

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MEMBRANA POLIMÉRICA NAFION MODIFICADA COM ZEÓLITA E LÍQUIDO
IÔNICO PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Letícia Zanchet

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, maio de 2016.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**MEMBRANA POLIMÉRICA NAFION MODIFICADA COM ZEÓLITA E LÍQUIDO
IÔNICO PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Letícia Zanchet

Dissertação realizada sob a orientação do Prof^ª. Dra. Michèle Oberson de Souza e co-orientação da Prof^ª. Dra. Márcia Regina Becker, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, maio de 2016.

Dedico este trabalho ao meu querido
professor Roberto Fernando de Souza
(in memoriam)

“Tudo tem seu tempo determinado e há
tempo para todo propósito de baixo do céu.
Há tempo de plantar, e há tempo de colher o
que se plantou”. Eclesiastes 3.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a vida e a oportunidade de conquistar esta grande vitória.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza (*in memoriam*) por me conceder o privilégio de conviver e aprender com ele, por toda paciência, sugestões e discussões durante os três anos de iniciação científica. Grande sempre será minha consideração a ele, pois foi minha motivação para continuar na vida acadêmica.

À Professora Dra. Michèle Oberson de Souza por ter me acolhido como sua orientanda, mesmo em meio a dificuldades. Obrigada pelas sugestões e orientação deste trabalho.

À Professora Dra. Márcia Regina Becker pelas sugestões oportunas, pelas elucidações dos problemas, pela amizade, compreensão e pelas inúmeras consultorias pelo telefone.

À Professora Dra. Emilse Maria Agostini Martini pelo carinho e por sempre tentar estar presente.

Aos eternos amigos de laboratório que sempre estarão guardados em meu coração: Fernanda Fiegenbaum, Letícia Trindade, Edson Comin, Cristiano Favero e Viviane Dalmoro. Em especial agradeço à Fernanda Trombetta e ao Demétrius Lima, por estarem sempre dispostos a ajudar. Agradeço a amizade e a companhia de todas as horas da Kate Machado e da Fernanda Melo, e ao Gustavo Reichembach pela ajuda no laboratório.

À minha família, que está sempre presente, em especial a minha mãe Eni Simanke Zanchet pela compreensão, amor e carinho.

Aos meus amigos que mesmo não entendendo o motivo pelo qual escolhi Química, sempre me apoiaram.

Meu agradecimento mais recente, mas não menos importante, ao Thiago Guedes, pelo apoio na fase final deste trabalho, pelo incentivo, por estar sempre presente e por todo amor que demonstra.

À Capes pela ajuda financeira.

Ao PGCIMAT.

A todos que ajudaram na realização deste sonho, seja direta ou indiretamente.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOSiv

LISTA DE FIGURASvii

ABSTRACT15

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA19

2.1 Célula a Combustível19

2.1.1 Funcionamento da Célula a Combustível20

2.1.2 Tipos de Célula a Combustível21

2.1.3 Aspectos termodinâmicos e cinéticos26

2.1.4 Componentes de uma célula a combustível28

2.1.5 Eletrocatalisadores29

2.1.6 Membranas trocadoras de prótons30

2.2 ADITIVOS PARA MEMBRANAS EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL32

2.2.1 Líquidos Iônicos33

2.1.2 Zeólitas34

2.1.2.1 Zeólita ZSM-535

3 PARTE EXPERIMENTAL37

3.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO $C_{16}MI.CF_3SO_3$ 37

3.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA HZSM-538

3.3 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE COMPÓSITOS DE NAFION/ZEÓLITA/LÍQUIDO IÔNICO39

3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	40
3.4.1	Ressonância magnética nuclear de próton (¹ H RMN)	41
3.4.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	41
3.4.3	Difração de raios-X (DRX)	42
3.4.4	Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.4.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	42
3.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.4.7	Teste de Inchamento (WU)	43
3.4.8	Capacidade de troca iônica (IEC)	43
3.4.9	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	44
3.4.10	Ângulo de Contato com a água (WCA)	46
3.5	TESTE DE DESCARGA NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO	47
3.5.1	Preparação do conjunto membrana eletrodo (MEA)	47
3.5.2	Testes de desempenho na DEFC	48
4.1	SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TRIFLUOROMETANOSSULFONATO DE 1-HEXADECIL-3-METILIMIDAZÓLIO - C ₁₆ MI.CF ₃ SO	349
4.2	SÍNTESE DA ZEÓLITA HZSM-55	1
4.3	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MEMBRANAS N/HZ/LI	56
5	CONCLUSÕES	73
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático simplificado de operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

Figura 2. Mecanismo reacional da oxidação do etanol.

Figura 3. Esquema de uma curva de polarização ideal.

Figura 4. Ilustração dos componentes de uma célula a combustível.

Figura 5. Ilustração dos componentes de um MEA.

Figura 6. Fotografia de um conjunto MEA.

Figura 7. Estrutura química da membrana Nafion onde n, m e x são unidades de repetição do polímero.

Figura 8. Estrutura dazeólita HZSM-5².

Figura 9. Esquema reacional do líquido iônico C₁₆BMI.Cl.

Figura 10. Esquema reacional do líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃.

Figura 11. Fotografia da célula de ouro, aberta, empregada nas medidas de condutividade.

Figura 12. Representação da relação entre o ângulo de contato de a gota de água com a molhabilidade da superfície sólida.

Figura 13. Esquema do ângulo de contato entre a gota líquida e a superfície plana e horizontal; γ_{SV} e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido. No texto está igual?

Figura 14. Fotografia do líquido iônico trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio C₁₆MI.CF₃SO₃.

Figura 15: Espectro de RMN ¹H do líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃.

Figura 16. Espectro de infravermelho do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

Figura 17. Fotografia da zeólita HZSM-5.

Figura 18. Difratoograma de raios-X da HZSM-5.

Figura 19: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da zeólita HZSM-5.

Figura 20: Micrografia por MEV da zeólita HZSM-5; aumento de (a) 1.000x e (b) 5.000x.

Figura 21: Distribuição do tamanho de partícula da zeólita HZSM-5.

Figura 22. Fotografia da membrana N D2020.

Figura 23. Fotografia da membrana de compósito N/HZ.

Figura 24. Espectros de infravermelho das membranas N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 1 e do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

Figura 25. Curvas de TGA das membranas N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ//LI 1.

Figura 26. Curvas de DTG das membranas N 117, N D2020, N/ HZ, N/HZ/5/LI 0,1 e N/HZ/ LI 1.

Figura 27. Curvas de calorimetria diferencial de varredura das membranas N 117, N D 2020, N/HZ ,N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 1.

Figura 28. Imagens de MEV das membranas N D2020, N/HZ e N/HZ/ LI 1.

Figura 29. Imagens das gotas nas superfícies das membranas: N 117, N D2020, N/HZ e N/HZ/LI 1.

Figura 30. Absorção de água nas membranas N 117 , N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1, N/HZ/LI 0,2, N/HZ/LI 0,5 e N/HZ/LI 1 em diferentes tempos de imersão em água e a $80^\circ C$.

Figura 31. Curva de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas N 117, N D2020, N//HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5 ($T_{célula} = 80^\circ C$) em uma PEMFC.

Figura 32. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5 ($T_{\text{célula}} = 80^{\circ}\text{C}$) em uma DEFC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de Célula a Combustível

Tabela 2. Proporção de HZSM-5 e $C_{16}MI.CF_3SO_3$ na Nafion D2020.

Tabela 3. Valores dos principais ângulos 2θ da zeólita HZSM-5 e de seu padrão.

Tabela 4. Propriedades texturais da HZSM-5

Tabela 5. Capacidade de troca iônica da N 117 e das membranas preparadas N D 2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1, N/HZ/LI 0,2, N/HZ/LI 0,5 e N/HZ/LI 1.

Tabela 6. Resistência e condutividade das membranas N D2020, N/HZ e N/HZ/LI 1, a 25°C.

Tabela 7. Valores de OCP, densidade de corrente e de potência máximas e densidade de corrente na potência máxima das membranas em uma PEMFC.

Tabela 8. Valores de OCP, densidade de corrente e de potência máximas e densidade de corrente na potência máxima das membranas em uma DEFC.

ABREVIATURAS

BMI.BF₄ – Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

σ – Condutividade iônica

C₁₆MI.CF₃SO₃⁻ Trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

DAFC – Célula a combustível de álcool direto

DEFC – Célula a combustível de etanol direto

DMFC – Célula a combustível de metanol direto

DRX – Difração de raios-X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTG – Primeira derivada da curva termogravimétrica

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

i – Densidade de corrente

IEC – Capacidade de troca iônica

LI – Líquido iônico

MEA – Conjunto de membrana/eletrodo

MCFC – Célula a combustível de carbonato fundido

OCP – Potencial de circuito aberto

P – Densidade de potência

PAFC – Célula a combustível de ácido fosfórico

PCFC – Célula a combustível de cerâmica condutora de prótons

PEM – Membrana polimérica condutora de prótons

PEMFC – Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons

SOFC – Célula a combustível de óxido sólido

T_d – Temperatura de decomposição

TGA – Análise termogravimétrica

RESUMO

O progresso da sociedade está sendo marcado pelo aumento do consumo de energia. Energia esta proveniente, em grande parte, dos combustíveis fósseis. A fim de minimizar os efeitos causados pelo consumo exagerado, o desenvolvimento de tecnologias limpas, utilizando fontes renováveis, tem tomado espaço nas sociedades. Entre estas novas tecnologias destacam-se as células a combustível que podem ser consideradas alternativas limpas e eficientes para a obtenção de energia, pois estes sistemas emitem reduzidas quantidades de gases de efeito estufa ou utilizam combustíveis provenientes de fontes renováveis.

As células a combustível podem ser utilizadas em sistemas portáteis, como telefones celulares, computadores, e sistemas estacionários, tais como casas, hospitais ou escolas. Estes dispositivos podem utilizar diferentes tipos de combustíveis, como o gás hidrogênio ou álcoois. No entanto, esses dispositivos, para se tornarem economicamente viáveis e produzir energia em grande escala, ainda necessitam de melhorias. Assim, as pesquisas estão fortemente ligadas ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas para serem usados em células de combustível. A célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC) utiliza como eletrólito em seu sistema uma membrana polimérica, por exemplo a Nafion da Dupont. A Nafion tem sido utilizada por sua excelente estabilidade química, mecânica e térmica e elevada condutividade protônica. Entretanto, a Nafion oferece elevada permeabilidade ao etanol, causando consumo elevado deste combustível e diminuição no rendimento da célula. A fim de melhorar a resistência à permeabilidade ao etanol, polímeros alternativos têm sido estudados, bem como modificações na Nafion. De acordo com muitos pesquisadores, a adição de cargas inorgânicas hidrofílicas à matriz polimérica, Nafion, pode melhorar o desempenho da célula a combustível. Estudos mostram que cargas inorgânicas como as zeólitas adicionadas à Nafion melhoram sua resistência à permeabilidade, mas podem causar diminuição na sua condutividade protônica. Visando melhorar a condutividade das membranas poliméricas, têm sido realizados estudos sobre a incorporação de líquidos iônicos à matriz polimérica.

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades de transporte de prótons em membranas Nafion preparadas e modificadas pela adição da zeólita HZSM-5 e do líquido

iônico (LI) trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.CF_3SO_3$) e que utiliza hidrogênio ou etanol como combustível em uma célula.

As membranas de compósitos produzidas com 3 %, em massa, de zeólita HZSM-5 e diferentes quantidades de LI foram testadas em célula de combustível de etanol direto (DEFC) e em célula de combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC), com hidrogênio. Na PEMFC a presença da zeólita HZSM-5 e do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ contribuíram positivamente na obtenção de densidade de corrente máxima e densidade de corrente na potência máxima, alcançando valores de 242 mAcm^{-2} e 162 mAcm^{-2} , respectivamente. Em DEFC, a presença de zeólita HZSM-5 contribuiu positivamente para a obtenção de valores de densidades de corrente máxima, alcançando valores de $8,5 \text{ mAcm}^{-2}$ mas a presença do LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ não parece influenciar.

ABSTRACT

The society development has being marked by energy consumption increasing and essentially based on fossil fuels. In order to minimize the environment impact, new technologies involving renewable sources are object of researches. Fuel cells are considered a clean and efficient alternative device to produce energy with reduced emissions of greenhouse gases, which makes this technology very attractive nowadays. Fuel cells may be used in portable systems such as mobile phones, computers, and also in stationary systems such as houses, hospitals or schools. These devices may use different fuel types such as hydrogen gas or alcohols. However, fuel cell technology still need improvement to become economically viable and to produce energy at high scale. Thus, researches are strongly linked to develop new materials with specific properties to be used in fuel cells.

The commercial proton-exchange Nafion membrane is a fluorinated ionic polymer which shows excellent behavior as electrolyte in fuel cells. However, at temperatures higher than 80 °C, its conductivity decreases, and the membrane presents high permeability to ethanol. To eliminate or diminish these undesirable behaviors the membrane can be modified by addition of compounds. Introduction of zeolite to the Nafion membrane can diminish the permeability of ethanol, and the addition of ionic liquid can improve the conductivity of the polymeric material. The aim of this work is to evaluate the proton transport properties of composite membranes containing Nafion/zeolite HZSM-5/ionic liquid $C_{16}MI.CF_3SO_3$. The produced membranes were tested in a direct ethanol fuel cell (DEFC) and in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).

In the PEMFC, the presence of zeolite and ionic liquid contributed positively to obtain maximum current density and current density at maximum power. In DEFC the presence of zeolite positively contributed to obtain maximum current densities, but the presence of the ionic liquid does not show improvement of properties of the material.

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes energéticas renováveis tem se tornado crescente para o desenvolvimento sustentável. A substituição dos combustíveis fósseis, como petróleo, visa à diminuição da poluição emitida, geradas por sua queima. Além dos problemas ambientais, o petróleo é considerado uma fonte esgotável, e suas maiores reservas encontram-se em zonas de conflito. Desta forma, pesquisas que utilizem matrizes energéticas de fontes renováveis vêm ganhando espaço. Neste contexto, o estudo em geração de energia por células a combustível tem se tornado crescente por transformar energia química em elétrica, sem combustão e com alta eficiência. Muitos pesquisadores têm estudado diferentes tipos de células, tais como as células a combustível de membrana polimérica condutora de prótons (PEMFC), célula a combustível com álcool direto (DAFC), célula a combustível de óxido sólido (SOFC) e célula a combustível de carbonato fundido (MCFC). Entre estas, as DAFC que utilizam metanol (DMFC) ou etanol (DEFC) são apontadas como promissoras, pois utilizam fontes de energia renováveis e especialmente para dispositivos eletrônicos portáteis e aplicações veiculares, devido às suas características importantes: o reabastecimento rápido, operação a baixa temperatura e pressão, baixo custo do etanol e possibilidade de modelos compactos destes dispositivos.¹¹ Este dispositivo funciona através de duas reações químicas em dois eletrodos separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo, no caso da DEFC o etanol, e a redução de um oxidante no cátodo, como o oxigênio, com o auxílio de catalisadores especialmente desenvolvidos para este tipo de célula.

Este tipo de célula apresenta ainda muitos desafios para se tornar uma tecnologia viável como melhorar a cinética da reação no ânodo, reduzir a passagem do álcool através da membrana e melhorar a condutividade protônica do ânodo para o cátodo. A DEFC utiliza como eletrólito membranas poliméricas, sendo uma das mais comuns a membrana comercial, do tipo fluoropolímero, da DuPont, a Nafion.

A Nafion possui um ótimo desempenho no transporte dos prótons em baixas temperaturas (até 90°C) e boa resistência mecânica e química, mas uma alta permeabilidade ao álcool e decaimento da condutividade em temperaturas elevadas, o

que limita a sua utilização em células a combustível de metanol ou etanol direto. O álcool que permeia a membrana provoca dois efeitos negativos. O primeiro é a diminuição da energia química que é alimentada no ânodo, o segundo, são as duas reações eletroquímicas, simultâneas, de redução do oxigênio e de oxidação do álcool, que ocorrem nos sítios catalíticos no cátodo e que diminuem a eficiência global da célula.

A fim de melhorar o desempenho de uma DEFC, é necessário eliminar ou, pelo menos, reduzir a perda de combustível que atravessa a membrana. A literatura relata a modificação nas propriedades das membranas por formação de compósitos entre uma matriz polimérica e um composto inorgânico, em especial à base de silicatos por possuírem menor custo, disponibilidade, elevada hidrofobicidade, estabilidade térmica e efeito barreira.^{3,6,7,12,13} A adição de zeólitas, como carga inorgânica à base de silicato, em membranas poliméricas, tem melhorado suas propriedades mecânicas térmicas e as de barreira, junto ao aumento da absorção e retenção de água e da condutividade.³⁻⁸ Yildirim e colaboradores¹⁴ avaliaram que, na DMFC, a baixa permeabilidade ao metanol é mais crítica para se conseguir elevados valores de corrente do que a condutividade dos compósitos de ZSM-5 e Nafion.

