotérmica, é observado o pico de cristalização do PVDF. Quando comparadas a membrana SPInd50/PVDF, as membranas com agente compatibilizante apresentaram deslocamento do pico de cristalização para temperaturas superiores, o que mostra que o SPInd atua como agente de nucleação, assim como, o SPVDF havendo um sinergismo entre ambos.

Figura 36: Curvas endotérmicas da 1ª corrida (a) e exotérmica (b) de DSC da das membranas SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17, SPInd/PVDFC110 e SPInd50/PVDF



A Tabela 7 mostra a entalpia de fusão medida e normalizada e a cristalinidade do PVDF na matriz ou fase fluorada (PVDF+SPVDF) das membranas sem e com compatibilizante. De uma maneira geral as membranas com agente compatibilizante apresentaram cristalinidade próxima à da membrana SPInd50/PVDF. Em relação ao PVDF puro há uma diminuição de mais de 20% na cristalinidade das membranas, ou na matriz de PVDF, com exceção daquela com 2,5% de compatibilizante que teve um decréscimo de somente 10%. Tal resultado pode ser atribuído a existência de um efeito sinérgico mais pronunciado entre o SPIND e SPVDF nessa blenda. Membranas com maiores teores de agente de compatibilização apresentam menor teor de segmentos de cadeia homogêneos cristalizáveis na matriz de PVDF, já que grupos sulfônicos inseridos na cadeia do SPVDF introduzem defeitos, e tornam estes segmentos não cristalizáveis. Morfologicamente, a fração de SPInd, que corresponde 50% em peso, se encontra distribuída na fração amorfa do PVDF que nas blendas varia de 25 a 30% em peso, já que o percentual de cristalinidade ou da fração cristalina na matriz PVDF+SPVDF é da ordem de 50 a 60%.

Tabela 7: Entalpia de fusão medida e normalizada e percentual de cristalinidade do PVDF puro e nas membranas sem e com compatibilizante SPVDF (C)

Amostra	ΔH_f (J/g)		Cristalinidade (%)
	Medida	Normalizada	
PVDF	60,1	60,1	57
SPInd50/PVDF	21,6	43,2	41
SPInd/PVDFC12	26,9	53,8	51
SPInd/PVDFC15	19,8	39,6	38
SPInd/PVDFC17	21,9	43,8	42
SPInd/PVDFC110	19,4	38,8	37

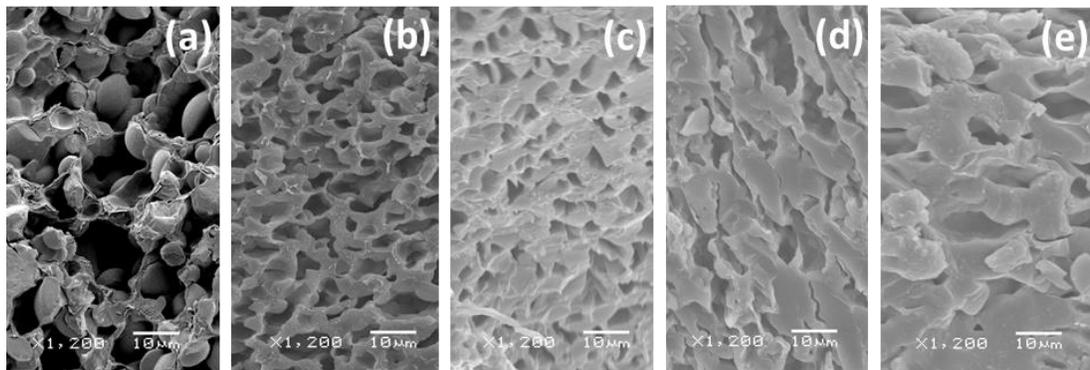
$\Delta H_{fusão}^{\circ} \text{PVDF}_{100\% \text{ cristalino}} = 105 \text{ J/g}$ [52]

5.3.3 Morfologia da superfície de fratura

A Figura 37 mostra as micrografias obtidas por MEV das membranas SPInd/PVDF com e sem agente de acoplamento. As membranas com SPVDF apresentaram morfologia bastante diferente da membrana sem compatibilizante, que apresenta vazios

relativo a domínios com formato esférico. As membranas SPInd/PVDFC12 e SPInd/PVDFC15 são similares quanto à distribuição e tamanho de dos vazios relativos a remoção dos domínios do SPInd. As membranas com SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110, apresentam vazios maiores com volume de PVDF, que forma a matriz contínua, mais espessos entre os mesmos, com formatos irregulares. Morfologia deste tipo, como na membrana sem compatibilizante, apresentam domínios com pouca interconectividade, o que prejudica a formação de canais hidrofílicos contínuos através da membrana. Comparadas com a membrana SPInd50/PVDF, as membranas com SPVDF exibiram domínios relativos ao SPInd menores, nos quais se encontram os canais hidrofílicos.

