

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**LÍQUIDOS IÔNICOS PARA DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO DE
ENERGIA**

Letícia Zanchet

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 29 de Julho de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**LÍQUIDOS IÔNICOS PARA DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO DE
ENERGIA**

Letícia Zanchet

Tese realizada sob a orientação da Prof^ª. Dra. Michèle Oberson de Souza e coorientação da Dra. Letícia Guerreiro da Trindade, 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 Doutora em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 29 de Julho de 2020.

CIP - Catalogação na Publicação

Zanchet, Leticia
LÍQUIDOS IÔNICOS PARA DISPOSITIVOS DE GERAÇÃO DE
ENERGIA / Leticia Zanchet. -- 2020.
117 f.
Orientadora: Michèle Oberson de Souza.

Coorientador: Leticia Guerreiro da Trindade.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2020.

1. Energias Renováveis. 2. Membranas para Células a
Combustível. 3. Produção de Hidrogênio. I. Oberson de
Souza, Michèle, orient. II. Guerreiro da Trindade,
Leticia, coorient. III. Título.

Dedico à memória do Prof. Roberto Fernando de Souza

"Não é sobre o que o mundo traz a você, é sobre o que você traz ao mundo."

Lucy Maud Montgomery

"Na vida não existe nada a temer, mas a entender."

Marie Currie

AGRADECIMENTOS

O desafio de expressar em apenas uma página meus sinceros agradecimentos foi similar ao de escrever esta tese. De todas as pessoas que ajudaram a tornar este trabalho possível, eu gostaria de expressar a minha especial gratidão:

A Deus por ter me dado saúde e sabedoria para chegar até aqui.

Aos meus maiores apoiadores e incentivadores, meus pais Carlos e Eni, minha avó Laura, meu irmão Michael, minha sobrinha Laura, e meu esposo Thiago, pelo amor incondicional, carinho, ajuda, paciência e dedicação a minha formação pessoal e acadêmica.

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza, *in memoriam*, por ter sido meu maior exemplo de dedicação, paciência e conhecimento. Por ter me aberto as portas do seu laboratório a nove anos atrás, me introduzido no meio científico, favorecendo meu amadurecimento de incontáveis formas.

À Prof^a. Dra. Michèle Oberson de Souza, por sua orientação, acolhimento, incentivo e amizade ao longo desses anos.

À Prof^a Dra. Emilse Maria Agostini Martini, agradeço pelos ensinamentos prestados, por sua constante ajuda e pela dedicação durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À minha coorientadora e amiga Dra. Letícia Guerreiro da Trindade, pela dedicação, apoio, e sugestões durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

À todos os meus colegas e professores do grupo de pesquisa do Laboratório de Reatividade e Catálise. No entanto, existem algumas pessoas que eu gostaria de reconhecer especialmente e estender a minha gratidão: Prof^a Dra. Cristiane P. de Oliveira, Demétrius W. Lima, Fernanda Trombetta, Fernanda Fiegenbaum, Katiúscia M.N.Borba, William Bariviera e a Roberta Dreon.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e ao Instituto de Química. Também agradeço ao apoio financeiro concedido pela CAPES e ao CNPQ.

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

Zanchet, L.; Da Trindade, L.G.; Lima, D.W.; Bariviera, W.; Trombetta, F.; De Souza, M.O.; Martini, E.M.A. Cation influence of new imidazolium-based ionic liquids on hydrogen production from water electrolysis. *Ionics*, 280:1:2018. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2803-0>

Da Trindade, L.G. ; Zanchet, L.; Martins, P.C.; Borba, K.M.N.; Santos, R.D.M; Paiva, R.S. ; Vermeersch, L.A.F. ; Ticianelli, E.A; De Souza, M.O.; Martini, E.M.A. . The influence of ionic liquids cation on the properties of sulfonated poly (ether ether ketone)/polybenzimidazole blends applied in PEMFC. *Polymer*, 1:121723:2019. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121723>

Zanchet, L.; da Trindade, L.G.; Bariviera, W.; Nobre, Katiúscia M.B.; Santos, R.D. M.; Paganin, V.A.; de Oliveira, C.P.; Ticianelli, E. A.; Martini, E.M. A.; de Souza, M. O. 3-Triethylammonium propane sulfonate ionic liquids for Nafion-based composite membranes for PEM fuel cells. *J. Mater. Sci.*, 7:432-467:2020. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04454-4>

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUÇÃO.....	17
Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica	21
1.1 Líquidos Iônicos	21
1.1.1 Histórico.....	21
1.1.2 Definição	22
1.1.3 Propriedades Físico-Químicas	23
1.1.4 Líquidos Iônicos Próticos e Apróticos	25
1.2 Eletrólise da Água.....	27
1.2.1 Definição	27
1.2.2 Termodinâmica da Eletrólise da Água.....	27
1.2.3 Eletrólitos para Produção de Hidrogênio	28
1.2.4 Líquidos Iônicos como Eletrólito para Produção de Hidrogênio	29
1.3 Célula a Combustível.....	30
1.3.1 Definição de Células a Combustível	30
1.3.2 Classificação das Células a Combustível.....	32
1.3.3 Componentes de uma Célula a Combustível com membranas trocadoras de prótons (PEMFCs)	33
1.3.4 Curva de Polarização.....	33

1.4 Membranas Poliméricas para Célula a Combustível do tipo PEMFC.....	35
1.4.1 Membranas Poliméricas utilizadas como Eletrólitos em PEMFCs	35
1.4.2 Líquidos Iônicos como Aditivos para Células a Combustível..	37
Objetivos.....	40
Capítulo 2 - Síntese e Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos	41
2.1 Parte Experimental	41
2.1.1 Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos.....	41
2.1.2 Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos: ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ e BImH.HSO ₄	41
2.1.3 Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos: TEA-PS.HSO ₄ , TEA- PS.BF ₄ e TEA-PS.CF ₃ SO ₃	42
2.2 Caracterização Dos Líquidos Iônicos Próticos	44
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	44
2.2.2 Condutividade Iônica e pH.....	44
2.2.3 Voltametria Linear	44
2.3 Resultados e Discussão.....	45
2.3.1 Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ e BImH.HSO ₄	45
2.3.2 Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos TEA-PS.HSO ₄ , TEA-PS.BF ₄ e TEA-PS.CF ₃ SO ₃	48
Capítulo 3 - Líquidos Iônicos Próticos como eletrólitos para Produção de Hidrogênio	52
3.1 Parte Experimental.....	52
3.1.1 Cronoamperometria e Energia de Ativação	53
3.1.2 Voltametria Linear	53
3.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	53
3.2 Resultados e Discussão.....	53

3.2.1 Reação de Produção de Hidrogênio	54
3.3 Conclusão Parcial	66
Capítulo 4 - Membranas compósitas Nafion e Líquidos Iônicos Próticos para uso em Célula a Combustível do tipo PEMFC	67
4.1 Parte Experimental.....	68
4.1.1 Preparação das Membranas Nafion/LI.....	68
4.1.2 Caracterização das Membranas.....	69
4.1.3 Medidas de Absorção de Água, Condutividade Iônica e Lixiviação.....	69
4.1.4 Desempenho da PEMFC	70
4.2 Resultados e Discussão.....	71
4.2.1 Caracterização das Membranas Modificadas.....	71
4.3 Conclusão Parcial	82
Capítulo 5 - Membranas compósitas SPEEK, PBI e Líquidos Iônicos Próticos para Célula a Combustível	84
5.1 Parte Experimental.....	85
5.1.1 Materiais.....	85
5.1.2 Síntese do SPEEK.....	85
5.1.3 Preparação da solução de PBI	85
5.1.4 Preparação de membrana compósita SPEEK/PBI	86
5.2 Resultados e Discussão.....	86
5.3 Conclusão Parcial	100
Capítulo 6 - Conclusão	102
Referências	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais cátions e ânions nos líquidos iônicos	23
Figura 2. Exemplo de estrutura de LIs apróticos (EMI.CF ₃ SO ₃) e próticos (EImH. CF ₃ SO ₃) (adaptada da referência [40]).....	26
Figura 3. Sistema simplificado de operação de uma célula a combustível tipo PEMFC.	32
Figura 4. Esquema de uma típica curva de polarização [58].....	34
Figura 5. Estrutura da membrana Nafion	36
Figura 6. Estrutura da membrana SPEEK	36
Figura 7. Estrutura da membrana PBI	37
Figura 8. Esquema reacional dos líquidos iônicos sintetizados: (a) hidrogenossulfato de imidazol (ImH.HSO ₄); (b) hidrogenossulfato de metilimidazol (MImH.HSO ₄); e (c) hidrogenossulfato de butilimidazol (BImH.HSO ₄).	42
Figura 9. Esquema reacional dos líquidos iônicos sintetizados: (a) hidrogenossulfato de de 3-trietilamônio-propassultona (TEA-PS.HSO ₄); (b) tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.BF ₄); e (c) trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.CF ₃ SO ₃)	43
Figura 10. Espectros de FTIR-ATR dos líquidos iônicos ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ e BImH.HSO ₄	45
Figura 11. Voltamograma linear do líquido iônico MImH.HSO ₄ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente.....	47
Figura 12. Voltamograma linear do líquido iônico BImH.HSO ₄ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente.	47
Figura 13. Espectros de FTIR-ATR dos líquidos iônicos TEA-PS.HSO ₄ , TEA-PS.BF ₄ e TEA-PS.CF ₃ SO ₃	48
Figura 14. Voltamograma linear do líquido iônico TEA-PS.BF ₄ em eletrodo de ouro a temperatura ambiente.	49

Figura 15. Voltamograma linear do líquido iônico TEA-PS.HSO ₄ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente.....	49
Figura 16. Voltamograma linear do líquido iônico TEA-PS.CF ₃ SO ₃ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente	50
Figura 17. A corrente média da eletrólise dos líquidos iônicos ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ e BImH.HSO ₄	54
Figura 18. Gráficos de Arrhenius utilizando Pt como cátodo em soluções aquosas 0,1 mol L ⁻¹ de ImH.HSO ₄ (a), MImH.HSO ₄ (b) e BImH.HSO ₄ (c) como eletrólito a -2,0 V _{ECS} (-1,76 V _{EPH}).....	55
Figura 19. Gráficos Tafel para soluções molares de 0,1 mol L ⁻¹ de ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ e BImH.HSO ₄ . E _i = - 0,76 V _{EPH} (-1,0 V _{ECS}) e E _f = 0,74 V _{EPH} (0,5 V _{ECS}), 25 °C, velocidade de varredura 1,0 mV s ⁻¹	56
Figura 20. Diagramas de Nyquist para a reação de produção de H ₂ em eletrodo de Pt e soluções aquosas 0,1 mol L ⁻¹ de (a) ImH.HSO ₄ ; (b) MImH.HSO ₄ ; e (c) BImH.HSO ₄ . E = -0,75 V _{ECS} (0,51 V _{EPH}) com os pontos experimentais (●), simulação (-), a temperatura ambiente, e (d) circuito elétrico equivalente.	60
Figura 21. Capacitância diferencial (C) <i>versus</i> potencial (E) para a reação de produção de H ₂ em eletrodo de Pt e em solução 0,1 mol L ⁻¹ de ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ e BImH.HSO ₄ na temperatura ambiente.....	63
Figura 22. Esquema da dupla camada elétrica formada por moléculas de água e cátions especificamente adsorvidos, e cátions solvatados na camada difusa, com o correspondente Plano Interno de Helmholtz (PIH) e Plano Externo de Helmholtz (PEH).	65
Figura 23. Espectros de FTIR-ATR de ND2020, NTBF2,5 e NTBF10 (a), ND2020, NTCF2,5 e NTCF10 (b) e ND2020, NTHS2,5 e NTHS10 (c).....	71
Figura 24. DRX da (a) NTHS5, NTHS10 e ND2020 (b) NTCF5, NTCF10 e ND2020 (c) NTBF5, NTBF10 e ND2020.....	73
Figura 25. Imagens da perfilometria das membranas (a) ND2020, (b) NTHS2,5, (c) NTHS5, (d) NTHS10, (e) NTCF2,5, (f) NTCF5, (g) NTCF10, (h) NTBF2,5, (i) NTBF5 e (j) NTBF10.	73

Figura 26. Ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície da membrana ND2020, NTBF2,5, NTBF10, NTCF 2,5, NTCF10, NTHS 2,5 e NTHS10	74
Figura 27. Curvas TGA e DTG da ND2020, NTBF10, NTCF10 e NTHS10 ...	75
Figura 28. Absorção de água das membranas ND2020, NTHS, NTCF e NTBF e com diferentes quantidades de líquido iônico, após imersão em água a 80 °C por 24 horas	76
Figura 29. Lixiviação das membranas ND2020, NTHS, NTCF e NTBF e com diferentes quantidades de líquido iônico a 25 °C e a 80 °C por 24 h.....	77
Figura 30. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas ND2020, NTCF5, NTHS5 e NTBF5 em PEMFC a 85 °C.	80
Figura 31. Curvas de densidade de potência e tensão em função da densidade de corrente para as membranas ND2020 e NTHS5 em um PEMFC a 100 °C.....	82
Figura 32. Imagens de perfilometria das membranas S0, SP05, SP10, SP05/TEA2,5, SP05/TEA5, SP05/BH2,5, SP05/BH5, SP10/TEA2,5, SP10/TEA5, SP10/BH2,5 e SP10/BH5.	87
Figura 33. Ângulos de contato das membranas S0, SP05, SP10 e as membranas com diferentes quantidades de líquidos iônicos BImH.HSO ₄ e TEA-PS.HSO ₄	89
Figura 34. Espectros de ATR-FTIR de S0 e misturas (SP05 e SP10) (a), SP05 e SP10 com 2,5 e 5% em massa de TEA-PS.HSO ₄ (b) e SP05 e SP10 com 2,5 e 5% em massa de BImH. HSO ₄ (c).....	90
Figura 35. DRX de S0, SPEEK/PBI combina com 5 e 10% em massa de PBI (SP05 e SP10) (a) e membranas compostas SPEEK/PBI com 2,5% em massa de líquido iônico BImH.HSO ₄ , SP05/BH2,5 e SP10/BH2,5 (b) e membranas compostas SPEEK/PBI com 5% em massa de líquido iônico TEA-PS.HSO ₄ SP05/TEA5 e SP10/TEA5 (c).	91
Figura 36. Curvas TGA e DTG da S0, SP05 e SP10 (a), SP05/BH2,5, SP05/BH5, SP10/BH2,5 e SP10/BH5 (b) e SP05/TEA2,5, SP05/TEA5, SP10/TEA2,5 e SP10/TEA5 (c).	92

Figura 37. Lixiviação das membranas com diferentes quantidades de líquidos iônicos BImH.HSO ₄ e TEA-PS.HSO ₄ , após imersão em água a 80 °C por 24h.	93
Figura 38. Absorção de água das membranas com diferentes quantidades de líquidos iônicos BImH.HSO ₄ e TEA-PS.HSO ₄ a 80 °C por 24h.....	94
Figura 39. Representação da interação do PBI com os grupos SO ₃ H da SPEEK	95
Figura 40. Curvas de densidade de tensão e potência em função da densidade de corrente para as membranas S0 (a), SP05 (b), SP10 (c), em 80 °C e 100 °C.....	98
Figura 41. Curvas de densidade de tensão e potência em função da densidade de corrente para as membranas SP10/BH2,5 (a) e SP10/TEA5 (b) a 80 °C e 100 °C.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Massa molar, condutividade iônica (σ) e pH em solução aquosa de 0,1 mol L ⁻¹ dos líquidos iônicos ImH.HSO ₄ , MImH.HSO ₄ , e BImH.HSO ₄	46
Tabela 2. Massa molar, condutividade iônica (σ) e pH em solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹ dos líquidos iônicos TEA-PS.BF ₄ , TEA-PS.HSO ₄ e TEA-PS.C ₃ SO ₃	51
Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos da reação de eletrólise da água em cátodo de Pt em diferentes soluções aquosas de líquidos iônicos a temperatura ambiente.	57
Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos para a reação de produção de H ₂ em eletrodo de Pt e diferentes soluções de líquidos iônicos a temperatura ambiente. E _{cc} = -0,75 V _{ECS}	61
Tabela 5. Potencial de circuito aberto (E _{PCA}), potencial de carga zero (PCZ), capacitância interfacial no PCZ (C _{PCZ}) e espessura da dupla camada elétrica no PCZ (d _{PCZ}).....	64
Tabela 6. Composição das membranas compósitas	68
Tabela 7. Condutividade Iônica das membranas compósitas NTHS2,5, NTHS5, NTHS10, NTCF2,5, NTCF5, NTCF10, NTCF10, NTBF2,5, NTBF5, NTBF10 e da ND2020 a 25 °C/100% UR (umidade relativa) e 80 °C/60% de umidade relativa.....	78
Tabela 8. PCA, densidade máxima de corrente (i _{max}), densidade máxima de potência (P _{max}) e densidade de corrente nos valores de densidade máxima de potência (i em P _{max}) de todas as amostras testadas em uma PEMFC a 85 °C e 100 °C	81
Tabela 9. Composição e designação das membranas compósitas.	86
Tabela 10. Condutividade de prótons (σ), umidade relativa (UR) e desvio padrão (DP) de membranas SPEEK (S0), SPEEK/PBI e com diferentes quantidades dos líquidos iônicos TEA-PS.HSO ₄ e BimH.HSO ₄ a 25 °C e 80 °C.....	96
Tabela 11. PCA, densidade máxima de corrente (i _{max}), densidade máxima de potência (P _{max}) e densidade de corrente nos valores de densidade máxima de potência (i em P _{max}) das as amostras testadas em uma PEMFC a 80 °C e 100 °C	100

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Área do eletrodo

a – Coeficiente linear da equação de Tafel

b – Coeficiente angular da equação de Tafel

ba – Parâmetro anódico de Tafel

bc – Parâmetro catódico de Tafel

bc_1 – Parâmetro catódico de Tafel em baixos sobrepotenciais

bc_2 – Parâmetro catódico de Tafel em altos sobrepotenciais

BImH.HSO₄ – Hidrogenossulfato de butilimidazol

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

C_1 – Capacitância da dupla camada elétrica durante a redução do H⁺

C_2 – Capacitância da dupla camada elétrica durante a adsorção do H⁺

CA – Cronoamperometria

CaCs – Células a combustível

CPE- elemento de fase constante, do inglês, *constant phase element*

DMSO– Dimetilsulfóxido

DRX – Difração de raios X

E – Potencial

E_a – Energia de ativação

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

E_{eq} – Potencial de equilíbrio

E_{eq}° – Potencial de equilíbrio padrão

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

f – Frequência

F – Constante de Faraday, igual a 96489 C mol^{-1}

FTIR – Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier

HER – Reação de produção de hidrogênio, do inglês *hydrogen evolution reaction*

I – Corrente elétrica

i – Densidade de corrente elétrica

i_0 – Densidade de corrente de troca

ImH.HSO₄ – hidrogenossulfato de imidazol

kC – Constante cinética eletroquímica da reação de redução dos íons H⁺

LI – Líquido iônico

MEA - Conjunto membrana/eletrodo, do inglês *membrane electrode assembly*

MImH.HSO₄ – Hidrogenossulfato de metilimidazol

OER – Reação de produção de oxigênio, do inglês *oxygen evolution reaction*

PBI - Polibenzimidazol

PCA – Potencial de Circuito Aberto

PCZ – Potencial de Carga Zero

PEH – Plano Externo de Helmholtz

PEM – Membrana polimérica condutora de prótons, do inglês *proton exchange membrane*

PEMFC – Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons, do inglês *proton exchange membrane fuel cell*

PIH – Plano Interno de Helmholtz

Q_1 – Pseudocapacitância da dupla camada elétrica durante a redução do H⁺

Q_2 – Pseudocapacitância da dupla camada elétrica durante a adsorção do H⁺

Q_T – Carga total

R – Constante universal dos gases ($R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

R_1 – Resistência à transferência de carga relacionada à dessorção do H₂

R_2 – Resistência à transferência de carga relacionada à adsorção do H⁺

RMN ^1H – Ressonância nuclear magnética de próton

R_s – Resistência da solução

SPEEK – Poli (éter éter cetona) sulfonado

TEA-PS – 3-trietilamônio-propanossultona

TEA-PS. BF_4 – Tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propano-propassultona

TEA-PS. CF_3SO_3 – Trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propassultona

TEA-PS. HSO_4 – Hidrogenossulfato de 3-trietilamônio-propassultona

VC – Voltametria cíclica

VL – Voltametria linear

Z – Impedância

Z' – Parte real da Impedância

Z'' – Parte imaginária da Impedância

η_A – Sobrepotencial de anódico

η_C – Sobrepotencial catódico

η_D – Sobrepotencial de difusão

λ – Comprimento de onda da radiação incidente

σ – Condutividade iônica

τ_1 – Constante de tempo relacionada à R_1 e C_1

τ_2 – Constante de tempo relacionada à R_2 e C_2

\hat{n} – Tensão da superfície na interface eletrodo/solução

RESUMO

Esse trabalho descreve a síntese e a utilização de líquidos iônicos (LIs) práticos visando aumentar a eficiência de processos envolvidos na geração de energia alternativa. Mais especificamente eles foram empregados como eletrólitos para a produção de hidrogênio via eletrólise da água e como aditivos em membranas para uso em células a combustível. O presente documento aborda inicialmente a síntese de três LIs com diferentes cátions práticos combinados com o mesmo ânion HSO_4 , o hidrogenossulfato de imidazol (ImH.HSO_4), hidrogenossulfato de metilimidazol (MImH.HSO_4) e hidrogenossulfato de butilimidazol (BImH.HSO_4) que foram avaliados como eletrólitos para a produção de hidrogênio via eletrólise ácida da água. Verificou-se que quanto maior a massa molar do cátion, menores são os valores de potencial de circuito aberto, maiores as correntes da eletrólise em um mesmo potencial, e menor a energia de ativação da reação de produção de H_2 . Em seguida, à membrana comercial Nafion foram adicionados LIs para aumentar a sua eficiência quando usada acima de 80°C em uma célula a combustível, em condições de parcial desidratação da membrana. Para esta etapa foram sintetizados três LIs constituídos do mesmo cátion prático TEA-PS^+ e de ânions diferentes: o hidrogenossulfato de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS.HSO_4), o tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS.BF_4) e o trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossulfona ($\text{TEA-PS.CF}_3\text{SO}_3$). A 100°C , a membrana Nafion modificada com 5% em massa do LI TEA-PS.HSO_4 preparada pelo método *casting* apresentou valores de densidade de corrente 295% maior quando comparada ao desempenho da membrana Nafion pura. Finalmente, foram preparadas membranas compósitas SPEEK/PBI como material alternativo de menor custo frente à membrana Nafion. Os resultados mostraram que a membrana que contém 10% em massa de PBI no polímero SPEEK e 5% em massa de TEA-PS.HSO_4 , obteve o melhor desempenho na descarga da célula a combustível evidenciando esse material compósito como promissor para aplicações em células a combustível de membranas trocadoras de prótons (PEMFC).

ABSTRACT

This work describes the synthesis and use of protic ionic liquids (ILs) protic to increase the efficiency of processes involved in the alternative energy generation. More specifically, they were used as electrolytes for the hydrogen production via the water electrolysis, and as additives in membranes used in fuel cells. This document initially addresses the synthesis of three ILs with different protic cations combined with the same HSO_4^- anion: the imidazole hydrogensulfate (ImH.HSO_4), methylimidazole hydrogensulfate (MImH.HSO_4), and butylimidazole hydrogensulfate (BImH.HSO_4), which were evaluated as electrolytes for the hydrogen production via the water electrolysis. It was found that the higher the molar mass of the cation, the lower the open circuit potential values, the higher the electrolysis currents in the same potential, and the lower the activation energy of the H_2 production reaction. Then, ILs were added to the commercial membrane Nafion, to increase its efficiency when used above 80°C in fuel cells at conditions of partial dehydration of the membrane. For this step, three ILs were synthesized consisting of the same protic cation TEA-PS^+ and different anions: 3-triethylammonium-propanesultone hydrogensulfate (TEA-PS.HSO_4), 3-triethylammonium-propanesultone tetrafluoroborate (TEA-PS.BF_4) and 3-triethylammonium-propanesultone trifluoromethanesulfonate ($\text{TEA-PS.CF}_3\text{SO}_3$). At 100°C , the modified Nafion membrane with 5 wt.% of IL TEA-PS.HSO_4 , which was prepared by the casting method, showed values of current density 295% higher when compared to the performance of the pure Nafion membrane. Finally, SPEEK/PBI composite membranes were prepared as a lower-cost alternative material compared to the Nafion membrane. The membrane that contained 10 wt.% of PBI in the SPEEK polymer, and 5 wt.% of TEA-PS.HSO_4 obtained the best performance in the fuel cell's discharge, showing that this composite material is promising for proton exchange membrane fuel (PEMFC) applications.

INTRODUÇÃO

Ao decorrer da história, a intensidade e a velocidade dos impactos gerados sobre o meio ambiente pela atividade humana tem se tornado cada vez mais significativos. A poluição do meio ambiente e a perspectiva do esgotamento dos combustíveis fósseis tem crescido de forma exponencial, pois com o aumento populacional e os altos padrões de vida a demanda energética aumentou de forma significativa.

Atualmente, grande parte da demanda energética é suprida por combustíveis fósseis, oriundos de fontes esgotáveis, como petróleo e carvão. Além disso, o aumento do uso de combustíveis fósseis, causa a crescente poluição do ar, contribuindo para o efeito estufa e o conseqüente aquecimento global. O cenário atual mostra que a sustentabilidade está inteiramente relacionada com a busca do equilíbrio entre a utilização de recursos que possam ser aproveitados para a produção de energia, eficiente e acessível, e a devida diminuição da poluição.

Os recursos naturais mais explorados são: a água na produção da energia hidráulica, o vento na produção de energia eólica e o sol na produção da energia solar. Eles são referidos como energias renováveis, uma vez que as suas reservas são restauradas mais rapidamente em comparação com a sua taxa de consumo. Buscar recursos alternativos é uma forma de atender à crescente demanda energética. Em longo prazo, a perspectiva é que o desenvolvimento científico e técnico permita a substituição, ou a ação conjunta, dos combustíveis tradicionais por novos combustíveis e sistemas de energia limpa de igual eficiência.

A utilização do gás hidrogênio como matéria prima ou como vetor energético tem aberto uma possibilidade de ser o combustível sintético do futuro. O hidrogênio exibe um valor de aquecimento por massa elevado (118 MJ kg^{-1} a 298 K) quando comparado com todos os combustíveis de hidrocarbonetos, como a gasolina (44 MJ kg^{-1} a 298 K).

A produção de gás hidrogênio tem sido realizada através de diversos recursos não renováveis como os combustíveis fósseis, especialmente a reforma a vapor do

metano, responsável pela maior parte da produção mundial. No entanto, sua produção através de combustíveis fósseis gera hidrogênio com baixa pureza, e concomitantemente uma grande quantidade de gases nocivos ao efeito estufa. Uma alternativa é substituir a fonte de produção de hidrogênio, de fóssil para métodos que utilizam água. Entre eles, destaca-se a eletrólise da água, que produz hidrogênio e oxigênio com alto grau de pureza (99,999%), e não emite gases tóxicos na atmosfera. Esta conversão é realizada a baixas temperaturas e pode ser distinguida de acordo com o tipo de eletrólito usado no eletrolisador.

Os eletrólitos comumente usados para eletrólise da água são o KOH (eletrólise alcalina) e o H₂SO₄ (eletrólise ácida); no entanto, eles têm algumas desvantagens. Na eletrólise alcalina, a solução eletrolítica, tipicamente 30-40% KOH [1], é sensível ao CO₂ presente no ar solubilizado na solução eletrolítica. O CO₂ reage com íons OH⁻, formando K₂CO₃ [2]. A formação deste composto diminui a eficiência da eletrólise, devido a fatores como a redução do número de íons OH⁻ presentes no eletrólito, o que retarda a reação anódica [3] e acaba reduzindo a condutividade iônica do eletrólito devido à mudança de sua composição [4]. Na eletrólise ácida, o maior obstáculo é a forte corrosão dos eletrocatalisadores causada pelos eletrólitos ácidos. Essa corrosão leva a uma grande queda na estabilidade dos eletrocatalisadores [5].