Líquidos iônicos (LIs) são sais com ponto de fusão abaixo de 100°C, não voláteis, que apresentam um cátion orgânico de baixa simetria, como o amônio, piridínio, pirrolidínio, fosfônio ou imidazólio combinado a um ânion inorgânico poliatômico ou orgânico. Os líquidos iônicos são bons condutores protônicos e podem ser utilizados na célula a combustível^{9,10}. Estudos mostram que a eficiência da PEMFC pode ser melhorada em até 61%, com a utilização da Nafion impregnada com líquido iônico (LI) tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄). Os valores de densidade de corrente e a potência foram, ao menos, 50 vezes maiores que aqueles obtidos com a Nafion apenas hidratada.¹⁵

A combinação dos dois tipos de materiais acima mencionados, zeólita e líquido iônico, podem resultar em compósitos que ofereçam maior barreira à permeação do etanol, elevada retenção de água e que favoreçam a condutividade protônica nas membranas. Estudo recente avaliou os compósitos do LI bis(trifluorosulfonil)imida H-3-metilimidazólio (TFSI) com zeólita NaY na membrana Nafion, em diferentes

proporções. Foi observado que a condutividade dos compósitos, em atmosfera seca, aumentou com a temperatura e com frações superiores a 0,2 do LI.¹⁶

Neste estudo, tem-se particular interesse na preparação de membranas de compósitos de Nafion, zeólita HZSM-5, líquido iônico e de suas propriedades de transporte em uma DEFC. Serão preparadas membranas de compósitos de polímero Nafion com zeólita HZSM-5 e LI trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.CF_3SO_3$) em diferentes proporções de mistura. As membranas produzidas serão avaliadas quanto a sua espessura, a capacidade de troca iônica, condutividade iônica, inchamento, e seu desempenho em uma DEFC. Pretende-se previamente sintetizar a zeólita HZSM-5 com razão molar de Si/Al de 12 e o líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$. A zeólita será adicionada a Nafion D2020 (EW = 1100) na proporção de 3% e irá se variar a quantidade do líquido iônico no compósito. Avaliar as propriedades de transporte de prótons em membranas Nafion com zeólita impregnada com líquido iônico. Serão sintetizadas membranas produzidas e aplicadas em células a combustível de etanol direto com membrana polimérica trocadora de prótons (DEFC).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

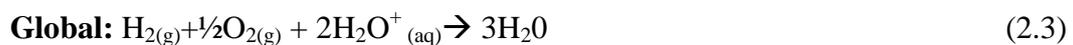
2.1 Célula a Combustível

Em 1839, o físico inglês William Groove, através de experimentos sobre a eletrólise d'água e realizando o processo inverso da reação da eletrólise, conceitua pela primeira vez as células a combustível. A aplicação prática das mesmas iniciou-se nos anos 60, quando a Administração Nacional da Aeronáutica e do Espaço (NASA) dentro de seus programas espaciais, iniciou a utilização de uma célula a combustível alcalina,(AFC).^{17,18}

Célula a combustível (CaC) é um reator eletroquímico capaz de gerar eletricidade, convertendo diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica e calor, sem ocorrência de combustão. Este sistema opera sob alimentação contínua do combustível, que pode ser oriundo de fontes renováveis, tornando esse equipamento uma alternativa para a produção de energia. Por apresentar uma natureza estática, as CaCs funcionam de maneira silenciosa, com uma alta eficiência teórica quando comparada aos dispositivos termoelétricos, com um amplo espectro de combustíveis que podem ser empregados, e uma ampla faixa de temperatura de operação limitada pelos diferentes tipos de eletrólitos. Devido à ampla faixa de temperatura de operação, estes dispositivos podem ser empregados tanto em aplicações móveis, como estacionárias. As CaCs com membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC) são consideradas alternativas promissoras para a geração de energia limpa e eficiente, possuindo aplicações veiculares.

2.1.1 Funcionamento da Célula a Combustível

A célula a combustível pode ser dividida em três partes principais: dois eletrodos, o cátodo e o ânodo, e um eletrólito, localizado entre os dois eletrodos. A título de exemplo trataremos do caso da CaC PEMFC que é alimentada por hidrogênio (o combustível) e oxigênio. No ânodo o gás hidrogênio, é oxidado formando um cátion hidrônio (H_3O^+) e liberando elétrons. Esses elétrons (e^-) fluem através de um circuito externo para o cátodo formando uma corrente elétrica. (O íon hidrônio, por sua vez, migra através do eletrólito em direção ao cátodo e na sua superfície, reage com o oxigênio na presença dos elétrons para produzir água, correspondendo a uma reação de redução. As reações básicas que ocorrem neste sistema são as duas semi-reações (2.1) e (2.2) e a global (2.3), apresentadas a seguir para uma célula a combustível do tipo PEMFC.



O potencial de equil\u00edbrio, a temperatura ambiente, \u00e9 1,23 V para a rea\u00e7\u00e3o global (3). O sistema operacional de uma c\u00e9lula a combust\u00edvel do tipo PEMFC est\u00e1 representado de maneira simplificada na Figura 1.

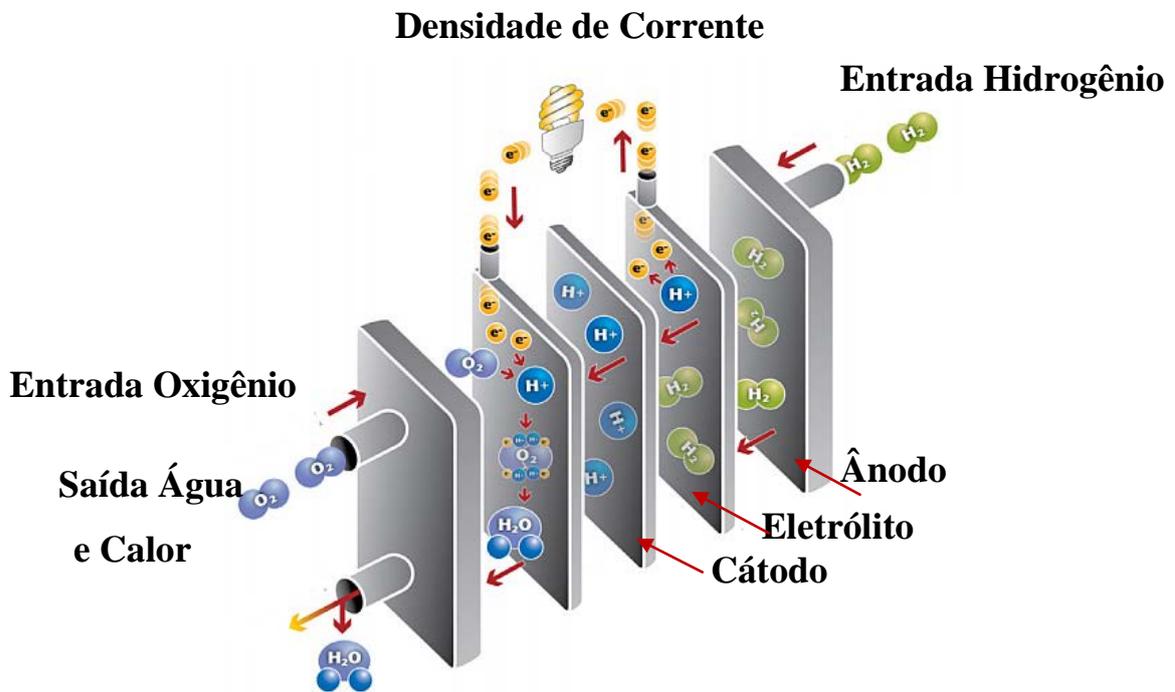


Figura 1. Desenho esquemático simplificado de operação de uma célula a combustível do tipo PEMFC

2.1.2 Tipos de Célula a Combustível

A Tabela 1 resume as características dos diferentes tipos de células a combustível.

Tabela 1. Tipos de Célula a Combustível

Tipos de célula a combustível	Eletrólito	Temperatura de operação	Eficiência elétrica
Célula a óxido sólido			
(SOFC)	Zircônia	900-1000°C	35-43%
Célula a carbonato fundido	Mistura de $\text{LiCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	600-650°C	45-47%
(MCFC)			
Célula a ácido fosfórico	Ácido ortofosfórico	190-210°C	>40%
(PAFC)			
Célula alcalina	Hidróxido de potássio	90-100°C	60%
(AFC)			
Célula de membrana trocadora de prótons	Membrana polimérica	50-80°C	53-60% - Portátil 25-35% - Estacionária
(PEMFC)			
Célula a álcool direto	Membrana polimérica	25– 110°C	20-40%
(DAFC)			

Existem vários tipos de CaC's disponíveis, a classificação pode ser feita de uma forma geral, pela eficiência elétrica, eletrólito utilizado, combustível, aplicações, mas também pela sua temperatura de operação.

Células a combustível de óxido sólido (SOFC), utilizam como eletrólitos óxidos que possuem considerável condutividade iônica em temperatura acima de 800°C. Devido à alta temperatura de operação (800 a 1000 °C), as reações nos eletrodos ocorrem de forma rápida e permitem que a reforma do combustível seja realizada de maneira interna. A vantagem desta célula é que os eletrodos podem reformar outros

combustíveis, gerando o hidrogênio para alimentação. Dispensam a utilização de metais nobres como catalisadores. Estas células são indicadas para geração de energia em alta escala, onde a variação da temperatura pode ser controlada.

Para as células a carbonato fundido (MCFC), utiliza-se uma mistura de carbonato de lítio e potássio fundidos como eletrólito, utiliza-se como material de eletrodo níquel para o ânodo e óxido de níquel com incrustações de lítio para o cátodo, que é um semicondutor do tipo p. A reforma endotérmica do gás natural para gerar hidrogênio pode ser realizada na própria coluna de unidades de células, eliminando-se o reformador. A temperatura de operação é em torno de 650°C. São indicadas para aplicações que requerem alta escala de potência.

Estes dois tipos de célula a combustível descritos pertencem ao grupo das células de alta temperatura, outras células operam a temperaturas baixas como as denominadas células a combustível de ácido fosfórico, também conhecidas como (PAFC), o eletrólito é ácido fosfórico concentrado (90-100% m/m).Essas células operam a temperaturas entre 160-200 °C. O calor produzido na reação não é auto-suficiente para ser aproveitado em cogeração, mas pode ser utilizado em sistemas estacionários, como para o aquecimento de ambiente e água, por exemplo. Possui como vantagem a possibilidade de usar comocombustível o hidrogênio contaminado com dióxido de carbono e como oxidante o oxigênio ou o ar. Os eletrodos consistem de carbono e arranjado em pares justapostos em série. Os catalisadores nesta célula são a base de metais nobres como a platina.

As células a combustível alcalinas (AFC)utilizam como eletrólito uma solução de KOH (hidróxido de potássio) para o transporte de ânions do cátodo para o ânodo, liberando água. Operam em baixas temperaturas, mas possuem sensibilidade à presença de dióxido de carbono, pois pode provocar a reação com os (íons OH⁻) formando íons carbonatos, que bloqueiam os poros dos eletrodos. Por esta razão o combustível hidrogênio e o agente oxidante devem possuir elevado grau de pureza. Este tipo de célula a combustível é a mais utilizada pela NASA, em operações espaciais, em transportes como veículos de frota e em tecnologia militar.

O eletrólito em um sistema eletroquímico não precisa necessariamente ser uma solução eletrolítica, podendo também ser uma membrana condutora iônica. Esse é o caso das denominadas células a combustível de eletrólito polimérico sólido, ou (PEMFC) nas quais o eletrólito é uma membrana polimérica, como por exemplo Nafion

(desenvolvida pela E.I. DuPont). As células a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC), possui eletrodos de difusão gasosa, separados por eletrólito sólido, uma membrana polimérica. A mais utilizada é a membrana Nafion, composta por um polímero perfluorado de tetrafluorpolietileno, com grupamentos sulfônicos ligados as cadeias laterais. O conjunto eletrodo/membrana/eletrodo é denominado de (MEA).

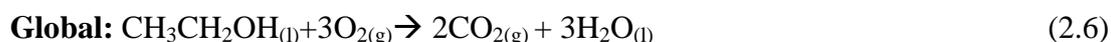
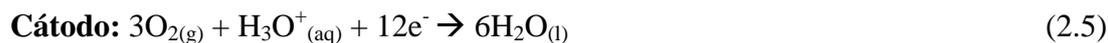
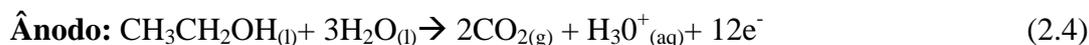
As PEMFCs têm suscitado grande interesse devido ao grande potencial para geração de energia, pois apresentam elevada densidade de potência, baixa temperatura de operação, estabilidade química e são de fácil manuseio. O combustível padrão deste tipo de célula é o hidrogênio, porém, alguns desafios ainda precisam ser vencidos, pois o mesmo possui elevado custo de produção, e encontra barreiras no armazenamento e manuseio, por ser um gás explosivo, e não poder ser armazenado em qualquer ambiente. Neste contexto a busca por combustíveis alternativos como os álcoois estão tomando posições de destaque.

No Brasil, através da biomassa, o uso do etanol como combustível nas células de etanol direto (DEFC's), é uma alternativa atraente por ter a possibilidade de produção em grande escala, ter uma ampla rede de distribuição em funcionamento nos postos, pois o etanol já é utilizado nos automóveis por motores a combustão, não necessitando modificar a infraestrutura de distribuição já estabelecida no país. O fato de ser um biocombustível ou seja, renovável, menos tóxico que o metanol, demonstra outra característica relevante para o seu uso.

A denominada célula a combustível de álcool direto, ou (DAFC), constitui uma exceção à classificação das células baseada no eletrólito que utilizam. Nesse caso, a denominação da célula deve-se ao fato de que o combustível utilizado etanol (DEFC) ou metanol (DMFC), é introduzido diretamente no ânodo.

As células a combustível de álcool direto (DAFC) são consideradas uma subclasse da PEMFC,²¹ geram energia pela reação de oxirredução, porém apresentam obstáculos a serem vencidos, por exemplo, a cinética lenta da reação, necessitando de catalisadores específicos para acelerar o processo de oxidação e não desativarem com os produtos intermediários da oxidação do etanol.²²⁻²⁵ As membranas para este tipo de células ainda precisam ser aprimoradas para suportarem temperaturas elevadas e

diminuir a permeabilidade ao etanol. As reações que acontecem em uma DEFC estão descritas abaixo (2.4),(2.5) e (2.6).^{26,27}



A oxidação total do etanol, passa por etapas de adsorção, desidrogenação, quebra da ligação C-C, oxidação do CO resultante, e de outros CH_x intermediários adsorvidos.²⁸ No entanto, a oxidação completa do etanol é mais difícil de acontecer como mostra a Figura 2, outras rotas também são observadas, gerando acetaldeído (CH₃CHO) e ácido acético (CH₃COOH).²⁰ Estudos realizados confirmam os intermediários formados, como produtos da reação incompleta da oxidação do etanol, como o acetaldeído (CH₃COH) e o ácido acético (CH₃COOH), por diferentes técnicas como a cromatografia (líquida e gasosa),²⁹ espectroscopia de massas eletroquímica diferencial (DEMS),³⁰ e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier *in situ* (FTIRS).¹

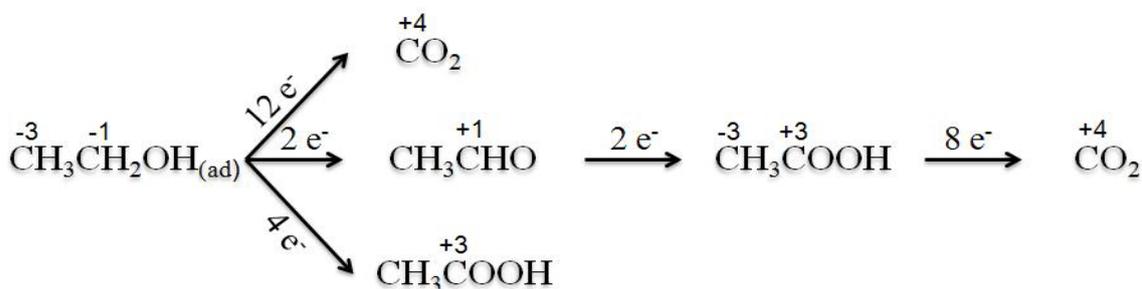


Figura 2. Mecanismo reacional da oxidação do etanol.

A formação destes intermediários acarretam o envenenamento do catalisador e consequentemente a diminuição da eficiência global da célula.

No grupo de células de alta temperatura, as células de carbonatos fundidos (MCFC) e cerâmicas (SOFC), são adequadas para aplicações estacionárias, porém existem problemas relacionados com os materiais utilizados nas altas temperaturas de operação. As células a combustível de baixa temperatura (até 200 °C) como as PEMFC, são as mais indicadas para veículos devido à baixa temperatura de operação, à tolerância do eletrólito por dióxido de carbono (CO₂). Mas pode ser obtidas altas densidades de potência com alta eficiência. As células de ácido fosfórico (PAFC) já possuem módulos comerciais, com uma produção de energia elétrica estacionária na ordem de 200 kW. Os inconvenientes relacionados às células de baixa temperatura são os elevados custos da membrana e do eletrocatalisador platina, utilizado nos eletrodos da célula PEM e a sensibilidade a CO₂ da célula alcalina (AFC).

2.1.3 Aspectos termodinâmicos e cinéticos

O desempenho da CaC é avaliado por uma curva de polarização, onde na descarga da célula ocorre a variação do sobrepotencial em função da corrente elétrica.

Uma curva de polarização (E versus i), o potencial teórico ou potencial de equilíbrio da célula depende das reações eletroquímicas entre o combustível do ânodo que podem ser tanto o hidrogênio, como o etanol, e o combustível do cátodo normalmente oxigênio. A Figura 3 mostra uma curva de polarização de uma célula a combustível do tipo PEMFC.

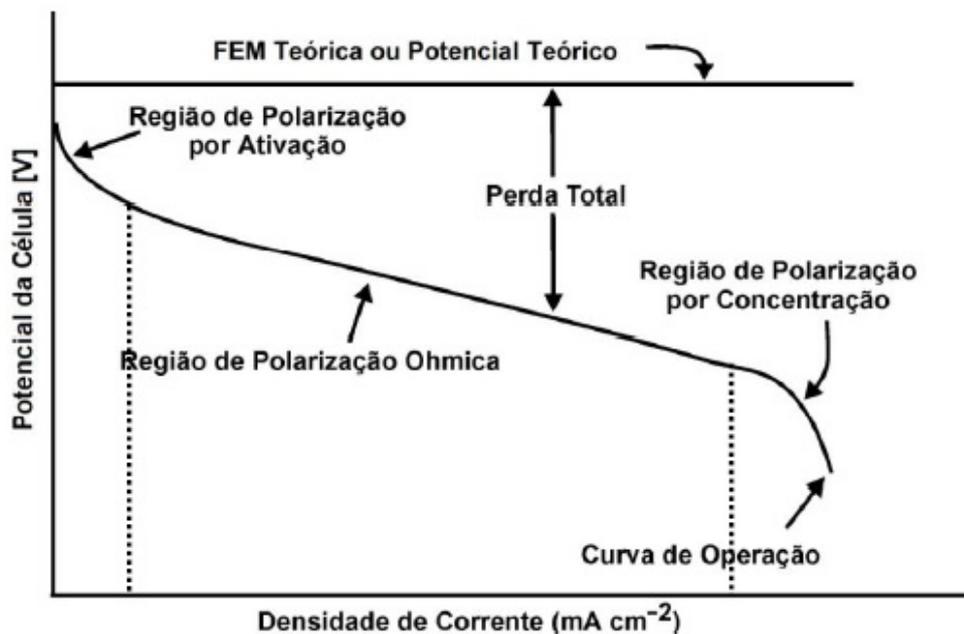


Figura 3. Esquema de uma curva de polarização típica .