Figura 37: Micrografias de MEV da superfície de fratura das membranas SPInd50/PVDF (a) SPInd/PVDFC12 (b), SPInd/PVDFC15 (c), SPInd/PVDFC17 (d) e SPInd/PVDFC110 (e)

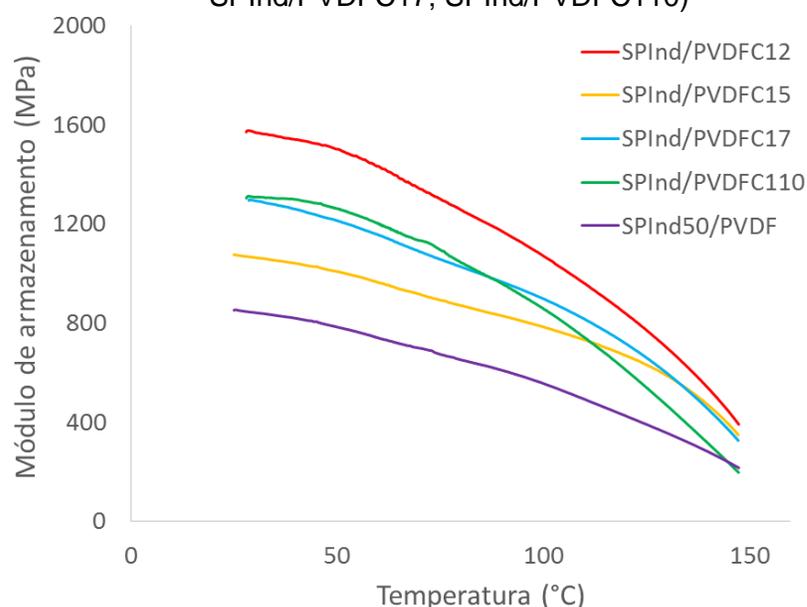


5.3.4 Comportamento viscoelástico das membranas

A Figura 38 mostra a variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das membranas SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17, SPInd/PVDFC110 e SPInd50/PVDF. Todas as membranas apresentam 50% de SPInd, o qual apresenta T_g superior a 200 °C, sendo um polímero rígido. Assim a variações no valor de E' pode ser atribuída a matriz de PVDF e teor de SPVDF. A membrana SPInd/PVDFC12, com menor teor de SPVDF foi a que apresentou maior valor de E' em todo o intervalo de temperatura avaliado. Considerando que esta membrana foi a que apresentou maior teor de cristalinidade pode-se inferir que a maior resistência mecânica

desta se deve aos cristalitos presentes na matriz de PVDF. Nas demais membranas, prevaleceu a quantidade de SPVDF adicionado, quanto maior a quantidade de SPVDF adicionado, maiores os valores de E' , pois maior a rigidez da membrana. As membranas com agente compatibilizante apresentaram maiores módulos de armazenamento que a membrana SPInd50/PVDF, pois o SPVDF atua também como agente de nucleação e pode influenciar no tamanho e distribuição dos cristalitos, aumentando a rigidez da membrana e conseqüentemente o seu módulo.

Figura 38: Módulo de armazenamento vs. temperatura das membranas sem (SPInd50/PVDF) e com SPVDF (SPInd/PVDFC12; SPInd/PVDFC15; SPInd/PVDFC17; SPInd/PVDFC110)



5.3.5 Capacidade de absorção de água e troca de íons das membranas

A capacidade de troca iônica e o grau de inchamento das membranas com SPVDF (SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17, SPInd/PVDFC110) foram avaliadas comparativamente com membrana SPInd50/PVDF. A Figura 39 mostra a variação dos valores de IEC e do WU em função da composição das membranas. Se observou-se que há uma tendência de aumento dos valores de IEC e de WU das membranas com o aumento da quantidade do agente compatibilizante. Tal fato se deve a presença de grupos sulfônicos $-SO_3H$ igualmente hidrofílicos no SPVDF. Para melhor comparação dos valores comparação de IEC e de WU, estes são mostrados na Tabela

8, bem como o teor de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ nas membranas. As membranas com SPVDF apresentam valores muito próximos de IEC e WU, quando comparadas à membrana SPInd50/PVDF. A quantidade de grupos sulfônicos introduzidas nas membranas é pequena e este incremento afetou pouco a capacidade das membranas em absorver água e trocar íons.

Figura 39: Capacidade de troca iônica (IEC) e grau de inchamento (WU) das membranas sem (A) SPInd50/PVDF, e com compatibilizante (B) SPInd/PVDFC12, (C) SPInd/PVDFC15, (D) SPInd/PVDFC17 e (E) SPInd/PVDFC110