Portanto, o grande desafio para a produção de hidrogênio pela eletrólise da água é a busca de materiais que possam ser utilizados como eletrólitos e eletrodos que apresentem alto desempenho e com um baixo custo.

Uma alternativa recente para superar esses obstáculos é a eletrólise da água em meio de líquidos iônicos (LIs) [6]. Os LIs possuem propriedades físico-químicas pouco usuais, destacando-se a alta condutividade iônica, ampla janela eletroquímica, baixa volatilidade, e baixa inflamabilidade, tornando o uso destes compostos uma alternativa atraente para aplicação na produção de hidrogênio. O hidrogênio gerado a partir da eletrólise da água, associado a sua utilização como combustível em uma célula a combustível de hidrogênio, é o elemento chave para gerar energia de forma eficiente e pouco poluidora.

O estudo em células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (*proton exchange membrane fuel cell* (PEMFC)) nos últimos anos tem se tornado

crescente pela capacidade desses dispositivos em converter energia química em energia elétrica com alta densidade de potência [7][8][9]. Este tipo de célula a combustível usa uma membrana trocadora de prótons (*proton exchange membrane* (PEM)) como eletrólito sólido, a qual tem a função de transportar os prótons do ânodo para o cátodo [10]. Entre as PEMs, a Nafion® destaca-se por sua condutividade e estabilidade [11], entretanto sua condutividade diminui em mais de três ordens de magnitude após a perda de água [12], impedindo seu uso em temperaturas acima de 80 °C [13]. Essas limitações tornam necessário o desenvolvimento de uma PEM alternativa que possa operar em alta temperatura e baixa umidade relativa. Nestas condições, este eletrólito deve ter boa condutividade iônica, além de estabilidade mecânica, térmica e química. Na literatura, vários materiais como óxido de grafeno [14], nanotubos de carbono [15], zeólitas [16], sílica [17], alumina [18], óxido de titânio [19], e líquidos iônicos [20] foram propostos para modificar a membrana Nafion, objetivando operar em uma PEMFC em altas temperaturas com umidade relativa reduzida e alta eficiência.

Nos últimos anos, os líquidos iônicos (LIs) têm sido considerados uma alternativa atraente para a modificação de membranas para aplicação em PEMFCs que operam em altas temperaturas devido a propriedades como alta condutividade iônica e baixa pressão de vapor [21][22]. Como será apresentado com mais detalhes a seguir, os LIs podem ser separados em duas grandes classes, líquidos iônicos apróticos e líquidos iônicos próticos. Os próticos, tem um próton no cátion e se comportam como um ácido de Brønsted. Estes compostos são, portanto, candidatos promissores para aumentar a eficiência de sistemas baseados na mobilidade dos prótons.

O presente trabalho tem como propósito sintetizar e caracterizar novos líquidos iônicos próticos e testá-los como eletrólito na produção de hidrogênio via eletrólise da água, assim como modificadores de membranas poliméricas para uso em célula a combustível de hidrogênio.

Para o estudo da modificação do eletrólito com líquidos iônicos na produção de hidrogênio três cátions protonados com o mesmo ânion HSO_4^- , o hidrogenossulfato de imidazol (ImH.HSO_4), hidrogenossulfato de metilimidazol (MImH.HSO_4) e hidrogenossulfato de butilimidazol (BImH.HSO_4) foram sintetizados com o objetivo de avaliar a influência do cátion sobre a condutividade.

Para a modificação da membrana Nafion três líquidos iônicos com cátion protonado TEA-PS⁺, o hidrogenossulfato de de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.HSO₄), tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.BF₄) e trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.CF₃SO₃) foram escolhidos em função do cátion possuir um grupo SO₃H, semelhante ao da membrana Nafion o que deveria levar a uma maior mobilidade do íon H⁺.

Por fim, foram sintetizadas membranas compósitas SPEEK/PBI as quais foram adicionados dois LIs BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄ com o objetivo de melhorar sua para melhorar sua condutividade protônica e diminuir os custos em relação a membrana Nafion

Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica

1.1 Líquidos Iônicos

1.1.1 Histórico

A história dos líquidos iônicos (LIs) tem início em 1914, quando Paul Walden tenta sintetizar sais que fossem líquidos em temperaturas nas quais ele pudesse operar seus equipamentos sem que houvesse a necessidade de adaptá-los. Através de uma reação de neutralização entre etilamina com ácido cítrico concentrado ele relatou, pela primeira vez, as propriedades físico-químicas resultantes do produto da reação, o nitrato de etilamônio (EtNH_3NO_3), que apresentou ponto de fusão de 12 °C [23][24]. Este estudo foi publicado na revista *Bulletin de l' académie Impériale dès Sciences de St.-Pétersbourg*.

O primeiro líquido iônico relatado é também o primeiro exemplo de líquido iônico prótico (*protic ionic liquid* (PIL)), que anos mais tarde se tornaria uma subclasse de grande importância [25]. O grande potencial destes materiais passou despercebido na época, mas a definição atual de líquido iônico provém de Walden: líquidos iônicos são materiais compostos de cátions e ânions que fundem abaixo de 100 °C.

Aproximadamente 40 anos depois, os primeiros líquidos iônicos com íons cloroaluminato foram desenvolvidos no *Rice Institute* no Texas, por Frank Hurley e Tom Wei [26] [27], e foram utilizados como eletrólitos em banhos de galvanoplastia, em seus estudos de eletrodeposição de metais, mas somente na década de 70 eles foram efetivamente estudados. A academia da Força Aérea Norte-Americana, na cidade de Colorado Springs, financiou pesquisas em sais com baixo ponto de fusão para aplicação em bateria térmica. O motivo por tal interesse estava relacionado ao aquecimento do equipamento, que chegava de 375 °C a 550 °C durante a operação. O eletrólito utilizado, uma mistura de LiCl/KCl, trazia problemas aos materiais da bateria e seus dispositivos, em alta temperatura [28].

O grupo de Osteryoung e Wilkes [29][30] relatou a produção de um líquido iônico a temperatura ambiente, através da mistura de um haleto de N-alkilpiridínio

com cloreto de alumínio. Porém estes LIs apresentavam a desvantagem de serem instáveis e muito reativos com a água, tornando difícil sua manipulação.

Com a finalidade de obter cátions com uma menor reatividade, o ano de 1982 ficou marcado como o início dos estudos sobre a preparação e a caracterização das propriedades físicas do dialquilimidazólio. Este foi o precursor dos LIs com cátion imidazólio, apresentando baixo ponto de fusão e alta estabilidade química e eletroquímica, quando comparado com os outros líquidos iônicos já sintetizados.

Wilkes e colaboradores propuseram a utilização dos líquidos iônicos com cátion imidazólio como novos eletrólitos para baterias operando em baixas temperaturas [31]. Por fim, após 10 anos, Wilkes e Zaworotko sintetizaram o tetrafluoroborato de dialquilimidazólio, o primeiro líquido iônico com ânion tetrafluoroborato. Segundo Dr. Wilkes: "A aplicação dos líquidos iônicos só será limitada pela nossa imaginação".

Através destas descobertas, um novo rumo na história dos líquidos iônicos se iniciou, apresentando agora grande estabilidade à água e ao ar. Devido a isso, um leque de possibilidades de aplicações foi gerado para esta classe de compostos. Então, é possível sintetizar líquidos iônicos para aplicações específicas, através da escolha dos cátions ou ânions apropriados, gerando diversas pesquisas acadêmicas e em processos industriais.

Na atualidade, a teoria e a prática andam juntas e, portanto, é necessário o entendimento teórico para compreender o comportamento dos líquidos iônicos em suas diversas aplicações. Na seção seguinte, serão abordadas as classificações dos líquidos iônicos e suas principais características.

1.1.2 Definição

É conhecido que para uma substância estar no estado líquido as interações entre as espécies do meio têm que ser mais fracas do que as existentes no estado sólido e mais fortes que para o estado gasoso. Por isso, uma boa parte dos líquidos é constituída por moléculas neutras, pois o fato de se ter espécies carregadas seria determinante para haver interações iônicas e, sendo elas fortes, levaria a agregação no estado sólido. Este é o grande diferencial dos líquidos iônicos, definidos como sais fundidos a temperaturas

abaixo de 100 °C, constituídos por espécies iônicas, com um cátion volumoso assimétrico e um ânion com carga deslocalizada. Como resultado, estas substâncias possuem uma baixa tendência em formar retículos cristalinos como ocorre nos sais inorgânicos. A Figura 1 mostra os principais cátions e ânions dos líquidos iônicos.

Uma das características fundamentais está relacionada à acidez dos líquidos iônicos, classificados em três categorias, sendo a primeira quando o comportamento é de um ácido de Lewis, onde normalmente o LI é formado por um ânion acceptor de elétrons. A segunda categoria são os líquidos iônicos que se comportam como um ácido de Brønsted, também chamados de líquidos iônicos próticos. Eles são formados através da doação de um próton do ácido para base. Os líquidos iônicos que se comportam como ácidos de Brønsted e de Lewis, simultaneamente, formam a terceira categoria [32].

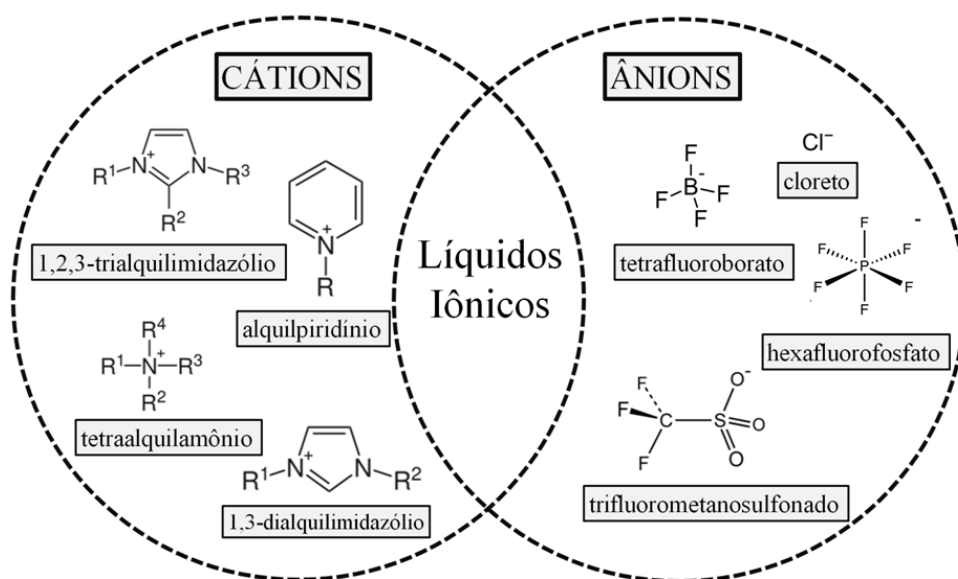


Figura 1. Principais cátions e ânions nos líquidos iônicos

1.1.3 Propriedades Físico-Químicas

Por serem nada usuais, as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos abrem uma gama de possibilidades em diversas aplicações. Dentre elas destacam-se a baixa pressão de vapor, ampla janela eletroquímica, alta condutividade iônica e uma

elevada estabilidade térmica e química. Além disso, os líquidos iônicos podem ser projetados por diversas combinações de íons. Assim, as propriedades físico-químicas podem ser ajustadas pela combinação dos cátions e dos ânions [33].

O ponto de fusão dos líquidos iônicos traz a sua definição, o que demonstra sua vantagem frente a outros sais. Fatores como a distribuição de cargas nos íons, formação de ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e a simetria dos íons, influenciam no ponto de fusão de um composto.

Sais inorgânicos geralmente possuem alta temperatura de fusão, como o NaCl, com ponto de fusão de 803 °C, o que é atribuído a sua alta energia reticular decorrente da forte atração eletrostática entre os íons do composto. O ponto de fusão para qualquer sal é descrito pelo potencial eletrostático entre seus cátions e ânions, e sais como o NaCl têm um potencial muito alto. O aumento ou a diminuição da distância entre os íons é função dos seus tamanhos. Se os íons forem grandes, a energia reticular será menor, e consequentemente seu ponto de fusão também. O tamanho e a simetria dos íons tendem a impedir o empacotamento eficiente, o que também influencia no aumento da distância entre os íons. A soma destes fatores possibilita aos líquidos iônicos terem um baixo ponto de fusão.

Para os líquidos iônicos, o ponto de fusão decresce quanto maior for o tamanho e assimetria do cátion. Um exemplo é o cloreto de 1-metil 3-butil imidazólio (BMI.Cl), que possui ponto de fusão de 70 °C, já o cloreto de 1-metil 3-etil imidazólio (EMI.Cl) possui o ponto de fusão de 87 °C. Esta diferença é resultado de uma melhor distribuição de carga, o que diminui a energia de atração entre os íons e a interação iônica no cristal.

Como mostra a história, além do ponto de fusão, estes compostos se tornaram atraentes pela sua condutividade elevada. A mobilidade dos íons, ou seja, a condutividade iônica, é uma das propriedades de principal importância no ramo da eletroquímica [34]. Os líquidos iônicos estão entre os eletrólitos com maior concentração de portadores de carga por unidade de volume [35]. Além disso, apresentam condutividade intrínseca, que está relacionada com a possibilidade de dissociação, gerando transportadores de carga, e com a mobilidade dos íons no líquido iônico puro. As interações íon-íon formando pares iônicos, ou agregados de íons, reduzem a disponibilidade dos íons, pois são neutros e não transportam carga. As

propriedades de transporte dos LIs são influenciadas pela natureza dos cátions e ânions e condições como temperatura e pressão.

As propriedades termofísicas dos líquidos iônicos também dependem da natureza e da interação entre os cátions e ânions constituintes. Estudos sobre viscosidade e a densidade de LIs com cátion imidazol mostraram que os mesmos variam em função do tamanho da cadeia alquílica ligada ao cátion, devido à introdução do caráter não polar que interfere nas interações entre cátions e ânions [36].

Na eletroquímica é de extrema importância que o solvente de uma solução eletrolítica apresente ampla janela eletroquímica, uma das propriedades dos líquidos iônicos. A janela eletroquímica tem por definição a diferença de potencial entre os limites catódico e anódico em que ocorre sua decomposição por redução e oxidação, respectivamente. Em uma bateria ou em um capacitor, o solvente utilizado como constituinte do eletrólito necessita suportar a tensão em que o dispositivo irá operar.

A baixa pressão de vapor torna os líquidos iônicos excelentes substitutos de solventes orgânicos [37][38]. A explicação está na forte interação coulômbica dos íons no líquido. Devido a isso, nos processos catalíticos, eles podem ser recicláveis, produzindo o mínimo de poluição, como a decorrente do uso de solventes orgânicos convencionais.

Apresentando todas estas propriedades e sendo considerados ambientalmente amigáveis, os líquidos iônicos possuem inúmeras aplicações, principalmente na eletroquímica, como em baterias, células a combustível, capacitores, células solares, sensores, na eletrodeposição de metais, e na produção de hidrogênio por eletrólise da água [39].

1.1.4 Líquidos Iônicos Próticos e Apróticos

Os LIs podem ser subdivididos em próticos e apróticos (Figura 2). Os LIs apróticos são constituídos por cátions não protonados, como por exemplo o trifluorometanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.CF₃SO₃). A síntese dos

líquidos iônicos apróticos ocorre através de duas etapas: a síntese do cátion desejado e a adição do ânion, que pode ser feita por reação de troca com um sal metálico ou um ácido de Brønsted que contenha o ânion de interesse.

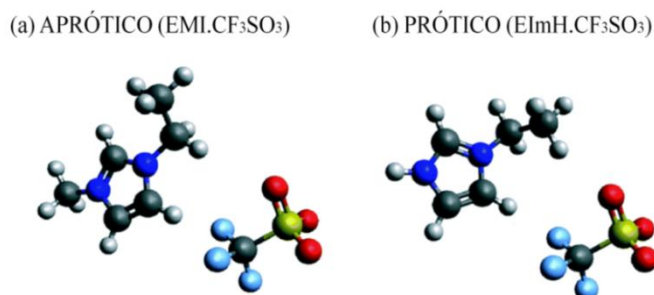
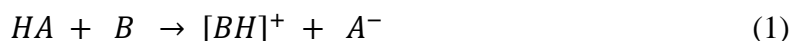


Figura 2. Exemplo de estrutura de LIs apróticos (EMI.CF₃SO₃) e próticos (EImH.CF₃SO₃) (adaptada da referência [40]).

Os líquidos iônicos próticos possuem um íon H⁺ ligado ao cátion, e são preparados através de uma reação de neutralização, com a transferência de um próton de um ácido de Brønsted (HA) para uma base de Brønsted (B), como mostra a reação (1):



Um exemplo de líquido iônico prótico é o trifluorometanossulfonato de 1-etilimidazólio (EImH.CF₃SO₃). Este processo pode ser reversível se a energia necessária para a transferência protônica for pequena, gerando espécies neutras. Quando esta transferência protônica ocorre de maneira eficiente no cátion, propriedades diferenciadas são encontradas nos líquidos iônicos próticos [41][42].

Os líquidos iônicos próticos exibem maior condutividade e mobilidade, bem como pontos de fusão mais baixos que os líquidos iônicos apróticos. A síntese dos líquidos iônicos próticos é de fácil preparo e não envolve a formação de subprodutos [43]. No entanto, existem vários relatos que os LIs próticos podem ter a capacidade de formar uma rede de ligação de hidrogênio, o que limitaria sua ionicidade [44][45]. Portanto, existe a necessidade de se estudar melhor estes sistemas, a fim de se obter mais informações sobre a sua ionicidade.

Na eletroquímica, os LIs práticos possuem uma grande faixa de aplicações como, por exemplo, eletrólito em polímeros condutores para célula a combustível, devido a sua alta condutividade iônica e estabilidade térmica e, com isso, permitindo sua operação em condições de alta temperatura e baixa umidade relativa [46][47][48].

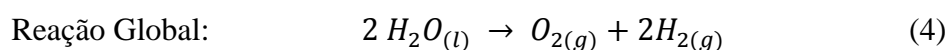
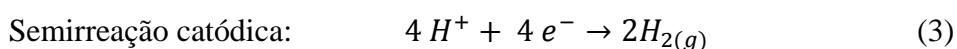
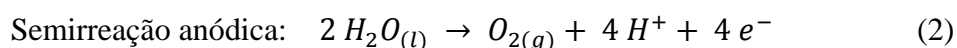
1.2 Eletrólise da Água

1.2.1 Definição

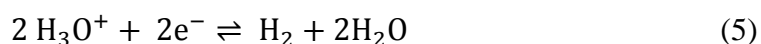
A eletrólise da água ocorre através da aplicação de uma corrente elétrica, entre o ânodo e o cátodo, que se encontram imersos no eletrólito. O eletrólito é uma solução aquosa condutora de íons. Pela cisão da molécula da água, H₂ e O₂ são formados no ânodo e no cátodo, respectivamente.

1.2.2 Termodinâmica da Eletrólise da Água

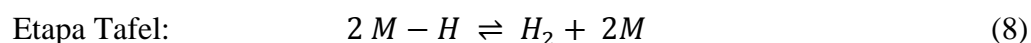
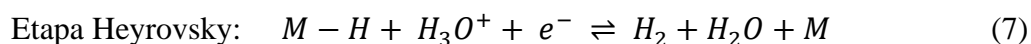
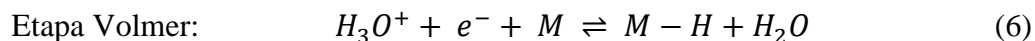
A eletrólise da água em meio ácido produz gás O₂, pela oxidação da água (semirreação anódica) e gás H₂, pela redução do íon H⁺ (semirreação catódica). As semirreações (2 e 3), respectivamente, e a reação global (4) são:



A semirreação catódica, em meio ácido, no potencial de equilíbrio pode ser representada mais completamente pela equação 5:



O mecanismo proposto para a reação de redução do íon hidrônio é composto por três etapas: a etapa de Volmer (Eq. 6), a etapa de Heyrovsky (Eq. 7) e a etapa de Tafel (Eq. 8).



O sítio catalítico, constituído pelo cátodo, é descrito por M, onde ocorre o processo de transferência de carga. Na etapa de Volmer ocorre a adsorção do H^+ no sítio catalítico e sua redução.

Na etapa de Heyrovsky há a redução de outro H^+ com formação da molécula de H_2 e sua dessorção. Na etapa de Tafel, dois átomos de H adsorvidos formam a molécula de H_2 e se dessorvem do sítio catalítico.

Qualquer uma destas três etapas pode ser a etapa lenta da reação, dependendo da composição do eletrólito, do material do eletrodo que constitui o cátodo e do sobrepotencial de ativação aplicado ao cátodo.

1.2.3 Eletrólitos para Produção de Hidrogênio

O estudo de eletrólitos que sejam capazes de realizar a eletrólise da água com altas densidades de corrente é essencial para o uso industrial, e representa uma grande relevância no desenvolvimento e na implementação da economia de hidrogênio [49].

Para a produção de hidrogênio pela eletrólise da água, o eletrólito utilizado pode ser alcalino, onde o transporte entre o cátodo e o ânodo é feito pelo íon hidroxila (OH^-). Ou, pode ser ácido, em que há o transporte do íon hidrônio (H_3O^+) entre o cátodo e o ânodo. Industrialmente, a eletrólise é realizada em meio alcalino, geralmente em meio de uma solução de hidróxido de potássio (KOH) com concentrações entre 6 e 9 M. O KOH exibe boa mobilidade dos íons, e é um reagente de baixo custo. Porém, a

eletrólise alcalina encontra obstáculos porque a hidroxila passiva o metal que constitui o cátodo, desativando o eletrocatalisador. Na eletrólise realizada em meio ácido é utilizada solução aquosa de H_2SO_4 .

1.2.4 Líquidos Iônicos como Eletrólito para Produção de Hidrogênio

Pela combinação da alta condutividade e estabilidade química, e sendo muitos deles apresentando propriedades como inibidores de corrosão, os líquidos iônicos têm sido usados com sucesso como eletrólitos para eletrólise da água [50][51][52].

Os líquidos iônicos puros possuem condutividade entre $0,1$ e 18 mS cm^{-1} , um valor relativamente baixo quando comparado aos eletrólitos utilizados na eletrólise da água. Soluções aquosas com 30% em massa de KOH apresentam condutividade igual a 540 mS cm^{-1} , e soluções aquosas de H_2SO_4 apresentam valores de 730 mS cm^{-1} . Porém, as soluções de líquidos iônicos em solventes com elevada constante dielétrica podem aumentar significativamente a condução iônica. O conjunto das características já citadas faz deles um sistema eletrolítico ideal para produção de hidrogênio.

Amaral e colaboradores [53] avaliaram o efeito da adição de líquidos iônicos a temperatura ambiente como aditivos à solução alcalina para produção de hidrogênio. As medições eletroquímicas foram feitas adicionando 1-2% em volume de acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Ac), etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.EtSO₄) e metanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.MeSO₃) em solução de 8 mol L^{-1} de KOH. O melhor desempenho foi obtido para o LI EMI.MeSO₃, avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica, que mostra uma diminuição significativa na impedância total com a adição deste LI. O aumento da corrente na produção de hidrogênio foi atribuído a uma pré-adsorção do LI na superfície do cátodo, o que pode estabilizar os átomos de hidrogênio intermediários, formados na etapa de Volmer, modificando assim os processos de adsorção e transferência de carga na interface eletrólito-metal. Os autores também avaliaram a influência do uso de líquidos iônicos na eletrólise alcalina da água a baixas temperaturas [54]. Neste estudo, adicionaram 2% em volume do LI EMI.MeSO₃ em uma solução 8 mol L^{-1} de KOH para estudar a produção de H_2 em eletrodo de Pt na faixa de temperatura de 25-85 °C. Os resultados mostraram que, em temperaturas de até 45 °C, a adição deste LI causa um aumento na densidade de corrente de troca da reação.

Souza e colaboradores [55] utilizaram uma solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e cátodo de Mo e Pt para produção de hidrogênio pela eletrólise da água. As análises mostraram uma maior densidade de corrente, uma maior capacitância e uma menor energia de ativação (E_a) com a utilização de cátodo de Mo. Devido a isso, foi concluído que o cátion do LI interagiu com a superfície do Mo, favorecendo a aproximação da molécula de água com a superfície do cátodo e reduzindo a energia de ativação.

Fiegenbaum e colaboradores [49] estudaram o líquido iônico tetrafluoroborato de ácido trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) como eletrólito na eletrólise da água. Neste estudo, eletrodo de Pt foi usado como cátodo e a concentração de eletrólito usada na célula variou de $0,1$ a $0,7 \text{ mol L}^{-1}$, na faixa de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi observado que soluções de KOH e BMI.BF₄ na mesma concentração ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$) e no mesmo potencial ($-2,0 \text{ V}$) produziram densidades de corrente de -80 e -583 mA cm^{-2} , respectivamente, enquanto em solução de TEA-PS.BF₄ a corrente alcançou -800 mA cm^{-2} . O melhor desempenho do TEA-PS.BF₄ comparado a outros eletrólitos foi explicado como resultado da possível formação de canais organizados pela estrutura intrínseca dos cátions TEA-PS⁺ adsorvidos no cátodo, o que facilitou o transporte de prótons e a consequente transferência de carga.

1.3 Célula a Combustível

1.3.1 Definição de Células a Combustível

As células a combustível (CaCs) são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química fornecida por um combustível como o hidrogênio, e por um oxidante como o oxigênio, com ajuda de um eletrocatalisador (platina) em energia elétrica e vapor de água. Dessa forma, não são produzidos gases causadores do efeito estufa, como no caso dos combustíveis fósseis, sendo reconhecidas como fonte de energia ambientalmente amigáveis. A conversão de forma direta e contínua de energia, sem etapa intermediária de calor, é o diferencial da CaCs frente às limitações termodinâmicas impostas pelo ciclo de Carnot nas máquinas térmicas [1,2].

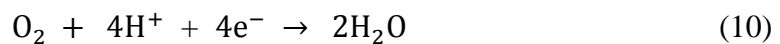
As células a combustível possuem três componentes principais: dois eletrodos condutores eletrônicos, que são constituídos por um tecido poroso recoberto

por uma camada de catalisador, geralmente platina (Pt) para o ânodo e o cátodo. O terceiro componente é o eletrólito, que se localiza entre os eletrodos e, para o caso da PEMFC, é constituído por uma membrana polimérica.

As células a combustível são baterias que funcionam de forma contínua, onde no ânodo ocorre a oxidação do hidrogênio, de acordo com a Eq. (9):



Os elétrons fluem através de um circuito externo para o cátodo, gerando energia elétrica. Os prótons, por sua vez, migram através do eletrólito em direção ao cátodo e na sua superfície, reagem com o oxigênio reduzido, produzindo vapor de água, de acordo com a reação (10):



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita de acordo com a reação (11):



Em condições padrão, a 25 °C, o potencial de equilíbrio é 1,23 V_{EPH} para a reação global (27) [56]. O sistema operacional de uma célula a combustível do tipo PEMFC está representado na Figura 3.