Considerando uma curva de polarização, tem-se em baixas densidades de corrente, uma região de polarização por ativação, onde o potencial da célula decai de forma acentuada, e atribui-se parte destas perdas à cinética lenta da redução do oxigênio. Na região de polarização ôhmica, a resistência ôhmica aumenta e ocorre uma queda do potencial, pois nesta região a resistência ao fluxo dos íons na membrana e do fluxo de elétrons no catalisador também é aumentada. Na região de polarização por concentração, em altas densidades de corrente, predominam os fenômenos relacionados ao transporte de massa, devido à escassez de gases reagentes na superfície do eletrodo.³¹

As curvas de polarização são convertidas para densidade de potência vs. densidade de corrente pela multiplicação do potencial e da densidade de corrente em cada ponto da curva.

2.1.4 Componentes de uma célula a combustível

A PEMFC é composta por três componentes distintos: um conjunto membrana/eletrodo chamado de (MEA), duas placas bipolares, e dois separadores de Teflon para assegurar a vedação e evitar o circuito aberto. Figura 4.

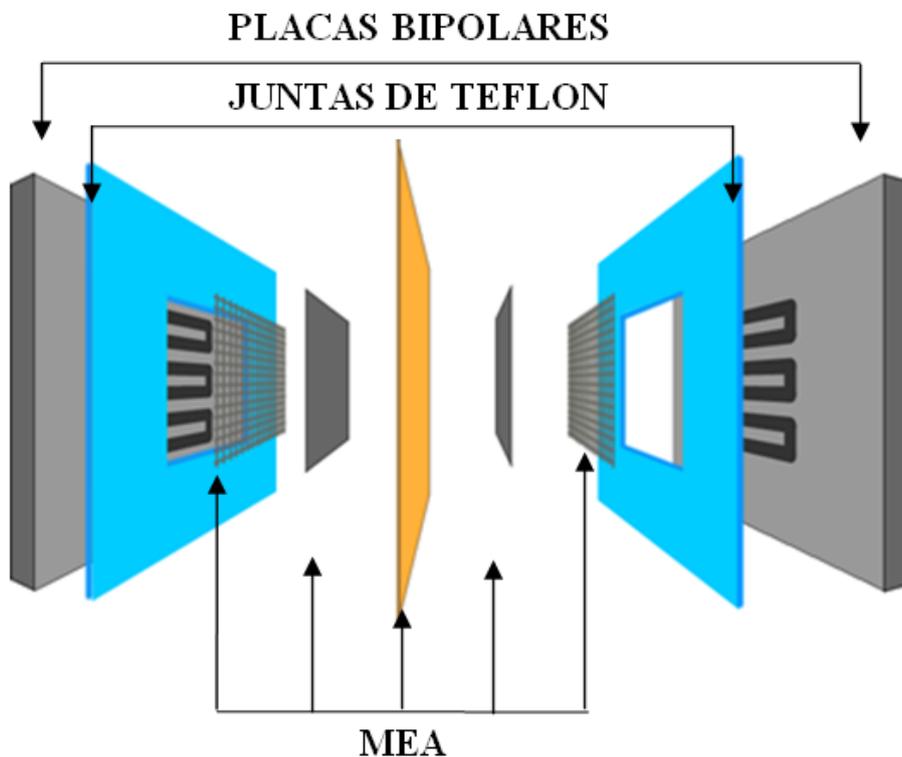


Figura 4. Ilustração dos componentes de uma célula a combustível.

O funcionamento de uma PEMFC depende do conjunto membrana/eletrodo, como mostra a Figura 5. O eletrodo de difusão gasosa é composto de duas camadas distintas: a camada catalítica, onde se encontra disperso o eletrocatalisador e a camada difusora. A camada catalítica é composta de uma mistura de partículas do eletrocatalisador, como por exemplo platina (Pt), suportada em carbono, disperso sobre uma base de negro de fumo e um ionômero, a Nafion. Como camada difusora é utilizado um tecido de carbono trançado. A camada catalítica juntamente com a difusora

são responsáveis pela oxidação e redução dos combustíveis. O eletrólito sólido, a membrana polimérica possui a função de transportar os prótons do ânodo ao cátodo.

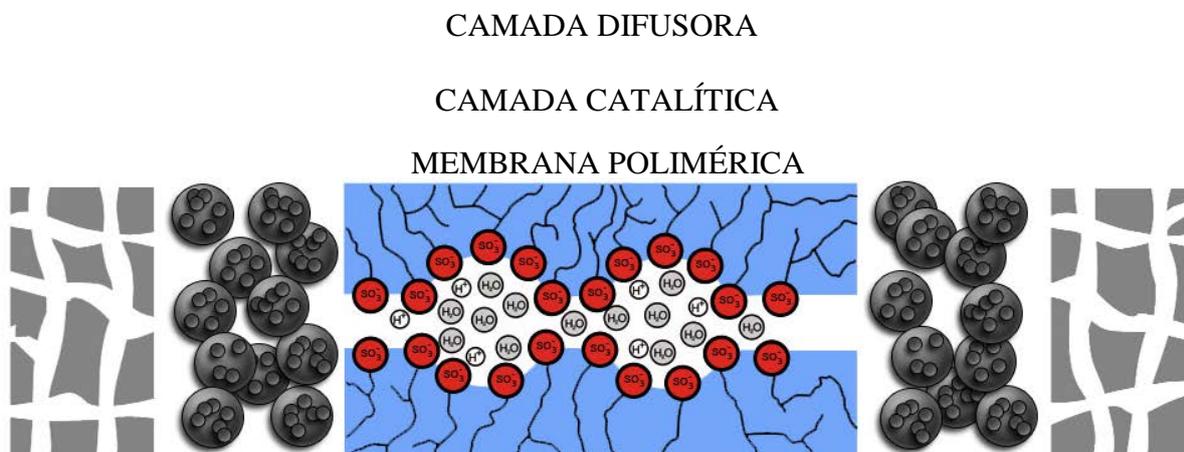


Figura 5. Componentes do MEA.

2.1.5 Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores utilizados neste tipo de célula a combustível, são nanopartículas metálicas, que permitem obter uma maior área específica, de platina ou ligas Pt-M, onde M é um metal de transição como o Sn, Ni, Mo, Ru, Fe, Co, entre outros. Essas nanopartículas são suportadas em carbono, esse sendo condutor e com alta área específica.

As nanopartículas das ligas metálicas à base de platina são ainda hoje em dia os catalisadores mais estudados para a oxidação de álcoois. Com a utilização destes eletrocatalisadores, a susceptibilidade dos sítios de platina ao intermediário CO é diminuída, pois o segundo metal ligado à platina pode promover a formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, onde estas espécies oxigenadas oxidam o CO_{ads} a CO_2 através do mecanismo bifuncional ou efeito eletrônico. O mecanismo bifuncional baseia-se no fato de que um metal, menos nobre que a platina, fornece espécies superficiais contendo oxigênio (oxi-hidróxidos) que atuam como um oxidante químico,

oxidando CO a CO₂ e liberando o sítio catalítico de platina para uma nova adsorção. Chu e colaboradores,²⁵ demonstraram que uma liga com o metal Sn, é mais eficiente para a oxidação do etanol e que a liga do metal com Ru é mais adequada para a célula operada com metanol. A Figura 6 mostra uma fotografia de um dos conjuntos MEA utilizados neste trabalho.

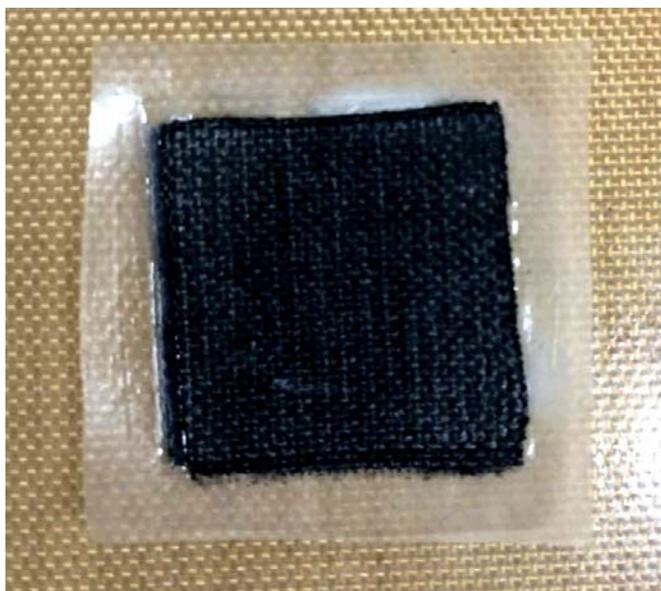


Figura 6. Conjunto membrana-eletrodo (MEA).

2.1.6 Membranas trocadoras de prótons

A membrana Nafion, constituída por uma cadeia de poli(tetrafluoroetileno) funcionalizado com grupos sulfônicos como mostra a Figura 7.

Esta membrana é responsável pelo transporte dos íons H⁺, formados no ânodo até a interface do eletrodo catódico, até completar o circuito elétrico. O transporte dos prótons ocorre através dos canais formados quando a membrana está hidratada através dos grupos sulfônicos presentes na estrutura da membrana. Além de ser capaz de manter a hidratação, esta membrana precisa ter uma baixa permeabilidade tanto a gases como a

líquidos, para que a reação ocorra na face do catalisador, não ultrapassando a membrana e fazendo o sistema entrar em *crossover*.

Figura 7. Estrutura química da membrana Nafion onde n,m e x são unidades de repetição do polímero.

A Nafion, apresenta baixa eficiência quando trabalha com o combustível etanol, pois apresenta permeabilidade elevada a este combustível. A permeação do etanol leva o sistema em *crossover*, devido ao encontro das espécies reagentes no eletrólito, o que acaba gerando um potencial misto, e diminui o desempenho global da DEFC. A membrana Nafion apresenta alta condutividade em temperaturas inferiores a 80 °C, mas devido a sua perda de retenção de água em temperaturas superiores, a mesma perde significativamente a sua propriedade condutora. Um dos maiores desafios relacionado a este tipo de célula corresponde ao desenvolvimento de membranas alternativas, para as quais a permeabilidade ao etanol seja reduzida sem prejudicar a condutividade, sendo que ela sejam mais eficientes a temperaturas superiores a 80°C, a fim de favorecer a cinética da reação.

2.2 ADITIVOS PARA MEMBRANAS EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Dentre uma parcela de estudos em DEFC, o principal objetivo visa reduzir a permeação do álcool e desenvolver materiais ou modificar aqueles já existentes.

Uma membrana ideal deve ter algumas propriedades específicas, principalmente quando utilizada em uma célula a combustível de álcool direto. Esta deve ser quimicamente e mecanicamente estável, inibir a passagem do álcool do ânodo para o cátodo e permitir a transferência dos prótons de forma eficiente.

Pesquisas estão sendo feitas a fim de obter membranas poliméricas com alta estabilidade térmica e alta condutividade através da adição de líquidos iônicos na matriz do polímero. Em um estudo, Yang e colaboradores,¹⁰ modificaram membranas Nafion 115 pela incorporação do cátion de LI 1-butil-3metilimidazólio (BMI⁺). Medidas de permeabilidade demonstraram que a permeação diminuiu de 10^{-6} para 10^{-8} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, porém também diminuiu a condutividade das membranas.

Atualmente, a utilização de zeólitas na formação de compósitos poliméricos, também estão sendo investigadas. A presença de zeólitas com estrutura porosa regular e com canais de dimensão molecular pode diminuir a permeação do etanol. Além de que, a acidez superficial das zeólitas pode proporcionar um bom nível de condutividade de prótons e quando incorporadas numa matriz polimérica pode manter uma alta absorção de água nas membranas a temperaturas elevadas, o que pode levar em aumentando na densidade de potência da célula. Membranas de compósitos polímero/zeólita para utilização em DAFCs estão sendo relatadas na literatura como membranas de Nafion/zeólitaA,³ Nafion/HZSM-5,¹²⁻¹⁴ Nafion/zeólita/beta,⁵ e Nafion/analcine/faujasite,⁶ Nafion/chabazite.³²

A combinação dos dois tipos de materiais acima mencionados, zeólita e líquido iônico, pode resultar em materiais compósitos que favoreçam a condutividade protônica das membranas, diminuam a permeabilidade e apresentem um desempenho favorável na célula a combustível de álcool direto.

2.2.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são conhecidos desde o século passado e utilizados em diversas aplicações, principalmente em eletroquímica. Estes podem ser compostos de um grande número de cátions e ânions, com variação de possibilidades de 10,¹⁸ o que torna os líquidos iônicos uma das classes mais abrangentes dentro da química.³³

O termo líquido iônico (LI), é estendido a sais fundidos abaixo de 100°C, e que permanecem líquidos a um considerável intervalo de temperatura. Esta possibilidade é atribuída ao fato de os líquidos serem compostos apenas por íons, fracamente coordenados que não conseguem formar rede cristalina, pois a combinação de um cátion volumoso e assimétrico e um ânion de carga deslocalizada, afeta a cristalização devido à redução na interação entre eles e na energia de rede do sal.¹⁶

As propriedades físico-químicas destes compostos os tornam diferenciados, como a pressão de vapor desprezível, elevada condutividade iônica, uma elevada estabilidade térmica.^{34,35} Adicionalmente, em relação a seu uso em reatores eletroquímicos, os LIs tem uma ampla janela eletroquímica, ou seja, pode ser aplicada uma ampla faixa de potencial sem que ocorram reações de oxidação ou redução, o que corresponde a uma elevada estabilidade eletroquímica. Devido a estas propriedades, os líquidos iônicos tem atraído atenção dos pesquisadores em diversas aplicações, dentre elas em processos eletroquímicos, como nas baterias,³⁶ capacitores,³⁷ e principalmente nas células a combustível.^{15,38,39}

Nas células a combustível os líquidos iônicos estão sendo investigados com o intuito de melhorar o seu desempenho. Nas membranas existem duas formas de inserir o LI, pode ser impregnado na membrana,⁴⁰ ou sintetizado com o polímero.¹⁶ Diversas pesquisas relatam que os líquidos iônicos impregnados no polímero Nafion permitem aumentar a temperatura de operação de uma PEMFC, além de melhorar o transporte dos prótons. Neves e colaboradores, comprovou em seus estudos que a membrana trocada com o cátion (TEMPA⁺), feniltrimetilamônio tem a capacidade de absorver mais água que a membrana comercial, o que a torna mais atraente, pois assim a membrana apresenta-se em melhor condições para efetuar o transporte dos prótons.⁹

2.1.2 Zeólitas

Em 1756 o mineralogista sueco Axel Cronstedt foi o primeiro a presenciar um material à base de silicato que, em contato com o calor, “fervia”. Na época, Cronstedt não chegou a concluir que suas pedras ferviam por conter água armazenada nos seus microporos. Mais de duzentos anos se passaram para o conceito de zeólita ser introduzido, termo originado nas palavras gregas *zéo* e *lithos*, significando pedra que ferve. Em 1932, McBain associa o conceito de peneira molecular às zeólitas, pois são sólidos porosos que possuem a capacidade de peinerar em escala molecular.

As zeólitas apresentam uma estrutura de rede tridimensional. Os elementos básicos das zeólitas são tetraedros de tipo TO_4 que são chamados de unidade de construção primária, onde o átomo “T” pode ser átomos de Al e Si para as zeólitas clássicas, mas muitos outros átomos hoje em dia podem ser representados por T, como por exemplo Ga, Ge, B, Fe, P, Co, Zn. No centro do tetraedro está o átomo “T” e nos vértices estão os átomos de oxigênio. A união entre os tetraedros é realizada pelos átomos de oxigênios, ou seja, cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Como o estado de oxidação do átomo de Si é (+4), do Al, (+3) e do O, (-2), na estrutura, um tetraedro SiO_4 é neutro enquanto o tetraedro AlO_4 tem uma carga (-1). Para que a estrutura esteja globalmente neutra, cátions compensadores de carga são presentes na estrutura. É por essa razão que as zeólitas tem igualmente a propriedade de trocadora iônica.

As estruturas das zeólitas são decorrentes da combinação de forma repetitiva de arranjos dos tetraedros. Assim esses sólidos são cristalinos e contém cavidades e canais que também se encontram de forma organizada. A Figura 8, i na sessão 2.1.2.1 ilustra essa organização no caso da zeólita HZMS-5. As interações tridimensionais acarretam formação de cavidades internas grandes e diversos canais que atravessam a zeólita. A grande proporção de cavidades e canais desses sólidos cuja dimensão é da ordem do tamanho de moléculas e a possibilidade de modificar a relação Si/Al, conferem a esses sólidos características particulares, tais como: alta área específica, alta capacidade de adsorção, estruturas capazes de serem altamente hidrofóbicas ou altamente hidrofílicas,

tamanho dos canais e cavidades compatíveis para reter seletivamente diversas moléculas e influenciar as seletividade.²A composição química da zeólita é expressa como a proporção Si/Al, onde o alumínio é responsável pela sua acidez superficial e hidrofiliçidade.⁴¹

Para obter zeólitas específicas, a síntese deve ser bem controlada, em particular: uso de moléculas ditas direcionadoras de estruturas em volta das quais os tetraedros se organizam durante o crescimento da rede cristalina que são eliminadas após a síntese, natureza das fontes de sílica e alumínio, razão Si/Al (concentração dos reagentes de partida), ordem da adição dos reagentes, temperatura e pressão, tamanho e formato do reator para a síntese. O conjunto desses parâmetros permite influenciar a estrutura, tamanho do poro, e o número de átomos por célula unitária das zeólitas. Como já foi comentado, tendo em vista que junto à estrutura da zeólita há cátions compensadores de carga, esses podem ser trocados. Assim, pode se obter uma mesma estrutura cristalina (uma mesma zeólita), por exemplo, numa forma sódica quando o cátion compensador de carga é Na⁺, ou protonada, quando o cátion é H⁺. Por ter um cátion trocável, as zeólitas, se tornam forte candidatas para fabricar materiais para membranas trocadoras de prótons. No entanto, a adição de zeólitas modificam as propriedades mecânicas dos materiais e esses apresentam defeitos como rachaduras ou lacunas e propriedades mecânicas deficientes, como fragilidade.⁴²

A condutividade das zeólitas é fortemente influenciada pela quantidade de água adsorvida, elas possuem uma boa condutividade iônica até 100°C, considerando que estejam 100% umidificadas.⁴³ Estudos mostram, que em PEMFCs operando em temperaturas altas, a presença de zeólita na membrana pode ajudar a reter a água livre ou fracamente ligada dentro do agrupamento iônico hidrofílico.⁴¹

2.1.2.1 Zeólita ZSM-5

As zeólitas designadas pela sigla ZSM (*Zeolite Socony Mobil*), pertencem à família de zeólitas pentasil ou MFI e suas principais características são de possuírem um alto percentual de silício. Estas podem ser sintetizadas com uma relação de Si/Al entre

7,5 e infinito. A zeólita HZSM-5, Figura 8, apresenta um sistema de canais retilíneos e paralelos com uma abertura de 10 átomos correspondendo a um diâmetro em torno de 6Å.