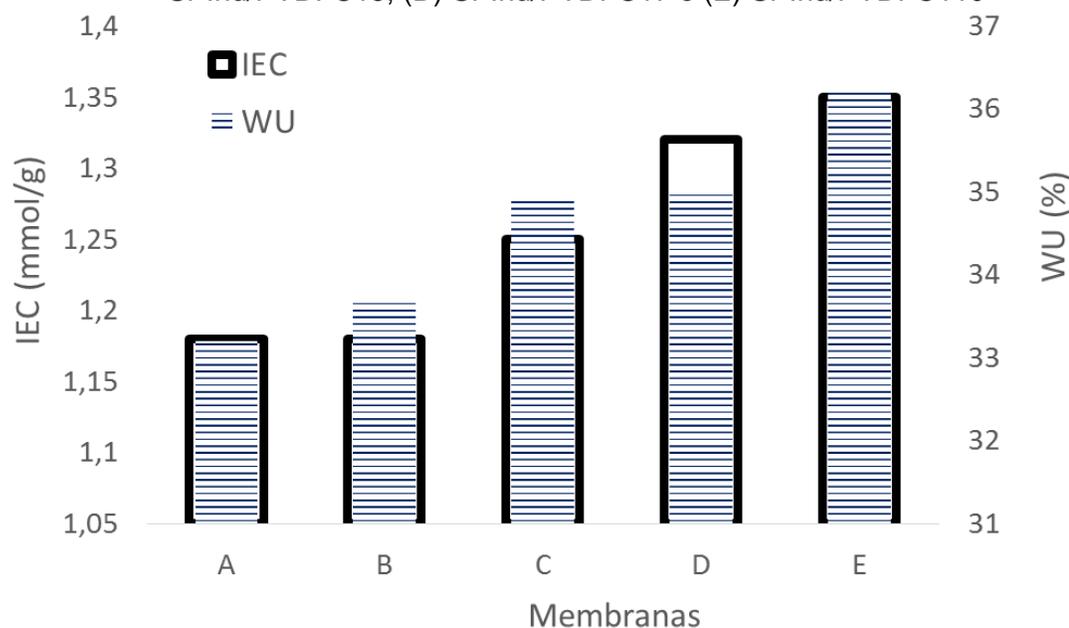


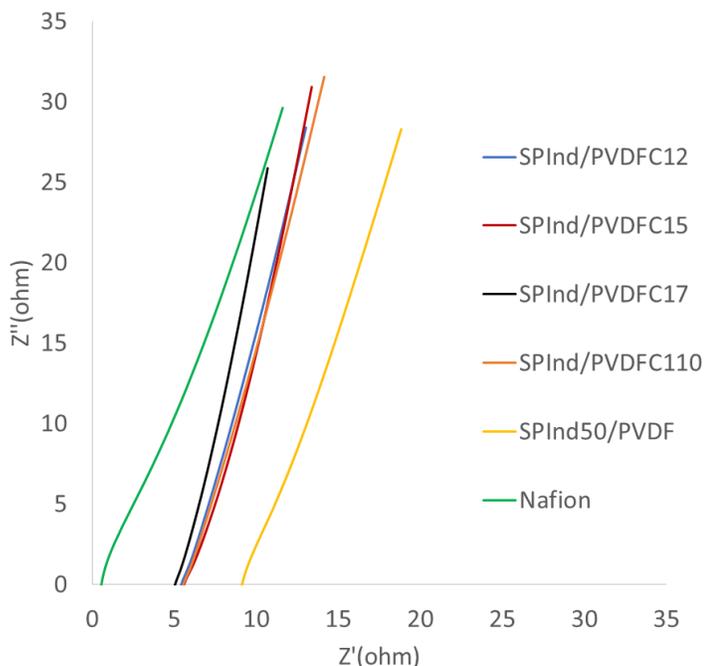
Tabela 8: Grau de sulfonação (GS), grau de inchamento (WU) e capacidade de troca iônica (IEC) das membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110

Membrana	GS (p/p)	IEC (mmol/g)	WU (%)
SPInd50/PVDF	10	1,1±0,08	33,2±0,92
SPInd/PVDFC12	10,007	1,1±0,1	33,7±0,76
SPInd/PVDFC15	10,014	1,2±0,1	34,9±0,29
SPInd/PVDFC17	10,021	1,3±0	35,04±0,57
SPInd/PVDFC110	10,028	1,3±0,09	36,18±0,76

5.3.6 Condutividade protônica das membranas SPInd/PVDFC1

A Figura 40 mostra o gráfico das condutividades iônicas das membranas sem compatibilizante (SPInd50/PVDF), com SPVDF15% (SPInd50/PVDFC1) e da membrana Nafion avaliadas nas mesmas condições. Observou-se que as membranas com agente compatibilizante apresentaram condutividades iônicas maiores que a membrana sem compatibilizante SPInd50/PVDF, e que o teor de compatibilizante não afetou a inclinação da curva, com exceção daquela com 7,5% de SPVDF. A membrana Nafion apresentou melhor condutividade que as demais.

Figura 40: Diagramas de Nyquist das membranas SPInd50/PVDF, SPInd/PVDFC12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110



Os valores de espessura, resistência iônica e condutividade iônica das membranas estão mostrados na Tabela 9. Observou-se que, comparados à membrana SPInd50/PVDF, o incremento nos valores de condutividade é o mesmo para todas as membranas com SPVDF, ou seja, a quantidade de grupos trocadores de prótons adicionada não foi significativa para a condutividade iônica. Assim como nas blendas SPInd/PVDF, nas membranas com agente compatibilizante, a presença de PVDF e da porção não sulfonada do SPInd (não condutores) diluem os clusters formados pelos

grupos $-SO_3H$ na membrana e, portanto, comparando os valores de condutividade iônica das membranas com SPVDF com a membrana Nafion, a membrana comercial continua apresentando maior condutividade ($2,1 \cdot 10^{-2}$ S/cm).

Tabela 9: Espessura, resistência iônica e condutividade protônica das membranas SPIInd50/PVDF, SPIInd/PVDFC12, SPIInd/PVDFC15, SPIInd/PVDFC17 e SPIInd/PVDFC110

Membrana	Espessura (μm)	Resistência iônica (ohm)	Condutividade (S/cm)	Desvio padrão
SPIInd/PVDF	207	9	$0,13 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
SPIInd/PVDFC12	199	5,3	$0,21 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$
SPIInd/PVDFC15	204	5,7	$0,20 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
SPIInd/PVDFC17	204	5,0	$0,23 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$
SPIInd/PVDFC110	207	5,3	$0,22 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$

5.3.7 Desempenho das membranas em protótipo de FC

Para a avaliação do desempenho das membranas SPIInd/PVDF com agente compatibilizante como eletrólito para FC, os MEAs destas membranas foram condicionados por 3 horas em 0,6 V.