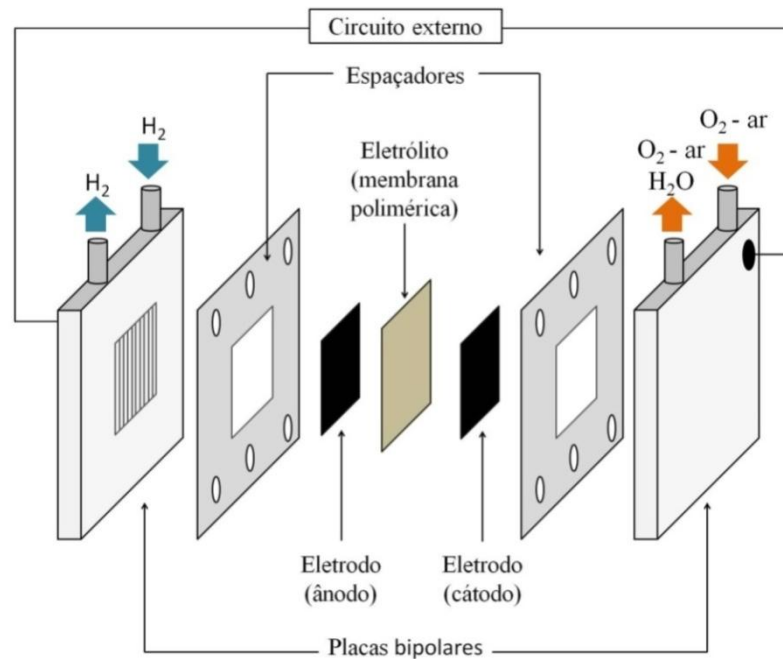


Figura 3. Sistema simplificado de operação de uma célula a combustível tipo PEMFC.

1.3.2 Classificação das Células a Combustível

De maneira geral, as células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado, a espécie iônica transportada no eletrólito e a temperatura de operação. A célula a combustível é nomeada em função do eletrólito utilizado. A célula a combustível de membrana trocadora de prótons PEMFC usa uma membrana polimérica como eletrólito e eletrodos recobertos com catalisadores de platina. Sua temperatura de operação está abaixo de 100 °C. A HT-PEMFC (PEMFC de alta temperatura) utiliza um eletrólito modificado, o qual não precisa da presença de água, podendo operar em temperaturas de até 200 °C sem a perda de eficiência. A célula a combustível alcalina (*Alcaline Fuel Cell* (AFC)) usa uma solução alcalina de hidróxido de potássio em água e opera na faixa de temperatura de 60 °C a 90 °C. A célula a combustível de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC)) usa ácido fosfórico como eletrólito e pode operar até 220 °C. A célula de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC)) usa como eletrólito carbonato de potássio ou de lítio e possui uma alta temperatura de operação, entre 650 e 700 °C. E a célula de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC)) usa como eletrólito uma membrana de cerâmica e pode operar de 800 até 1000 °C [57].

Dentre os tipos de célula a combustível apresentados, a que desperta mais interesse é a PEMFC, para a qual uma membrana polimérica é o eletrólito e também uma barreira física entre o cátodo e o ânodo.

1.3.3 Componentes de uma Célula a Combustível com membranas trocadoras de prótons (PEMFCs)

A membrana mais utilizada em uma célula do tipo PEMFC é a membrana Nafion. Os eletrodos são compostos por duas camadas funcionais distintas, a camada difusora, confeccionada com tecido de carbono e que tem como função distribuir os gases reagentes, e a camada catalítica, composta de platina suportada em carbono e depositada em um dos lados da camada difusora.

A camada catalítica tem como função promover a reação eletroquímica e está em contato com eletrólito polimérico condutor de prótons, constituído pela membrana polimérica. Do outro lado, os eletrodos porosos (camada difusora) estão em contato com placas que contém canais através dos quais o gás (H_2 ou O_2) é distribuído ao ânodo e ao cátodo, respectivamente. Este conjunto, eletrólito/eletrodos é chamado de *membrane electrode assembly* (MEA).

1.3.4 Curva de Polarização

O desempenho de uma PEMFC é determinado pela variação do potencial em função da corrente gerada. O gráfico que apresenta essa variação, caracterizando o desempenho das células a combustível, é denominado de curva de polarização. As curvas de polarização ou de descarga representam as características da corrente e da voltagem das reações eletroquímicas que ocorrem nos MEAs.

O bom desempenho do MEA depende de fatores como o tipo de membrana utilizada, os materiais dos eletrodos, o tipo de combustível e do oxidante usados, a pressão dos gases, a temperatura operacional da célula e a umidade dos materiais onde ocorrem as reações. Existem três regiões distintas de polarização, como mostra a Figura 4. Em baixas densidades de corrente, a corrente diminui exponencialmente com o

potencial. Essa região representa a cinética das reações de transferência de carga que ocorrem nos eletrodos e está relacionada com a perda da polarização por ativação. A queda do potencial com a corrente está relacionada principalmente com a cinética lenta da reação de redução de oxigênio. Os processos eletroquímicos que contribuem para as perdas por ativação são complexos e envolvem a adsorção das espécies reagentes, a transferência dos elétrons através da dupla camada dos eletrodos, a dessorção das espécies produzidas e a natureza da superfície do eletrodo.

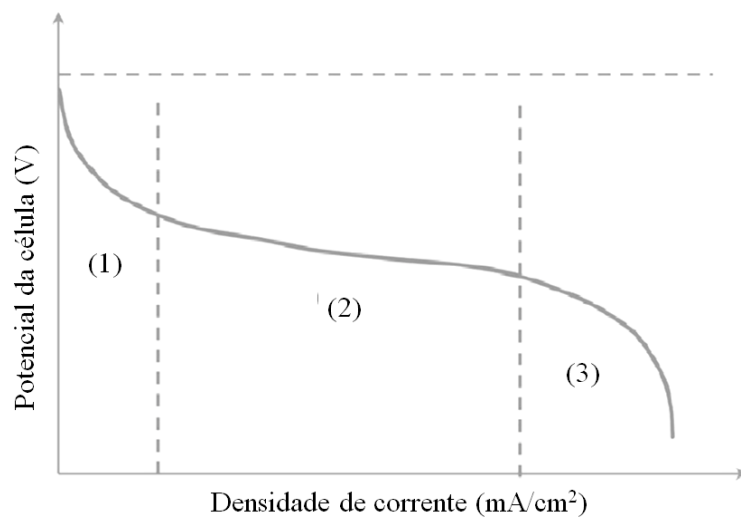


Figura 4. Esquema de uma típica curva de polarização [58].

A região (2) é conhecida como a queda por polarização ôhmica e está relacionada com a queda de potencial linear, causada pela resistência ao fluxo de íons no eletrólito e à resistência do fluxo dos elétrons através do circuito externo [59][60].

Em altas densidades de correntes predomina a perda de polarização por transporte de massa, e está representada na região (3). Ela é determinada pelo esgotamento de espécies reagentes na superfície ativa e é identificada pela queda drástica do potencial, atingindo uma corrente limite [7].

1.4 Membranas Poliméricas para Célula a Combustível do tipo PEMFC

1.4.1 Membranas Poliméricas utilizadas como Eletrólitos em PEMFCs

A membrana é considerada o componente mais importante nas células a combustível do tipo PEMFC. Elas são responsáveis pela transferência dos prótons através dos grupos SO_3^- e promovem o efeito barreira para a separação dos gases de alimentação.

Existem diferentes tipos de membranas quanto aos materiais de confecção. A escolha dos materiais depende das propriedades físicas e químicas necessárias para garantir um desempenho eficiente da membrana. Os requisitos necessários para que uma membrana polimérica seja aplicável à célula a combustível incluem:

- Deve possuir alta condutividade iônica;
- Deve ser quimicamente estável;
- Deve ter boas propriedades mecânicas;
- Deve ser de fácil obtenção e baixo custo.

Os polímeros que constituem as membranas de troca protônica são subdivididos em perfluorados e não fluorados. A membrana perfluorada mais utilizada é a membrana Nafion[®]. A membrana Nafion foi desenvolvida pela DuPont em 1970 com o objetivo de ser quimicamente estável. Sua estrutura consiste em um politetrafluoroetileno sulfonado, onde a fase hidrofóbica corresponde à cadeia principal do politetrafluoroetileno, e a fase hidrofílica corresponde aos domínios dos grupos sulfônicos inseridos à matriz polimérica ($-\text{SO}_3^-$), responsável pela hidratação e mobilidade protônica na membrana.

A ampla utilização da Nafion é devido à elevada condutividade iônica, excelentes propriedades mecânicas e térmicas, e alta estabilidade química e eletroquímica. Apesar destas excelentes propriedades, há algumas desvantagens como custo elevado e a rápida desidratação com queda na condutividade iônica em temperaturas acima de 80 °C. A estrutura química da Nafion está representada na Figura 5.

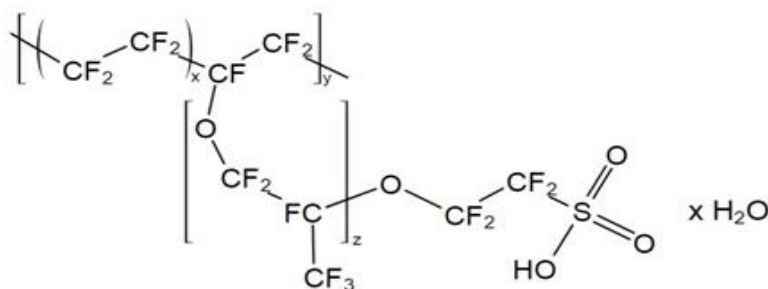


Figura 5. Estrutura da membrana Nafion

Estudos com membranas não fluoradas vêm sendo realizados para atender a viabilidade comercial destes dispositivos em temperaturas superiores a 100 °C, devido a sua excelente estabilidade química, mecânica e termooxidativa, além do baixo custo.

Dentre esses polímeros, pode-se destacar o poli(éter cetona) (PEK), poli(éter éter cetona) (PEEK) e polibenzimidazol (PBI). Para alcançar a condução de próton, grupos sulfônicos (SO_3H) são presos às cadeias desses polímeros aromáticos através do processo de sulfonação.

O poli(éter-éter-cetona) sulfonado (SPEEK), Figura 6, com elevado grau de sulfonação (GS), apresenta alta condutividade de prótons, baixo custo comparado ao Nafion, mas sofre perda de funcionalidade e condutividade em temperaturas altas e umidades baixas.

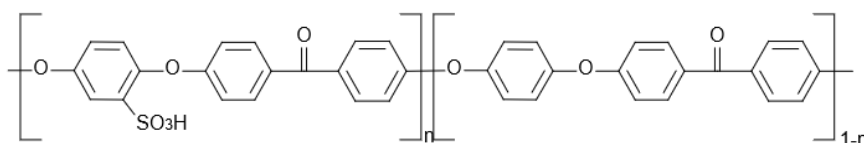


Figura 6. Estrutura da membrana SPEEK

O desenvolvimento de membranas compósitas é uma das possibilidades para melhorar o desempenho destes materiais. A literatura relata a adição de poli (álcool vinílico) (PVA) [61] ou polibenzimidazol (PBI), Figura 7 na SPEEK [62].

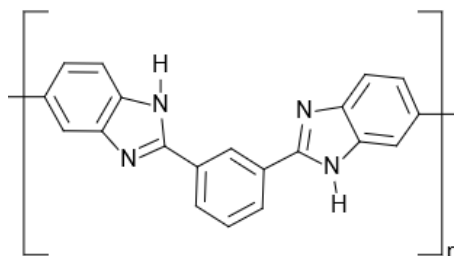


Figura 7. Estrutura da membrana PBI

O PBI possui excelentes estabilidades química e térmica devido aos anéis imidazóis contidos em sua estrutura [63]. A membrana adquire condutividade iônica através da dopagem com ácidos, ou através de misturas com outros polímeros.

1.4.2 Líquidos Iônicos como Aditivos para Células a Combustível

Apesar das inúmeras vantagens associadas às células a combustível de hidrogênio, a tecnologia ainda apresenta obstáculos quanto a sua viabilidade. Uma das desvantagens da tecnologia PEMFC está relacionada com a membrana polimérica trocadora de prótons (PEM) [64]. A membrana comumente utilizada é a Nafion, que apresenta alta condutividade, mas também é de alto custo e perde a eficiência em temperaturas acima de 80 °C [65][66]. Estudos para modificação da membrana Nafion estão sendo realizados por diversos pesquisadores com a finalidade de melhorar as propriedades de transporte e de manter alta eficiência em maiores temperaturas, já que a reação de descarga da CaC é exotérmica, levando a altas temperaturas operacionais na PEMFC. Uma das propostas para isso tem sido a utilização de Lis como aditivos das membranas.

Sood e colaboradores [67] doparam membranas Nafion com líquidos iônicos de mesmo cátion e diferentes ânions. A membrana foi dopada com trifluorometanossulfonato de trietilamônio, perfluorobutanossulfonato de trietilamônio,

e perfluorooctanossulfonato de trietilamônio em diferentes proporções de massa (0-50%). Os resultados mostraram que a morfologia da membrana e as propriedades funcionais são fortemente influenciadas pelo comprimento da cadeia de alquilperfluorossulfonato do líquido iônico. A condutividade das membranas dopadas aumentou com a concentração de LI e com a temperatura. O aumento na cadeia alquílica do ânion provocou uma diminuição na condutividade na seguinte ordem: trifluorometanossulfonato de trietilamônio > perfluorobutanossulfonato de trietilamônio > perfluorooctanossulfonato de trietilamônio. A baixa condutividade da membrana com o líquido iônico perfluorooctanossulfonato de trietilamônio foi atribuída a sua maior viscosidade, menor mobilidade dos transportadores de carga e menor concentração iônica na membrana.

Hao e colaboradores [68] modificaram a membrana Nafion com o líquido iônico metanossulfonato de 1,2,4-triazólio por impregnação a 150 °C. A membrana modificada apresentou alta estabilidade térmica e boa condutividade iônica, variando de 3,67 mS cm⁻¹ a 140 °C até 13,23 mS cm⁻¹ a 180 °C. O desempenho da membrana foi avaliado em uma célula a combustível, utilizando temperatura elevada em condições anidras. A densidade de potência máxima foi de 3,20 mW cm⁻² a 140 °C e 4,90 mW cm⁻² a 150 °C, enquanto a membrana de Nafion pura não excedeu 1,0 mW cm⁻² em ambas as temperaturas.

Li e colaboradores [69] prepararam uma membrana Nafion híbrida com líquido iônico tetrafluoroborato de 1-(3-hidroxipropil)-3-metilimidazólio, e SiO₂ pelo método *casting*. A condutividade anidra da membrana de Nafion/LI (50% em peso)/SiO₂ (10% em peso) foi medida numa faixa de temperatura de 80-190 °C. Os resultados mostraram que a condutividade da Nafion pura estava abaixo de 10⁻⁴ S cm⁻¹ e a condutividade da membrana híbrida estava acima de 10 mS cm⁻¹, e que aumentou com a temperatura. Um teste da membrana híbrida em uma célula unitária de H₂/O₂ foi realizado entre 160 e 180 °C com gases H₂ e O₂. O desempenho da célula a combustível melhorou com o aumento da temperatura de operação. As densidades máximas de potência de 160 e 180 °C foram de 340 e 420 mW cm⁻², respectivamente.

A presente revisão bibliográfica mostra que líquidos iônicos de diferentes composições estão sendo testados para melhorar a eficiência dos eletrólitos utilizados em equipamentos eletroquímicos em função de suas atraentes propriedades físico-químicas, baixa toxicidade e sem riscos à corrosão dos materiais constituintes. Entretanto, alto desempenho pode ser alcançado somente através do projeto e síntese de combinações ideais de cátions com diferentes comprimentos de cadeia alquílica e ânions específicos, buscando as propriedades requeridas para uma boa performance.

Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é a síntese de líquidos iônicos práticos de fácil preparo, para utilização como eletrólitos de alto desempenho em dispositivos eletroquímicos, como eletrolisadores para a produção de hidrogênio e como aditivos em membranas para células a combustível do tipo PEMFC.

Os objetivos específicos são:

a) Sintetizar e caracterizar líquidos iônicos práticos:

- Três líquidos iônicos contendo o cátion TEA-PS⁺ associados a três diferentes ânions HSO₄⁻, BF₄⁻ e CF₃SO₃⁻, formando o hidrogenossulfato de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS.HSO₄), tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS.BF₄) e trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS.CF₃SO₃), respectivamente.

- Três líquidos iônicos com o mesmo ânion HSO₄⁻ diferenciando o tamanho da cadeia alquílica ligada ao cátion imidazol, formando o hidrogenossulfato de imidazol (ImH.HSO₄), hidrogenossulfato de metilimidazol (MImH.HSO₄) e hidrogenossulfato de butilimidazol (BImH.HSO₄).

b) Determinar as propriedades físico-químicas, como condutividade e a janela eletroquímica.

c) Testar os líquidos iônicos sintetizados como eletrólitos aquosos para produção de hidrogênio por eletrólise da água, determinando os parâmetros cinéticos da reação.

d) Utilizar os líquidos iônicos sintetizados como aditivos para membranas de células a combustível de hidrogênio, determinando as propriedades físicas e químicas das membranas modificadas.

e) Testar as membranas modificadas na descarga de uma PEMFC, comparando seu desempenho com a membrana pura.

Capítulo 2 - Síntese e Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos

Neste capítulo será abordado primeiramente o procedimento experimental e, na sequência, as caracterizações dos líquidos iônicos sintetizados. Na segunda parte, serão discutidos os resultados obtidos.

Este é o estudo base para o desenvolvimento da tese, pois estes líquidos iônicos serão aplicados como eletrólitos na produção de hidrogênio via eletrólise da água e como aditivo nas membranas poliméricas para uso em célula a combustível, cujos resultados obtidos serão apresentados nos capítulos subsequentes.

2.1 Parte Experimental

2.1.1 Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram sintetizados no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) no Instituto de Química da UFRGS.

2.1.2 Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos: ImH.HSO₄, MImH.HSO₄ e BImH.HSO₄

Para as sínteses, os reagentes utilizados foram imidazol 99%, Sigma Aldrich, 1-metilimidazol 99%, (Sigma Aldrich), 1-butimidazol 98%, (Sigma Aldrich) e o ácido sulfúrico 95%, (Sigma Aldrich).

Em um banho de gelo 0,2 mol de ácido sulfúrico (H₂SO₄) foi adicionado a 0,2 mol dos reagentes à base de imidazol (imidazol, 1-metilimidazol e 1-butimidazol). Após a adição, a reação foi agitada a temperatura ambiente durante 24 h. Após secagem a 90 °C, os produtos das reações foram: um pó branco (ImH.HSO₄, 96% de rendimento, PF=112 °C), (Figura 8(a)), um líquido viscoso transparente (MImH.HSO₄, 98% de rendimento), (Figura 8(b)) e um líquido viscoso amarelado (BImH.HSO₄, 93% de rendimento), (Figura 8(c)). As reações estão representadas na Figura 8.

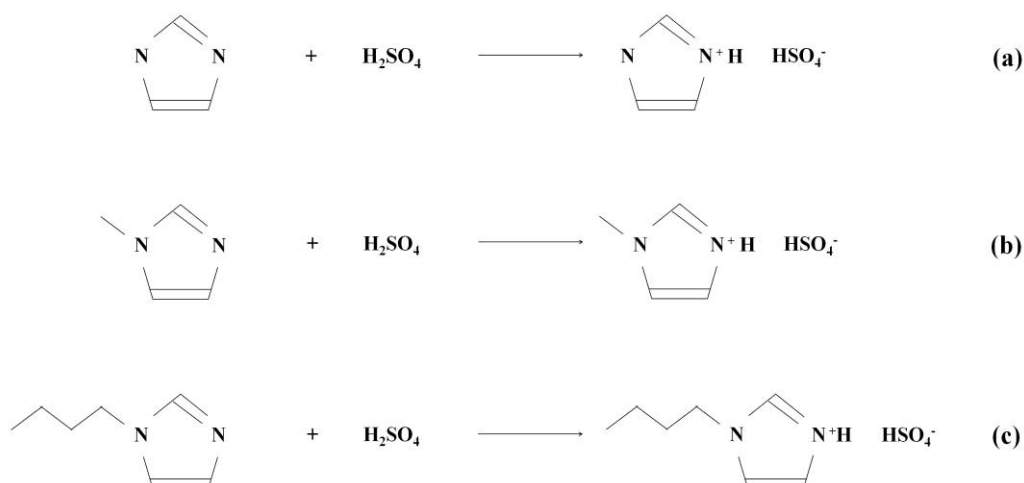


Figura 8. Esquema reacional dos líquidos iônicos sintetizados: (a) hidrogenossulfato de imidazol (ImH.HSO₄); (b) hidrogenossulfato de metilimidazol (MImH.HSO₄); e (c) hidrogenossulfato de butilimidazol (BImH.HSO₄).

2.1.3 Síntese dos Líquidos Iônicos Próticos: TEA-PS.HSO₄, TEA-PS.BF₄ e TEA-PS.CF₃SO₃

Para as sínteses destes líquidos iônicos os reagentes utilizados foram 1,3-propanosultona 98% (Sigma Aldrich), trietilamina 99% (Vetec), acetato de etila 99,8% (Sigma Aldrich), ácido tetrafluorobórico 48% (Riedel-de-Haën), ácido sulfúrico 95% (Sigma Aldrich) e ácido metanosulfonado 99% (Sigma Aldrich).

A síntese do 3-trietilamônio-propansultona (TEA-PS) foi realizada através da mistura de 51,38 g de 1,3-propanossultona e de 42,46 g de trietilamina em 20 mL de acetato de etila. A reação foi agitada a 50 °C durante 2h, seguida de filtração sob atmosfera inerte. O precipitado foi lavado com alíquotas de 10 mL de acetato de etila e seco a vácuo a 100 °C durante 2h, produzindo um sólido branco com 61% de rendimento [49].

O TEA-PS.BF₄ foi preparado pela reação de 56,78 g de TEA-PS dissolvidos em 4,6 mL de água deionizada e 31,5 mL de ácido tetrafluorobórico a temperatura ambiente. Após 2h a 90 °C, a água foi removida sob pressão reduzida, produzindo 75,98

g de tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propassultona (TEA-PS.BF₄), um líquido castanho viscoso com 96% de rendimento.

Hidrogenossulfato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.HSO₄) e trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.CF₃SO₃) foram sintetizados de acordo com o mesmo procedimento. Para preparar o TEA-PS.HSO₄, 56,78 g de TEA-PS foram dissolvidos em 4,6 mL de água deionizada e misturados com 14 ml de ácido sulfúrico a temperatura ambiente. A água foi removida sob pressão reduzida por 2h a 90 °C, produzindo um líquido viscoso incolor com 98% de rendimento.

O TEA-PS.CF₃SO₃ foi preparado pela reação de 56,78 g de TEA-PS dissolvidos em 4,6 mL de água deionizada com 23 mL de ácido trifluorometanosulfônico (HCF₃SO₃) em banho de gelo. Após remover a água usando pressão reduzida, foi obtido um líquido marrom com 97% de rendimento. As reações estão representadas na Figura 9.

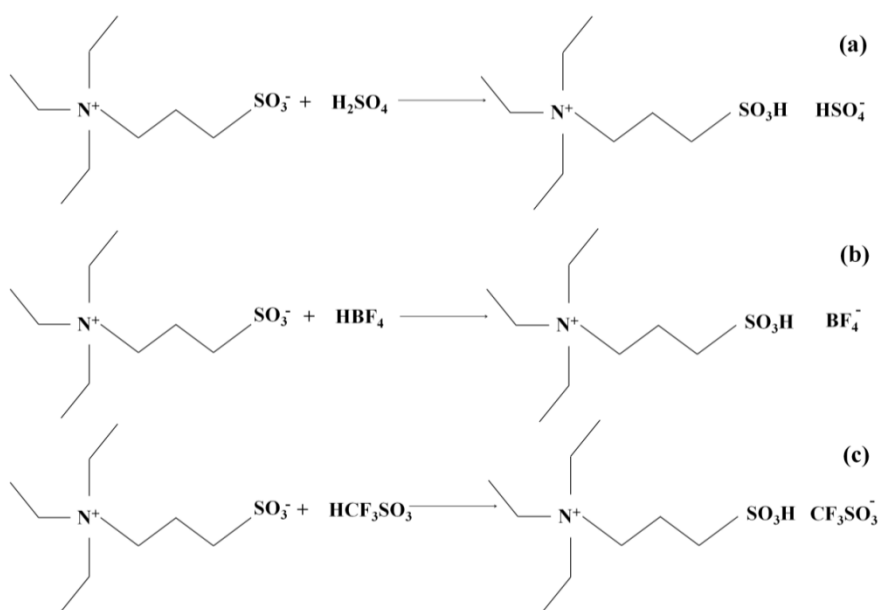


Figura 9. Esquema reacional dos líquidos iônicos sintetizados: (a) hidrogenossulfato de 3-trietilamônio-propassultona (TEA-PS.HSO₄); (b) tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.BF₄); e (c) trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossultona (TEA-PS.CF₃SO₃)

2.2 Caracterização Dos Líquidos Iônicos Próticos

Com o objetivo de verificar a obtenção, pureza, propriedades físico-químicas e eletroquímicas, foram feitas análises dos líquidos iônicos, tanto puros quanto em solução aquosa. O estudo da estrutura da molécula foi realizado via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A condutividade dos LIs puros e em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi avaliada, juntamente com o pH em solução.

2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer Precise. A análise foi feita na faixa de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , a temperatura ambiente, no módulo de transmissão, com deposição da amostra diretamente na ponteira.

2.2.2 Condutividade Iônica e pH

A condutividade iônica dos líquidos iônicos puros, (Σ), foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em um potenciostato Autolab PGSTAT30. Os experimentos de EIE foram realizados em potencial de circuito aberto (PCA) na faixa de frequência de 100 kHz a 10 Hz e amplitude da onda senoidal de potencial de 10 mV. A condutividade iônica das soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (σ) foi medida com condutivímetro Hach sension 7. O pH das soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos LIs foi obtido através de múltiplas medidas, a temperatura ambiente, até estabilização do valor, com um pHmetro Digimed DM-22.

2.2.3 Voltametria Linear

A técnica de voltametria linear foi utilizada para determinar a janela eletroquímica, que é o intervalo de potencial onde um líquido iônico não possui atividade eletroquímica, não sofrendo decomposição por oxidação ou por redução. Essa avaliação permite determinar a faixa de potencial operacional, isto é, que pode ser aplicado ao líquido iônico, sem que ele se decomponha na superfície de um determinado eletrodo. Papéis filtros foram embebidos nos líquidos iônicos puros, por 2h a

temperatura ambiente. Os voltamogramas foram realizados de -5V a 5V, em uma célula de ouro do tipo capacitor de placas paralelas, a temperatura ambiente, em uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Utilizando o método de análise *onset potential*, foram determinados os potenciais catódicos e anódicos onde se iniciava as reações de redução e de oxidação, respectivamente.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos ImH.HSO_4 , MImH.HSO_4 e BImH.HSO_4

A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os LIs ImH.HSO_4 , MImH.HSO_4 e BImH.HSO_4 .

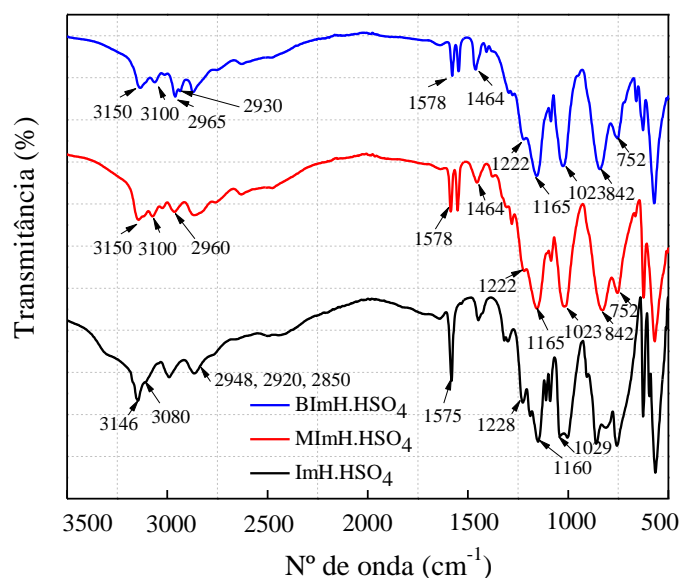


Figura 10. Espectros de FTIR-ATR dos líquidos iônicos ImH.HSO_4 , MImH.HSO_4 e BImH.HSO_4 .