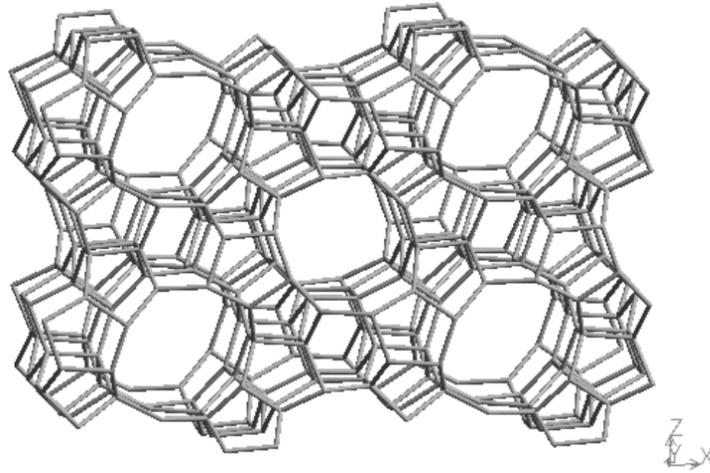


Figura 8. Estrutura da Zeólita HZSM-5².

A zeólita HZSM-5 pode ser sintetizada com por diversas razões Si/Al, a razão escolhida foi de 12, por apresentar maior quantidade de Alumínio, o que acarreta numa maior hidrofiliçidade deste material.

Essa dissertação tem como objetivo avaliar as propriedades de transporte de próton em membranas do tipo Nafion/zeólita/líquido iônico. As membranas produzidas foram testadas em uma célula a combustível de etanol direto DEFC e PEMFC . A contribuição do presente trabalho será o desenvolvimento de membranas poliméricas que favoreçam a transferência protônica que ocorre, nas reações de oxirredução, em uma célula a combustível, para produção de energia elétrica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Primeiramente foram realizadas as sínteses do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ e da zeólita HZSM-5. Logo após, foram preparados compósitos de Nafion/ HZSM-5/LI, em diferentes proporções em massa. Pelo método *casting*, foram produzidas membranas dos compósitos. Os materiais sintetizados e as membranas produzidas foram caracterizados.

3.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO $C_{16}MI.CF_3SO_3$

O líquido iônico trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.CF_3SO_3$) foi sintetizado conforme literatura¹⁶ com pequenas modificações. Nesta síntese, os reagentes utilizados foram 1-metilimidazólio 99% da ALDRICH, diclorometano p.a da VETEC, acetato de etila p.a da VETEC, ácido trifluorometanossulfônico da AEROS Organic e 1-cloro-hexadecano p.a da AEROS Organic.

A mistura de 1-metilimidazólio, previamente purificado, com 1-clorohexadecano foi aquecida e deixada por 48 h, sob agitação a 100-120 °C. O produto desta reação foi o líquido iônico cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.Cl$). Após o resfriamento até temperatura ambiente, o acetato de etila foi adicionado à solução, sob agitação, durante 5 min. Em seguida, a purificação do produto pela extração do solvente foi realizada. O produto, um sólido de cor amarela, constituído por cloreto de 1-hexadecil-3-metilimidazólio, foi seco sob vácuo. A Figura 9 apresenta o esquema desta reação.

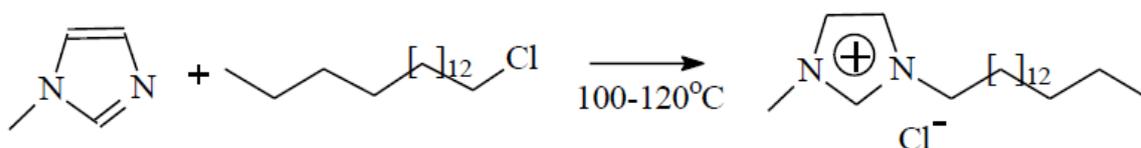


Figura 9. Esquema reacional do líquido iônico $C_{16}BMI.Cl$.

A etapa seguinte da síntese consistiu na troca aniônica entre o cloreto e o trifluorometanossulfonato para a formação do líquido iônico trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio. Dissolveu-se em 30 mL de água 400 mmol de líquido iônico C₁₆MI.Cl. A essa mistura foi adicionado 450 mmol de NaOH, o que corresponde a um excesso estequiométrico, previamente dissolvido em 10 mL de água. A mistura foi colocada em um balão imerso em banho de gelo e conectado a um funil de adição, no qual foi adicionado vagarosamente 450 mmol do ácido trifluorometanossulfônico (CF₃SO₃H). Após três horas, houve a formação de uma solução amarelada e viscosa, o que evidenciou a formação do produto C₁₆MI.CF₃SO₃. O produto formado foi solubilizado em 150 mL de diclorometano, filtrado em uma coluna de Celite e purificado com água para remoção do NaCl residual. O produto final foi um sólido amarelado com rendimento aproximado de 80 %. Figura 10 mostra o esquema da reação.

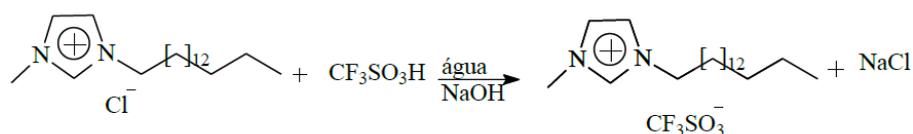


Figura 10. Esquema reacional do líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃.

3.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA HZSM-5

Para a síntese da zeólita HZSM-5, com razão de Si/Al = 12, foram utilizados os reagentes sílica (SiO₂) da AEROSIL 200 DEGUSSA, hidróxido de sódio (NaOH) p.a da MERCK, hidróxido de tetrapropilamônio (TPA-OH) em solução 1mol.L⁻¹ da ALDRICH e Aluminato de sódio (NaAlO₂) p.a da ALDRICH.

Primeiramente foi realizada a preparação de um gel aquoso, obtido pela mistura de 1,94 g de hidróxido de sódio, 27 mL de TPA-OH e 22,37 g de sílica. O gel produzido

foi levado para a etapa de cristalização em autoclaves de 200 mL, por 16 horas a 100 °C. Após o resfriamento, às autoclaves foi adicionado o aluminato de sódio. Em seguida, as autoclaves retornaram à estufa, na temperatura de aproximadamente 180 °C e por 48 h.

Após a etapa de cristalização, as autoclaves contendo cristais de zeólita ZSM-5 foram resfriadas em água corrente. O material obtido foi filtrado a vácuo, com um funil de Büchner, e lavado com água deionizada até o efluente atingir pH neutro. O precipitado resultante foi transferido para um vidro de relógio e seco em estufa a aproximadamente 70 °C.

Para a obtenção da ZSM-5 na forma ácida, foi realizada a troca iônica dos íons sódio por íons amônio utilizando solução 1 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio (NH₄Cl) p.a. da DINÂMICA, sendo o pH da solução ajustado em 4,5 com ácido nítrico (VETEC, 65%). A reação de troca, realizada duas vezes, foi feita durante 2 horas sob agitação e aquecimento a 75 °C e em seguida foi realizada uma filtração e lavagem com água deionizada até pH neutro. Após a filtração, o produto foi seco em estufa a 110 °C e calcinado em mufla, a 550 °C, sendo assim, a forma NH₄ZSM-5 foi convertida em HZSM-5.

3.3 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE COMPÓSITOS DE NAFION/ZEÓLITA/LÍQUIDO IÔNICO

Em um recipiente com tampa, de 100 mL, aproximadamente 600 mg de Nafion D2020 foi solubilizada em 7 mL de dimetilformamida (DMF) p.a ALDRICH, e, a esta solução foram adicionados 3% em massa (18 mg), de zeólita HZSM-5 e líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃, em proporções de massa HZSM-5/C₁₆MI.CF₃SO₃ de 1/0,1; 1/0,2; 1/0,5 ou 1/1.

Em seguida, pelo método *casting*, as misturas foram vertidas em placas de *petry* com diâmetro de 6 cm.^{44,45} As mesmas foram mantidas em temperatura ambiente, por 48 h, para evaporar o excesso de solvente. Após este período, as membranas sofreram

tratamento térmico em estufa a vácuo a 125 °C durante 2h. As membranas foram nominadas conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Proporção de HZSM-5 e C₁₆MI.CF₃SO₃ adicionadas à Nafion D2020.

Amostra	Nafion D2020(mg)	Zeólita HZSM-5 (mg)	LI C₁₆MI.CF₃SO₃ (mg)	Proporção de HZSM5/C₁₆MI.CF₃SO₃
ND2020	600	-	-	-
N/HZ	600	18	-	-
N/HZ/LI 0,1	600	18	1,8	1/0,1
N/HZ/LI 0,2	600	18	3,6	1/0,2
N/HZ/LI 0,5	600	18	9,0	1/0,5
N/HZ/LI 1	600	18	18	1/1

As membranas foram avaliadas quanto a sua espessura com um micrômetro, em dez pontos distintos e obtendo-se a média dos valores.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃ foi caracterizado por espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN), quanto à pureza e por

espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para confirmar sua estrutura química.

A zeólita HZSM-5 foi caracterizada, por difração de raios-X (DRX) quanto a sua estrutura cristalina, por FTIR quanto a sua estrutura química e por dessorção de N₂, pelos métodos BET, t-plot e BJH para avaliar, respectivamente, sua área específica e o volume de microporos e mesoporos.

As membranas produzidas foram avaliadas por FTIR quanto a sua estrutura química e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) quanto a suas propriedades térmicas. A condutividade (σ), foi mensurada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e a capacidade de troca iônica das membranas foi avaliada por titulometria. A capacidade de absorção de água das membranas foi avaliada através de testes de inchamento. Testes de descarga na célula a combustível de etanol direto também foram realizados a fim de obter o desempenho através de curvas de polarização. A membrana comercial Nafion 117 foi utilizada para comparação e denominada N 117.

3.4.1 Ressonância magnética nuclear de próton (¹H RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (¹H-RMN) do líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃ foram realizados em um espectrômetro Varian modelo VXR-300 na frequência de 300MHz, usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno em CDCl₃ (Merck) como solvente.

3.4.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier do líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃ e das membranas dos compósitos de N/HZ/LI foram obtidos usando um equipamento espectrofotômetro Shimadzu modelo Prestige RT-21.

As membranas dos compósitos de N/HZ/LI foram analisadas na forma de filmes finos, pelo modo de refletância total atenuada (ATR) e o líquido iônico por deposição sobre substrato de KCl.

3.4.3 Difração de raios-X (DRX)

O espectro de difração de raios-X (DRX) da zeólita HZSM-5, foi obtido em um difratômetro D500 da Siemens no intervalo de 2θ , de 5° até 40° usando radiação $\text{CuK}\alpha$ - $1,5406 \text{ \AA}$.

3.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das membranas produzidas e da zeólita HZSM-5 foi analisado empregando uma balança termogravimétrica da TA Instruments TGA modelo Q50. As amostras, com cerca de 8 mg, foram aquecidas sob atmosfera de N_2 , na temperatura inicial de 25°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 700°C .

3.4.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (T_g) das membranas foram determinadas em um calorímetro da TA Instruments DSC modelo Q20. As amostras, cerca de 5-9 mg, foram aquecidas, sob atmosfera de N_2 , à taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 400°C . As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.⁴⁶

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da superfície dos filmes foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura (EVO MA10), operando nas tensões de aceleração na faixa de 4-10kV. Foram analisadas as membranas N D2020, N/HZ e N/HZ/LI 0,5.

3.4.7 Teste de Inchamento (WU)

Para a realização do teste que identifica a capacidade das membranas absorverem água, cerca de 40 mg das membranas produzidas foram secas em estufa a vácuo durante 6 horas a 80°C. Após a secagem, as membranas foram mergulhadas em água, a 80 °C, e pesadas até massa constante. A porcentagem de absorção de água (WU) foi calculada segundo a equação (3.1):⁴⁷

$$WU = \frac{M_U - M_S}{M_S} \times 100 \quad (3.1)$$

onde M_U e M_S são as massas, em gramas, da membrana úmida e seca, respectivamente, após e antes de mergulhar na água.

3.4.8 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica(IEC)foi determinada mergulhando aproximadamente 500 mg de membrana seca em 50 mL de solução de NaOH 0,01 mol.L⁻¹. Foi retirada uma alíquota de 10 mL desta solução em 3 dias e 14 dias de

imersão e titulada com solução de HCl 0,01 mol.L⁻¹. Foi calculado a IEC por unidade de massa (meq g⁻¹) da membrana seca, conforme equação (3.3):⁶

$$IEC = \frac{(B-P) \times 0,01 \times 5}{m} \quad (3.3)$$

onde a IEC é dada em meq.g⁻¹, B é o volume de solução de HCl 0,01 mol.L⁻¹ em mL, consumido para neutralizar 10 mL de solução de NaOH 0,01 mol.L⁻¹, P é o volume de solução de HCl 0,01 mol.L⁻¹ consumido para neutralizar 10 mL da solução da membrana mergulhada em NaOH 0,01 mol.L⁻¹, 5 é o fator correspondente à proporção de NaOH usado na titulação e m é a massa em gramas de membrana.

3.4.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A condutividade das membranas foram medidas empregando um espectrômetro de impedância eletroquímica Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado ao módulo GPES e FRA.

A membrana previamente umidificada foi colocada em uma célula com dois eletrodos paralelos de ouro, sendo um deles conectado como eletrodo de trabalho e outro, como eletrodo de referencia. A célula de ouro, fechada e aberta esta representada na Figura 11.

As análises foram feitas à temperatura ambiente, em condição de potencial de circuito aberto, com amplitude de 0,01V e na faixa de frequência de 100 Hz a 10 kHz.



Figura 11. Fotografias da célula de ouro, aberta, empregada nas medidas de condutividade.

A condutividade foi determinada pela equação (3.4) tomando a resistência como o valor de Z' [Ω] onde Z'' [Ω] é zero no diagrama de Nyquist e conforme a relação (3.4).

$$\sigma = \frac{d}{A \times R} \quad (3.4)$$

Onde d é a espessura da membrana em cm, $R=z'$ é o valor da resistência em Ω , A é a área da superfície da amostra em contato com o eletrodo em cm^2 cujo valor é determinado utilizando a equação (3.5):

$$A = 2\pi \times 0,76(d + 0,76)\text{cm}^2 \quad (3.5)$$

3.4.10 Ângulo de Contato com a água (WCA)

Foram determinados os ângulos de contato de gotas de água depositadas nas diversas membranas de compósitos. Esse parâmetro permitiu calcular o grau de molhabilidade de cada membrana. Conforme o ângulo de contato varia de 0 a 180°, a molhabilidade pode ser classificada de “molhamento completo” para “nenhum molhamento” o que corresponde à variação da propriedade da superfície sólida de hidrofílica para hidrofóbica, respectivamente. Uma superfície será considerada hidrofílica se o ângulo de contato da gota for menor do que 90°, e será considerada hidrofóbica se o ângulo de contato for maior que 90°. A Figura 12 apresenta o esquema da relação dos ângulos de contato e da molhabilidade de uma superfície sólida.

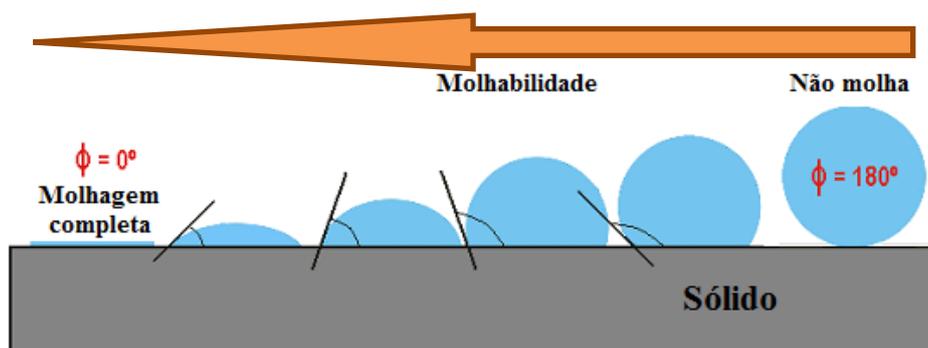


Figura 12. Representação da relação entre o ângulo de contato de uma gota de água com a molhabilidade da superfície sólida.