A Figura 41 mostra as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente, e a Tabela 10 mostra os valores de OCP, densidade de corrente máxima, potência máxima e densidade de corrente na potência máxima das membranas SPIInd50/PVDF, SPIInd/PVDFC12, SPIInd/PVDFC15, SPIInd/PVDFC17, SPIInd/PVDFC110 e Nafion. As membranas com agente compatibilizante SPIInd/PVDF/C12, SPIInd/PVDFC15, SPIInd/PVDFC17 e SPIInd/PVDFC110, as quais apresentaram, respectivamente, valores de OCPs iguais a 1,02 V, 1,03 V, 1,00 V e 0,94 V. Com o aumento da quantidade de SPVDF, observou-se diminuição do desempenho das membranas como eletrólito no protótipo de FC, sob as condições avaliadas. A membrana com melhor desempenho foi a membrana SPIInd/PVDFC12 que apresentou $74,54 \text{ mW/cm}^2$ de densidade de potência máxima, em densidades de corrente de $175,8 \text{ mA/cm}^2$. A membrana SPIInd/PVDFC15, apresentou $64,21 \text{ mW/cm}^2$ de densidade de potência máxima em 157 mA/cm^2 de densidade de corrente.

Figura 41: Potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas SPInd/PVDF/C12, SPInd/PVDFC15, SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110 após 3h de condicionamento

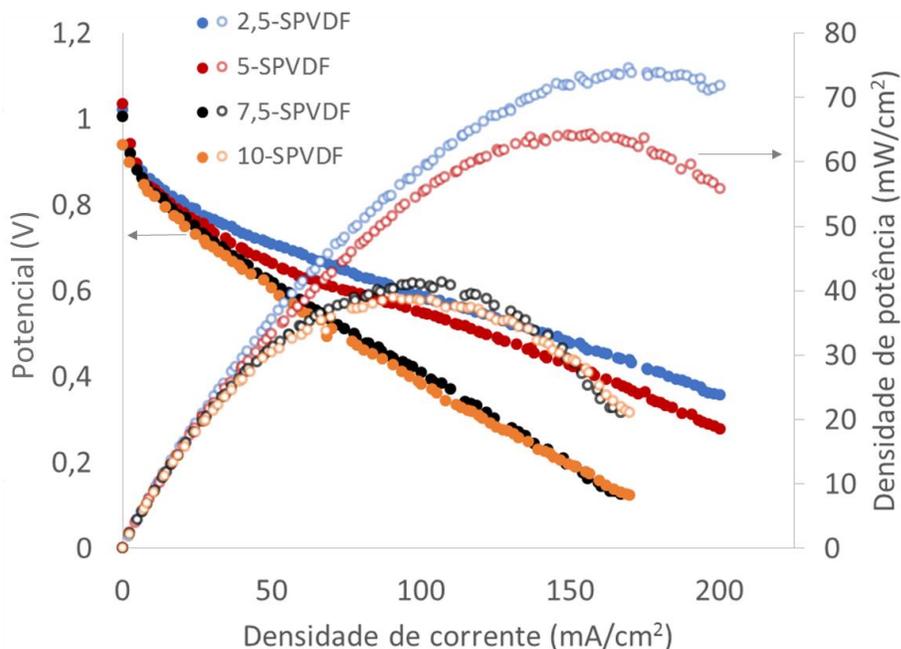


Tabela 10: OCP, densidade de corrente máxima, potência máxima e densidade de corrente na potência máxima das membranas SPInd/PVDF, SPInd/PVDFC e Nafion

Membrana	OCP (V)	Densidade de corrente máxima (mA/cm ²)	Potência máxima (mW/cm ²)	Densidade de corrente na potência máxima (mA/cm ²)
SPInd/PVDF	0,98	11	2,35	5,5
SPInd/PVDFC12	1,02	328	74,54	175,8
SPInd/PVDFC15	1,03	200	64,21	157
SPInd/PVDFC17	1,00	167	41,3	107
SPInd/PVDFC110	0,94	170	38,95	90,8
Nafion	1,01	1720	603	1200

As membranas SPInd/PVDFC17 e SPInd/PVDFC110, apresentaram desempenhos de 41,30 mW/cm² e 38,95 mW/cm² de densidade de potência máxima em densidades de corrente de 107 mA/cm² e 90,8 mA/cm², respectivamente. A diminuição de desempenho com o aumento da quantidade de SPVDF está relacionada com a morfologia das membranas. Como mostrado no item 5.3.3, a membrana SPInd/PVDFC12 apresenta

morfologia com canais hidrofílicos de tamanho e formato uniformes homogeneamente distribuídos por toda extensão da membrana. Com o aumento da quantidade de SPVDF, os canais vão apresentando-se menos uniformes, até a membrana com SPInd/PVDFC110, que apresentou canais com formatos irregulares. Além disso, a quantidade e distribuição deles pela membrana é heterogênea, o que poderia dificultar o transporte dos íons H^+ .