O espectro do ImH.HSO_4 mostra bandas em 3080 e 3146 cm^{-1} que são atribuídas à vibração do estiramento da ligação C-H do anel imidazol. As bandas em 2948 , 2920 e 2850 cm^{-1} são atribuídas a deformação axial das ligações C-H. As bandas em 1575 e 1160 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento do anel imidazol das

ligações H-C-C e H-C-N [70]. As bandas em 1228 e 1029 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do alongamento das ligações S-O e S-OH do ânion HSO_4^- [71]. Os espectros MImH. HSO_4 e BImH. HSO_4 são muito semelhantes. As bandas em 3150 e 3100 cm^{-1} são atribuídas à vibração do alongamento do anel imidazol C – H. A vibração alongada assimétrica e simétrica da ligação C–H da cadeia alifática lateral do anel imidazol aparece a 2960 cm^{-1} para MImH. HSO_4 e a 2965 e 2930 cm^{-1} para BImH. HSO_4 . As bandas em 1578 e 1464 cm^{-1} em ambos os líquidos iônicos correspondem às vibrações de estiramento C=C e C=N do anel imidazol, respectivamente. As bandas em 1222 e 1023 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento S-O e S-OH do HSO_4^- [72]. As bandas em 1165 cm^{-1} , 842 cm^{-1} , 752 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento da vibração de C–N, à vibração de flexão no plano C–H e à vibração de flexão fora do plano C–H do anel de imidazol [73]. Estes resultados confirmam que os líquidos iônicos ImH. HSO_4 , MImH. HSO_4 e BImH. HSO_4 foram sintetizados. A Tabela 1 mostra a massa molar (\bar{M}) dos três líquidos iônicos sintetizados, a condutividade iônica deles puros e em soluções aquosas, e o pH das soluções aquosas 0,1 mol L^{-1} preparadas com cada LI.

Tabela 1. Massa molar, condutividade iônica (σ) e pH em solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} dos líquidos iônicos ImH. HSO_4 , MImH. HSO_4 , e BImH. HSO_4 .

LIs	\bar{M} (g mol^{-1})	σ (mS cm^{-1})	pH
ImH.HSO_4	165,1	17,1	1,45
MImH.HSO_4	179,2	18,1	1,36
BImH.HSO_4	221,1	20,3	1,24

A janela eletroquímica dos líquidos iônicos foi determinada por voltametria linear. Para o LI ImH. HSO_4 , a janela eletroquímica não pode ser avaliada, porque esse LI é sólido na temperatura ambiente. Os voltamogramas obtidos comprovam a estabilidade destes líquidos iônicos.

A Figura 11 mostra o voltamograma linear do LI MImH. HSO_4 , obtido em uma célula com eletrodos de ouro e sua respectiva janela eletroquímica.

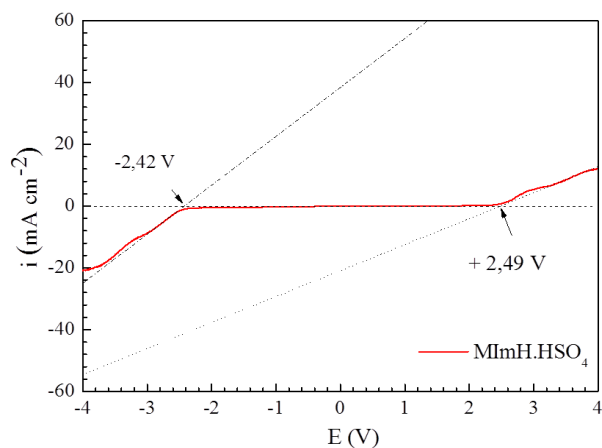


Figura 11. Voltamograma linear do líquido iônico MImH.HSO₄ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente.

O LI MImH.HSO₄, como mostra a Figura 11, não apresenta atividade eletroquímica entre -2,42 V e 2,49 V, o que corresponde a uma janela de 4,91 V. A varredura anódica mostra a oxidação do LI a partir de 2,49 V. Em potenciais negativos, o processo de redução do LI inicia no potencial de -2,42 V. Para o líquido iônico BImH.HSO₄ (Figura 12), os processos redutivos iniciam em -2,10 V e os processos de oxidação em +2,27 V.

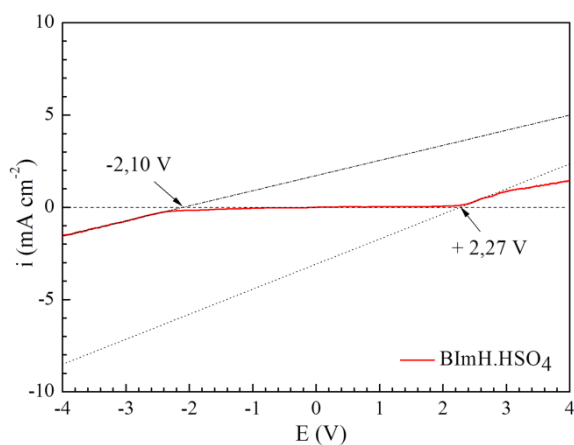


Figura 12. Voltamograma linear do líquido iônico BImH.HSO₄ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente.

A janela eletroquímica para este LI, é de 4,37 V. Este valor é um pouco menor quando comparado ao valor do LI MImH.HSO₄. Segundo a literatura [74], a janela

eletroquímica do LI BMI.BF₄ em eletrodo de platina é de 4V, o que mostra que os resultados encontrados estão dentro do esperado pela literatura.

2.3.2 Caracterização dos Líquidos Iônicos Próticos TEA-PS.HSO₄, TEA-PS.BF₄ e TEA-PS.CF₃SO₃

A Figura 13 mostra os espectros de FTIR-ATR dos líquidos iônicos TEA-PS.HSO₄, TEA-PS.BF₄ e TEA-PS.CF₃SO₃

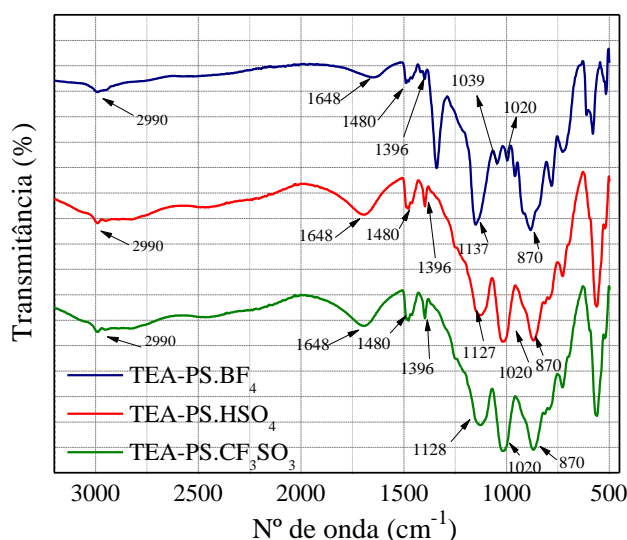


Figura 13. Espectros de FTIR-ATR dos líquidos iônicos TEA-PS.HSO₄, TEA-PS.BF₄ e TEA-PS.CF₃SO₃

Através dos espectros de IV foi possível detectar as seguintes bandas: As bandas presentes nos três líquidos iônicos em 2990 cm⁻¹ são atribuídas à deformação axial das ligações C-H [75]. A deformação simétrica da ligação C-H do grupo -CH₃ encontra-se em 1480 cm⁻¹ e 1396. A deformação da ligação C-H do grupo -CH₂ em 1476 cm⁻¹ e 1486 cm⁻¹. A banda em 870 cm⁻¹ corresponde a deformação da ligação C-H [75]. A banda presente em 1696 cm⁻¹ para os LIs TEA-PS.HSO₄ e TEA-PS.CF₃SO₃ e a banda em 1648 cm⁻¹ para o LI TEA-PS.BF₄ são referentes a vibração de flexão assimétrica do grupo -H₃O⁺ [76][77]. As Bandas em 1137 cm⁻¹, 1127 cm⁻¹ e 1128 cm⁻¹ dos LIs TEA-PS.BF₄, TEA-PS.HSO₄ e TEA-PS.CF₃SO₃ são referentes a deformação axial assimétrica

da ligação S=O, e a deformação axial da ligação S-O em 1020 cm^{-1} do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ [75].

As janelas eletroquímicas dos líquidos iônicos com cátions TEA-PS e diferentes ânions determinadas por voltametria linear estão representadas nas Figuras 14, 15 e 16.

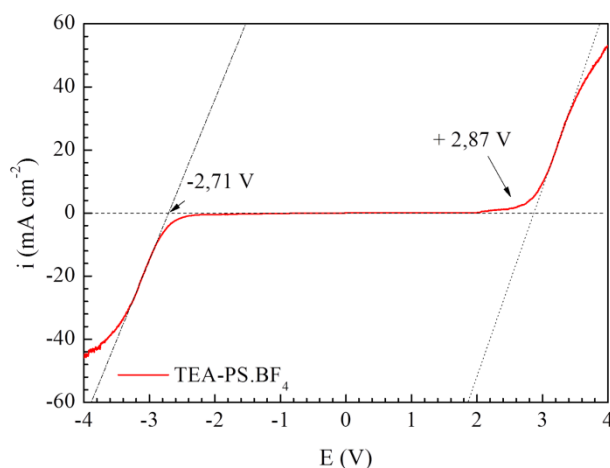


Figura 14. Voltamograma linear do líquido iônico TEA-PS.BF₄ em eletrodo de ouro a temperatura ambiente.

A janela eletroquímica do LI TEA-PS.BF₄ é de $5,58\text{ V}$. A curva apresentada na Figura 14 evidencia a redução do LI na varredura catódica em $-2,71\text{ V}$. Na varredura anódica, a oxidação do LI inicia em $+2,87\text{ V}$.

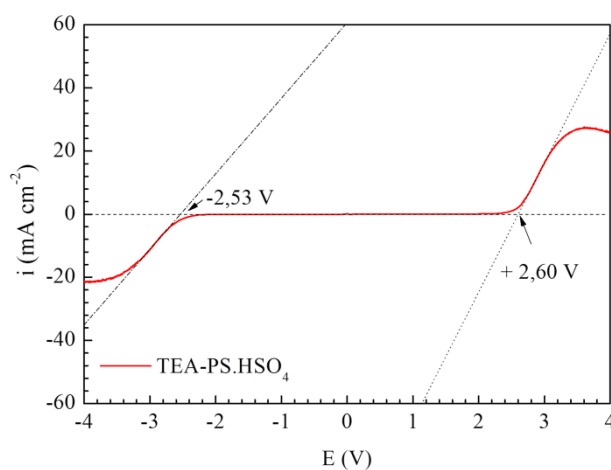


Figura 15. Voltamograma linear do líquido iônico TEA-PS.HSO₄ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente.

Para o líquido iônico TEA-PS.HSO₄, os processos redutivos iniciam em -2,53V. Na varredura anódica, o processo de oxidação começa em +2,60V. A janela deste LI é de 5,13V, como mostra a Figura 15.

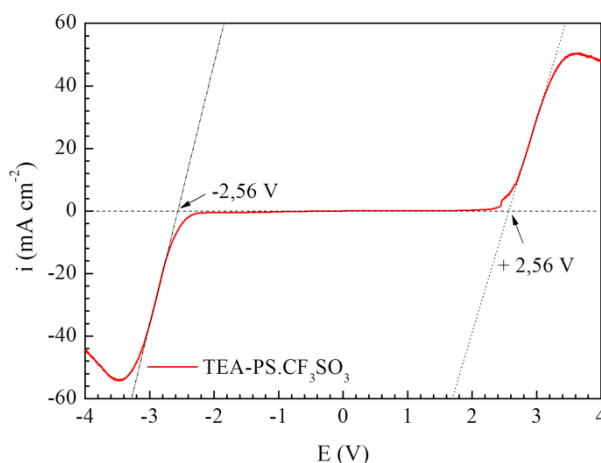


Figura 16. Voltamograma linear do líquido iônico TEA-PS.CF₃SO₃ com eletrodo de ouro a temperatura ambiente

Os processos de oxidação e de redução deste líquido iônico iniciaram, respectivamente, em +2,56 V e -2,56 V. A janela eletroquímica do LI é de 5,12 V, como mostra a Figura 16.

A Tabela 2 apresenta os valores de condutividade iônica obtidos para líquidos iônicos puros, bem como condutividade iônica e pH para solução aquosa 0,1 mol L⁻¹. Os resultados mostram que a condutividade iônica do líquido iônico TEA-PS.HSO₄ é aproximadamente quatro vezes maior que a do TEA-PS.BF₄ e TEA-PS.CF₃SO₃.

A condutividade iônica de um líquido iônico puro está relacionada com sua autoionização, ou seja, o quanto um conjunto de cátions e ânions associados desloca o cátion ou ânion de outro conjunto de íons associados. A estrutura molecular de um líquido iônico é o resultado da ação de forças de longo alcance e de curto alcance. As primeiras são de natureza colombiana, resultantes da atração eletrostática entre cátions e ânions. As últimas incluem as forças de Van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, e são as principais responsáveis pela associação das cadeias alifáticas da parte orgânica dos LIs, mas também reforçam a ligação entre cátions e ânions. Portanto, o ânion HSO₄⁻ facilita a autoionização, em relação aos outros ânions testados.

Tabela 2. Massa molar, condutividade iônica (σ) e pH em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ dos líquidos iônicos TEA-PS.BF₄, TEA-PS.HSO₄ e TEA-PS.C₃SO₃.

LIs	\bar{M} (g mol ⁻¹)	σ^a (μcm^{-1})	σ^b (mS cm ⁻¹)	pH
TEA-PS.BF ₄	311,1	5,3	38,6	1,04
TEA-PS.HSO ₄	321,4	18,5	41,4	0,84
TEA-PS.CF ₃ SO ₃	372,4	4,6	35,5	1,31

^a LI puro; ^b soluções aquosas 0,1 mol L⁻¹

A condutividade iônica desses líquidos iônicos aumenta em três ordens de magnitude quando são dissolvidos em água, devido ao efeito de solvatação promovido pelas moléculas de água, provocando a dissociação do LI em seus cátions e ânions. Da mesma forma, tanto a condutividade em solução aquosa quanto o pH estão relacionados à energia da rede associada a cada líquido iônico. A acidez de um cátion TEA-PS⁺ resulta da dissociação dos íons H⁺ do grupo -SO₃H do cátion e, no caso do TEA-PS.HSO₄, também da dissociação do H⁺ do ânion, levando a obtenção de um pH mais baixo, quando comparado com os outros dois LIs. Quanto menor a força de ligação entre os pares iônicos, portanto, menor a energia reticular e maior a condutividade do LI, puro ou em solução aquosa, e menor será o pH da solução.

Capítulo 3 - Líquidos Iônicos Próticos como eletrólitos para Produção de Hidrogênio

Este capítulo descreve, através de experimentos eletroquímicos, a influência do cátion do líquido iônico como eletrólito na produção de hidrogênio via eletrólise da água. Foram utilizados três líquidos iônicos com o mesmo ânion HSO_4^- , o ImH.HSO_4 , MImH.HSO_4 e o BImH.HSO_4 . Esses líquidos iônicos foram projetados para serem testados como eletrólito aquoso na produção de hidrogênio via eletrólise da água devido às seguintes características:

- a) O ânion HSO_4^- é proveniente de um ácido forte. Portanto, não hidrolisa, mas sofre uma segunda ionização, gerando íons H^+ em solução, resultando no pH ácido necessário para que a produção de H_2 ocorra através de sua redução, ou seja, eletrólise ácida.
- b) Os cátions possuem em sua estrutura o anel imidazólio, conhecido por se adsorver sobre o cátodo, podendo promover a transferência de carga. Os diferentes substituintes na posição N1 do anel imidazólio podem afetar a cinética da reação do H_2 , constituindo o objeto da pesquisa.

3.1 Parte Experimental

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS), como contra eletrodo um fio de platina, e como eletrodo de trabalho, um disco de platina com área de $0,00785 \text{ cm}^2$. As medidas foram realizadas em três eletrólitos diferentes: (i) solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ImH.HSO_4 , (ii) solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de MImH.HSO_4 e (iii) solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BImH.HSO_4 .

A cronoamperometria (CA), a análise de Tafel, e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT302N com o software NOVA 2.1. Os circuitos elétricos equivalentes dos dados experimentais do EIE foram simulados pelo software NOVA 1.11 (Metrohm-Autolab).

3.1.1 Cronoamperometria e Energia de Ativação

As medidas de cronoamperometria foram realizadas no potencial de $-2,0 V_{ECS}$ ($-1,76 V_{EPH}$) por 600s com temperaturas na faixa de 25-80 °C.

Para melhor compreender o efeito dos cátions do eletrólito sobre a cinética da reação de produção de H_2 , a energia de ativação (E_a) da reação foi determinada por medidas de cronoamperometria realizadas em diferentes temperaturas, controlada por um banho termostático e utilizando a equação de Arrhenius. Em cada temperatura, a corrente média de produção de H_2 foi obtida pela razão entre a carga total passada e o tempo da análise.

3.1.2 Voltametria Linear

As medidas de voltametria linear fornecem informações sobre o mecanismo da reação, e foram realizadas no potencial inicial de $-1,0 V_{ECS}$ ($-0,76 V_{EPH}$) e potencial final de $0,5 V_{ECS}$ ($0,74 V_{EPH}$) com uma velocidade de varredura de $1,0 mV s^{-1}$. Através dessa análise foram obtidas a corrente de troca (i_0) e os parâmetros de Tafel ba e bc que possibilitam a análise do mecanismo da reação.

3.1.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para a obtenção de maiores informações sobre o mecanismo de reação, também foram realizadas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A EIE foi realizada no potencial ca de $-0,75 V_{ECS}$ ($-0,51 V_{EPH}$), na faixa de frequência entre 100 kHz a 10 Hz, com uma amplitude de 10 mV e foram feitas 10 medidas por década de frequência. O circuito elétrico equivalente foi simulado usando o software NOVA 2.1.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Reação de Produção de Hidrogênio

A influência do cátion dos líquidos iônicos sobre a reação de hidrogênio na eletrólise da água foi investigada através de medidas de cronoamperometria em $-2,0 V_{ECS}$ ($-1,76 V_{EPH}$) à temperatura ambiente. A corrente média da eletrólise foi obtida pela razão entre densidade de carga e tempo de medida, como mostra a Figura 17. As densidades de corrente média medidas para a eletrólise feitas nas soluções de $ImH.HSO_4$, $MImH.HSO_4$ e $BImH.HSO_4$ foram de $-164 mA cm^{-2}$, $-184 mA cm^{-2}$ e $-200 mA cm^{-2}$, respectivamente. Estes resultados mostram que as espécies catiônicas influenciam a densidade de corrente da reação de H_2 , provavelmente devido ao aumento da condutividade iônica e à diminuição do pH.

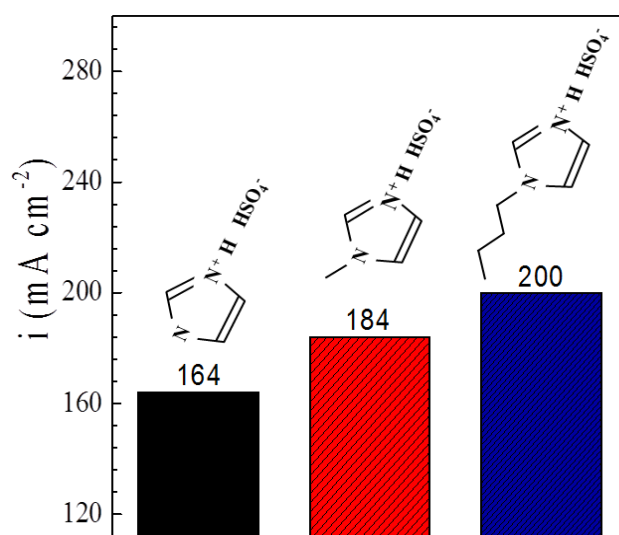


Figura 17. A corrente média da eletrólise dos líquidos iônicos $ImH.HSO_4$, $MImH.HSO_4$ e $BImH.HSO_4$ à temperatura ambiente.

Para melhor compreender o efeito dos cátions no eletrólito sobre a cinética da reação de H_2 , a energia de ativação (E_a) da reação foi determinada por medidas de cronoamperometria realizadas em diferentes temperaturas e utilizando a equação de Arrhenius, Eq (12):

$$\ln i = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

Onde i é a densidade de corrente média na temperatura T (K), A é o fator pré-exponencial e R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

A equação de Arrhenius mostra uma relação linear entre o logaritmo da densidade de corrente ($\ln i$) e o inverso temperatura ($1/T$), onde a inclinação da reta obtida permite a avaliação da energia de ativação, E_a , como mostrado na Figura 18, para os diferentes eletrólitos testados.

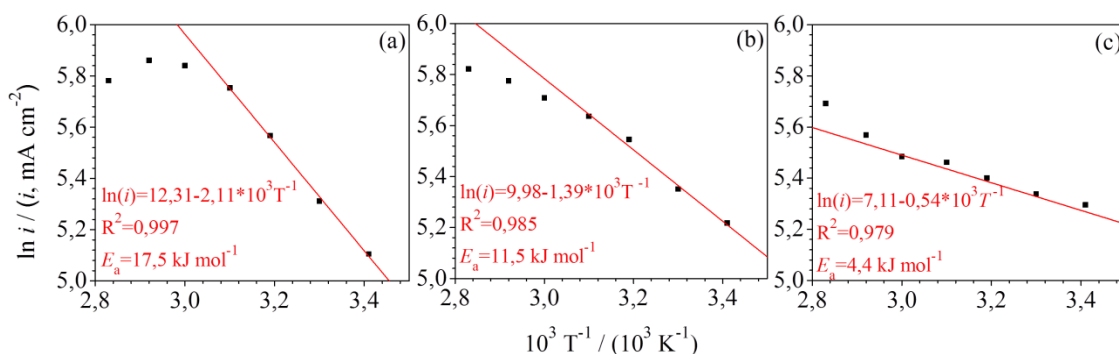


Figura 18. Gráficos de Arrhenius utilizando Pt como cátodo em soluções aquosas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ImH.HSO_4 (a), MImH.HSO_4 (b) e BImH.HSO_4 (c) como eletrólito a $-2,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($-1,76 \text{ V}_{\text{EPH}}$).

Em temperaturas mais baixas, o logaritmo da densidade de corrente é diretamente proporcional à temperatura para todos os sistemas estudados. No entanto, na região de temperaturas mais altas, o gráfico de Arrhenius perde sua linearidade, de modo mais significativo para as soluções aquosas de ImH.HSO_4 e MImH.HSO_4 . Para estes sistemas, a corrente catódica diminui devido ao bloqueio de sítios ativos do cátodo de Pt, provavelmente causado pela grande produção de bolhas de gás H_2 , observadas durante o procedimento experimental [50]. O aumento da temperatura pode levar a um aumento da densidade e do diâmetro das bolhas adsorvidas na superfície do eletrodo [78]. No entanto, no caso do BImH.HSO_4 , a saída de linearidade ocorre devido ao aumento da corrente catódica em altas temperaturas, ao contrário do que foi observado para os outros LIs de cadeias carbônicas menores. Este fato sugere que, nesse meio, o transporte de massa de moléculas de H_2 é facilitado, o que impede a coalescência de bolhas de gás e a consequente diminuição do número de sítios ativos na superfície da Pt. Além disso, a energia de ativação da reação de H_2 diminui com o aumento da massa

molar do cátion líquido iônico. Portanto, para os LIs que possuem o mesmo ânion (HSO_4^-), a cinética da reação de H_2 é afetada quando a massa molar dos substituintes na posição N3 do anel aromático de cation imidazólio é aumentada.

A mostra Figura 19, os gráficos de Tafel para a eletrólise da água nos três diferentes eletrólitos, obtidos a partir de voltametria linear.

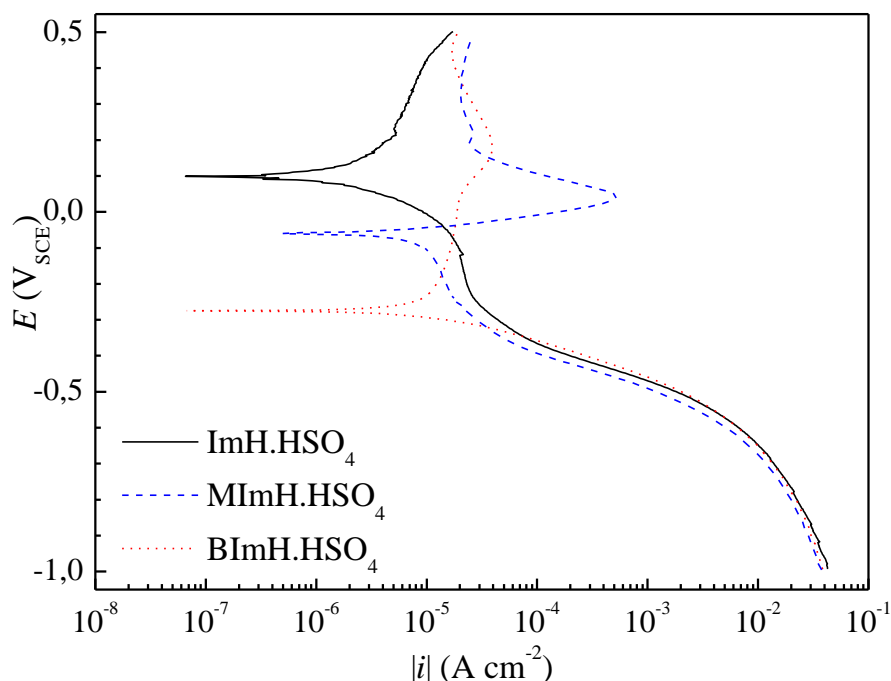


Figura 19. Gráficos Tafel para soluções molares de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ImH.HSO_4 , MImH.HSO_4 e BImH.HSO_4 . $E_i = -0,76 \text{ V}_{\text{EPH}}$ ($-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$) e $E_f = 0,74 \text{ V}_{\text{EPH}}$ ($0,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$), $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidade de varredura $1,0 \text{ mV s}^{-1}$.

A Tabela 3 apresenta os valores do potencial de circuito aberto (E_{PCA}), a densidade de corrente de troca catódica (i_o), e os parâmetros catódicos de Tafel (b_c^1 and b_c^2) obtidos a partir da análise de Tafel, e também os valores da energia de ativação (E_a), determinados por cronoamperometria em diferentes temperaturas.

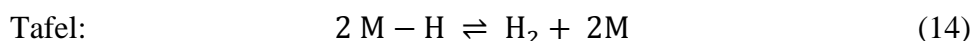
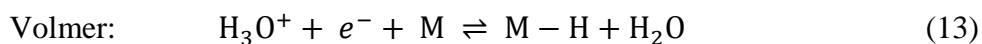
Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos da reação de eletrólise da água em cátodo de Pt em diferentes soluções aquosas de líquidos iônicos a temperatura ambiente.

Solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹	E_{PCA} (V _{EPH})	i_0 ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_c^1 (mV dec ⁻¹)	b_c^2 (mV dec ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
ImH.HSO₄	0,32	1,15	-33	-118	17,5
MImH.HSO₄	0,18	6,11	-32	-125	11,5
BImH.HSO₄	-0,03	7,94	-31	-117	4,4

A análise indica que o potencial de circuito aberto é influenciado pelas espécies eletrolíticas e se desloca para valores mais negativos com um aumento na massa molar do cátion do LI. Os resultados também mostram um aumento da corrente de troca de produção de H₂ com o aumento da cadeia de carbono substituída na posição N3 do anel aromático do cátion imidazólio, o que corrobora o resultado encontrado para a energia de ativação da reação. Provavelmente, os cátions do líquido iônico provocam uma alteração na estrutura da dupla camada elétrica entre o cátodo e a solução que afeta a cinética da reação de H₂, indicando maior facilidade para o processo de transferência de carga. Duas regiões de Tafel podem ser observadas na Figura 19, uma em baixo sobrepotencial catódico, com b_c^1 em torno de -30 mV dec⁻¹, e a outra em alto sobrepotencial catódico, com b_c^2 em torno de -120 mV dec⁻¹.