O ângulo de contato é representado pela equação de Young (3.6) e seus parâmetros mostrados na Figura 13 onde o θ pode ser obtido pelo equilíbrio das forças correspondentes à energia de superfície γ_{sv} , a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor γ_{lv} e a energia de interface sólido líquido γ_{sl} .

$$\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} \quad (3.6)$$

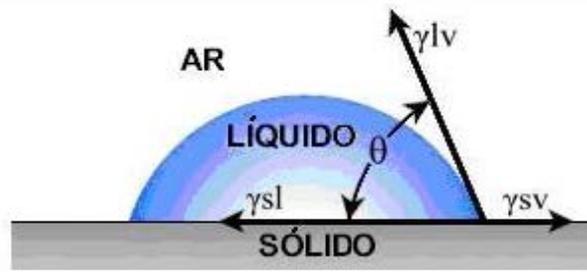


Figura 13. Esquema do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal; γ_{sv} e γ_{lv} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{sl} é a energia da interface sólido – líquido.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando o método da gota séssil. Uma gota de água deionizada foi depositada sobre a superfície da amostra e, com uma câmera acoplada ao equipamento, foram capturadas imagens da gota. Foram realizadas três medidas em diferentes posições da amostra afim de ter homogeneidade nos resultados. As imagens foram digitalizadas utilizando equipamento da Kruss DSA 30 e o *software DropShape Analysis System* e analisadas pelo *software SurfTens* 4.5.

3.5 TESTE DE DESCARGA NA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO

Para os ensaios na PMFC e DEFC, foram previamente preparados os eletrodos, os conjuntos de membrana-eletrodo (MEAs) e foram determinadas as curvas de polarização das membranas com o auxílio de uma carga dinâmica.

3.5.1 Preparação do conjunto membrana eletrodo (MEA)

Para preparação do ânodo, utilizou-se 40 mg de catalisador Pt-Sn/C sintetizado no laboratório de reatividade e catálise, com 6% Sn, a fim de garantir carga de 1 mg.cm^{-2} de Pt sobre uma área de $2,4 \text{ cm} \times 2,4 \text{ cm}$ de tecido de carbono. Para a preparação do cátodo, utilizou-se 28 mg de catalisador Pt/C com 20 % Pt, a fim de garantir carga de 1 mg.cm^{-2} de Pt sobre uma área de $2,4 \text{ cm} \times 2,4 \text{ cm}$ de tecido de carbono. Os eletrodos, ânodo e cátodo foram preparados misturando o catalisador, solução de Nafion 5% e 2 mL de isopropanol. Esta mistura foi colocada em banho ultrassom por 15 min. Após, a mistura foi deixada na temperatura ambiente para evaporação do parcial do isopropanol e foi distribuída de forma homogênea sobre tecido de carbono, usando um pincel. Os eletrodos foram então colocado na estufa a 80°C durante 2 h.

O conjunto MEA, ânodo/membrana/catodo preparado partir das membranas dos compósitos de N/HZ/LI foi prensado a 50 kgf cm^{-2} , por 2 min e 125°C . O MEA foi colocado na célula e esta foi fechada com espaçadores de teflon para isolar as placas bipolares, com um torque de 5 Nm.

3.5.2 Testes de desempenho na DEFC

O desempenho da DEFC for avaliado com uma célula a combustível unitária (FC5-1H Electrocell) com placas bipolares e canais de fluxo tipo serpentina, de área $4,84\text{cm}^2$ conectada a uma estação de testes (ETC-500 –Eletrocell). No ânodo o combustível utilizado foi uma solução de etanol 2mol.L^{-1} com fluxo de 12 mL.min^{-1} , aquecido a 80°C e, no cátodo o oxigênio foi alimentado umidificado com água a 80°C . Cada MEA foi testado com, no mínimo, seis testes de descarga. Todas as amostras foram previamente ativadas com H_2 no ânodo e com uma pressão de saída de 1 bar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO TRIFLUOROMETANOSSULFONATO DE 1-HEXADECIL-3-METILIMIDAZÓLIO - $C_{16}MI.CF_3SO_3$

O líquido iônico trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio ($C_{16}MI.CF_3SO_3$) foi escolhido para este trabalho por ser insolúvel em água, o que pode evitar a sua lixiviação durante a sua utilização na célula a combustível. Além disto, ele apresenta um ânion com características químicas semelhantes aos da membrana Nafion, já que possui átomos de flúor e grupamentos sulfônicos semelhantes. O líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$ foi sintetizado em duas etapas e o produto das reações foi um sólido branco, insolúvel em água, conforme fotografia na Figura 15. O espectro de RMN 1H é apresentado na Figura 14.



Figura 14. Fotografia do líquido iônico trifluorometanossulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

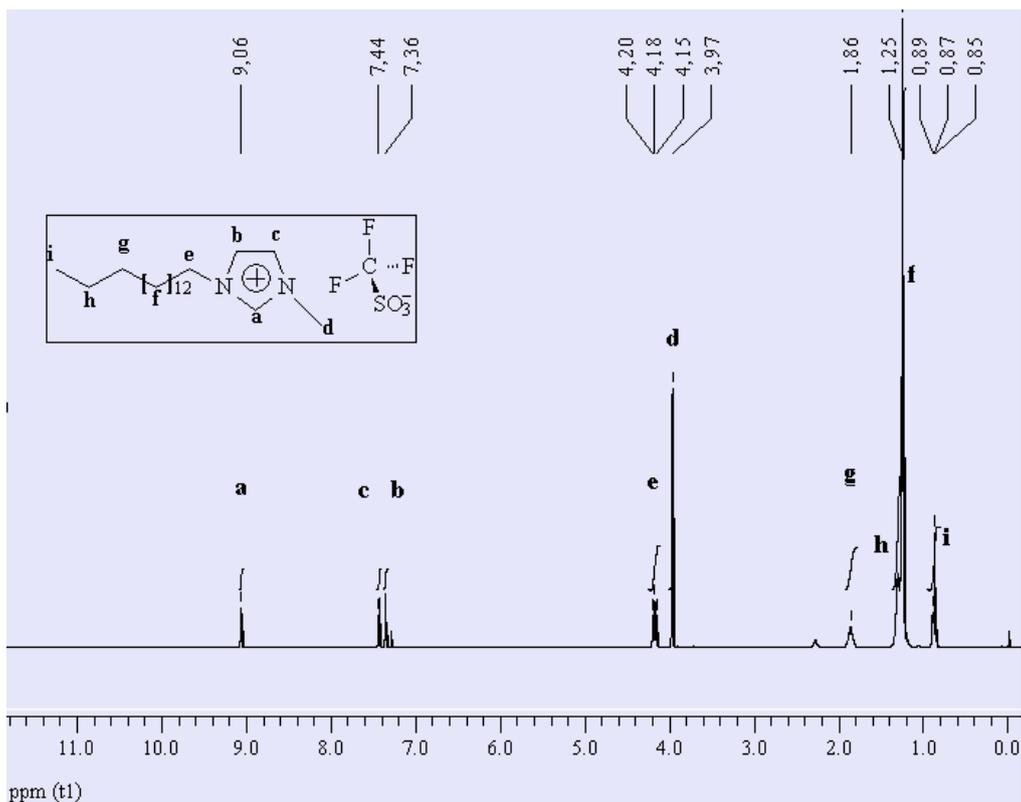


Figura 15: Espectro de RMN ^1H do líquido iônico $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$.

A análise de RMN ^1H $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ apresentou o seguinte resultado: RMN ^1H (300MHz, CDCl_3): δ/ppm : 0,895-0,850 (t, 3H), 1,248 (m, 26 H), 1,86 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 4,20 – 4,15 (m, 2H), 7,36 (s, 1H, H(4)), 7,43 (s, 1H, H(5)), 9,06 (s, 1H). Os dados da análise estão coerentes com os dados encontrados na literatura.

A estrutura química do $\text{C}_{16}\text{MI.CF}_3\text{SO}_3$ foi avaliada por FTIR e o seu espectro é mostrado na Figura 16. Foram observadas as seguintes bandas: C-H aromáticos em 3161 e 3120 cm^{-1} ; C-H alifáticos 2928 e 2851 cm^{-1} ; C-N em 1578 cm^{-1} ; C=C em 1458 cm^{-1} ; C-F em 1267 cm^{-1} ; S-O em 1168 cm^{-1} e o O=S=O em 1034 cm^{-1} . No espectro de FTIR não é possível observar a banda referente à vibração O-H ($3650\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$), presente no precursor $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, o que evidencia a reação completa e que foi transformado no ânion CF_3SO_3^- .

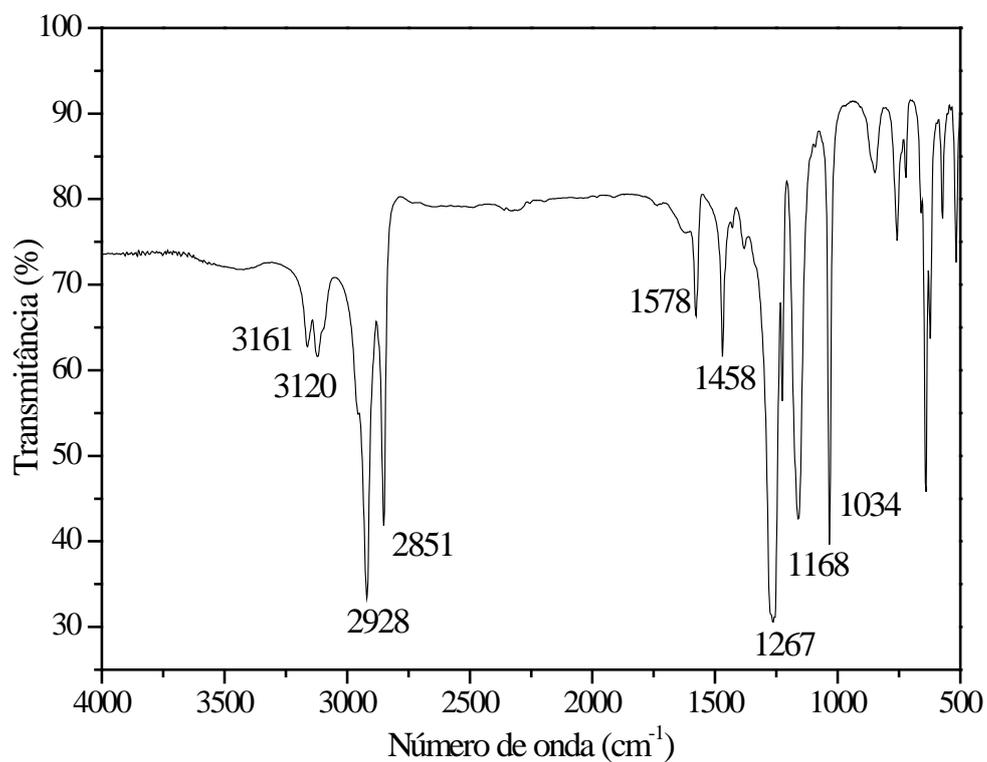


Figura 16. Espectro de infravermelho do líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$.

4.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA HZSM-5

As zeólitas HZSM-5 foram sintetizadas na relação Si/Al 12. Foi obtido 2,5g de um sólido branco, como mostra a Figura 18, e este foi analisado por difração de raio X, sendo o difratograma apresentado na Figura 17.



Figura 17. Zeólita HZSM-5.

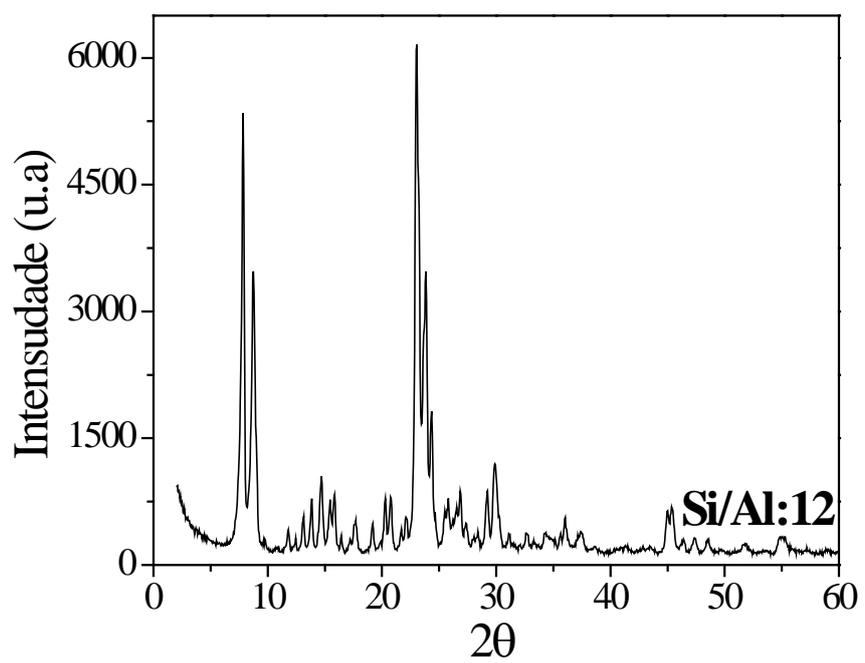


Figura 18. Difratoograma de raio X da HZSM-5.

Comparando os padrões de difração obtidos conforme mostra a Figura 18, para a zeólita HZSM-5 como mostra a Tabela 2 com os padrões apresentados na literatura, observou-se que as amostras apresentam os picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de $2\theta = 7-9^\circ$ e $23-25^\circ$ conforme Tabela 3. As diferenças observadas em relação às intensidades relativas entre a zeólita sintetizada e a referência IZA correspondem à diferenças de tamanho de cristalitos e não de estrutura. Esse conjunto de resultados permite concluir que a fase cristalina presente é a zeólita HZSM-5 e que ela não contém impurezas.

Tabela 3. Valores dos principais ângulos 2θ correspondendo aos padrões de difração disponíveis na literatura para a zeólita HZSM-5 e da zeólita sintetizada.

Zeólita Sintetizada		Padrão IZA	
Pico (2θ)	*Intensidade	Pico (2θ)	*Intensidade
7,81	86,21	7,94	100
8,81	56,14	8,80	47,8
23,02	100	23,10	44,7
23,27	55,75	23,27	16,1

*Intensidade Relativa

Informações sobre as propriedades texturais das zeólitas são geralmente obtidas a partir da obtenção de isotermas de adsorção de N_2 . A isoterma de adsorção da amostra sintetizada encontra-se na Figura 20.

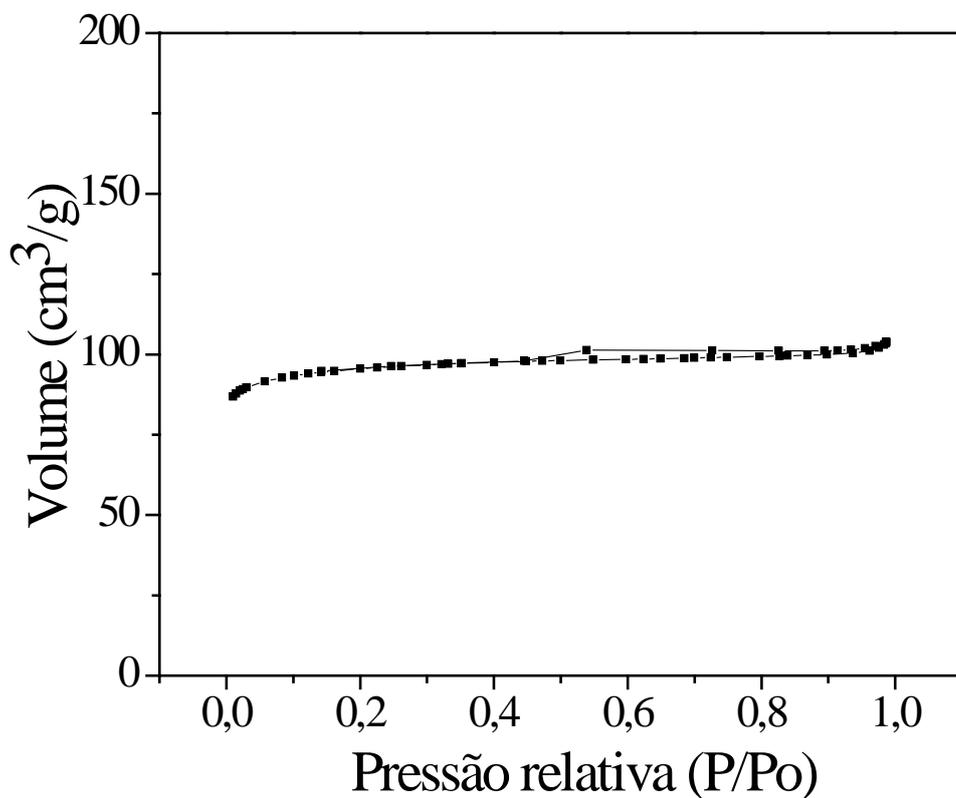


Figura 19: Isoterma de adsorção-desorção de N₂ da amostra HZSM-5.

A isoterma obtida para a zeólitas HZSM-5 sintetizada é do tipo I e característica de uma zeólita contendo quase exclusivamente de microporos. A partir dos dados de adsorção de N₂, aplicou-se o método BET para determinar a área específica do sólido, o método t-plot para determinar o volume de microporos e o método BJH, para determinar o volume dos mesoporos. O conjunto desses valores está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades texturais da HZSM-5

Amostra	Área Específica m ² /g	Volume do Microporos m ³ /g	Volume do Mesoporos m ³ /g
HZSM-5	333,7	0,125	0,025

A morfologia das zeólitas sintetizadas foi observada por MEV. As imagens correspondentes são apresentadas na Figura 20.