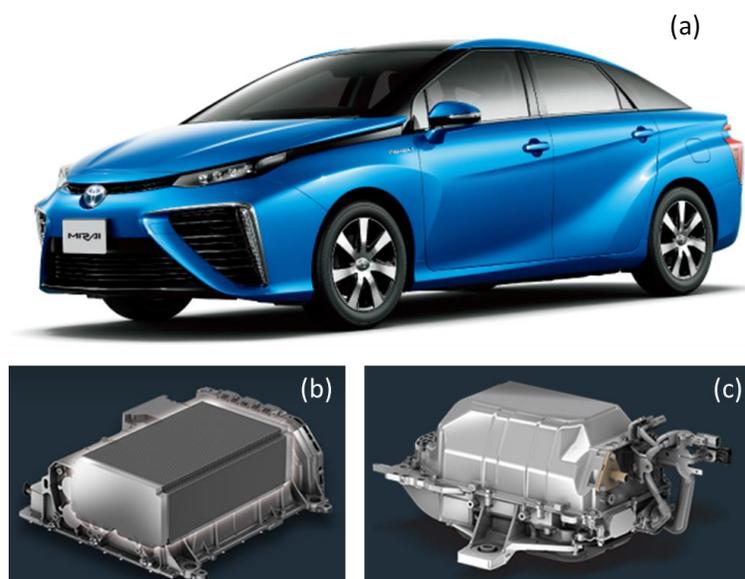
Todas as membranas com SPVDF apresentaram valores de densidade de potência muito superiores aos da membrana SPInd50/PVDF, que foram de $2,4 \text{ mW/cm}^2$ em densidades de corrente de $5,6 \text{ mA/cm}^2$. Apesar dos valores de IEC, WU e condutividade iônica próximos, a presença de SPVDF como agente compatibilizante permitiu uma separação mais pronunciada entre as fases hidrofílicas e hidrofóbicas, formando de uma rede interconectada de canais hidrofílicos, que favoreceu o transporte de prótons pelas membranas.

Quando comparadas com a Nafion (603 mW/cm^2 para 1200 mA/cm^2), os desempenhos das membranas com SPVDF são inferiores. Além da presença de diferentes polímeros na estrutura das membranas afetar a formação da rede de canais interconectados, o PVDF e a cadeia principal do SPInd são menos hidrofóbicos, que a cadeia de PTFE da Nafion, tornando os grupos $-SO_3H$ menos ácidos que os da membrana comercial. Como consequência, a separação entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas é menos pronunciada e o transporte dos prótons é dificultado [27][62].

6. Considerações finais

Atualmente, já existem carros movidos à célula a combustível como o carro Mirai da empresa Toyota, cuja imagem da célula a combustível comercial pode ser vista na Figura 42(a). A célula a combustível ou *stack* (Figura 42b) do Toyota Mirai é o conjunto de 370 células unitárias conectadas em série que gera o potencial necessário, com um máximo de potência de 114 kW [63]. Considerando a potência de 603,6 mW/cm² da membrana Nafion testada neste trabalho, 370 células unitárias com área ativa de 144 cm² gerariam 32,16 kW de potência. O Toyota Mirai conta com o *FC boost converter* (Figura 42c), um dispositivo desenvolvido para aumentar o potencial de saída do *stack*, reduzindo o número de células necessárias, e como consequência o peso e o volume do sistema. Para que a FC com esta membrana atinja o potencial requerido pelo sistema, o *FC boost converter* deveria multiplicar o potencial de saída da FC por um fator de 3,5.

Figura 42: Imagem do Toyota Mirai (a), célula a combustível (b) e *FC booster converter* (c) [63]



A membrana eletrólito à base de SPInd proposta neste trabalho que apresentou melhor desempenho foi a membrana SPInd/PVDFC12, que obteve densidade máxima de potência de 74,54 mW/cm². Um *stack* a base da membrana SPInd/PVDFC12, para gerar a potência de 32,16 kW da membrana Nafion, teria que conter 2.997 células unitária com área ativa de 144 cm², o que torna a utilização deste eletrólito inviável em aplicações

automobilísticas pelo peso e custo do sistema. No entanto, esta membrana poderia ser utilizada em dispositivos móveis, onde a energia requerida é menor. Uma célula unitária com a membrana SPInd/PVDFC12 com 144 cm² de área ativa gera 10,73 W de potência e poderia ser utilizada para carregar um celular que requer uma potência de 4 W [64] ou um notebook que necessita cerca de 45 W [64] de potência, que pode ser fornecido por uma FC com 5 células unitárias.

Para aplicações estacionárias, as maiores vantagens da utilização de células a combustível na geração de energia seria a cogeração de energia, pois além da energia elétrica, o calor pode ser aproveitado, e há redução das perdas entre a produção e a quantidade de energia entregue. No sistema convencional, a energia produzida é entregue às centrais com perdas de 58%, transmitida para os consumidores (6% de perda), e apenas 36% da energia gerada é entregue. Em células a combustível, entre a produção e a entrega, a perda é de cerca de 15%, ou seja, 85% da energia gerada é utilizada pelo consumidor. Comercialmente, a EneFarm (Japão) possui o sistema PEMFC CHP, que combina geração doméstica de energia elétrica e calor, com capacidade elétrica entre 700 e 750 W [65]. Para este tipo de sistema, um *stack* utilizando a membrana eletrólito SPInd/PVDFC12 e área ativa de 144 cm², teria apenas cerca de 70 células unitárias, tornando seu uso viável para aplicações estacionárias.