A análise Tafel permite identificar o mecanismo da semirreação catódica de produção de H₂, como mostra a Tabela 3, que pode variar de acordo com a composição eletrolítica e o material do eletrodo [79]. Quando as constantes catódicas de Tafel b_c^1 e b_c^2 são em torno de -30 mV dec⁻¹ e -120 mV dec⁻¹ em sobrepotenciais catódicos baixos e altos, respectivamente, o mecanismo Volmer-Tafel é o mais provável para essa reação. Este mecanismo consiste em duas etapas. A etapa de Volmer é a primeira e mais rápida, e nela o íon hidrônio se adsorve sobre a superfície do cátodo e realiza uma transferência de carga, produzindo H atômico adsorvido no sítio catalítico M do eletrodo, como representado na reação (13). Na etapa de Tafel, que é mais lenta e

consequentemente controla a cinética da reação, a formação de gás H₂ ocorre simultaneamente com a liberação do sítio catalítico, de acordo com a reação (14). A taxa desta etapa é função da energia de ligação de H ao sítio catalítico M [80][81][82][83].



As constantes de Tafel encontradas indicam que a etapa determinante da cinética da reação de H₂ para qualquer um dos líquidos iônicos testados é a dessorção do gás H₂ e a consequente liberação do sítio catalítico na superfície do metal. Portanto, a energia de ativação do processo está relacionada à energia de ligação M-H. Isto indica que quanto maior a cadeia de carbono do substituinte na posição N3 do cátion, menor é a energia necessária para quebrar a ligação.

Com o objetivo de melhor compreender os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito durante a reação de produção de H₂, foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial *cc* de -0,75 V_{ECS} (-0,51 V_{EPH}). Este valor corresponde ao maior sobrepotencial catódico da reação de H₂ sem que a produção excessiva de bolhas gasosas provoque a dispersão nos valores de impedância. Ou seja, neste potencial, para um valor de baixa amplitude da onda senoidal de excitação, a relação linear entre potencial e corrente ainda é garantida. Os diagramas de Nyquist obtidos para a reação de H₂ realizados nos três diferentes eletrólitos são mostrados na Figura 20.

Os diagramas de Nyquist correspondentes aos três eletrólitos testados possuem um arco capacitivo achatado que pode ser deconvoluído em dois arcos. Além disso, com o aumento da massa molar do cátion, o arco desloca-se para valores menores de impedância real.

De acordo com o modelo da dupla camada elétrica, proposto por Stern e Grahame, e mais recentemente por Bockris [84][85][86][87], quando um eletrodo é carregado negativamente, a adsorção específica de íons do eletrólito pode ocorrer pelo deslocamento de moléculas de água que cobrem sua superfície. O Plano Interno Helmholtz (PIH) passa no centro da camada dos íons especificamente adsorvidos. Após

esta camada interna, começa a camada difusa, composta de íons solvatados do eletrólito, que é delimitada pelo Plano Externo Helmholtz (PEH). A queda de potencial entre o cátodo e a solução ($\varphi_{M/S}$) tem dois componentes: a queda devido à primeira camada de adsorção (φ_i), seguida pela queda dentro da camada difusa (φ_d) (Eq. 15):

$$\varphi_{M/S} = \varphi_i + \varphi_d \quad (15)$$

Da (Eq. 15) pode ser deduzido:

$$\frac{\partial \varphi_{M/S}}{\partial q} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial q} + \frac{\partial \varphi_d}{\partial q} \quad (16)$$

Sendo “q” a carga acumulada em cada interface. A partir da Eq. 16, as capacitâncias em cada interface podem ser definidas:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d} \quad (17)$$

Onde C_{dl} , C_i e C_d são as capacitâncias diferenciais da dupla camada, da camada interna e da camada difusa, respectivamente.

A simulação dos resultados experimentais (Figura 20 a, b e c) foi feita satisfatoriamente usando o circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 20d. Os elementos do circuito incluem resistências (R_s , R_1 e R_2), capacitância (C_1) e um elemento de fase constante (*constant phase element*, (CPE)), avaliado através de uma admitância Q_2 . O elemento CPE está associado a fenômenos com uma distribuição dos tempos de relaxamento na superfície do eletrodo. A impedância do CPE (Z_{CPE}) é dada por (Eq. 18):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_2 (j\omega)^n} \quad (18)$$

Em que Q_2 é o valor de admitância do elemento de fase constante, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ (f é a frequência linear) e n é uma constante empírica que pode ter valores entre 0 e 1. O CPE foi convertido para pseudocapacitância C, de acordo com a Eq. (19)[79]:

$$C_2 = Q_2^{\frac{1}{n}} \cdot R_2^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} \quad (19)$$

A simulação dos resultados obtidos na análise por EIE permite associar os diferentes elementos do circuito, apresentados na Figura 20, aos fenômenos que podem ocorrer na interface cátodo/solução durante a reação de H_2 . Os valores dos elementos do circuito obtidos por simulação são apresentados na

Tabela 4.

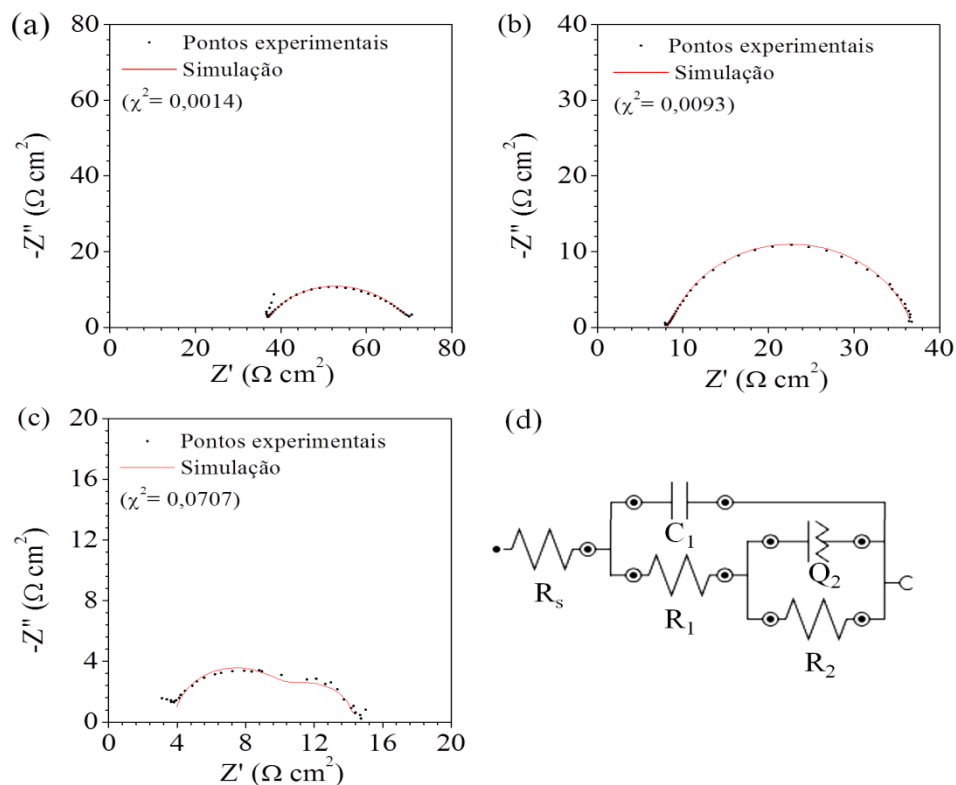


Figura 20. Diagramas de Nyquist para a reação de produção de H_2 em eletrodo de Pt e soluções aquosas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de (a) ImH.HSO₄; (b) MImH.HSO₄; e (c) BImH.HSO₄. $E = -0,75 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($0,51 \text{ V}_{\text{EPH}}$) com os pontos experimentais (\bullet), simulação (-), a temperatura ambiente, e (d) circuito elétrico equivalente.

Tabela 4. Parâmetros eletroquímicos para a reação de produção de H₂ em eletrodo de Pt e diferentes soluções de líquidos iônicos a temperatura ambiente. E_{cc} = -0,75 V_{ECS} (-0,12 V_{EPH})

Solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹	R _S (Ω cm ²)	R ₁ (Ω cm ²)	C ₁ (μF cm ⁻²)	τ ₁ (s)	R ₂ (Ω cm ²)	C ₂ (μF cm ⁻²)	τ ₂ (s)
ImH.HSO₄	36,1	0,6	2,1	1,4×10 ⁻⁶	34,8	8,8	3,1×10 ⁻⁴
MImH.HSO₄	7,6	0,8	2,5	2,0×10 ⁻⁶	28,7	110,9	3,2×10 ⁻³
BImH.HSO₄	3,8	7,1	6,3	4,5×10 ⁻⁵	3,4	155,3	5,3×10 ⁻⁴

R_S representa a resistência da solução entre a superfície do cátodo e o eletrodo de referência. R_S diminui com o aumento da cadeia de carbono substituída na posição N3 do anel imidazólio, o que corrobora com os resultados de condutividade iônica. O primeiro subcircuito paralelo é composto por R₁ e C₁, onde R₁ é a resistência à transferência de carga referente à etapa de Volmer do mecanismo de reação (Eq. 13), enquanto C₁ corresponde à capacitância C_i da camada interna, formada pelo alinhamento de cargas no metal e na solução, devido à adsorção de moléculas de água e íons especificamente adsorvidos. O produto R₁× C₁ corresponde à constante de tempo de relaxação τ₁ para o passo de transferência de carga. Os resultados mostram que há um aumento na resistência de transferência de carga e na capacitância da camada interna com a massa molar do cátion do LI. O componente R₂ no segundo subcircuito paralelo corresponde à resistência à dessorção de H₂, de acordo com a etapa de Tafel do mecanismo proposto (Eq. 14) e está relacionado com a energia de ativação da reação de H₂. O componente C₂ é a capacitância da camada difusa, que é delimitada pelo Plano Externo de Helmholtz (PEH) e é formada por íons solvatados na solução próxima ao metal. O valor τ₂ é a constante de tempo de relaxação do processo de dessorção de H₂ da superfície do cátodo e é igual a R₂ × C₂. A diminuição em R₂ confirma que o passo lento de Tafel é facilitado, isto é, a energia de ativação para a dessorção de H₂ diminui quando a massa molar do cátion do LI aumenta. O aumento em C₂ mostra que há uma maior densidade de carga na camada de difusão, o que é confirmado pela maior condutividade e menor pH do eletrólito com cátions de maior massa molar.

Os resultados da EIE permitem avaliar a interface cátodo/solução e as modificações promovidas pela interação de diferentes cátions dos LIs utilizados como eletrólitos. A fim de investigar essa interação, medidas de EIE foram realizadas ao longo de uma faixa de potencial, para a obtenção do potencial de carga zero (PCZ) dessa interface. Inicialmente, experimentos de voltametria cíclica indicaram a faixa de potencial onde o eletrodo no meio estudado não apresenta atividade faradaica, com um comportamento de eletrodo idealmente polarizável. Portanto, qualquer variação de potencial (E) resulta no rearranjo de cargas no metal (q^M) e na solução (q^S) ao longo da dupla camada elétrica. Esse rearranjo de carga causa variações na tensão superficial (σ) na interface eletrodo/solução. Como o eletrólito tem uma concentração pré-determinada (a_i) de 0,10 mol L⁻¹ de LI, a equação de Lippmann (Eq. 20) pode ser usada para determinar a carga no metal (q^M) [84][85][86][87][88]:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{a_i} = -q^M \quad (20)$$

A capacitância da dupla camada elétrica C pode ser definida como (Eq.21):

$$C = \frac{dq^M}{d\phi_{M/S}} = \frac{dq^M}{dE} \quad (21)$$

Combinando a Equação 21 com a Equação de Lippmann (Eq. 20):

$$C = - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E^2} \quad (22)$$

A equação 22 mostra que a avaliação das capacitâncias diferenciais pode ser usada para determinar as variações da tensão superficial na interface eletrodo / solução originada pelas interações da superfície do eletrodo com os íons em solução. Como mostrado na Tabela 3, $C_2 \gg C_1$, então o valor da capacitância da dupla camada elétrica pode ser aproximado pela Equação 23:

$$\frac{1}{C_{dl}} \approx \frac{1}{C_i} \quad (23)$$

Portanto, neste caso, a capacitância experimental, determinada na faixa de potencial em que o eletrodo tem um comportamento idealmente polarizável, pode corresponder à capacitância diferencial (C_i) do Plano Interno de Helmholtz (PIH). A

Figura 21 mostra a capacitância diferencial *versus* potencial obtido para a reação de produção de H₂ em eletrodo de Pt e em meio dos três eletrólitos diferentes, permitindo a determinação do PCZ.

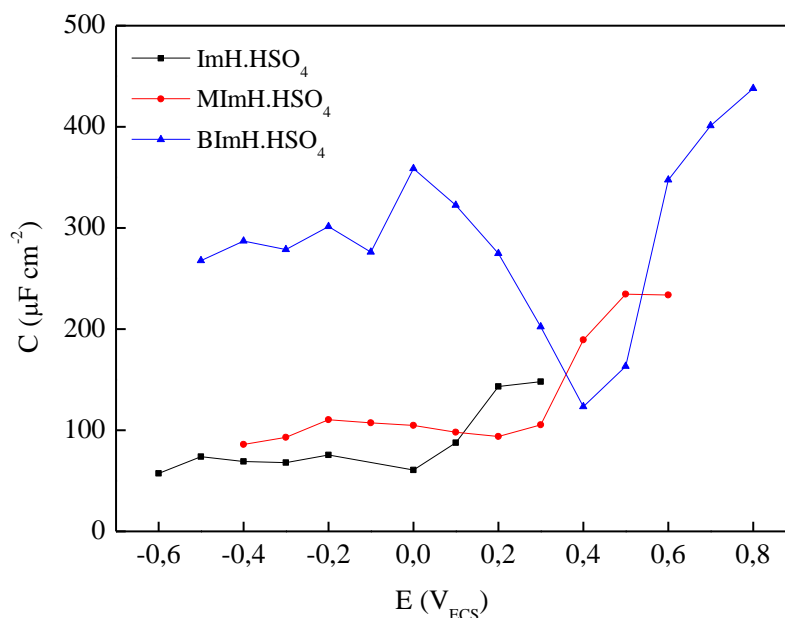


Figura 21. Capacitância diferencial (C) *versus* potencial (E) para a reação de produção de H₂ em eletrodo de Pt e em solução 0,1 mol L⁻¹ de ImH.HSO₄, MImH.HSO₄ e BImH.HSO₄ na temperatura ambiente.

O PCZ é o mínimo na curva C *versus* E e representa o valor de potencial onde ocorre a descarga da dupla camada elétrica formada na interface metal/eletrólito. Neste potencial, a carga no metal é exatamente igual à carga da solução ($q_M = q_S = 0$), então o número de ânions e cátions adsorvidos no metal é igual. A adsorção específica de cátions desloca o PCZ para valores mais positivos e a adsorção específica de ânions desloca o valor de PCZ para potenciais mais negativos [84][85].

A espessura da dupla camada elétrica (d_{PCZ}) pode ser calculada usando a relação (Eq. 24):

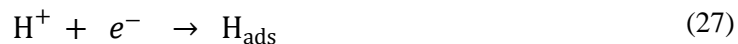
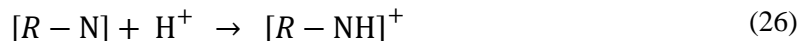
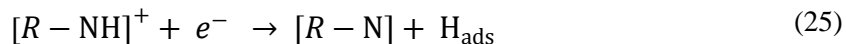
$$d_{PCZ} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{C_{PCZ}} \quad (24)$$

Em que ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), ϵ é a constante dielétrica média da água (30) e C_{PCZ} é a capacitância interfacial no PCZ. O alto grau de orientação do dipolo promovido pelo alto campo elétrico na região próxima à superfície do eletrodo é o motivo para a constante dielétrica da água assumir um valor igual a 30 [38]. Os valores de potencial de circuito aberto, potencial de carga zero, capacitância interfacial no PCZ e espessura da dupla camada elétrica no PCZ são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Potencial de circuito aberto (E_{PCA}), potencial de carga zero (PCZ), capacitância interfacial no PCZ (C_{PCZ}) e espessura da dupla camada elétrica no PCZ (d_{PCZ}).

Solução aquosa 0,1 mol L ⁻¹	PCZ (V)	C_{PCZ} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	d_{PCZ} (Å)
ImH.HSO₄	0,0	60	4,4
MImH.HSO₄	0,2	94	2,8
BImH.HSO₄	0,4	124	2,1

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram um deslocamento do PCZ para valores mais positivos com o aumento da cadeia de carbono substituída na posição N3 do anel imidazólio, bem como uma diminuição na espessura da dupla camada elétrica. Este resultado indica claramente que existe uma modificação estrutural na interface eletrodo/solução em função das espécies catiônicas na solução. Portanto, quanto maior o cátion, mais facilmente ele perde sua camada de solvatação e adsorve especificamente no eletrodo, causando um maior deslocamento do valor do PCZ. Da mesma forma, o aumento no volume do cátion o torna mais polarizável, intensificando a força de atração com a superfície do metal e diminuindo a espessura da dupla camada elétrica. A adsorção específica do cátion provavelmente compete com a adsorção do H₂ produzido, facilitando a dessorção do gás e diminuindo a E_a relacionada com a etapa de Tafel (Eq. 14) do mecanismo da reação de H₂. Além disso, o H⁺ ácido ligado à posição N1 do anel imidazólio sofre redução, produzindo H adsorvido no sítio de metal M, e o íon H⁺ da solução é sucessivamente recombinado com a posição N1, em paralelo ou substituindo o passo de Volmer. Portanto, o cátion adsorvido não bloqueia o sítio ativo porque participa do processo de transferência de carga [87]:



A espécie $[NH]^+$ representa o cátion imidazólio. Estes resultados descrevem a influência de diferentes cátions do líquido iônico na cinética da reação de H_2 .

A Figura 22 tenta ilustrar, de forma esquemática, a modificação estrutural que pode ser causada pela adsorção específica dos cátions dos líquidos iônicos testados. Entre os três líquidos iônicos testados, o BImH.HSO₄ apresentou melhor desempenho como eletrólito para a reação de H_2 .

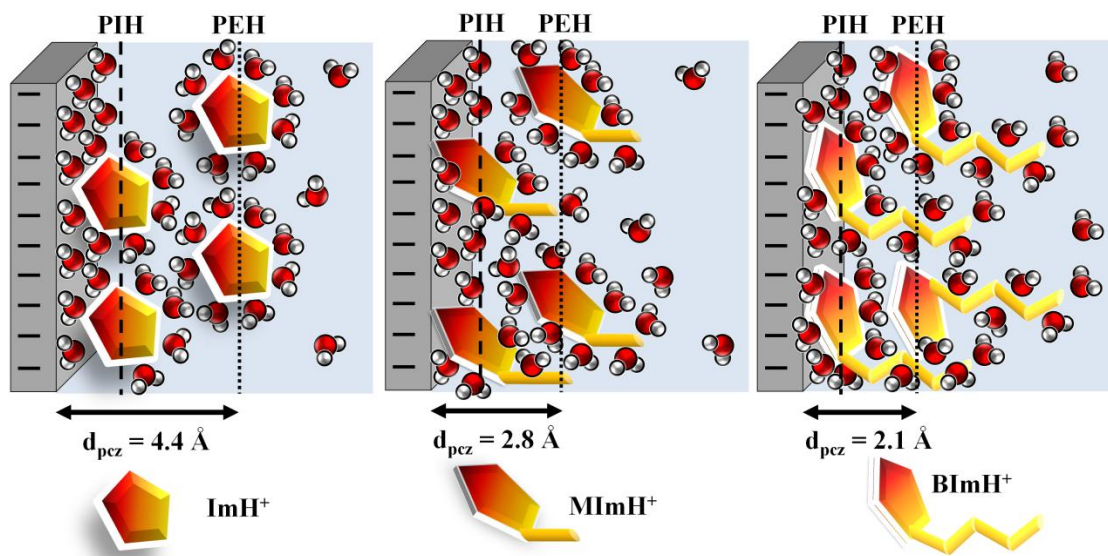


Figura 22. Esquema da dupla camada elétrica formada por moléculas de água e cátions especificamente adsorvidos, e cátions solvatados na camada difusa, com o correspondente Plano Interno de Helmholtz (PIH) e Plano Externo de Helmholtz (PEH).

Os resultados mostram que a adsorção específica do cátion BImH⁺ é favorecida em relação à do H_2 , sem, no entanto, bloquear os sítios ativos do eletrodo de Pt. Os cátions adsorvidos fornecem um mecanismo alternativo à etapa de Tafel (Eq.25-27),

correspondendo à diminuição da energia de ativação da reação de H_2 , caracterizando assim um processo catalítico para essa reação.

3.3 Conclusão Parcial

Novos líquidos iônicos foram sintetizados com o mesmo ânion (HSO_4^-) e diferentes cátions à base de imidazólio: ImH. HSO_4 , MImH. HSO_4 e BImH. HSO_4 . Soluções aquosas destes líquidos iônicos ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) foram testadas como eletrólitos para eletrólise da água com cátodo de Pt. Quanto maior a massa molar do cátion, maior a condutividade da solução, menor o pH e maior a corrente da eletrólise. Análises de Tafel mostraram que a reação de H_2 segue o mecanismo de Volmer-Tafel, onde o passo mais lento é a dessorção do H_2 da superfície do eletrodo, independentemente do eletrólito. As análises de EIE indicaram que a estrutura da dupla camada elétrica é influenciada pelas espécies iônicas do eletrólito. Quanto mais longa a cadeia de carbono na posição N3 do anel imidazólio, menor a resistência associada à energia de ativação da etapa mais lenta do processo. O deslocamento do potencial de carga zero para valores mais positivos indica que a adsorção específica do cátion é favorecida com o aumento de sua massa molar, reduzindo assim a espessura da dupla camada elétrica. Entre os cátions testados, o BIm⁺ é o que mais facilita a dessorção de H_2 , pois compete com o gás H_2 no processo de adsorção na superfície do metal. Portanto, estes resultados sugerem que o cátion do líquido iônico é responsável pelo efeito catalítico no mecanismo da reação de H_2 , caracterizado pela diminuição da energia de ativação e pela dessorção de H_2 .

Capítulo 4 - Membranas compósitas Nafion e Líquidos Iônicos Próticos para uso em Célula a Combustível do tipo PEMFC

Neste capítulo serão discutidas a preparação, caracterização e utilização de membranas Nafion modificadas com três líquidos iônicos, TEA-PS.BF₄, TEA-PS.HSO₄ e TEA-PS.CF₃SO₃ em células a combustível do tipo PEMFC. Esses líquidos iônicos foram projetados e sintetizados para serem testados como modificadores da membrana Nafion, tornando-a mais condutora e estável na temperatura operacional de descarga da célula. O cátion e os ânions selecionados apresentam as seguintes características:

- a) O cátion TEA-PS⁺ possui uma ramificação (-SO₃H), que promovem a condução protônica através da membrana, pelo mecanismo de Grothuss: o íon H⁺ produzido no ânodo forma o íon hidrônio H₃O⁺, que promove o salto do H⁺ para o grupo sulfônico. Dessa forma, o próton é conduzido através de uma série de sucessivas formação e clivagem de ligações de hidrogênio;
- b) Os diferentes ânions são responsáveis pelo aumento da condutividade iônica através da membrana, pois geram transportadores de carga quando dissociados, facilitando o transporte de prótons pelo mecanismo veicular. De acordo com esse mecanismo, o próton é transportado por arraste eletrosmótico junto com a água presente no eletrólito, utilizando como veículo transportador as suas diversas formas ácidas (H₃O⁺, H₅O₂⁺ e H₉O₄⁺), do ânodo para o cátodo, por gradientes de condução iônica. Portanto, o estudo também tem como objetivo verificar a influência de diferentes ânions na condutividade, na hidrofiliabilidade e na estabilidade física e química das membranas do tipo PEM.

4.1 Parte Experimental

4.1.1 Preparação das Membranas Nafion/LI

As membranas Nafion/LI foram preparadas pelo método *casting*, utilizando 0,6 g do polímero Nafion seco (ND2020) com diferentes quantidades de LI, em 6,0 mL de N, N-dimetilformamida (DMF) sob agitação contínua durante 2h a 80 °C para se obter uma solução. A solução foi então vertida em uma placa de vidro e subsequentemente seca a 80 °C durante 24h. Após este período o filme foi colocado em uma estufa a vácuo a 125 °C durante 2h para remoção completa do solvente.

As membranas compósitas obtidas foram denominadas NTBF_x, NTHS_x e NTCF_x, correspondendo a membranas contendo, respectivamente, TEA-PS.BF₄, TEA-PS.HSO₄ e TEA-PS.CF₃SO₃, onde x é uma proporção de líquido iônico (2,5, 5 ou 10 %) em relação a massa polímero seco Nafion para todas as membranas compósitas. A membrana de Nafion pura também foi fabricada de forma semelhante para comparação e designada como ND2020. Além disso, para melhor comparação dos resultados, todas as membranas preparadas tiveram sua espessura controlada na faixa de 0,17 a 0,21mm. A Tabela 6 apresenta a composição das membranas preparadas, bem como sua designação.

Tabela 6. Composição das membranas compósitas

Membranas	LI	Nafion (g)	%massa de LI
ND2020	-	0,600	0
NTBF2,5	TEA-PS.BF ₄	0,585	2,5
NTBF5	TEA-PS.BF ₄	0,570	5
NTBF10	TEA-PS.BF ₄	0,540	10
NTCF2,5	TEA-PS.CF ₃ SO ₃	0,585	2,5
NTCF5	TEA-PS.CF ₃ SO ₃	0,570	5
NTCF10	TEA-PS.CF ₃ SO ₃	0,540	10
NTHS2,5	TEA-PS.HSO ₄	0,585	2,5
NTHS5	TEA-PS.HSO ₄	0,570	5
NTHS10	TEA-PS.HSO ₄	0,540	10

4.1.2 Caracterização das Membranas

Para verificar a estrutura e os grupos funcionais presentes tanto na membrana de Nafion pura quanto na membrana de Nafion com líquido iônico, as membranas foram investigadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier de Refletância Total Atenuada (ATR-FTIR) em um espectrômetro Bruker Alpha-P na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} . A estrutura cristalina das amostras foi identificada por análise de difração de raios X (DRX). Difratomogramas com valores $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ foram obtidos num equipamento de Rigaku com uma fonte de radiação Cu-K α a 40 kV e 40 mA.

As imagens topográficas foram obtidas através de um perfilômetro Bruker Controur GT-K e o software Vision 64. A análise de molhabilidade foi realizada nas superfícies das membranas. Medidas de hidrofiliidade foram feitas na temperatura ambiente em um equipamento Kruss DSA 30. Os materiais obtidos foram investigados por análise térmica usando um aparelho TA Instruments Q-50 na faixa de temperatura de 20 a 700 $^\circ\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.1.3 Medidas de Absorção de Água, Condutividade Iônica e Lixiviação

A porcentagem de lixiviação de LI (L) das membranas compostas de Nafion / LI foi determinada gravimetricamente, colocando as amostras a 25 $^\circ\text{C}$ e 80 $^\circ\text{C}$ por 24 horas em água deionizada e aplicando a Eq. (28):

$$L (\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (28)$$

Em que W_i é a massa inicial da amostra seca e W_f é a massa final após imersão em água deionizada e secagem em estufa a vácuo a 80 $^\circ\text{C}$ por 24 h.

Para calcular a porcentagem de absorção de água (WU) das membranas, considerou-se a alteração na massa da membrana devido à lixiviação do LI. Portanto, a porcentagem de absorção levando em consideração a lixiviação é obtida pela seguinte Eq. (29):

$$W_{il} = W_i - \left(W_i \times \frac{L(\%)}{100\%} \right) \quad (29)$$

E a Eq. (30) é usado pra calcular a porcentagem de WU:

$$WU (\%) = \frac{W_w - W_{il}}{W_{il}} \times 100\% \quad (30)$$

Onde W_w é a massa da membrana úmida e W_{il} é a massa da membrana seca após a lixiviação.