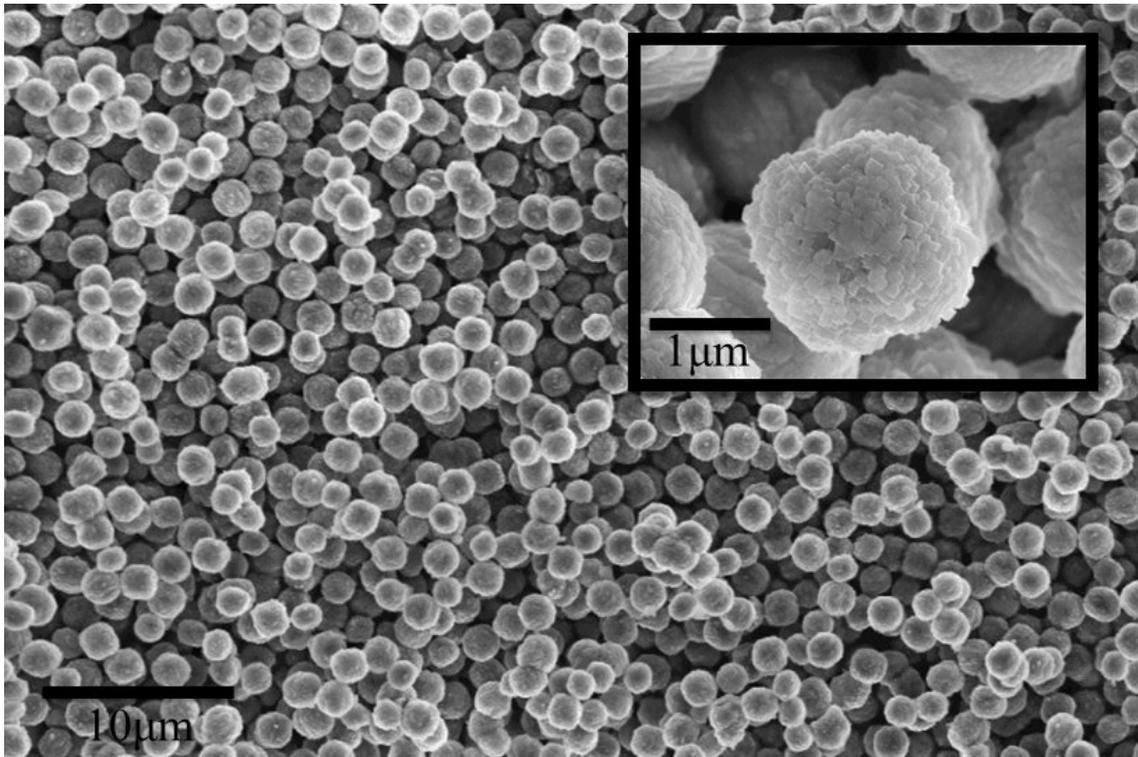


Figura 20: Micrografia por MEV da zeólita HZSM-5; aumento de 1.000x e 5.000x.

A distribuição do tamanho das partículas da amostra de HZSM-5 foi obtida pela análise de 100 partículas como mostra a Figura 20.

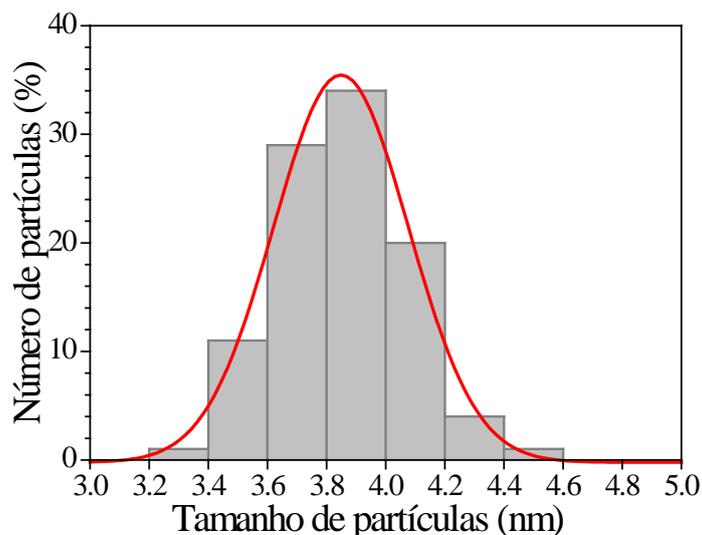


Figura 21: Distribuição do tamanho de partícula da zeólita HZSM-5.

A partir do histograma apresentado na Figura 21, verifica-se que o tamanho médio das partículas é de $3,8 \pm 0,4 \mu\text{m}$. Esse resultado é de acordo com o padrão IZA que indica que esse valor deve se encontrar na faixa 3,5 - 5 μm .

4.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MEMBRANAS N/HZ/LI

Para obtenção das membranas, foram preparadas soluções de Nafion D2020 com isopropanol, etanol ou dimetilformamida. O polímero, previamente seco, foi dissolvido nos solventes e deixado ao ar para secar, porém, já durante este processo de secagem, aqueles preparados com isopropanol ou etanol ficaram quebradiços, não formando filmes de boa qualidade. Os melhores filmes foram obtidos com a DMF que possui menor pressão de vapor, o que favorece sua evaporação mais lenta e, por consequência, um tempo maior para acomodação das cadeias do polímero. Foram produzidas membranas de compósitos de N/HZ/LI com espessura entre de 0,17 mm e 0,20 mm, espessura apropriada para utilização na célula a combustível. As Figuras 22 e 23 mostram as fotografias das membranas preparadas.

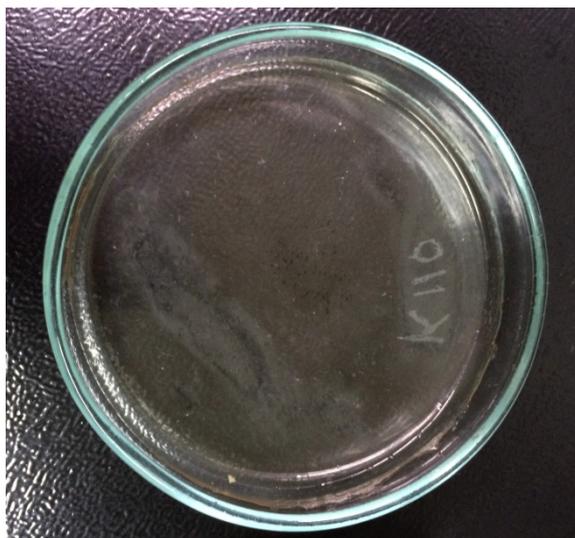


Figura 22. Fotografia da membrana N D2020.

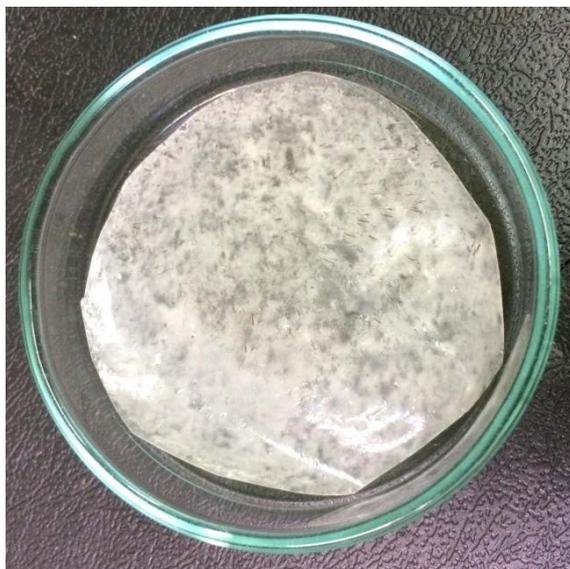


Figura 23. Fotografia da membrana de composto N/HZ.

A presença do líquido iônico na membrana foi avaliada por FTIR. A Figura 24 mostra o espectro de infravermelho para as membranas N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 1 e o líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$. A presença da zeólita HZSM-5 da amostra N/HZ não pode ser observada. O LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ presente na amostra N/HZ/LI 1 pode ser observado pelo aumento na intensidade das bandas em 1215 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} relativas as ligações C – F, S – O e O=S=O, respectivamente, presentes no LI.

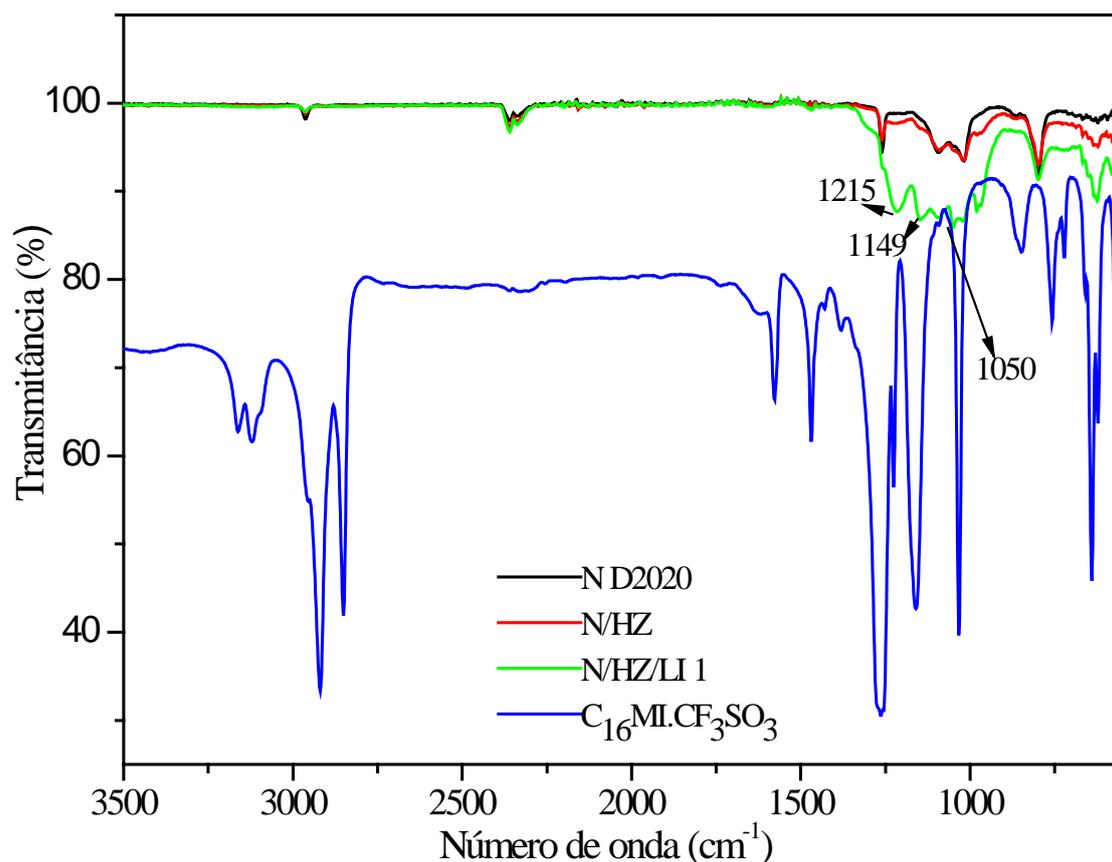


Figura 24. Espectros de infravermelho das membranas N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 1 e do líquido iônico C₁₆MI.CF₃SO₃.

A estabilidade térmica das membranas foi avaliada através da análise termogravimétrica (TGA). Para um bom funcionamento na célula a combustível as membranas necessitam ter uma boa estabilidade térmica, acima de 100 °C. Os termogramas da N 117 e das membranas preparadas N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 1 e as derivadas das curvas (DTG) estão apresentados na Figura 25 e 26, respectivamente.

As perdas de massa da Nafion estão bem descritas na literatura, sendo observadas uma perda inicial de água, outra intermediária atribuída ao processo de dessulfonação e outra final atribuída à decomposição das ligações C-F.⁴⁸

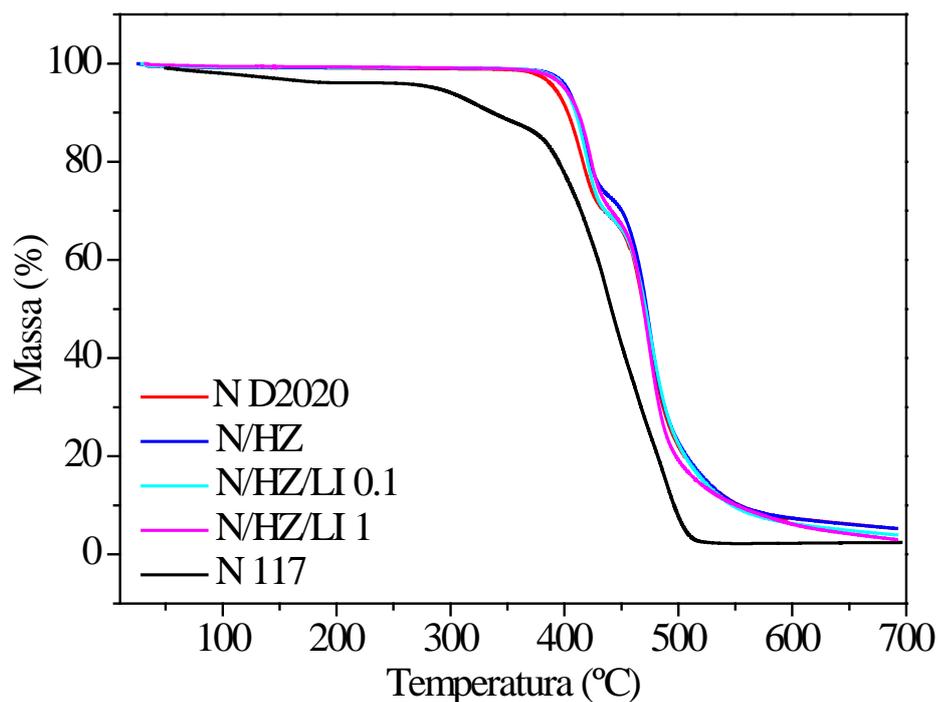


Figura 25. Curvas de TGA da N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ//LI 1.

As membranas preparadas N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 1, exceto pela perda de água, ficaram bastante semelhantes à Nafion, apresentando uma perda inicial de cerca de 32%, entre 371 °C a 376 °C, atribuída a dessulfonação e outra de cerca de 60%, acima de 440 °C, devida à decomposição das ligações C-F.⁴⁸ A presença da zeólita ou do líquido iônico nas membranas parece não afetar significativamente as temperaturas de decomposição das membranas.

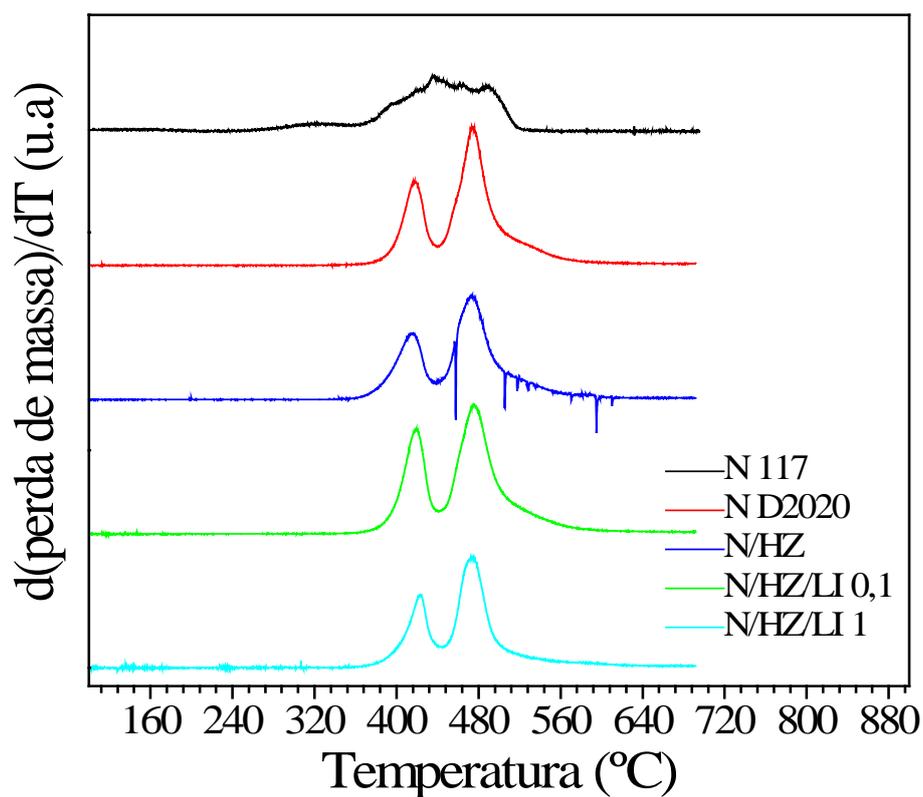


Figura 26. Curvas de DTG das membranas N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/ LI 1.

As transições térmicas das membranas N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 1 foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e os termogramas estão apresentados na Figura 28. Para todas as membranas, o pico largo e endotérmico, antes dos 100 °C, pode ser atribuído à perda de água. As transições como a T_g, em torno de 110 e 120 °C para a N 117, e T_m não foram visíveis por DSC.

A morfologia das membranas e de suas superfícies foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas imagens do corte transversal e da superfície das membranas, como mostra a Figura 28.