7. Conclusões

- O eletrólito SPInd/PVDFC12 apresentou o melhor desempenho em protótipo de FC, com potencial de circuito aberto e densidade de potência máxima de 1,021 V e 74,54 mW/cm², respectivamente, o que mostra que a mesma é uma membrana viável para uso como membrana eletrólito em célula a combustível tipo PEMFC.
- A membrana SPInd50/PVDF sem agente de compatibilização apresentou densidade de potência máxima de 2,37 mW/cm² em densidades de corrente de 5,6 mA/cm², desempenho irrelevante para aplicação como eletrólito em PEMFC, o que mostra a influência do SPVDF na formação de uma rede de domínios e canais hidrofílicos interconectados que facilitam a condução protônica.
- As membranas SPInd/PVDF se mostraram termicamente estáveis na temperatura de operação (80 °C) da célula a combustível, o que mostra o efeito reforçante do PVDF, uma vez que membranas baseadas somente no SPInd são frágeis e quebradiças.
- A adição de SPVDF não causou mudanças significativas nos valores de IEC e WU das membranas SPInd/PVDF.
- As membranas SPInd/PVDF com 50% de SPInd apresentaram melhores valores de WU, IEC e condutividade iônica devido a maior quantidade de grupos sulfônicos, ou quantidade destes equivalentes aos presentes na membrana Nafion.
- A interação intermolecular entre os polímeros precursores, tanto nas membranas SPInd/PVDF como nas com SPVDF, foi evidenciada nas curvas de TGA pela maior estabilidade térmica dos polímeros precursores, com deslocamento das temperaturas de degradação para valores superiores.
- A redução do módulo de armazenamento das membranas SPInd/PVDF com o aumento da quantidade de SPInd foi observada devido ao aumento da assimetria que a adição de um polímero rígido causa na estrutura semicristalina do PVDF.
- A adição de SPVDF aumentou o módulo de armazenamento das membranas, quando comparadas a membrana SPInd50/PVDF sem compatibilizante, devido a melhor interação interfacial entre os domínios hidrofóbicos e hidrofílicos formados pelos polímeros precursores, tornando as membranas mais resistentes.

- A membrana SPInd/PVDFC12 apresentou maior entalpia de fusão devido a cristalização do SPVDF ocorrer em temperaturas mais baixas que o PVDF, e seus cristalitos atuarem como núcleos para a cristalização do PVDF.
- A membrana SPInd/PVDFC12 apresentou a morfologia mais homogênea, apresentando canais hidrofílicos com tamanho e distribuição uniforme por toda a extensão da membrana.
- Membranas preparadas com o SPVDF-20% apresentaram menor resistência mecânica, falta de uniformidade e houve lixiviação durante o processo de ativação da membrana.

8. Trabalhos Futuros

- ✓ Aprimoramento da membrana poli(indeno) sulfonado/poli(fluoreto de vinilideno) (SPInd/PVDF) compatibilizada com poli(fluoreto de vinilideno) sulfonado (SPVDF) para melhoria da performance em PEMFC, quanto a modificação da morfologia através da composição percentual e método de preparação;
- ✓ Estudo para avaliação estrutural dos canais hidrofílicos existente na membrana em função da sua morfologia heterogênea por ensaios a ser estabelecidos que permitam investigar a mesma.
- ✓ Avaliação e adequação da membrana (SPInd/PVDF) compatibilizada SPVDF para aplicação em tratamento de água por eletrodialise.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Friedl and U. Stimming, "Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 101, pp. 41–58, 2013.
- [2] T. Elmer, M. Worall, S. Wu, and S. B. Riffat, "Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 913–931, 2015.
- [3] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 810–853, 2014.
- [4] "The Fuel Cell Industry Review." E4tech, 2016.
- [5] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells*, vol. XXXIII, no. 2. Springer, 2010.
- [6] M. L. Di Vona, E. Sgreccia, R. Narducci, L. Pasquini, H. Hou, and P. Knauth, "Stabilized Sulfonated Aromatic Polymers by in situ Solvothermal Cross-Linking," *Front. Energy Res.*, vol. 2, pp. 1–7, 2014.
- [7] F. J. B. Brum, F. G. Zanatta, E. S. Marczynski, M. M. C. Forte, and B. Pollet, "Synthesis and characterisation of a new sulphonated hydrocarbon polymer for application as a solid proton-conducting electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 62–70, 2014.
- [8] F. J. B. Brum, *Membranas catiônicas a base de poli(indeno) sulfonado/PVA para uso como eletrólito em célula a combustível tipo PEMFC*. Tese de doutorado-UFRGS, 2013.
- [9] N. Löser, *Desenvolvimento de membranas mistas à base de poli(indeno) sulfonado e PVA reticulado com objetivo de aplicação em célula a combustível tipo PEM*, Dissertação de mestrado-UFRGS. 2011.
- [10] V. S. Bagotsky, *Fuel Cells Problems and Solutions*, 2nd ed. Wiley, 2012.
- [11] K. Jiao and X. Li, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 221–291, 2011.
- [12] N. Guerrero Moreno, M. Cisneros Molina, D. Gervasio, and J. F. Pérez Robles, "Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 897–906, 2015.
- [13] T. H. Tang, P. H. Su, Y. C. Liu, and T. L. Yu, "Polybenzimidazole and benzyl-methyl-

phosphoric acid grafted polybenzimidazole blend crosslinked membrane for proton exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 21, pp. 11145–11156, 2014.