A condutividade iônica das amostras foi determinada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) usando um potenciostato Autolab PGSTAT30. A condutividade do próton foi medida no potencial de circuito aberto com amplitude de 10 mV e na faixa de frequência de 100 Hz a 10 Hz. Antes do teste, todas as membranas foram hidratadas por imersão em água deionizada por 24 h a temperatura ambiente, a fim de atingir o equilíbrio de hidratação. Uma amostra de membrana de 20×15 mm foi fixada entre os eletrodos de ouro e colocada em uma célula com temperatura e umidade relativa (UR) controladas. A amostra foi equilibrada a 100% e 60% de UR para as medidas de condutividade iônica a 25 °C e 80 °C, respectivamente. Os valores de condutividade iônica para as membranas na direção longitudinal foram calculados usando a Equação (31) [89]:

$$\text{Condutividade Iônica} = \frac{l}{R d W} \quad (31)$$

Em que l é a distância entre os eletrodos, d é a espessura da membrana, W é a largura da amostra e R é o valor da resistência (Ω) obtido no valor máximo da frequência, onde a parte imaginária de Z tende a zero.

4.1.4 Desempenho da PEMFC

O desempenho da membrana foi avaliado em um PEMFC unitária. O conjunto membrana-eletrodo (MEA) foi preparado com eletrodos de difusão gasosa (GDEs) de $5,0 \text{ cm}^2$ de área ativa carregada com $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt (usando um catalisador comercial com 20% em massa de Pt/C, ETEK, EUA) e prensando os eletrodos nas membranas a 125 °C a 4,9 MPa por 2 min. As medidas foram realizadas em uma célula unitária em duas temperaturas diferentes, utilizando uma estação de teste de célula a

combustível (Fuel Cell Technologies, INC/University Model Test Cell Station (FEL60-1)) com umidificação dos gases. A célula a combustível foi abastecida com H₂ no ânodo e O₂ no cátodo a 1,0 e 0,7 bar de contrapressão, respectivamente, quando a célula de combustível estava operando a 85 °C. Quando a temperatura de operação foi aumentada para 100 °C, a contrapressão foi de 1,71 e 1,23 bar para H₂ e O₂, respectivamente. Os fluxos de gás foram ajustados em 100 mL min⁻¹ para H₂ e 150 mL min⁻¹ para O₂.

4.2 Resultados e Discussão

4.2.1 Caracterização das Membranas Modificadas

Os espectros de FTIR da membrana pura (ND2020) e das membranas compósitas com 2,5 e 10% em massa de TEA-PS.BF₄, TEA-PS.CF₃SO₃ e TEA-PS.HSO₄ são mostrados na Figura 23.

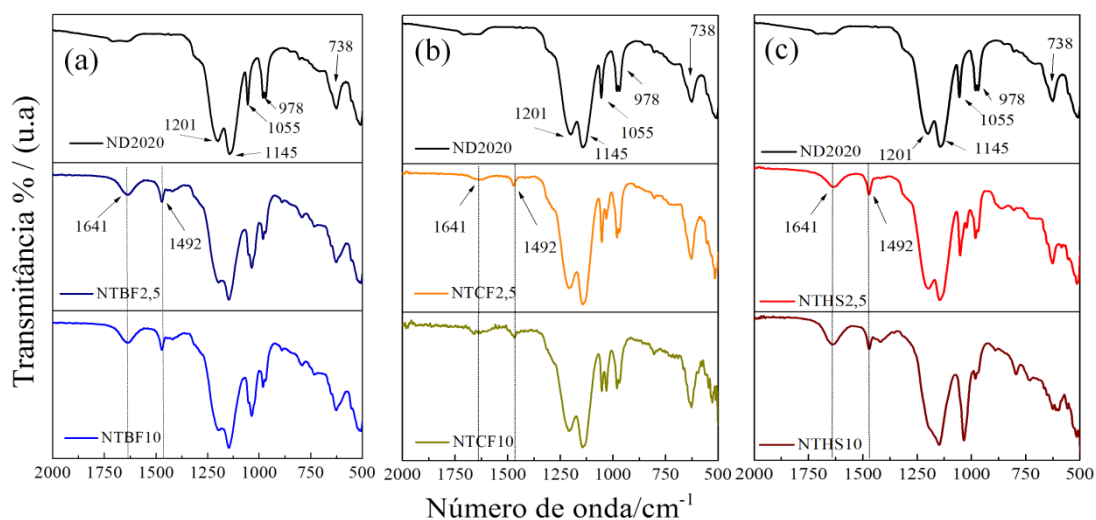


Figura 23. Espectros de FTIR-ATR de ND2020, NTBF2,5 e NTBF10 (a), ND2020, NTCF2,5 e NTCF10 (b) e ND2020, NTHS2,5 e NTHS10 (c)

As bandas características do ND2020 podem ser observadas em todas as membranas compósitas: bandas de transmissão intensas, localizadas em torno de 1201 e 1145 cm⁻¹, correspondentes aos grupos CF₂, e uma banda de menor intensidade em 738

cm^{-1} , em relação aos grupos CF_3 [90]. Vibrações de alongamento foram observadas para S-O de ácido sulfônico e os grupos C-O-C a 1055 cm^{-1} e 978 cm^{-1} , respectivamente [91][92]. Quando cada um dos três líquidos iônicos diferentes é adicionado à membrana ND2020, é observada uma alteração no espectro infravermelho. Duas bandas são observadas nos espectros da membrana compósita contendo LI correspondentes a 1641 cm^{-1} e 1492 cm^{-1} . O primeiro provavelmente se deve ao íon hidrônio [77] porque a remoção da água não foi concluída. O segundo está relacionado ao grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ do TEA, evidenciando a incorporação de TEA-PS na membrana [50].

Os padrões de difração de raios X (DRX) da membrana Nafion e das membranas compósitas Nafion/LI foram obtidos para determinar possíveis alterações na cristalinidade durante o processo de preparação da membrana. Os padrões de DRX das membranas compósitas de Nafion/LI estão ilustrados na Figura 24.

A membrana ND2020 mostra dois picos principais, localizados em $2\theta = 17,2^\circ$ e $39,3^\circ$, que estão de acordo com os valores descritos na literatura para o Nafion [93][94].

O pico intenso em $17,2^\circ$ é identificado como dispersão sobreposta da parte cristalina da estrutura principal da cadeia principal da Nafion e da parte amorfa do material [95]. As membranas compósitas têm um pico que varia de $2\theta = 17,5^\circ$ a $17,9^\circ$, semelhante ao do ND2020. No entanto, o aumento na quantidade de LI presente nas amostras não aumenta a intensidade e a largura dos picos, indicando que a cristalinidade do material é ligeiramente reduzida. O pico de $39,3^\circ$ é descrito como um dos picos amorfos característicos de Nafion [94]. Este sinal permanece inalterado nas membranas com o ânion CF_3SO_3^- , com um pequeno deslocamento em $2\theta = 39,7^\circ$ para as membranas com ânion HSO_4^- . Para as membranas com TEA-PS- BF_4 o pico passa de $2\theta = 39,7^\circ$ para $2\theta = 40,0^\circ$ para as membranas contendo 5% em peso e 10% em peso de LI, respectivamente.

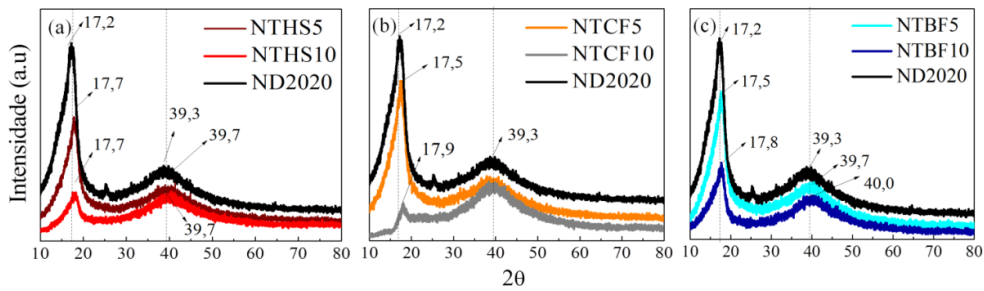


Figura 24. DRX da (a) NTHS5, NTHS10 e ND2020 (b) NTCF5, NTCF10 e ND2020 (c) NTBF5, NTBF10 e ND2020

A superfície de todas as amostras foi examinada por perfilometria e as imagens para as membranas investigadas são apresentadas na Figura 25. Os resultados mostram que a rugosidade média da superfície da membrana ND2020 é menor ($R_a = 0,6 \mu\text{m}$) quando comparado às membranas contendo LIs (valores de R_a na faixa de 1,2 - 2,8 μm).

A modificação da rugosidade da membrana devido à adição de LI já foi descrito na literatura e foi atribuída à alteração na microestrutura da membrana de Nafion durante a formação da membrana composta [96] [97][98].

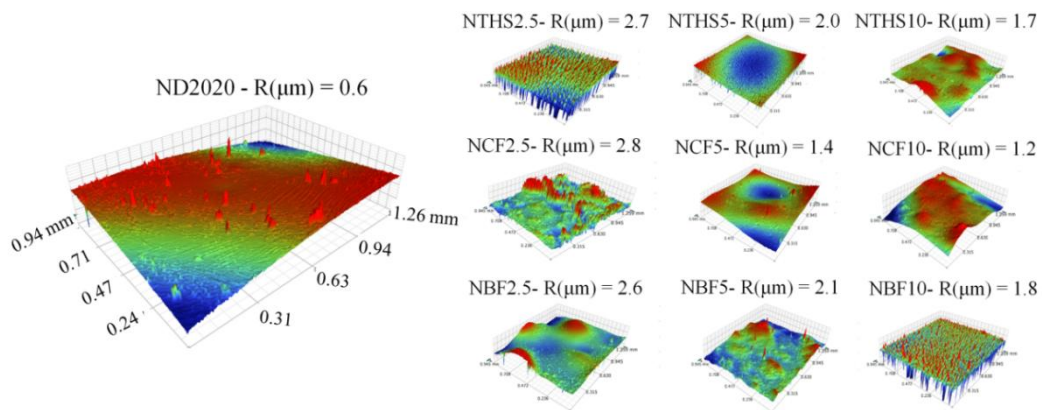


Figura 25. Imagens da perfilometria das membranas (a) ND2020, (b) NTHS2,5, (c) NTHS5, (d) NTHS10, (e) NTCF2,5, (f) NTCF5, (g) NTCF10, (h) NTBF2,5, (i) NTBF5 e (j) NTBF10.

Para determinar se as modificações causadas pela adição do líquido iônico nas membranas também alteram o grau de molhabilidade, o ângulo de contato da água com a superfície da amostra foi medido, como mostrado na Figura 26.

Os resultados mostram que o ângulo de contato para as amostras Nafion/LI estão todos abaixo de 100°. Este comportamento indica que estas membranas têm características mais hidrofílicas quando comparadas com a amostra de membranas de Nafion pura (ND2020). Quanto maior a concentração do líquido iônico na membrana, menor o ângulo de contato e maior o caráter hidrofílico da membrana, chegando a 38° para o NTHS10.

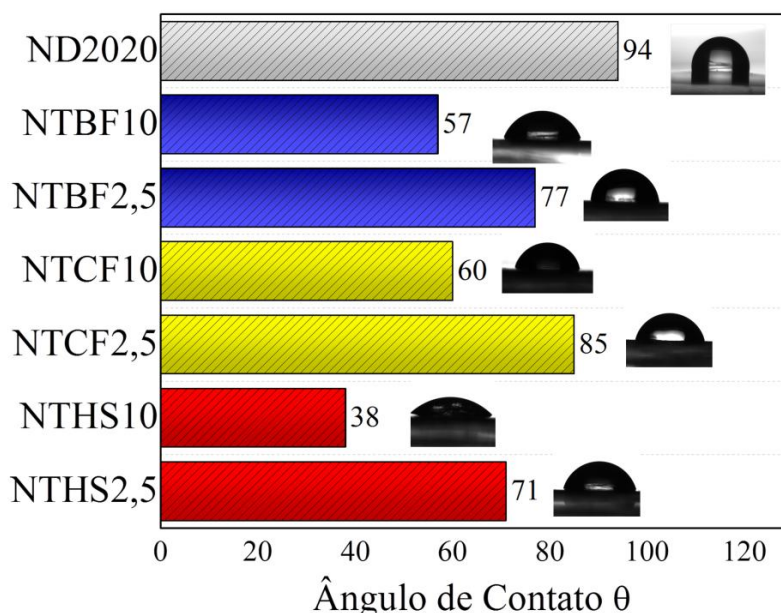


Figura 26. Ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície da membrana ND2020, NTBF2,5, NTBF10, NTCF 2,5, NTCF10, NTHS 2,5 e NTHS10

A estabilidade térmica do ND2020 e das membranas compostas foi avaliada por análise de TG e DTG (Figura27). A membrana ND2020 mostra os mesmos estágios de perda de massa que foram relatados para a membrana pura de Nafion [77][99]. O estágio de perda de massa na faixa de temperatura de 200 - 400 °C é atribuído à degradação dos grupos ácido sulfônico na membrana [77][99][100][101]. Na faixa de temperatura de 400 °C a 600 °C, a perda de massa está relacionada à decomposição da espinha dorsal do Teflon na Nafion. Sobre a estabilidade térmica do compósito, pode-se observar que as membranas compósitas (amostras ND2020/LI) também apresentam dois

estágios de perda de massa, um em torno de 100 °C e o segundo em torno de 300 °C. O primeiro provavelmente é devido à presença de quantidade mínima de água residual e DMF [102]. Como mostra a análise DTG, os eventos associados à decomposição da espinha dorsal da Nafion ocorrem em temperaturas mais altas nas membranas modificadas. Esses resultados estão de acordo com os publicados por Lu et al. [103][104]. Eles propuseram uma hipótese na qual os grupos de ácido sulfônico de Nafion são primeiramente neutralizados e depois interagem com os cátions do LI através de redes estendidas de ligação de hidrogênio para formar domínios iônicos estáveis. A formação desses extensos domínios iônicos entre grupos sulfonados e LIs resulta em maior estabilidade térmica das cadeias laterais de Nafion.

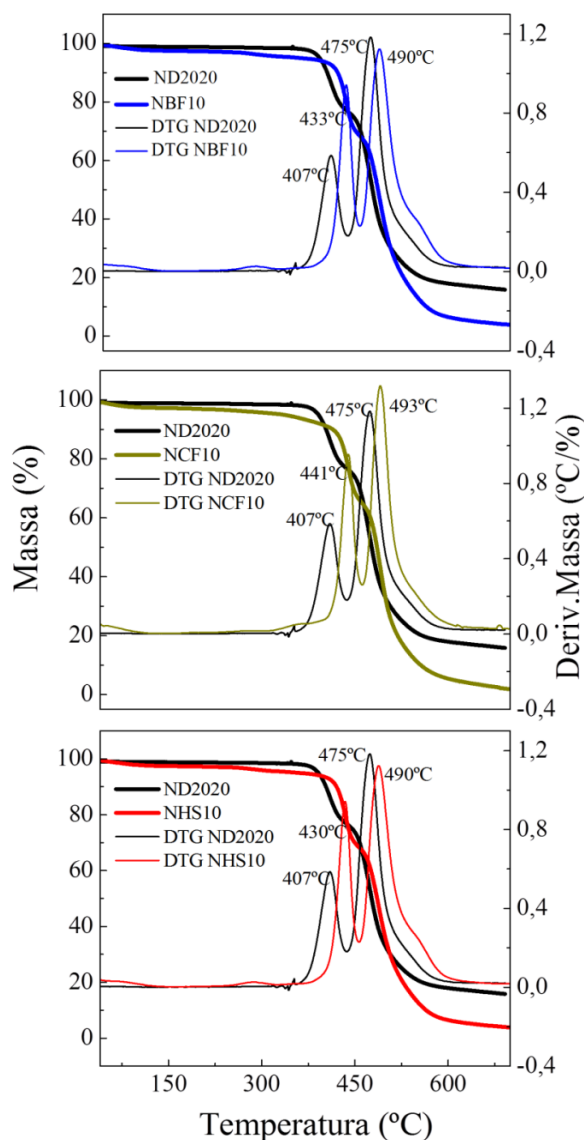


Figura 27. Curvas TGA e DTG da ND2020, NBF10, NCF10 e NHS10

A absorção de água é um dos parâmetros mais importantes que afetam o desempenho das PEMFCs, pois uma retenção excessiva de água pode levar à baixa estabilidade mecânica e à dissolução do polímero. Por sua vez, uma baixa absorção de água leva à diminuição da condutividade. A Figura 28 mostra a absorção de água para a membrana (ND2020) e para as membranas compósitas após a imersão em água durante 24 h a 80 °C. A quantidade de água absorvida pelas membranas para um determinado conteúdo de LI aumenta na seguinte ordem: NTCF < NTBF < NTHS. Para uma dada membrana compósita, o aumento do conteúdo de LI leva a um aumento na absorção de água. Além disso, considerando o desvio padrão, apenas as membranas compósitas contendo 10% de LI apresentaram absorção de água comparável a Nafion pura.

É bem aceito que, para Nafion, a captação de água dependa de grupos iônicos, que são formados pela agregação dos grupos sulfônicos altamente hidrofílicos. Esses aglomerados iônicos, por sua vez, podem formar canais com diâmetros de cerca de 1,5 nm em toda a matriz de Nafion [105]. Por outro lado, quando o líquido iônico é adicionado à membrana, provavelmente são formados novos pares de íons envolvendo o líquido iônico, como sugerido por Dai et al. [106]. Essa nova configuração pode promover uma alteração no arranjo dos aglomerados de íons, que por sua vez pode afetar a captação de água, devido à neutralização da carga [106] e/ou efeitos estéricos [107].

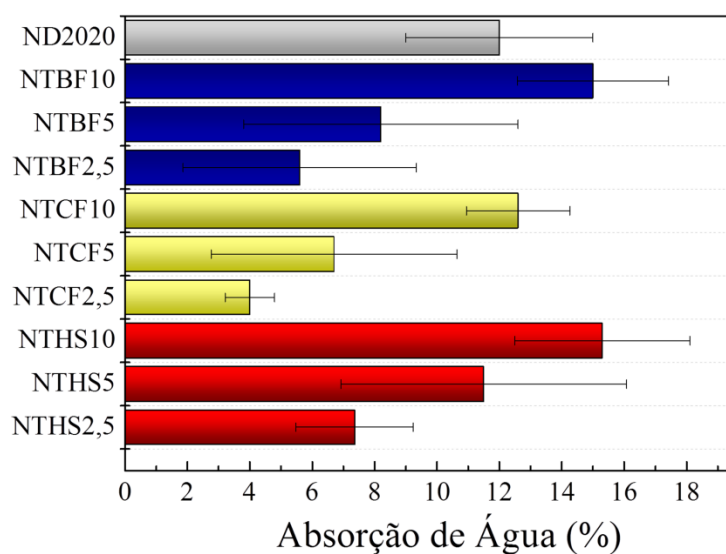


Figura 28. Absorção de água das membranas ND2020, NTHS, NTCF e NTBF e com diferentes quantidades de líquido iônico, após imersão em água a 80 °C por 24 horas

A Figura 29 apresenta os resultados de lixiviação, avaliada para verificar a quantidade restante de LI na membrana após 24 h de imersão em água. A quantidade de líquido iônico lixiviado de cada membrana depende da natureza do LI e da quantidade adicionada inicialmente. Os resultados mostram que a perda do LI foi maior a 80 °C do que a 25 °C para todas as membranas. A partir deste experimento, fica claro que uma quantidade significativa do líquido iônico é lixiviado para fora da membrana, o que está de acordo com os resultados de absorção de água (Figura 28). Quanto maior a quantidade de LI adicionada na preparação da membrana, maior é a lixiviação do LI. O LI restante nas membranas provavelmente está retido dentro dos canais da Nafion por interações específicas [105].

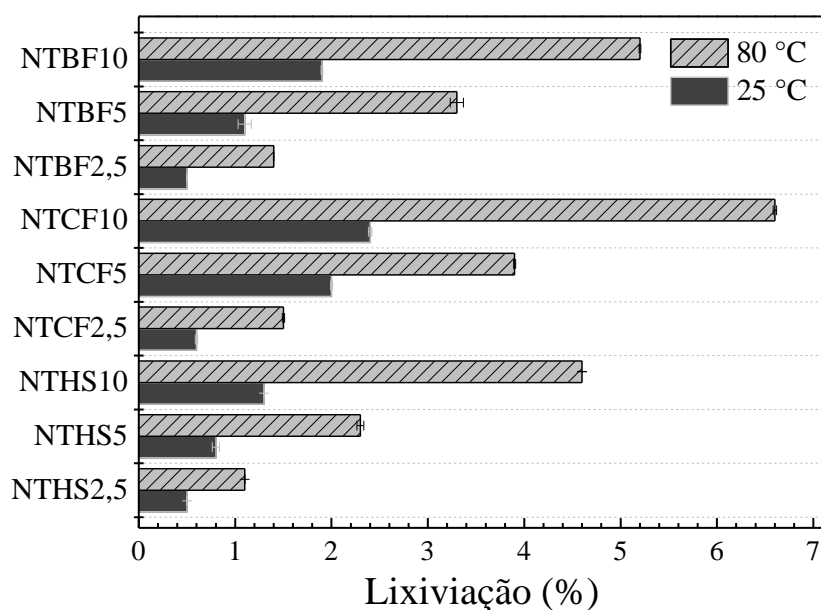


Figura 29. Lixiviação das membranas ND2020, NTHS, NTCF e NTBF e com diferentes quantidades de líquido iônico a 25 °C e a 80 °C por 24 h

A condutividade iônica de todas as membranas modificadas foi medida a 25 °C e 80 °C após 24 h de imersão em água. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Condutividade Iônica das membranas compósitas NTHS2,5, NTHS5, NTHS10, NTCF2,5, NTCF5, NTCF10, NTCF10, NTBF2,5, NTBF5, NTBF10 e da ND2020 a 25 °C/100% UR (umidade relativa) e 80 °C/60% de umidade relativa

Membranas	Condutividade Iônica (S cm ⁻¹)			
	25 °C/100% UR	DP	80 °C/60% UR	DP
ND2020	0,0786	1,46 x10 ⁻³	0,0930	2,57 x10 ⁻³
NTBF2,5	0,0670	2,14 x10 ⁻³	0,0960	5,03 x10 ⁻³
NTBF5	0,0687	5,60 x10 ⁻⁴	0,1150	4,57 x10 ⁻³
NTBF10	0,0640	3,79 x10 ⁻⁴	0,1160	1,06 x10 ⁻³
NTCF2,5	0,0443	2,27 x10 ⁻⁴	0,0700	5,77 x10 ⁻³
NTCF5	0,0481	1,20 x10 ⁻⁴	0,1270	1,38 x10 ⁻³
NTCF10	0,0335	1,96 x10 ⁻⁴	0,0890	1,69 x10 ⁻³
NTHS2,5	0,0810	1,22 x10 ⁻³	0,1110	1,12 x10 ⁻²
NTHS5	0,1080	3,47 x10 ⁻⁴	0,1590	7,65 x10 ⁻⁴
NTHS10	0,0720	1,46 x10 ⁻³	0,0953	2,57 x10 ⁻³

*DP - Desvio Padrão

Como as membranas foram imersas em água a 25 °C antes das medições de condutividade, os resultados de lixiviação a 25 °C permitem obter a quantidade restante de LI nas membranas. Com base nesses resultados, observa-se que, para as membranas modificadas com 2,5% em massa, 5% em massa e 10% em massa de LI, a quantidade restante de LI é de cerca de 2% em massa, 3-4% em massa e 7,6-8,7% em massa %, respectivamente.

As membranas modificadas com TEA-PS.CF₃SO₃ apresentaram os menores valores de condutividade a 25 °C, enquanto as preparadas com TEA-PS.HSO₄ apresentaram os mais altos. Embora a quantidade restante de LI para todas as membranas compostas preparadas com TEA-PS.HSO₄ seja relativamente maior (cerca

de 7-10% para 5% em massa e 10% em massa, respectivamente), esse fato não justifica as diferenças significativas entre os valores de condutividade observados. Portanto, as menores condutividades para as membranas de NCF podem estar relacionadas às diferenças na mobilidade do ânion CF_3SO_3^- dentro da membrana. Diferentemente, para as membranas que contêm TEA-PS.HSO₄, deve-se considerar a hidrólise do ânion HSO₄⁻, uma vez que seu pKa é 1,99 [108]. Sua ionização resulta na formação dos íons H₃O⁺ e SO₄²⁻, que cooperam para a alta condutividade dessa membrana. A hidrólise dos ânions CF_3SO_3^- e BF_4^- não desempenha um papel aqui, porque são bases conjugadas de ácidos monoprotônicos relativamente fortes. O ácido trifluorometanossulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) é um superácido e o ácido tetrafluorobórico (HBF₄) possui um pKa igual a 0,5 [108]. A 80 °C, os valores de condutividade são superiores aos obtidos a 25 °C, o que está relacionado ao aumento da mobilidade dos portadores de carga a uma temperatura mais alta.

As membranas modificadas com 5% em massa dos LIs TEA-PS.CF₃SO₃, TEA-PS.BF₄ e TEA-PS.HSO₄ tiveram seu desempenho avaliado em uma PEMFC. A Figura 30 mostra as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente para MEAs com as membranas ND2020, NTCF5, NTHS5 e NTBF5. Os resultados para a membrana de Nafion ND2020 denotam um menor potencial de circuito aberto (PCA) e um desempenho menos eficiente do que uma membrana DuPont comercial com espessura similar (Nafion® 117, 0,18 mm de espessura) trabalhando sob condições experimentais semelhantes [11]. O menor potencial de circuito aberto observado para a membrana caseira está certamente relacionado a uma maior porosidade dentro da rede da cadeia polimérica, o que permite maior passagem de gás, particularmente hidrogênio, levando ao estabelecimento de potencial misto no eletrodo de oxigênio. Por outro lado, o maior decaimento do potencial na célula em função da densidade de corrente é explicado pela presença de uma maior queda ôhmica devido a menor condutividade iônica da membrana caseira (~ 0,075 S cm⁻¹) (Tabela 7) em comparação com 0,10 S cm⁻¹ para ND2020 a 80 °C [109].

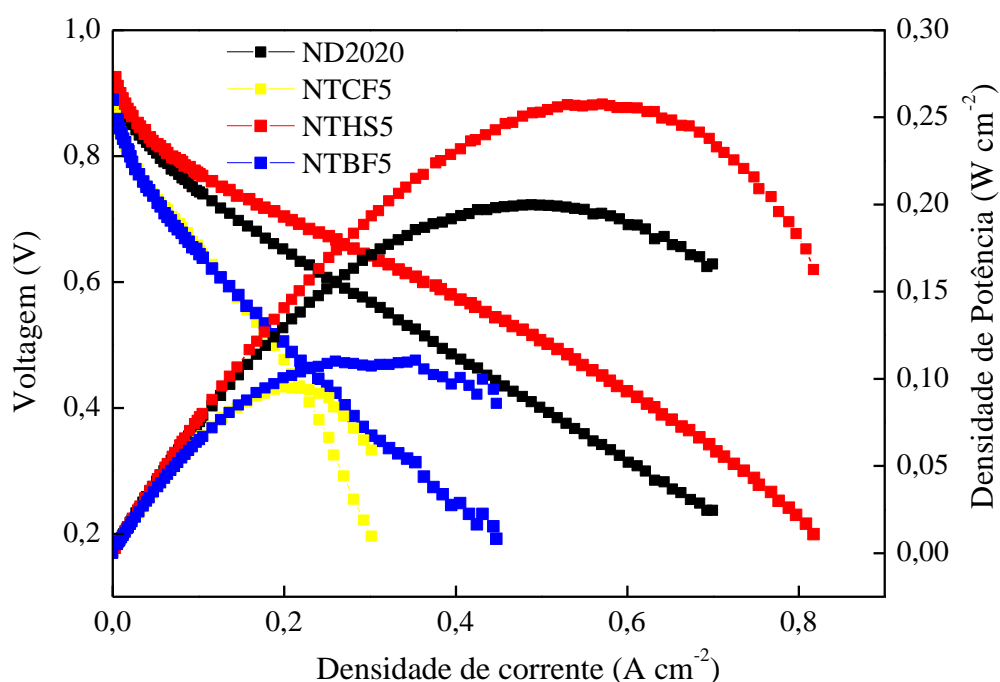


Figura 30. Curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas ND2020, NTCF5, NTHS5 e NTBF5 em PEMFC a 85 °C.