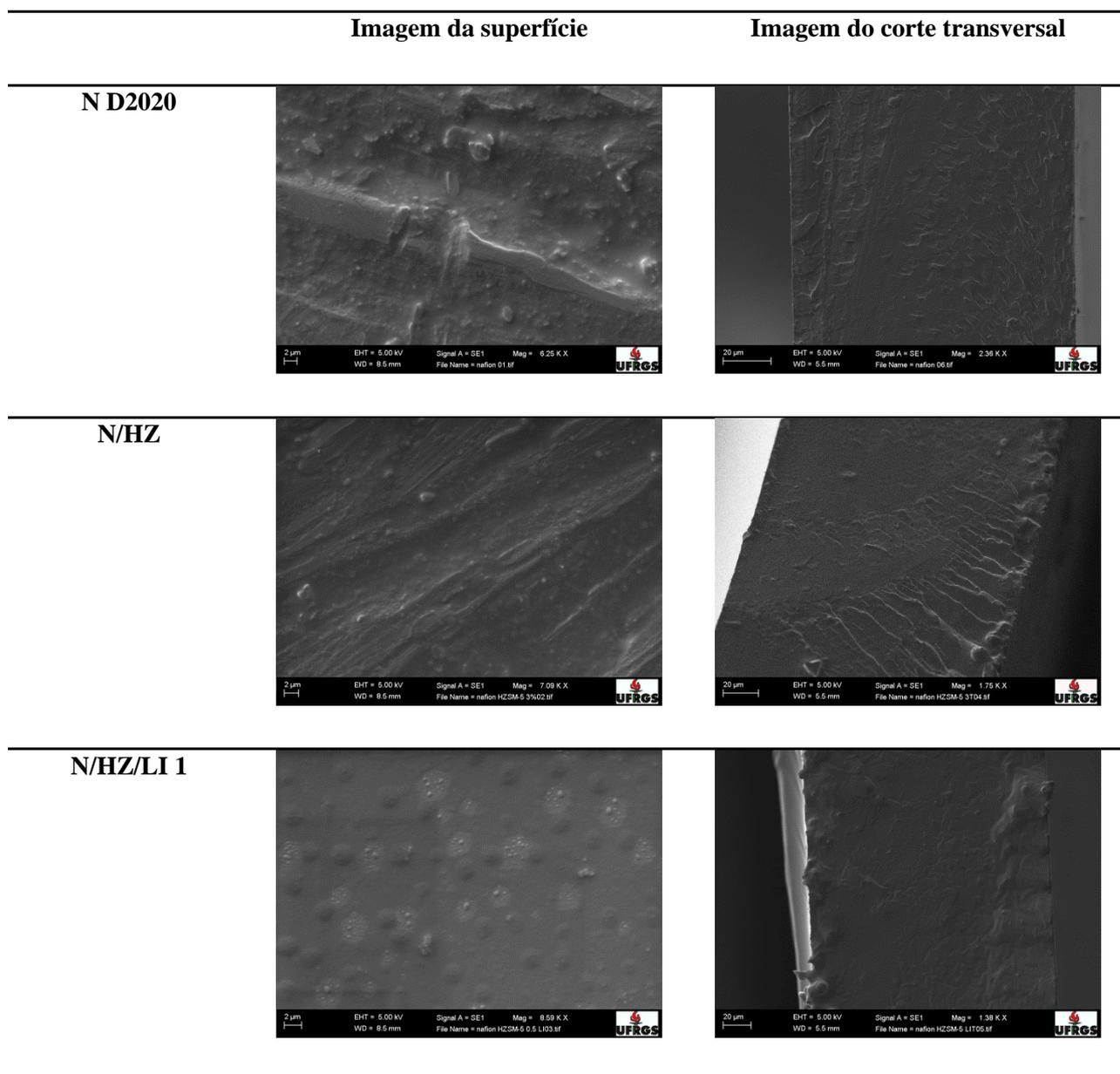


Figura 28. Imagens de MEV das membranas N D2020, N/ HZ, e N/HZ/ LI 1.

As membranas N D2020 e N/HZ, apresentaram superfícies e regiões internas homogêneas, indicando que a zeólita ficou bem dispersa no meio. A membrana N/HZ/LI 1 apresentou alguns pontos de acúmulo na superfície, que podem ser

atribuídos à presença do líquido iônico que altera a homogeneidade, indicando que o mesmo pode estar concentrado na superfície.

A capacidade de troca iônica (IEC) indica a quantidade de grupamentos químicos disponíveis, que são capazes de trocar íons responsáveis pela condução dos prótons, e que estão presentes na espinha dorsal do polímero.. A capacidade de troca (IEC) por definição é o número de miliequivalentes de íons em 1g de polímero e está relacionada indiretamente e de forma confiável à condutividade dos prótons. A Tabela 5 apresenta os valores de IEC obtidos para as membranas N117 e para as membranas preparadas com zeólita e líquido iônico com 3 ou 14 dias de ensaio.

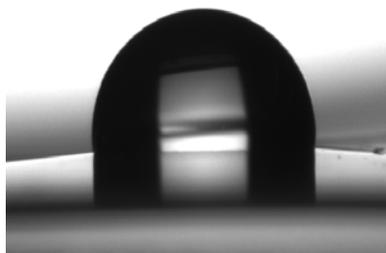
Tabela 5. Capacidade de troca iônica da N 117 e das membranas preparadas N D 2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1, N/HZ/LI 0,2, N/HZ/LI 0,5 e N/HZ/LI 1.

Membranas	IEC [meq.g⁻¹] 3 dias	IEC [meq.g⁻¹] 14 dias
N117	1,08	1,27
N D2020	0,43	1,20
N/HZ	0,41	1,11
N/HZ/LI 0,1	0,40	0,94
N/HZ/LI 0,2	0,46	0,93
N/HZ/LI 0,5	0,46	0,92
N/HZ/LI 1	0,56	0,97

Os resultados mostram a dependência do tempo de imersão das membranas na solução de NaOH na capacidade de troca iônica. Observa-se que essa dependência é mais significativa nas membranas N D2020 e naquelas com líquido iônico e/ou zeólita do que na membrana N 117, evidenciando que estas, preparadas em laboratório, necessitam de um tempo maior para efetuarem a troca iônica. Analisando os dados obtidos após 3 dias, verifica-se uma influência positiva da presença do LI, os valores de IEC aumentam de 0,40 meq.g⁻¹ a 0,56 meq.g⁻¹ quando as quantidades variam de 0,1 para 1 parte de LI, relativa à uma parte de zeólita. É interessante observar que após 14

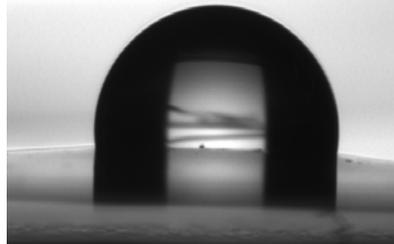
dias a membrana N D2020 alcança um valor de IEC pouco inferior àquele obtido na N117, $1,20 \text{ meq.g}^{-1}$ e $1,27 \text{ meq.g}^{-1}$, respectivamente, porém, os valores de IEC são equivalentes para todas as membranas contendo LI, e esses valores são inferiores ao correspondente da membranas N D2020 ou contendo somente zeólita N/HZ. Contudo, é interessante salientar que os dados obtidos após 14 dias para as membranas com líquido iônico e/ou zeólita apresentam redução nos seus valores de IEC, o que pode ser atribuído à formação de uma barreira física no acesso aos íons H^+ disponíveis.

Para a determinação do grau de molhabilidade das membranas foram medidos os ângulos de contato da água com a superfície dos materiais compostos, como mostra a Figura 29.



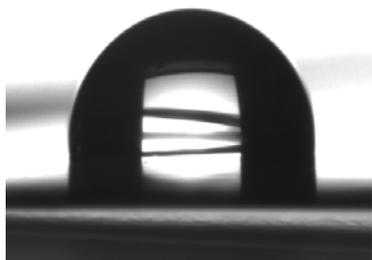
N 117

Ângulo médio: $95,4 \pm 0,1^\circ$



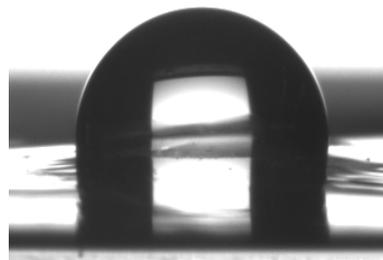
N D2020

Ângulo médio: $94,0 \pm 0,1^\circ$



N/HZ

Ângulo médio $88,3 \pm 0,3^\circ$



N/HZ/LI 1

Ângulo médio $88,1 \pm 0,1^\circ$

Figura 29. Imagens das gotas nas superfícies das membranas: N 117, N D2020, N/HZ e N/HZ/LI 1.

Todas as membranas analisadas possuem ângulo de contato inferiores a 100° , o que indica características hidrofílicas destas membranas. A membrana N 117 apresentou um ângulo médio de $95,4 \pm 0,1^\circ$ e a N D2020 de $93,9 \pm 0,1^\circ$, indicando que são semelhantes quanto a sua hidrofilicidade.

Os filmes compósitos N/HZ, e NHZ/LI 1 apresentaram valores de ângulo de contato de $88,3 \pm 0,3^\circ$ e $88,1 \pm 0,1^\circ$, respectivamente, inferiores ao da membrana sem LI e zeólita indicando que estas membranas ficaram mais hidrofílicas na sua superfície.

A capacidade das membranas para absorver água é uma das propriedades mais importantes para seu bom desempenho na célula a combustível, pois a quantidade de água na membrana está diretamente relacionada com a condutividade do próton, de forma que, se a membrana não estiver suficientemente hidratada, pode haver diminuição no desempenho da célula, porém o excesso de água pode causar inundação no cátodo, também diminuindo o seu desempenho. Foram feitos ensaios de absorção de água a 80°C , em diferentes tempos, e os resultados estão representados na Figura 30.

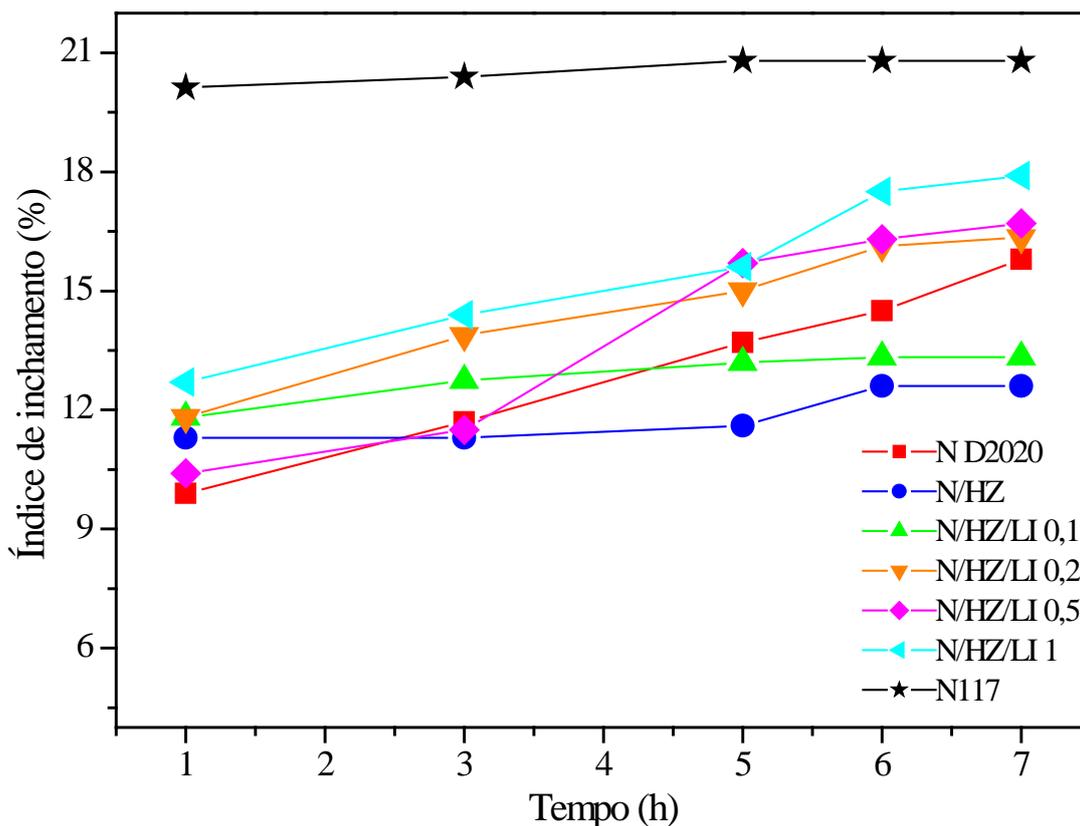


Figura 30: Absorção de água das membranas N 117 , N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1, N/HZ/LI 0,2, N/HZ/LI 0,5 e N/HZ/LI 1 em diferentes tempos de imersão em água, a 80°C.

Conforme mostra o gráfico, existe uma grande dependência do tempo de imersão na absorção máxima de água, das membranas. Estes resultados corroboram com aqueles encontrados nas medidas de IEC, já que para ocorrer a troca iônica também é necessário 14 dias de imersão em solução de NaOH. Para uma hora de ensaio, a membrana N D2020 parece ser mais hidrofóbica que as demais. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados nas medidas de ângulo de contato, onde a N D2020, apresenta maiores valores de ângulo de contato que as demais, exceto a N 117. Após 6 horas de imersão, a absorção de água estabiliza e a membrana H/Z mantém inchamento similar ao apresentado com uma hora. Isto pode ser atribuído à semelhança da hidrofiliicidade da zeólita com a da N D2020. Além disto, a presença de partículas de zeólita favorece o enrijecimento das cadeias do polímero,⁴⁹ desfavorecendo o aumento na absorção de água. Já a presença de líquido iônico na membrana provoca um aumento na sua hidrofiliicidade, observado pelo aumento na absorção de água com o aumento de líquido iônico na amostra. Isto é um indicativo que o líquido iônico pode atuar como um

plastificante na matriz polimérica, o qual leva a um decréscimo no empacotamento de suas cadeias e, por consequência, maior facilidade de acesso da água a esses espaços.⁵⁰

A condutividade das membranas N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 1, integralmente hidratadas, foram medidas e os resultados são apresentados na Tabela 7. A condutividade aumenta quando a zeólita está presente e este aumento pode ser atribuído ao fato dos íons H^+ presentes na ZSM-5 conferirem mais hidrofiliabilidade no interior dos seus canais e na superfície externa, criando mais caminhos para o transporte de cargas.¹³ Por outro lado, a adição de LI diminui a condutividade da membrana contendo apenas zeólita (amostra N/HZ). Quanto maior a concentração de LI, menor a condutividade da membrana. Esses resultados mostram a diminuição da concentração de transportadores de carga. Portanto, o LI se comporta como eletrólito fraco, apresentando baixo grau de dissociação em relação à membrana contendo apenas zeólita.

Tabela 6. Resistência e condutividade para as membranas N D2020, N/HZ e N/HZ/LI 1, a 25°C.

Membranas	R [Ω]	σ [$\mu S.cm^{-1}$]
N D2020	15,8 \pm 0,1	423
N/HZ	8,3 \pm 0,1	829
N/HZ/LI 0,1	9,11 \pm 0,04	788
N/HZ/LI 1	10,09 \pm 0,03	533

As curvas de polarização obtidas para a célula a combustível permitem avaliar o comportamento das membranas quando submetidas a descargas, utilizando hidrogênio ou etanol como combustível.

A Figura 31 apresenta as curvas de potencial (V) e densidade de potência (P) em função da densidade de corrente (I) para as membranas N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5, utilizando gás hidrogênio como combustível. Os valores de potencial de circuito aberto (OCP), de densidade de corrente (I) e de potência máxima (P) obtidos a partir dos testes de descarga da célula a combustível são apresentados na Tabela 7.

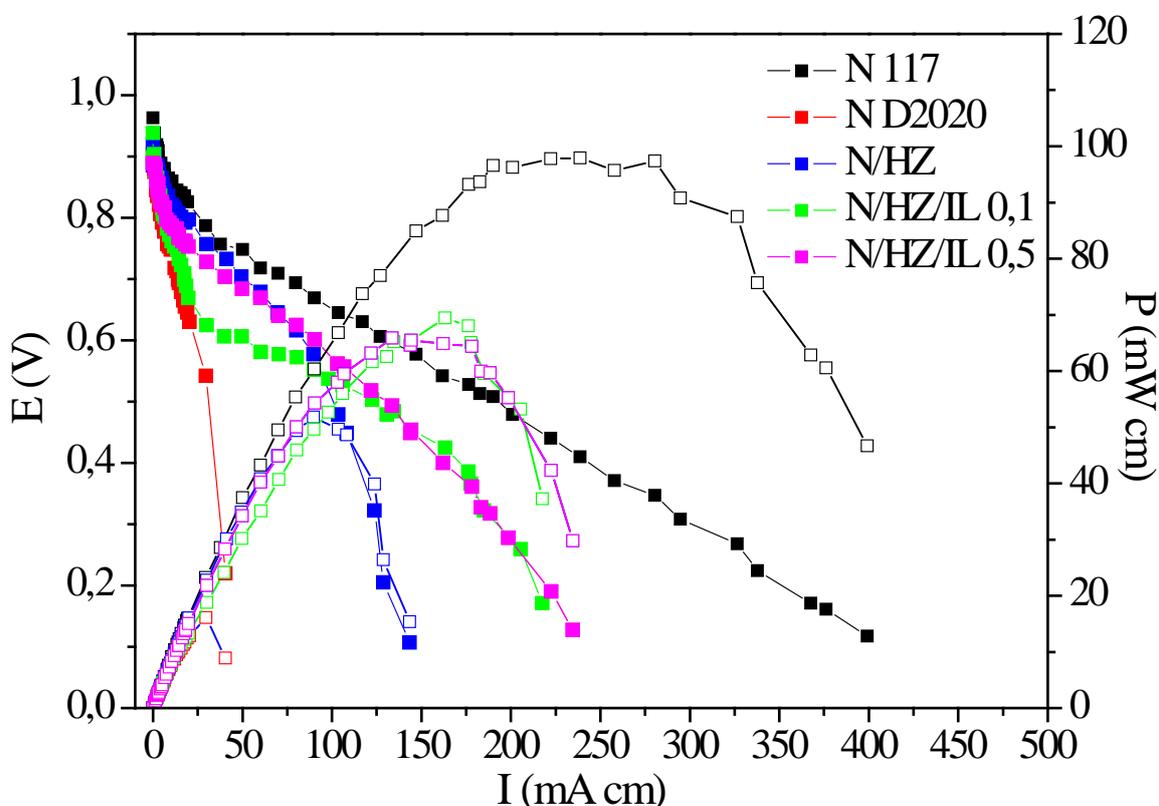


Figura 31. Curva de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas N 117, N D2020, N//HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5 ($T_{\text{célula}} = 80^{\circ}\text{C}$) em uma PEMFC.

Ao curva I x E mostra que a maior resistência ôhmica, durante a descarga, é apresentada pela membrana N D2020, seguida pelas membranas N/HZ, N/HZ/LI 0,1, N/HZ/LI 0,5 e N 117. A resistência ôhmica está relacionada com a condutividade da

membrana e, portanto, com a facilidade ao transporte de íons H^+ entre o ânodo e o cátodo, fechando o circuito elétrico. De modo diferente às medidas de condutividade, a presença de LI diminui a resistência ôhmica, diminuindo o efeito Joule e facilitando o processo de descarga.

O gráfico I x P mostra que o máximo de potência é atingido em maiores valores de corrente na ordem N D2020, N/HZ, N/HZ/LI 0,1, N/HZ/LI 0,5 e N 117. Esses resultados evidenciam o efeito benéfico do LI na facilitação do transporte de íons H^+ durante a descarga da PEMFC.

Tabela 7. Valores de OCP, máxima densidade de corrente, máxima densidade de potência e densidade de corrente na potência máxima das membranas em uma PEMFC.