- [14] S. Park and B. N. Popov, “Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance,” *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 436–440, 2011.
- [15] J. Hyung, J. Mi, J. Prabhuram, S. Youp, D. June, H. Yong, and S. Kim, “Fabrication and evaluation of membrane electrode assemblies by low-temperature decal methods for direct methanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 187, pp. 378–386, 2009.
- [16] C. Liu and C. Sung, “A review of the performance and analysis of proton exchange membrane fuel cell membrane electrode assemblies,” *J. Power Sources*, vol. 220, pp. 348–353, 2012.
- [17] A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, and W. Bujalski, “High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review,” *J. Power Sources*, vol. 231, pp. 264–278, 2013.
- [18] S. Authayanun, K. Im-orb, and A. Arpornwichanop, “A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells,” *Chinese J. Catal.*, vol. 36, pp. 473–483, 2015.
- [19] S. Deabate, P. Huguet, a. Morin, G. Gebel, Y. Lanteri, Z. Peng, and a.-K. Sutor, “Raman Microspectroscopy as a Useful Tool for *In Situ* and *Operando* Studies of Water Transport in Perfluorosulfonic Membranes for PEMFCs,” *Fuel Cells*, vol. 14, no. 5, pp. 677–693, 2014.
- [20] L. An, T. S. Zhao, Y. S. Li, S. Abdullah, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, M. S. Masdar, A. N. Geraldés, D. Furtunato da Silva, J. C. Martins da Silva, O. Antonio de Sá, E. V. Spinacé, A. O. Neto, and M. Coelho dos Santos, “Carbon-neutral sustainable energy technology: Direct ethanol fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 1462–1468, 2015.
- [21] S. Authayanun, D. Saebea, Y. Patcharavorachot, and A. Arpornwichanop, “Effect of different fuel options on performance of high-temperature PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) systems,” *Energy*, vol. 68, pp. 989–997, 2014.
- [22] S. Deng, M. K. Hassan, K. a. Mauritz, and J. W. Mays, “Hydrocarbon-based fuel cell membranes: Sulfonated crosslinked poly(1,3-cyclohexadiene) membranes for high

- temperature polymer electrolyte fuel cells," *Polymer (Guildf)*., vol. 73, pp. 17–24, 2015.
- [23] H. Wang, X.-Z. Yuan, and H. Li, *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, 1st ed. CRC Press, 2012.
- [24] A. Şahin and İ. Ar, "Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly(vinyl alcohol) based composite membranes," *J. Power Sources*, vol. 288, pp. 426–433, 2015.
- [25] K. D. Kreuer, "Ion conducting membranes for fuel cells and other electrochemical devices," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 361–380, 2014.
- [26] D. Lee and J. Bae, "Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 422–435, 2012.
- [27] D. Damasceno Borges, A. Franco, K. Malek, G. Gebel, and S. Mossa, "Inhomogeneous transport in model hydrated polymer electrolyte supported ultrathin films," *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6767–6773, 2013.
- [28] Z. Zuo, Y. Fu, and A. Manthiram, "Novel Blend Membranes Based on Acid-Base Interactions for Fuel Cells," *Polymers (Basel)*., vol. 4, no. 4, pp. 1627–1644, 2012.
- [29] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, "Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4637–4678, 2004.
- [30] L. Ahmadian-Alam, M. Kheirmand, and H. Mahdavi, "Preparation, characterization and properties of PVDF-g-PAMPS/PMMA-co-PAMPS/silica nanoparticle as a new proton exchange nanocomposite membrane," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 1035–1048, 2016.
- [31] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, "A review of polymer – nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 36–52, 2015.
- [32] C. Musse, S. Sharma, M. Madalena, D. C. Forte, and R. Steinberger-wilckens, "New approaches towards novel composite and multilayer membranes for intermediate temperature-polymer electrolyte fuel cells and direct methanol fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 316, no. x, pp. 139–159, 2016.
- [33] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, V. Antonucci, and a. S. Arico, "Performance analysis

- of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 519–534, 2013.
- [34] M. Rikukawa and K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, 2000.
- [35] D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, and J. O. Thomas, “Molecular dynamics studies of the Nafion[®], Dow[®] and Aciplex[®] fuel-cell polymer membrane systems,” *J. Mol. Model.*, pp. 1039–1046, 2007.
- [36] S. Mondal, S. Soam, and P. P. Kundu, “Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer on Nafion 117 membrane: Effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI,” *J. Memb. Sci.*, vol. 474, pp. 140–147, 2015.
- [37] D. Sinirlioglu, A. E. Muftuoglu, K. Golcuk, and A. Bozkurt, “Investigation of proton conductivity of anhydrous proton exchange membranes prepared via grafting vinyltriazole onto alkaline-treated PVDF,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 52, no. 13, pp. 1885–1897, 2014.
- [38] E. F. Abdrashitov, V. Ch, D. A. Kritskaya, E. A. Sanginov, A. N. Ponomarev, and Y. A. Dobrovolsky, “Synthesis and properties of the PVDF-based proton exchange membranes with incorporated cross-linked sulphonated polystyrene for fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 251, pp. 9–12, 2013.
- [39] M. Marrony, R. Barrera, S. Quenet, S. Ginocchio, L. Montelatici, and A. Aslanides, “Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions,” *J. Power Sources*, vol. 182, pp. 469–475, 2008.
- [40] M. A. Haque, A. B. Sulong, K. S. Loh, E. H. Majlan, T. Husaini, and R. E. Rosli, “Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–24, 2016.
- [41] M. Hazarika and T. Jana, “Novel proton exchange membrane for fuel cell developed from blends of polybenzimidazole with fluorinated polymer,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1564–1576, 2013.
- [42] M. Branchi, M. Sgambetterra, I. Pettiti, S. Panero, and M. A. Navarra, “Functionalized Al₂O₃ particles as additives in proton-conducting polymer