Os resultados também mostram que os valores de PCA para as membranas modificadas aumentam em ordem [NTCF5] <[NTBF5] <[NTHS5] = [ND2020], como visto na Tabela 8. A perda de voltagem das membranas NTCF5 e NTBF5 pode ser atribuída à menor retenção de água (2,6% e 4,7%, respectivamente, Figura 27). A membrana NTHS5 apresenta maior capacidade de retenção de água, de modo que pode ser capaz de reduzir a passagem de gás e, portanto, menores potenciais mistos aparecem no cátodo. Na região de densidade de corrente intermediária, o decaimento do potencial da célula mostra que a queda ôhmica na membrana segue a ordem [NTHS5] <[ND2020] <[NTBF5] <[NTCF5]. Esta queda ôhmica está fortemente relacionada com a resistência da membrana polimérica ao transporte de íons H^+ do ânodo ao cátodo da PEMFC. Os resultados mostram que a queda ôhmica é menor para as membranas [NTHS5] e [ND2020], coincidindo com os valores mais altos de condutividade. Isso pode ser explicado pelo fato de o líquido iônico TEA-PS.HSO₄ possuir um grupo SO₃H no cátion e um grupo SO₄H no ânion. Ambos os grupos são protônicos, especialmente o SO₄H, e na ionização produzem um maior número de transportadores de carga, contribuindo para uma maior condutividade.

A Tabela 8 apresenta os valores dos parâmetros da descarga da célula a combustível obtidos para as membranas ND2020, NTCF5, NTBF5 e NTHS5 a 85 °C. A membrana NTHS5 obteve o melhor desempenho, pois apresentou maiores valores de PCA, de densidade de corrente de descarga e de densidade potência. Esses resultados estão em acordo com a maior condutividade apresentada por essa membrana.

Tabela 8. PCA, densidade máxima de corrente (i_{\max}), densidade máxima de potência (P_{\max}) e densidade de corrente nos valores de densidade máxima de potência (i em P_{\max}) de todas as amostras testadas em uma PEMFC a 85 °C e 100 °C

Amostra	PCA (V)	i_{\max} (A cm⁻²)	P_{\max} (W cm⁻²)	i na P_{\max} (A cm⁻²)
85°C				
ND2020	0,92	0,70	0,20	0,49
NTCF5	0,87	0,30	0,09	0,22
NTBF5	0,89	0,45	0,11	0,26
NTHS5	0,92	0,82	0,26	0,57
100 °C				
ND2020	0,94	0,35	0,15	0,19
NTHS5	0,93	0,81	0,28	0,56

A Figura 31 mostra as curvas de potencial e densidade de potência em função da densidade de corrente para a PEMFC operando a 100 °C com as membranas ND2020 e NTHS5.

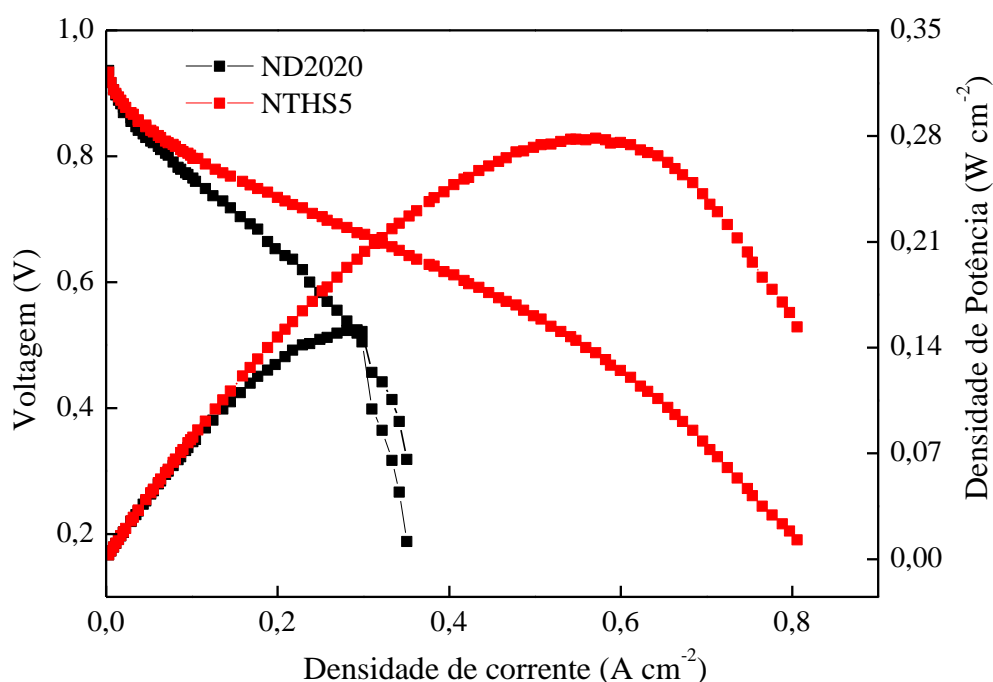


Figura 31. Curvas de densidade de potência e tensão em função da densidade de corrente para as membranas ND2020 e NTHS5 em um PEMFC a 100 °C.

A região de alto potencial e baixa corrente está relacionada com as taxas de reação, particularmente para a reação de redução de oxigênio. Na região intermediária de potencial e de densidade de corrente, a curva descreve a influência da queda ôhmica na descarga da célula, causada pela resistência da membrana à condução de prótons entre o ânodo e o cátodo. A membrana NTHS5 testada a 100 °C apresentou densidade de potência máxima e densidade de corrente na potência máxima de 186% e 295% maiores, respectivamente, quando comparada ao desempenho do ND2020, o que está de acordo com sua melhor condutividade e sua maior capacidade de retenção de água.

4.3 Conclusão Parcial

Neste estudo, novas membranas compósitas, baseadas em Nafion modificada com os líquidos iônicos próticos TEA-PS.BF₄, TEA-PS.HSO₄ e TEA-PS.CF₃SO₃, foram preparadas pelo método *casting*.

A incorporação do LI na membrana aumentou a estabilidade térmica e reduziu a retenção de água em comparação com a membrana ND2020. As membranas compósitas com 5% em massa de LI apresentaram maior condutividade iônica. Os resultados mostram claramente que o líquido iônico TEA-PS.HSO₄ afeta positivamente o desempenho da PEMFC. A membrana NTHS5 obteve um resultado superior ao da membrana ND2020, tanto a 80 °C quanto a 100 °C. Este melhor desempenho foi atribuído à presença de dois grupos protônicos do LI TEA-PS.HSO₄ que melhoram o processo de condução devido ao aumento do número de cargas carregadas dentro dos canais da Nafion.

Capítulo 5 - Membranas compósitas SPEEK, PBI e Líquidos Iônicos Próticos para Célula a Combustível

Neste capítulo serão discutidas a preparação, caracterização e a utilização de blendas de SPEEK/PBI modificadas com dois líquidos iônicos, BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄ em células a combustível do tipo PEMFC. Esses líquidos iônicos foram escolhidos por apresentarem os melhores resultados dos capítulos anteriores.

A eletrólise da água para produção de gás H₂, em meio de solução do LI BImH.HSO₄, apresentou os maiores valores de corrente de troca e menores valores de energia de ativação, mostrando um efeito sobre a cinética da reação. Os resultados evidenciaram que o cátion do LI se adsorve especificamente no cátodo, facilitando o transporte dos íons H⁺ para a superfície do eletrodo e a dessorção do gás H₂.

A modificação da membrana Nafion com o LI TEA-PS.HSO₄ mostrou claramente ser benéfica para a descarga de uma PEMFC em alta temperatura, por diminuição da queda ôhmica causada pelo transporte de íons H⁺ através da membrana. Maiores valores de corrente de descarga e de densidade de potência foram obtidos em alta temperatura, em comparação à Nafion pura.

Esses resultados indicam que ambos os LI auxiliam no transporte protônico, através do aumento da condutividade do eletrólito (BImH.HSO₄) ou da membrana comercial (TEA-PS.HSO₄). Por isso, na última parte do presente trabalho, uma membrana do tipo blenda de SPEEK/PBI é modificada com ambos os LI e os resultados são comparados em termos de eficiência de descarga em uma PEMFC e estabilidade mecânica e térmica, objetivando a produção de membrans de menor custo e maior eficiência.

5.1 Parte Experimental

5.1.1 Materiais

Os materiais utilizados para a produção das blendas foram polímero PEEK 450 PF (VICTREX), Hozole (HOS), hidróxido de sódio, NaOH 98% (FLUKA), ácido sulfúrico, H₂SO₄ 98% (Synth), N,N-Dimetilacetamida, DMA, 99% (Aldrich), trietilamina, 99% (Aldrich), 1-Butilimidazol, 98% (Aldrich), 1,3-propano sulfona (Acros Organics) e acetato de etila (Vetec).

5.1.2 Síntese do SPEEK

Para se obter o polímero SPEEK, 10 g do polímero PEEK, previamente seco durante 24 h a 80 °C, foram dissolvidos em 250 mL de H₂SO₄, sob atmosfera inerte.

A solução foi agitada à temperatura ambiente durante 18 h, e foi precipitada em água e gelo sob agitação contínua. O precipitado resultante foi lavado mantendo pH próximo de 5. O polímero SPEEK obtido foi seco a temperatura ambiente durante 48 h e depois seco sob vácuo a 60 °C, até que a mudança de cor, de branco para amarelo. O grau de sulfonação obtido através da RMN de ¹H foi de 65%, de acordo com a literatura [110].

5.1.3 Preparação da solução de PBI

A solução de PBI foi preparada dissolvendo 1,25 g de PBI (Hozole) em 50 mL de DMA sob agitação constante a 80 °C por 7 dias.

5.1.4 Preparação de membrana compósita SPEEK/PBI

O SPEEK foi imerso em uma solução 1 mol L⁻¹ de NaOH por 24 h para formar o SPEEK-Na, que foi lavado a pH próximo de 7 e seco sob vácuo a 80 °C por 24 h. Quantidades proporcionais de SPEEK-Na, solução de PBI e os líquidos iônicos TEA-PS.HSO₄ ou BIm.HSO₄ foram dissolvidas em DMA a 80 °C sob agitação constante. A mistura homogênea obtida foi utilizada para preparar a membrana pelo método de *casting*. As membranas foram secas sob vácuo a 80 °C por 24 h. A Tabela 9 mostra a denominação dada para as amostras e suas respectivas composições. A caracterização das membranas seguiu o mesmo protocolo citado nas sessões 4.1.2, 4.1.3, e 4.1.4.

Tabela 9. Composição e designação das membranas compósitas.

Membranas	LI	SPEEK (g)	PBI (g)	% mássica LI
S0	-	0,500	-	0
SP05	-	0,475	0,025	0
SP05/TEA2,5	TEA-PS.HSO ₄	0,475	0,025	2,5
SP05/TEA5	TEA-PS.HSO ₄	0,475	0,025	5,0
SP05/BH2,5	BImH.HSO ₄	0,475	0,025	2,5
SP05/BH5	BImH.HSO ₄	0,475	0,025	5,0
SP10	-	0,450	0,050	-
SP10/TEA2,5	TEA-PS.HSO ₄	0,450	0,050	2,5
SP10/TEA5	TEA-PS.HSO ₄	0,450	0,050	5,0
SP10/BH2,5	BImH.HSO ₄	0,450	0,050	2,5
SP10/BH5	BImH.HSO ₄	0,450	0,050	5,0

5.2 Resultados e Discussão

A superfície das membranas SPEEK (S0), SPEEK/PBI (SP05 e SP10) e as membranas compósitas com 5% de LI BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄ foram examinadas por perfilometria. As imagens obtidas e os valores de rugosidade das amostras são mostrados na Figura 32.

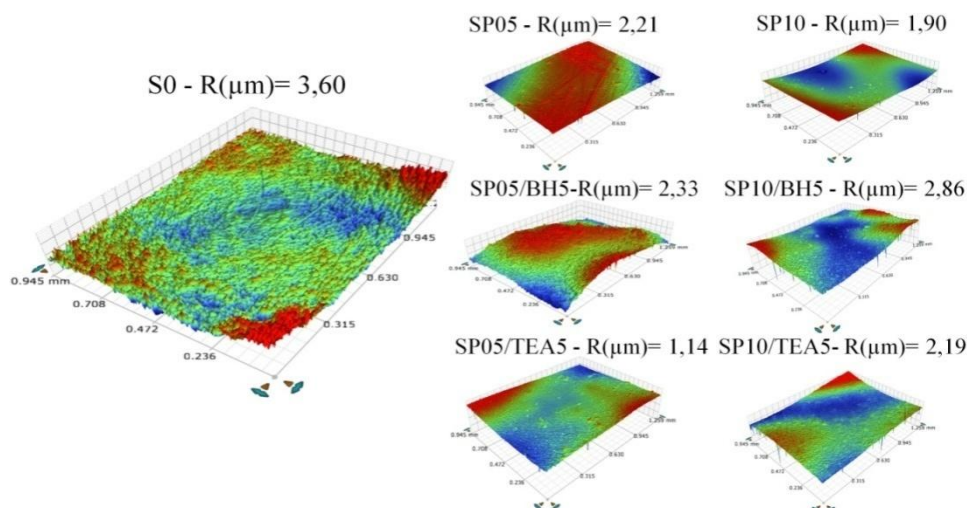


Figura 32. Imagens de perfilometria das membranas S0, SP05, SP10, SP05/TEA2,5, SP05/TEA5, SP05/BH2,5, SP05/BH5, SP10/TEA2,5, SP10/TEA5, SP10/BH2,5 e SP10/BH5.

A rugosidade média da superfície da membrana pura (S0) diminuiu após a adição de 5 e 10% em massa de PBI. Este efeito pode ser atribuído ao fato de que quando o PBI é adicionado ao SPEEK, ligações de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo sulfônico do SPEEK e o nitrogênio do imidazol do PBI podem ser formadas. A formação destas novas ligações pode ser responsável pelas alterações morfológicas da blenda SPEEK/PBI, levando à formação de membranas mais homogêneas.

No entanto, quando o líquido iônico BImH.HSO₄ é adicionado às blendas, é observado um aumento de rugosidade nas duas concentrações de PBI. Por outro lado, quando o líquido iônico adicionado é o TEA-PS.HSO₄, a rugosidade diminui para a amostra com 5% em massa de PBI e aumenta para a amostra com 10% de PBI. A maior rugosidade observada para a maior concentração de PBI pode ser atribuída à formação de mais ligações de hidrogênio, impedindo a entrada completa do líquido iônico nos poros da membrana. As mudanças morfológicas observadas nas membranas compósitas também estão associadas a rearranjos de fases das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas pertencentes à microestrutura do polímero durante a formação dos filmes SPEEK/PBI/LI.

Análises de ângulo de contato foram realizadas para verificar se as alterações morfológicas também causaram alterações na hidrofilicidade das membranas, e os

resultados são mostrados na Figura 33. Pode ser observado que a adição de 5% em massa de PBI ao polímero SPEEK causa um aumento no ângulo de contato quando comparado ao SPEEK puro. Esse comportamento indica que a modificação do SPEEK com PBI forma uma mistura mais reticulada devido às ligações de hidrogênio entre o oxigênio dos grupos sulfônicos de SPEEK e o hidrogênio do PBI, tornando a mistura mais hidrofóbica que a membrana pura. Adicionando os LIs BImH.HSO₄ ou TEA-PS.HSO₄ nas misturas poliméricas, os ângulos de contato aumentam, indicando uma superfície com maior hidrofobicidade. Quanto maior a quantidade de líquido iônico adicionado, maior é esse efeito.

A Figura 33(b) mostra os ângulos de contato para membranas SPEEK com 10% de PBI. Para a mistura SP10, o ângulo aumenta em comparação com S0, mostrando que o aumento da quantidade de PBI no polímero o torna mais hidrofóbico. Quando os dois LIs foram adicionados, os ângulos de contato também aumentaram, de maneira semelhante às membranas compostas com 5% em massa de PBI, Figura 33(a). No entanto, para as membranas compósitas SP10/TEA, os resultados indicam que o ângulo de contato aumenta quando a quantidade de TEA.PS.HSO₄ aumenta, enquanto nas membranas compósitas SP10/PBI o ângulo de contato permanece praticamente inalterado. A redução da hidrofobicidade com a adição de líquido iônico pode ser devido ao preenchimento dos poros das membranas compósitas SPEEK/PBI pelo LI.

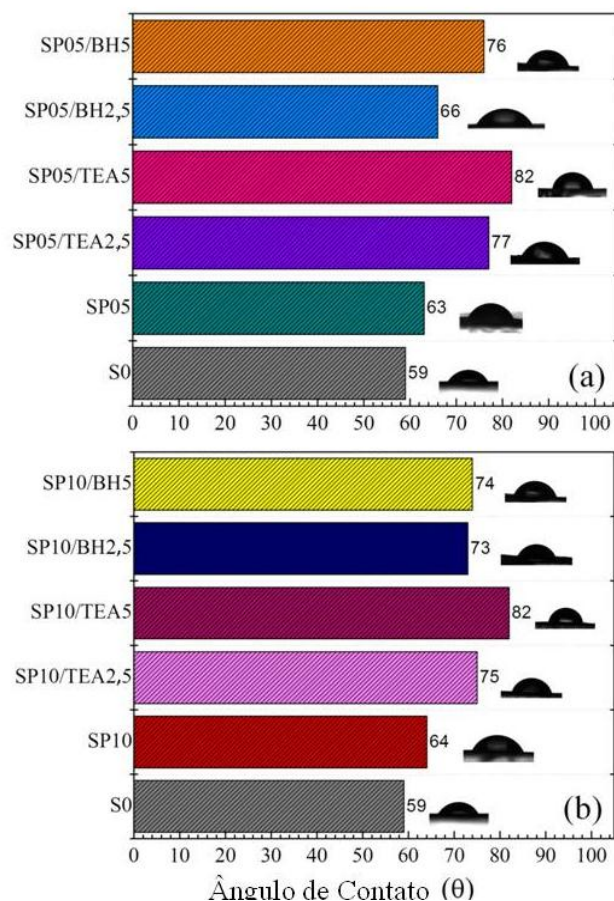


Figura 33. Ângulos de contato das membranas S0, SP05, SP10 e as membranas com diferentes quantidades de líquidos iônicos BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄

Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos para verificação da estrutura das membranas. A Figura 34 mostra os resultados para a membrana SPEEK (S0) e para as membranas compósitas.

Na Figura 34 (a), a banda em 3440 cm⁻¹ é atribuída as ligações das espécies O-H [111]. No espectro SPEEK (S0), a banda em 1640 cm⁻¹ é característica da ligação dupla C=O [112]. Para as membranas SPEEK/PBI, observa-se um aumento de intensidade e uma mudança desta banda para 1652 cm⁻². Esta mudança e aumento na intensidade é atribuída às vibrações da ligação C=N do anel imidazol. Com um aumento na quantidade de PBI, esta banda se torna mais intensa devido à reticulação iônica entre os grupos SO₃H e C=N [112][113]. Para membranas com o LI TEA-PS.HSO₄, Figura 34 (b) as bandas em 2940, 2924 e 2853 cm⁻¹ estão relacionadas a vibrações de alongamento das cadeias alifáticas CH do LI [70]. Estas bandas se tornam mais

intensas quando as concentrações de PBI e LI aumentam. As bandas de 1228 e 1029 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento das ligações dos grupos S-O e S-OH, respectivamente [71]. O mesmo comportamento foi observado para as membranas compostas com LI BImH.HSO₄, Figura 34 (c).

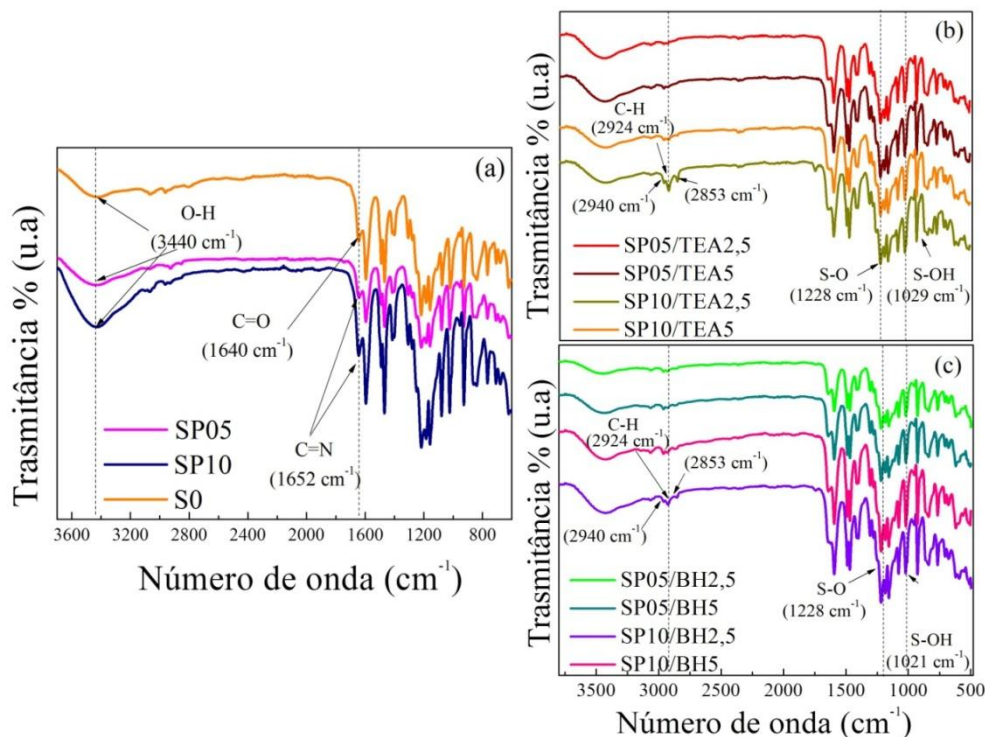


Figura 34. Espectros de ATR-FTIR de S0 e misturas (SP05 e SP10) (a), SP05 e SP10 com 2,5 e 5% em massa de TEA-PS.HSO₄ (b) e SP05 e SP10 com 2,5 e 5% em massa de BImH. HSO₄ (c).

A nanoestrutura da membrana SPEEK e das membranas compostas foi investigada por difração de raios-X. Os sinais de difração de raios X para membranas SPEEK com 5 e 10% em massa de PBI e também para SPEEK/PBI com 2,5% em massa de BImH.HSO₄ e 5% em massa de TEA-PS.HSO₄, são mostrados na Figura 35. Os padrões de DRX da SPEEK e das membranas compostas SPEEK/PBI exibem um amplo pico de difração, indicando que esses materiais são predominantemente amorfos, Figura 35 (b). Para a SPEEK, esse pico é centrado em $2\theta = 20^\circ$ [114]. Por outro lado, quando o PBI é adicionado à membrana SPEEK, em ambas as concentrações, surge um amplo e mais intenso pico de difração a $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 22^\circ$. Isso é um indicativo que está ocorrendo a sobreposição do pico de reflexão da SPEEK (20°) com o pico

característico do PBI, que aparece devido ao espalhamento cristalino e amorfo [115]. Quando 2,5% em massa de líquido iônico de BImH.HSO₄ é adicionado às membranas compósitas SPEEK/PBI, Figura 35 (b), é possível observar a separação dos picos em 20° e 23°, indicando que a membrana se torna menos amorfa. Essa separação pode ser atribuída ao fato de que o BImH.HSO₄ pode ajudar no alinhamento direcional do anel imidazol na superfície da membrana [112]. No entanto, quando o líquido iônico é TEA-PS.HSO₄, o pico a 20° é mais pronunciado e esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de o cátion TEA-PS⁺ ser maior que o cátion BImH⁺.

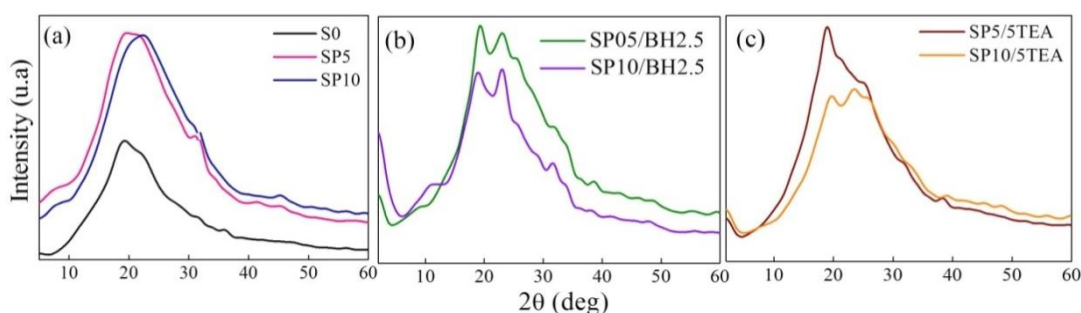


Figura 35. DRX de S0, SPEEK/PBI combina com 5 e 10% em massa de PBI (SP05 e SP10) (a) e membranas compostas SPEEK/PBI com 2,5% em massa de líquido iônico BImH.HSO₄, SP05/BH2,5 e SP10/BH2,5 (b) e membranas compostas SPEEK/PBI com 5% em massa de líquido iônico TEA-PS.HSO₄ SP05/TEA5 e SP10/TEA5 (c).

A Figura 36 mostra os resultados das análises TG e DTG das membranas S0, SP05 e SP10 e das membranas compósitas SP/BH e SP/TEA, realizadas para determinar a estabilidade térmica dos materiais. As curvas termogravimétricas de todas as membranas compósitas mostram três regiões características de perda de massa: a primeira ocorre na faixa de 25-200 °C e está associada à perda de água e de solventes residuais [116]. A segunda etapa ocorre na faixa de 300 a 400 °C, e está relacionada à decomposição dos grupos do ácido sulfônico da SPEEK [117]. A terceira e última região ocorre acima de 500 °C, e está relacionada à decomposição do esqueleto da SPEEK e do PBI. Uma análise mais detalhada denota que, para as membranas SPEEK, SP05 e SP10, há um leve aumento na perda de massa na primeira região com o aumento do conteúdo de PBI, indicando maior retenção de solvente associada a uma maior quantidade de PBI. Na segunda região, as membranas com PBI exibem uma estabilidade térmica significativamente maior, atribuída às fortes interações iônicas

entre os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{N}$, da SPEEK e do PBI, respectivamente [116]. A terceira região evidencia um processo de decomposição a temperaturas ligeiramente mais altas para as membranas compósitas mas com perdas de massa semelhantes, atribuídas à alta estabilidade térmica do PBI [118].

As membranas compósitas com líquido iônico BImH.HSO₄ apresentam menor estabilidade térmica na segunda região da curva, em comparação às membranas sem líquido iônico, mostrando 20% de perda de massa a cerca de 355 °C. Além disso, na terceira região da curva, os compósitos com 5% de BImH.HSO₄ apresentam maiores perdas de massa em temperaturas mais baixas, em comparação com aqueles com 2,5% em massa deste líquido iônico. Membranas com LI TEA-PS.HSO₄ em 2,5% e 5% em massa apresentam perda de massa semelhante em todos os casos, atingindo 10% de perda de massa a 127 °C e 20% de perda de massa a 290 °C. Esses resultados também são bastante semelhantes aos dos compósitos SPEEK/PBI, destacando a alta estabilidade do LI TEA-PS.HSO₄.