Membranas	OCP (V)	$I_{máx}$ (mA cm)	$P_{máx}$ (mWcm)	I na $P_{máx}$ (mA cm)
N 117	0,96	400	98	236
N D2020	0,90	42	19	29
N/HZ	0,92	145	48	104
N/HZ/LI 0,1	0,94	221	70	164
N/HZ/LI 0,5	0,94	242	64	161

O valor de OCP na descarga da célula utilizando a membrana N D2020 foi de 0,90 V. Com a adição da zeólita, esse valor aumentou para 0,92 V e, com LI, para 0,94 V, valores próximos ao apresentado pela N 117. Embora o valor teórico de OCP para as reações de oxirredução do hidrogênio e do oxigênio seja 1,23 V⁵¹, normalmente esse valor não é alcançado devido a vários fatores, como temperatura e pressão do sistema, concentração dos reagentes, tipo de catalisador, permeação do gás através da membrana, projeto da célula. Os valores de OCP encontrados no presente trabalho estão de acordo com aqueles da literatura.⁵¹ Em comparação à N117, a presença de zeólita ou zeólita e LI propicia um aumento nos valores de densidade de corrente e de potência máxima nas membranas. A corrente de descarga correspondente à potência máxima dobra de valor na presença do LI, e tem o mesmo valor tanto para concentrações de LI 0,1 mol.L⁻¹ quanto para 0,5 mol.L⁻¹. Esse resultado indica que a absorção de água pelo LI contribui para sua dissociação, facilitando o transporte iônico através da membrana. Portanto, tanto a zeólita está contribuindo no transporte de prótons, ampliando o número de canais de transporte, quanto o líquido iônico que, ao permitir maior absorção de água, aumenta o número de transportadores de carga. Os resultados mostram que a membrana N/HZ/LI 0,5 é a mais apropriada para uso em uma PEMFC, entre as membranas testadas, considerando o desempenho da N 117 como um parâmetro de comparação a ser alcançado.

A Figura 32 apresenta as curvas de potencial (V) e densidade de potência (P) em relação da densidade de corrente (I) para a membrana N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5, durante a descarga de uma célula a combustível utilizando etanol como comburente. Os dados de potencial de circuito (OCP), de densidades de corrente (I) e de potência (P) máximas atingidas pelo sistema durante a descarga são apresentados na Tabela 8.

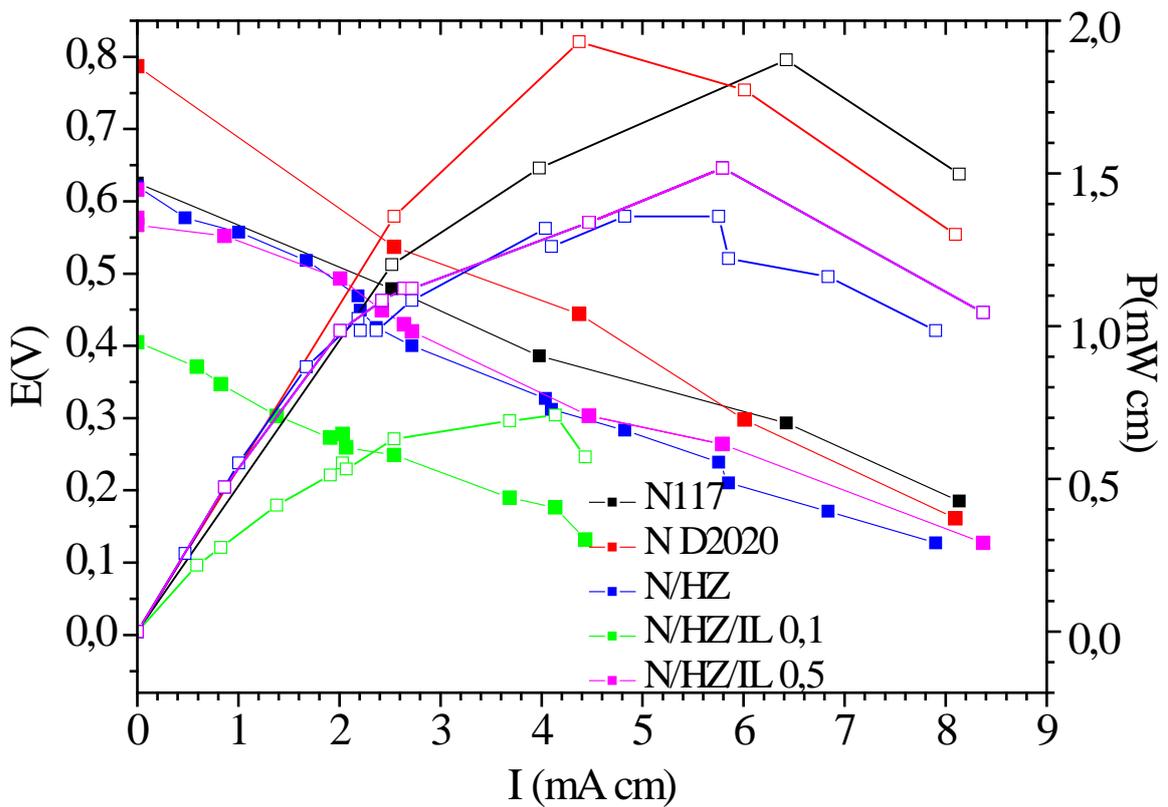


Figura 32. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas, N 117, N D2020, N/HZ, N/HZ, N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5 ($T_{\text{célula}} = 80^{\circ}\text{C}$) em uma DEFC.

De modo diverso aos resultados encontrados durante a descarga em uma PEMFC, durante a descarga da DEFC as membranas N D2020, N/HZ, N/HX/LI 0,1, N/HZ/LI 0,5 e N 117 apresentaram comportamento semelhante quanto à resistência ôhmica (curvas $I \times E$)

Tabela 8. Valores de OCP, densidade de corrente e densidade de potência máximas e densidade de corrente na potência máxima das membranas em uma DEFC.

Membranas	OCP (V)	I_{máx} (mA cm)	P_{máx} (mWcm)	I na P_{máx} (mA cm)
N 117	0,63	8,3	1,9	6,4
N D2020	0,78	8,0	1,9	4,3
N/HZ	0,62	8,5	1,5	5,8
N/HZ/LI 0,1	0,41	5,0	0,7	4,1
N/HZ/LI 0,5	0,62	7,9	1,3	5,7

O valor teórico de OCP para a reação do etanol (1,145 V),⁵² normalmente não é alcançado, devido a diversos fatores já mencionados, mas principalmente devido à permeação do etanol através da membrana. Os baixos valores de densidade de corrente e, conseqüentemente, de potência, indicam que a presença da zeólita e/ou do LI não impediu a passagem do etanol através da membrana. Dessa forma, o cátodo foi inundado, dificultando a reação de redução do oxigênio. Entretanto, o maior valor de densidade de corrente (8,5 mA cm) foi obtido durante a descarga utilizando a membrana N/HZ. A taxa de permeação do etanol através de membranas perfluoradas, como a Nafion, aumenta com temperatura, densidade de corrente e concentração do etanol¹¹. Provavelmente, a presença da zeólita ofereceu uma barreira física à passagem do etanol, permitindo um melhor acesso do gás oxigênio ao cátodo. Porém, quando o LI e a zeólita estão presentes nas membranas, parece que fatores contrários influenciam o

desempenho da célula durante a descarga: o LI oferece uma barreira física aos íons H^+ disponíveis, como visto nas medidas de IEC e, contrariamente, favorece a absorção de água, facilitando a transferência protônica. Os valores de densidade de corrente máxima das membranas N/HZ/LI 0,1 e N/HZ/LI 0,5 foram inferiores àquele da N/HZ, indicando que a restrição aos íons H^+ lábeis predominou. Portanto, a membrana N/HZ apresentou o melhor desempenho, com maior densidade de corrente na potência máxima do sistema.

5 CONCLUSÕES

Este estudo comprova a complexidade de se ter sistemas eficientes na produção de energia com células a combustível. Vários fatores requerem cuidados, como o uso de eletrólitos eficientes, que ofereçam elevada condutividade e efeito barreira ao combustível. Ao final dessa etapa do estudo da preparação de membranas de compósitos poliméricos para utilização em células a combustível pode-se concluir:

Foram obtidas membranas de compósitos de Nafion com a zeólita HZSM-5 e o líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$, para aplicação em PEMFC e DEFC.

Foi sintetizada a zeólita HZSM-5 com estrutura apropriada, elevada área superficial e hidrofobicidade adequada, para a utilização em compósitos de membranas poliméricas, adequadas ao uso em células a combustível.

Foi sintetizado o líquido iônico $C_{16}MI.CF_3SO_3$, insolúvel em água e apropriado para a utilização como eletrólito em compósitos de membranas poliméricas adequadas ao uso em células a combustível.

Foram preparados MEAs, com ânodo de Pt-Sn/C e cátodo de Pt/C, utilizando membranas trocadoras de prótons, de compósito contendo 3% de zeólita HZSM-5 e diferentes proporções de LI $C_{16}MI.CF_3SO_3$ para serem utilizados em uma DEFC ou PEMFC, a 80°C.

Na descarga da PEMFC, que utiliza hidrogênio como combustível, a presença tanto da zeólita quanto do líquido iônico contribuiu para a obtenção dos maiores valores de densidade de corrente máxima e de densidade de corrente na potência máxima.

Na descarga da DEFC, que utiliza etanol como combustível, a presença da zeólita contribuiu para a obtenção dos maiores valores de densidade de corrente máxima e de densidade de corrente na potência máxima. Entretanto, porém a presença do líquido iônico não influenciou o desempenho da célula.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Camara, G. a. & Iwasita, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. *J. Electroanal. Chem.***578**, 315–321 (2005).
2. Braga, A. A. C., Català, I., Espanha, C. & Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova***30**, 178–188 (2007).
3. Li, X., Roberts, E., Holmes, S. & Zholobenko, V. Functionalized zeolite A-nafion composite membranes for direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics***178**, 1248–1255 (2007).
4. Yu, D. M., Yoon, Y. J., Kim, T. H., Lee, J. Y. & Hong, Y. T. Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated zeolite composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Solid State Ionics***233**, 55–61 (2013).
5. Holmberg, B. A., Wang, X. & Yan, Y. Nanocomposite fuel cell membranes based on Nafion and acid functionalized zeolite beta nanocrystals. *J. Memb. Sci.***320**, 86–92 (2008).
6. Kongkachuichay, P. & Pimprom, S. Nafion/Analcime and Nafion/Faujasite composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Chem. Eng. Res. Des.***88**, 496–500 (2010).
7. Han, W., Kwan, S. M. & Yeung, K. L. Zeolite applications in fuel cells: Water management and proton conductivity. *Chem. Eng. J.***187**, 367–371 (2012).
8. Nur, H. *et al.* Organosulfonic acid functionalized zeolite ZSM-5 as temperature tolerant proton conducting material. *Int. J. Hydrogen Energy***37**, 12513–12521 (2012).
9. Neves, L. A., Benavente, J., Coelho, I. M. & Crespo, J. G. Design and characterisation of Nafion membranes with incorporated ionic liquids cations. *J. Memb. Sci.***347**, 42–52 (2010).
10. Yang, J., Che, Q., Zhou, L., He, R. & Savinell, R. F. Studies of a high temperature proton exchange membrane based on incorporating an ionic liquid cation 1-butyl-3-methylimidazolium into a Nafion matrix. *Electrochim. Acta***56**, 5940–5946 (2011).
11. Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S. & Daud, W. R. W. Review: Direct ethanol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy***38**, 9438–9453 (2013).
12. Changkhamchom, S. & Sirivat, A. High proton conductivity ZSM-5 / sulfonated poly (ether ketone ether sulfone) (S-PEKES) composite proton exchange membrane for using in direct methanol fuel cell. *Solid State Ionics***263**, 161–166 (2014).
13. Byun, S. C. *et al.* Effect of solvent and crystal size on the selectivity of ZSM-5/Nafion composite membranes fabricated by solution-casting method. *Solid State Ionics***177**, 3233–3243 (2006).
14. Yildirim, M. H. *et al.* Nafion®/H-ZSM-5 composite membranes with superior

- performance for direct methanol fuel cells. *J. Memb. Sci.***338**, 75–83 (2009).
15. Padilha, J. C. *et al.* Ionic liquids in proton exchange membrane fuel cells: Efficient systems for energy generation. *J. Power Sources***195**, 6483–6485 (2010).
 16. Ntais, S. *et al.* Preparation and ion transport properties of NaY zeolite-ionic liquid composites. *J. Power Sources***196**, 2202–2210 (2011).
 17. John Wiley e Sons. *Fuel Cell System Explained*. (2003).
 18. Marcelo Linardi. *Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível*. (2010).
 19. Wendt, H. *et al.* Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **25**, 470–476 (2002).
 20. Almeida, T. S., Kokoh, K. B. & De Andrade, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. *Int. J. Hydrogen Energy***36**, 3803–3810 (2011).
 21. Jablonski, A. & Lewera, A. Improving the efficiency of a direct ethanol fuel cell by a periodic load change. *Chinese J. Catal.***36**, 496–501 (2015).
 22. Antolini, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources***170**, 1–12 (2007).
 23. Nakagawa, N., Kaneda, Y., Wagatsuma, M. & Tsujiguchi, T. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. *J. Power Sources***199**, 103–109 (2012).
 24. Zhou, W. J. *et al.* Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Solid State Ionics***175**, 797–803 (2004).
 25. Chu, Y. H. & Shul, Y. G. Combinatorial investigation of Pt-Ru-Sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy***35**, 11261–11270 (2010).
 26. Goel, J. & Basu, S. Mathematical modeling and experimental validation of direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy***40**, 1–11 (2015).
 27. Abdullah, S., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., Masdar, M. S. & Daud, W. R. W. Development of a conceptual design model of a direct ethanol fuel cell (DEFC). *Int. J. Hydrogen Energy***40**, 11943–11948 (2015).
 28. Wang, H. F. & Liu, Z. P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network. *J. Am. Chem. Soc.***130**, 10996–11004 (2008).
 29. Song, S. Q. *et al.* Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes. *Int. J. Hydrogen Energy***30**, 995–1001 (2005).
 30. Cantane, D. a., Ambrosio, W. F., Chatenet, M. & Lima, F. H. B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. *J. Electroanal. Chem.***681**, 56–65 (2012).
 31. Wu, J. *et al.* Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part II Physical/chemical methods. *Int. J. Hydrogen Energy***33**, 1747–1757 (2008).

32. Baglio, V. *et al.* Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochim. Acta***50**, 5181–5188 (2005).
33. M, K. in *Boca Raton* (2009).
34. Hernández-Fernández, F. J. *et al.* New application of polymer inclusion membrane based on ionic liquids as proton exchange membrane in microbial fuel cell. *Sep. Purif. Technol.* (2015). doi:10.1016/j.seppur.2015.12.047
35. Hernández-Fernández, F. J. *et al.* New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment. *Chem. Eng. J.***279**, 115–119 (2015).
36. Kado, Y., Imoto, K., Soneda, Y. & Yoshizawa, N. Highly enhanced capacitance of MgO-templated mesoporous carbons in low temperature ionic liquids. *J. Power Sources***271**, 377–381 (2014).
37. Wilson, B. E. *et al.* Utilizing ionic liquids for controlled N-doping in hard-templated, mesoporous carbon electrodes for high-performance electrochemical double-layer capacitors. *J. Power Sources***298**, 193–202 (2015).
38. Díaz, M., Ortiz, A. & Ortiz, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J. Memb. Sci.***469**, 379–396 (2014).
39. Bose, S. *et al.* Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Prog. Polym. Sci.***36**, 813–843 (2011).
40. da Trindade, L. G. *et al.* Influence of ionic liquids on the properties of sulfonated polymer membranes. *Mater. Chem. Phys.***148**, 648–654 (2014).
41. B. Mecheri, V. Felice, Z. Zhang, A. D'Epifanio, S. Licoccia, and A. C. T. DSC and DVS Investigation of Water Mobility in Nafion/Zeolite Composite Membranes for Fuel Cell Applications. *J. Phys. Chem.***116**, 20820–20829 (2012).
42. Yamamoto, N. & Okubo, T. Ionic conductivity of single-crystal ferrierite. *Microporous Mesoporous Mater.***40**, 283–288 (2000).
43. Kerres, J. A. Development of ionomer membranes for fuel cells. *J. Power Sources***185**, 3–27 (2001).
44. Li, K., Ye, G., Pan, J., Zhang, H. & Pan, M. Self-assembled Nafion®/metal oxide nanoparticles hybrid proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.***347**, 26–31 (2010).
45. Devrim, Y. & Albostan, A. Enhancement of PEM fuel cell performance at higher temperatures and lower humidities by high performance membrane electrode assembly based on Nafion/zeolite membrane. *Int. J. Hydrogen Energy***40**, 15328–15335 (2015).
46. Almeida, S. H. De & Kawano, Y. Thermal Behavior of Nafion Membranes. *J. Therm. Anal. Calorim.***58**, 569–577 (1999).
47. Ramadhan, L. O. A. N., Radiman, C. L. & Suendo, V. Synthesis and Characterization of Polyelectrolyte Complex N -Succinylchitosan-chitosan for Proton Exchange Membranes. **4**, 114–122 (2012).

48. Sun, L. & Thrasher, J. S. Studies of the thermal behavior of Nafion[®] membranes treated with aluminum (III). *Polym. Degrad. Stab.***89**, 43–49 (2005).
49. Prapainainar, P., Theampetch, A., Kongkachuichay, P. & Laosiripojana, N. Surface & Coatings Technology Effect of solution casting temperature on properties of na fi on composite membrane with surface modi fi ed mordenite for direct methanol fuel cell. *Surf. Coat. Technol.***271**, 63–73 (2015).
50. Sood, R. *et al.* Influence of different per fl uorinated anion based Ionic liquids on the intrinsic properties of Na fi on s. **495**, 445–456 (2015).
51. Burstein, G. T., Barnett, C. J. & Kucemak, A. R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. **38**, 425–437 (1997).
52. Vigier, F., Coutanceau, C., Perrard, A., Belgsir, E. M. & Lamy, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **34**,439–446 (2004).