- electrolyte membranes for fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 14757–14767, 2015.
- [43] C. Chen, A. Kine, R. D. Nelson, and J. C. LaRue, “Impedance spectroscopy study of conducting polymer blends of PEDOT:PSS and PVA,” *Synth. Met.*, vol. 206, pp. 106–114, 2015.
- [44] M. Muthuvinayagam and C. Gopinathan, “Characterization of proton conducting polymer blend electrolytes based on PVdF-PVA,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 68, pp. 122–130, 2015.
- [45] T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, and S. Holdcroft, “Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 622, no. 2, pp. 145–152, 2008.
- [46] M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, A. L. Ocampo, M. Muñoz, and J. de Gyves, “Novel semi-interpenetrating polymer network hybrid membranes for proton conduction,” *J. Memb. Sci.*, vol. 344, no. 1–2, pp. 92–100, 2009.
- [47] H. Farrokhzad, T. Kikhavani, F. Monnaie, S. N. Ashrafizadeh, G. Koeckelberghs, T. Van Gerven, and B. Van der Bruggen, “Novel composite cation exchange films based on sulfonated PVDF for electromembrane separations,” *J. Memb. Sci.*, vol. 474, pp. 167–174, 2015.
- [48] Z. Cui, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Recent progress in fluoropolymers for membranes,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 164–198, 2014.
- [49] F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. M. Abed, and K. Li, “Progress in the production and modification of PVDF membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 375, no. 1–2, pp. 1–27, 2011.
- [50] S. Liu, Q. Pu, L. Gao, C. Korzeniewski, and C. Matzke, “From Nanochannel-Induced Proton Conduction Enhancement to a Nanochannel-Based Fuel Cell,” *Nano Lett.*, pp. 1–5, 2005.
- [51] J.-L. Wang, L.-L. Wang, R. Feng, and Y. Zhang, “Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes containing bi-imidazolium-based ionic liquid for alkaline fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 144–151, 2015.
- [52] M. Tao, F. Liu, B. Ma, and L. Xue, “Effect of solvent power on PVDF membrane

- polymorphism during phase inversion,” *Desalination*, vol. 316, pp. 137–145, 2013.
- [53] E. Safronova, D. Golubenko, G. Pourcelly, and A. Yaroslavtsev, “Mechanical properties and influence of straining on ion conductivity of perfluorosulfonic acid Nafion®-type membranes depending on water uptake,” *J. Memb. Sci.*, vol. 473, pp. 218–225, 2015.
- [54] Y. Zhang, J. Li, L. Ma, W. Cai, and H. Cheng, “Recent Developments on Alternative Proton Exchange Membranes: Strategies for Systematic Performance Improvement,” *Energy Technol.*, vol. 3, no. 7, pp. 675–691, 2015.
- [55] R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, N. Kuwata, J. Kawamura, and T. Hattori, “Ac impedance, DSC and FT-IR investigations on (x)PVAc-(1 - x)PVdF blends with LiClO₄,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 1, pp. 55–61, 2006.
- [56] J. G. Hong, B. Zhang, S. Glabman, N. Uzal, X. Dou, H. Zhang, X. Wei, and Y. Chen, “Potential ion exchange Membranes and system performance in reverse electro dialysis for Power Generation: A Review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 486, pp. 71–88, 2015.
- [57] C. Lee, H. Park, Y. Lee, and R. Lee, “Importance of proton conductivity measurement in polymer electrolyte membrane for fuel cell application,” *Ind. Eng. Chem. reasearch*, vol. 44, no. 20, pp. 7617–7626, 2005.
- [58] J. Souquet-Grumey, R. Perrin, J. Cellier, J. Bigarré, and P. Buvat, “Synthesis and fuel cell performance of phosphonated hybrid membranes for PEMFC applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 466, pp. 200–210, 2014.
- [59] A. Muthumeenal, S. Neelakandan, P. Kanagaraj, and A. Nagendran, “Synthesis and properties of novel proton exchange membranes based on sulfonated polyethersulfone and N-phthaloyl chitosan blends for DMFC applications,” *Renew. Energy*, vol. 86, pp. 922–929, 2016.
- [60] S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar, “Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review,” *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 281–293, 2013.
- [61] S. Li, Z. Cui, L. Zhang, B. He, and J. Li, “The effect of sulfonated polysulfone on the compatibility and structure of polyethersulfone-based blend membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 513, pp. 1–11, 2016.
- [62] K. D. Kreuer, “On the development of proton conducting polymer membranes for

hydrogen and methanol fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 185, pp. 29–39, 2000.

- [63] “http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/technology_file/fuel_cell_hybrid.html.” [Online]. Available: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/technology_file/fuel_cell_hybrid.html. [Accessed: 24-Oct-2016].
- [64] “Tabelas de consumo/eficiência energética.” [Online]. Available: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/tabelas.asp>. [Accessed: 24-Oct-2016].
- [65] T. Elmer, M. Worall, S. Wu, and S. B. Riffat, “Fuel cell technology for domestic built environment applications: State of-the-art review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 913–931, 2015.