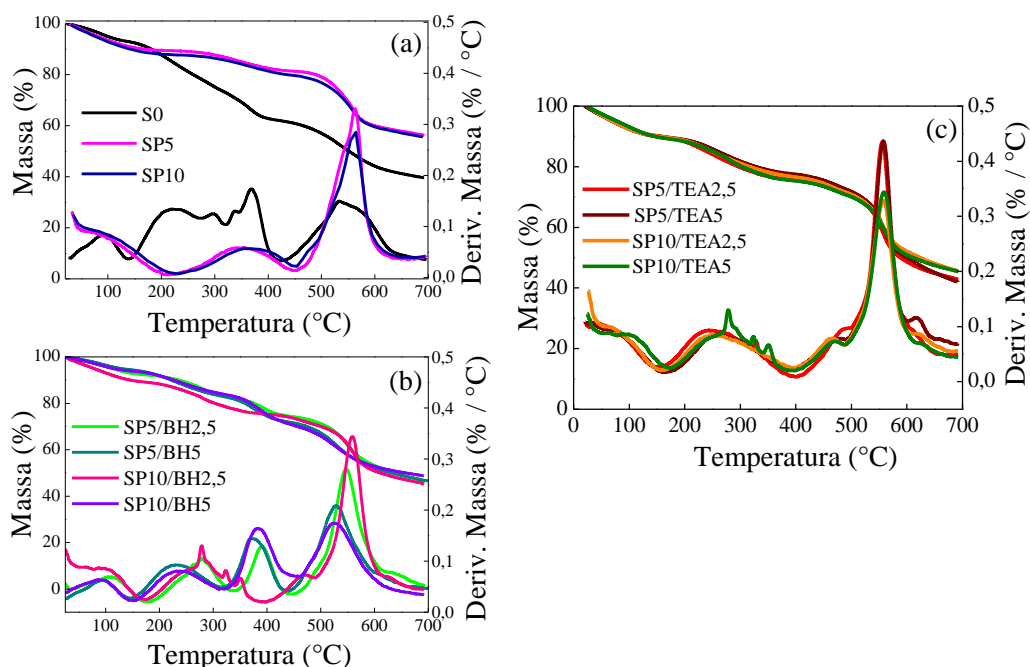


Figura 36. Curvas TGA e DTG da S0, SP05 e SP10 (a), SP05/BH2,5, SP05/BH5, SP10/BH2,5 e SP10/BH5 (b) e SP05/TEA2,5, SP05/TEA5, SP10/TEA2,5 e SP10/TEA5 (c).

A Figura 37 mostra os resultados dos testes de lixiviação dos LIs BImH.HSO₄ e TEAPS.HSO₄ adicionados às blendas SPEEK/PBI, após 24 h de imersão em água deionizada a 80 °C. Esses resultados evidenciam que a lixiviação destes materiais está na faixa de 1,8 a 4,1% em massa. A quantidade de líquido iônico BImH.HSO₄ ou TEA-PS.HSO₄ restante na membrana pode estar relacionado ao seu confinamento na matriz polimérica devido ao movimento restrito das cadeias, causado pela interação do nitrogênio do anel imidazol com os grupos sulfônicos de SPEEK [119].

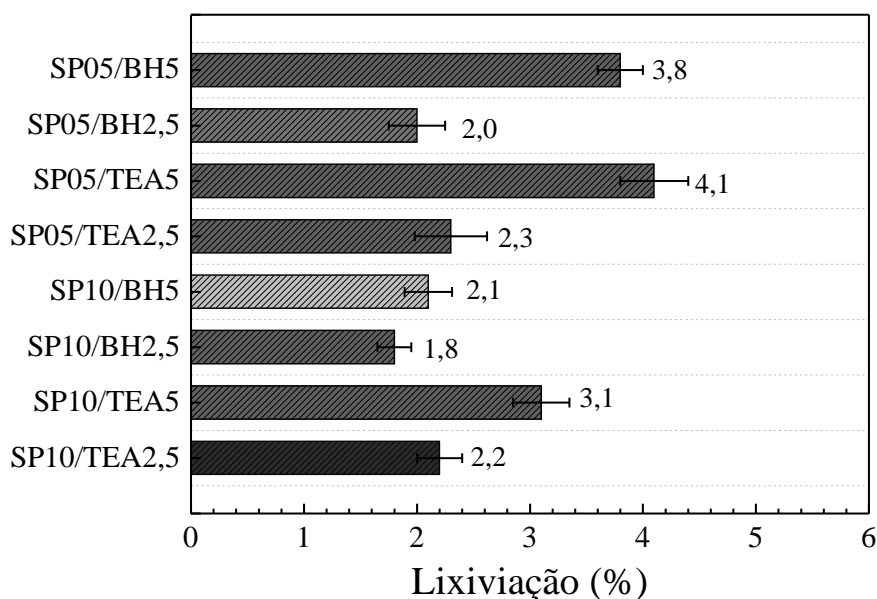


Figura 37. Lixiviação das membranas com diferentes quantidades de líquidos iônicos BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄, após imersão em água a 80 °C por 24h.

A retenção de água desempenha um papel importante nas membranas de troca de prótons. A hidratação das membranas é responsável pela condutividade do próton e estabilidade mecânica [91]. A Figura 38 mostra os dados de absorção de água para o polímero puro (S0), as membranas compósitas SPEEK/PBI (SP05 e SP10) e as membranas compósitas com líquidos iônicos BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄ a 80 °C. Estes resultados indicam que, quando PBI ou líquido iônico são adicionados, a absorção de água pela membrana diminui. No caso do PBI, essa diminuição pode estar relacionada ao aumento da formação de ligações de hidrogênio entre o grupo H (-SO₃H) e o anel N (imidazol). Com o aumento das ligações de hidrogênio aumenta o grau de

reticulação na membrana, diminuindo conseqüentemente o tamanho ou o número de poros e, portanto, a absorção de água. A Figura 38 mostra que, para misturas com 5% em massa de PBI (SP05), a captação de água diminui com o aumento da concentração do líquido iônico, tanto para o LI TEA-PS.HSO₄ quanto para o LI BImH.HSO₄. Exatamente as mesmas observações foram feitas quando a adição do líquido iônico é realizada nas misturas com 10% em massa de PBI.

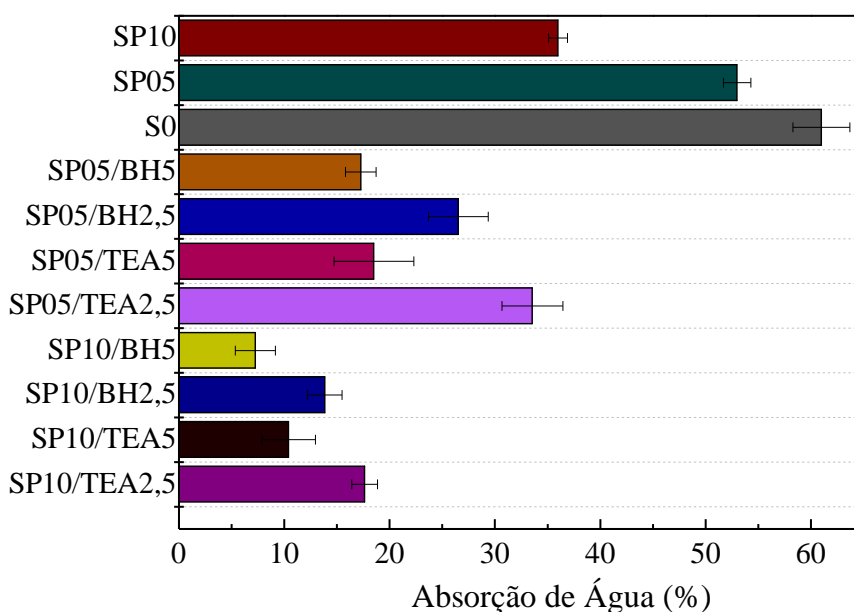


Figura 38. Absorção de água das membranas com diferentes quantidades de líquidos iônicos BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄ a 80 °C por 24h

Em geral, este estudo demonstra que a adição de PBI e dos líquidos iônicos levam a uma redução na absorção de água, em comparação com a membrana SPEEK pura. Essa menor retenção de água pode estar relacionada à intensa interação dos líquidos iônicos e do PBI com os grupos SO₃H da SPEEK como mostra Figura 39, que compactam a membrana e dificultam a penetração da água [120].

Estes resultados estão alinhados com as análises dos ângulos de contato (Figura 33), das quais se observa que a adição, tanto de líquidos iônicos quanto de PBI, aumenta a hidrofobicidade da superfície da membrana. Essa redução na retenção de água quando o SPEEK é modificado é importante porque as membranas compósitas têm suas

propriedades mecânicas melhoradas, evitando assim o seu inchamento durante a operação das células de combustível.

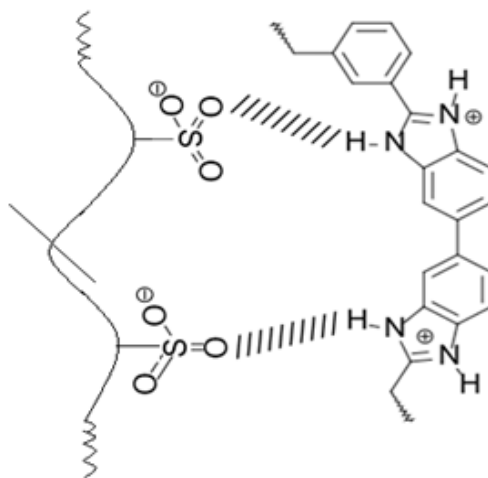


Figura 39. Representação da interação do PBI com os grupos SO_3H da SPEEK

A condutividade de prótons de uma membrana do tipo PEM é de crucial importância para utilização em PEMFCs porque seu valor influencia diretamente tanto na corrente de descarga quanto na potência e, portanto, na eficiência da célula. A Tabela 10 apresenta a condutividade da membrana SPEEK pura (S0), das blendas SPEEK/PBI e dos compósitos com os LIs, obtida a 25 e 80 °C em valores de umidade relativa (UR) de 100 e 60 %, respectivamente.

Os resultados da Tabela 10 mostram que a condutividade da membrana aumenta com o aumento da temperatura em todos os sistemas, independentemente da sua composição. Quando o PBI é adicionado à SPEEK, a condutividade diminui em ambas as temperaturas, e essa redução é acentuada quanto maior for o conteúdo do PBI.

Tabela 10. Condutividade de prótons (σ), umidade relativa (UR) e desvio padrão (DP) de membranas SPEEK (S0), SPEEK/PBI e com diferentes quantidades dos líquidos iônicos TEA-PS.HSO₄ e BimH.HSO₄ a 25 °C e 80 °C.

Membranas	Condutividade Iônica (mS cm ⁻¹)			
	25 °C /100% UR	DP	80 °C /60% UR	DP
S0	77	1,10x10 ⁻³	126	4,90 x10 ⁻³
SP05	42	3,10x10 ⁻³	73	6,00x10 ⁻⁴
SP05/TEA2,5	36	1,00x10 ⁻³	40	2,10x10 ⁻³
SP05/TEA5	73	4,00x10 ⁻⁴	94	4,00x10 ⁻⁴
SP05/BH2,5	74	6,00x10 ⁻⁴	101	2,80x10 ⁻³
SP05/BH5	50	6,00x10 ⁻⁴	70	6,00x10 ⁻⁴
SP10	22	4,00x10 ⁻⁴	49	4,90x10 ⁻³
SP10/TEA2,5	29	1,10 x10 ⁻³	56	2,00 x10 ⁻⁴
SP10/TEA5	58	6,00 x10 ⁻⁴	78	4,90 x10 ⁻³
SP10/BH2,5	26	4,00 x10 ⁻⁴	54	4,00 x10 ⁻⁴
SP10/BH5	18	2,00 x10 ⁻⁴	34	4,90 x10 ⁻³

Como visto na Figura 38, a adição do PBI torna a SPEEK menos hidrofílica e aumenta sua reticulação [116]. Isso torna a membrana menos porosa, diminuindo sua capacidade de retenção de água e, conseqüentemente, sua condutividade iônica.

Com a adição de 5% em massa do LI TEA-PS.HSO₄ à blenda SP05, a condutividade diminui, mas para 10% de PBI (SP10), a condutividade volta a aumentar.

Como seria esperado, um maior teor de TEA-PS. HSO₄ (5%) causa um aumento na condutividade protônica da blenda, para ambos os teores de PBI (SP05 e SP10). Entretanto, quando o LI BimH.HSO₄ é adicionado à blenda SP10, a condutividade protônica diminui com o aumento do teor de LI de 2,5% para 5% em massa.

O aumento da condutividade protônica das membranas compósitas com o aumento da temperatura, incluindo a adição dos Lis, pode estar relacionado com dois fatores: (i) a diminuição da viscosidade do líquido iônico, o que aumenta sua mobilidade e, (ii) o favorecimento da dissociação do LI pelo rompimento das interações entre cátions e ânions, o que aumenta o número de transportadores de carga e, conseqüentemente, a condutividade. Portanto, altas temperaturas podem levar à formação de próton anidro, H⁺, o que leva ao aumento da condutividade através das membranas [120]. Por outro lado, uma maior condutividade protônica das membranas compósitas com adição de TEA-PS.HSO₄ pode ser atribuída ao fato desse líquido iônico possuir o grupo funcional sulfônico HSO₃ no cátion e o radical hidrogenossulfato HSO₄⁻ no ânion. Como esses dois grupos são protônicos, ambos produzem um maior número de transportadores de carga, isto é, durante a dissociação o cátion do LI gera íons SO₃⁻² e H⁺, e o ânion do LI gera íons SO₄⁻² e H⁺, aumentando, dessa forma, o número de transportadores de carga que auxiliam o transporte protônico veicular. Por isso, esse LI contribui para uma melhor condutividade do que o LI BIm.HSO₄.

Considerando os dois líquidos iônicos testados para produzir a modificação das membranas, os resultados mostram que blendas com 2,5% em massa de BImH.HSO₄ e 5% em massa de TEA-PS.HSO₄ incorporados a SP10 apresentaram maior condutividade protônica e, portanto são testados na descarga de uma PEMFC. As membranas SPEEK (S0) e SPEEK/PBI (SP05 e SP10) também foram testadas, para fins de comparação.

As curvas de potencial e de densidade de potência em função da densidade de corrente são apresentadas na Figura 40 apresenta, e Tabela 11 resume os valores de Potencial de Circuito Aberto (PCA), densidade de corrente máxima (i_{max}), densidade de potência máxima (P_{max}) obtidas para as membranas S0, SP05, SP10, SP10/BH2,5 e SP10/TEA5, nas temperaturas de descarga testadas, isto é, 80 °C e 100 °C.

A Figura 40 mostra que, para as misturas SPEEK (S0) e SPEEK/PBI com 5 e 10% em massa de PBI (SP05 e SP10), o desempenho das células de combustível aumenta quando a temperatura é elevada de 80 °C para 100 °C.

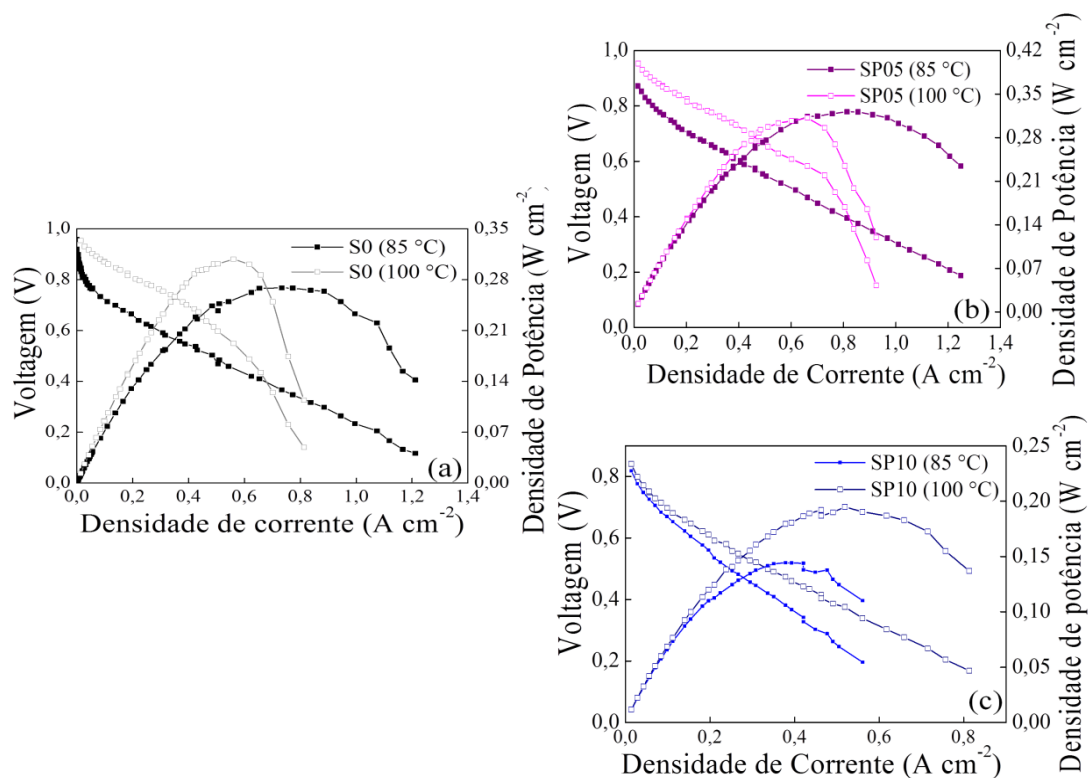


Figura 40. Curvas de densidade de tensão e potência em função da densidade de corrente para as membranas S0 (a), SP05 (b), SP10 (c), em 80 °C e 100 °C.

No entanto, no caso de S0 e SP05 a 100 °C, os resultados denotam o aparecimento de correntes limites de difusão do reagente, provavelmente provenientes da quantidade de água acumulada nos eletrodos no lado do cátodo. Esse problema é um pouco menor para o SP05 em comparação com o S0 e está completamente ausente para o SP10.

Nos casos de S0 e SP05 a 100 °C, o melhor desempenho observado em baixas densidades de corrente, avaliado pelos maiores valores de PCA, e onde o suprimento de gás para o eletrodo não é controlado por difusão, também está relacionado à maior hidrofiliabilidade do MEA, que amplia a utilização do catalisador, aumentando sua

participação nos centros ativos da superfície eletródica para a ocorrência das reações de transferência de carga.

No caso de SP10, o aumento de hidrofobicidade melhora o transporte dos gases reagentes (H_2 e O_2), o que leva a maiores valores de densidade de corrente limite de difusão mas, consistentemente, gera um menor valor de PCA (Tabela 11). Sob essa circunstância, a melhoria no desempenho da célula a combustível observada em temperaturas maiores está relacionada principalmente ao aumento da condutividade das membranas, conforme observado na Tabela 10.

Como visto na Tabela 10, a adição de líquido iônico TEA-PS. HSO_4 (5,0% em massa) nas membranas SP10 aumenta a condutividade, enquanto BImH. HSO_4 (2,5% em massa) apresenta um efeito oposto. Em consequência disso, as curvas de polarização apresentadas na Figura 41 mostram a diminuição de potencial por queda ôhmica para a descarga utilizando a membrana com BImH. HSO_4 , em comparação com a do SP10 em ambas as temperaturas, enquanto que a utilização do LI TEA-PS. HSO_4 na membrana provoca um efeito contrário, isto é, menores quedas de potencial e maiores densidades de potência como mostra a Tabela 11.

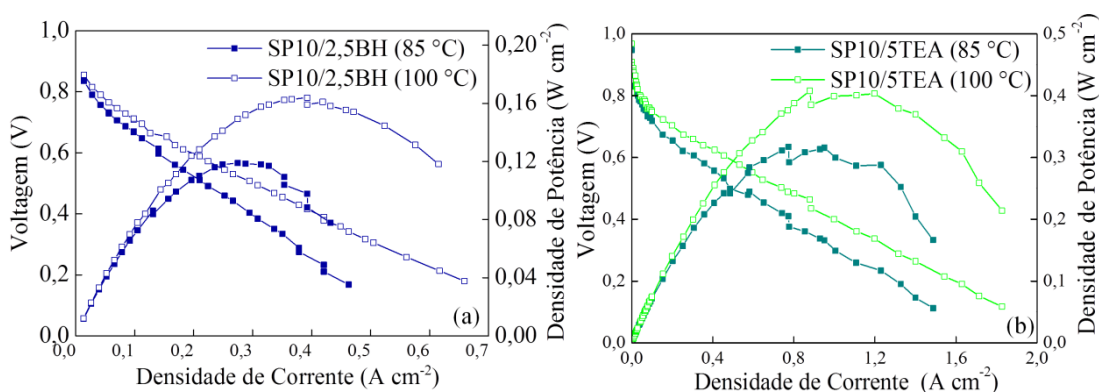


Figura 41. Curvas de densidade de tensão e potência em função da densidade de corrente para as membranas SP10/BH2,5 (a) e SP10/TEA5 (b) a 80 °C e 100 °C.

Os resultados mostram que a modificação da blenda SP10 com 5% em massa de LI TEA-PS. HSO_4 leva a um alto desempenho da célula a combustível, superior a todos os outros casos, sem limitações de difusão de reagentes, mesmo em densidades de corrente tão grandes quanto $2,0\ A\ cm^{-2}$.

Tabela 11. PCA, densidade máxima de corrente (i_{\max}), densidade máxima de potência (P_{\max}) e densidade de corrente nos valores de densidade máxima de potência (i em P_{\max}) das as amostras testadas em uma PEMFC a 80 °C e 100 °C

Membranas	PCA		i_{\max}		P_{\max}	
	(V)		(A cm ⁻²)		(W cm ⁻²)	
	85 °C	100 °C	85 °C	100 °C	85 °C	100 °C
S0	0,96	0,95	1,21	0,81	0,27	0,30
SP05	0,87	0,95	1,24	0,92	0,32	0,31
SP10	0,82	0,84	0,56	0,81	0,14	0,19
SP10/BH2.5	0,83	0,85	0,46	0,66	0,12	0,16
SP10/TEA5	0,95	0,97	1,48	1,83	0,32	0,41

Considerando os resultados da Figura 33, Figura 38, Tabela 10, pode-se concluir que este MEA corresponde a um conjunto adequado em relação à hidrofobicidade/hidrofilicidade e à condutividade de prótons (o que minimizam as quedas ôhmicas de potencial). Esta última propriedade pode ser devido ao fato de que este líquido iônico apresenta maior condutividade devido à presença de dois grupos protônicos, no ânion e no cátion, o que fornece um grande número de transportadores de carga.

5.3 Conclusão Parcial

Membranas compósitas à base de poli (éter éter cetona)/polibenzimidazol e com dois diferentes líquidos iônicos (TEA-PS.HSO₄ e BIm.HSO₄) foram preparadas pelo método *casting*. As membranas SPEEK, SPEEK/PBI e as membranas compósitas com LIs foram caracterizadas por DRX, ATR-FTIR, TGA, absorção de água, lixiviação, estabilidade oxidativa e condutividade. As blendas SPEEK/PBI e membranas compósitas com 2,5 e 5% em massa de líquido iônico TEA-PS.HSO₄ apresentaram maior estabilidade térmica. No entanto, membranas produzidas com a adição do líquido iônico BIm.HSO₄ na mesma proporção apresentaram um menor grau absorção de água do que a membrana SPEEK pura.

As medidas de condutividade mostraram que as membranas com 5 e 10% em massa de PBI contendo 2,5% em massa de BImH.HSO₄ ou 5% em massa de TEA-PS.HSO₄ apresentaram maior condutividade entre todas as membranas compostas e foram escolhidas para avaliar seu desempenho em PEMFCs.

Para a membrana SP10 contendo 5% em massa de TEA-PS.HSO₄, o desempenho da célula a combustível é alto e superior a todas as outras membranas, sem limitações na difusão dos reagentes, mesmo em densidades de corrente de descarga tão altas quanto 2,0 A cm⁻². Este estudo mostra que este novo material compósito é uma membrana de troca de prótons promissora para aplicações em PEMFC.

Capítulo 6 - Conclusão

Seis líquidos iônicos próticos foram sintetizados e caracterizados por FTIR, divididos em dois grupos. O primeiro grupo de líquidos iônicos é constituído por hidrogenossulfato de imidazol (ImH.HSO_4), hidrogenossulfato de metilimidazol (MImH.HSO_4) e hidrogenossulfato de butilimidazol (BImH.HSO_4). Eles foram projetados com o mesmo ânion, proveniente de um ácido forte e diprótico (ácido sulfúrico), para garantir um pH ácido em solução aquosa. Três diferentes cátions orgânicos próticos foram então combinados com esse ânion. O objetivo da síntese desses três LIs foi verificar a influência do tamanho da cadeia alifática ligada ao anel imidazólio constituinte do cátion do LI na condutividade e no desempenho como eletrólito na eletrólise ácida da água. Os resultados mostram que, quanto maior a cadeia alifática ligada ao cátion, maior a condutividade e menor o pH do LI em solução aquosa. Os testes de eletrólise indicam que quanto maior a massa molar do LI, menor o potencial de circuito aberto, maior a corrente de eletrólise em um mesmo potencial, maior a densidade de corrente de troca catódica e menor a energia de ativação da reação de produção de H_2 . O mecanismo da reação é o de Volmer-Tafel e não teve influência da composição química do LI. Esses resultados mostram que, além da condutividade, o LI catalisa a reação do H_2 por modificação da dupla camada elétrica. Estudos de capacitância indicam que o cátion dos LIs se adsorve especificamente no cátodo e promovem um caminho alternativo para a dessorção do H_2 , que é o passo lento do mecanismo de reação, com menor energia de ativação quanto maior a cadeia alifática do cátion.

O segundo grupo de LIs é constituído por hidrogenossulfato de de 3-trietilamônio-propansulfona (TEA-PS.HSO_4), tetrafluoroborato de 3-trietilamônio-propanossulfona (TEA-PS.BF_4) e trifluorometanossulfonato de 3-trietilamônio-propanossulfona ($\text{TEA-PS.CF}_3\text{SO}_3$). Os três LIs são formados pelo mesmo cátion protônico TEA-PS^+ , que possui o grupo SO_3H , de forma semelhante à membrana Nafion. Esse grupo permite a mobilidade do íon H^+ através de saltos entre a molécula de água e o SO_3^- , chamado mecanismo de Grotthuss. Os diferentes ânions foram escolhidos para verificar a influência da condutividade de prótons através de membrana

pelo mecanismo veicular, ou seja, eletrosmótico. O objetivo desse trabalho é modificar membranas Nafion, aumentando sua condutividade, por adição dos LI, para utilização em PEMFC operando em altas temperaturas. Os resultados mostram que a Nafion modificada com 5% em massa do LI TEA-PS.HSO₄ apresenta melhores resultados na descarga da célula do que a Nafion pura, devido ao aumento da condutividade causado pelo maior número de transportadores de carga originados pela presença do LI.

Os dois LIs com melhor desempenho, BImH.HSO₄ e TEA-PS.HSO₄, foram adicionados às membranas SPEEK, de menor custo que a Nafion. As membranas foram modificadas inicialmente com PBI, para aumentar sua resistência mecânica e, posteriormente, com os LIs, para melhorar sua condutividade protônica. As MEAs assim constituídas foram testadas na descarga de uma PEMFC operando em altas temperaturas. O compósito contendo 10% em massa de PBI e 5% em massa de TEA-PS.HSO₄ apresentou os melhores resultados como MEA da PEMFC. Os resultados mostram que essa membrana modificada leva a uma menor queda ôhmica, relacionada com a condutividade protônica. Com isso, as correntes de descarga não são limitadas por difusão dos gases reagentes.

Este estudo demonstra que o correto projeto dos líquidos iônicos, escolhendo cátions e ânions apropriados, pode levar à produção de materiais com propriedades físico-químicas específicas para serem utilizados de forma promissora em diferentes dispositivos eletroquímicos.

Referências

- [1] Ganley JC. High temperature and pressure alkaline electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:3604–11. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.083.
- [2] Schulze M, Gülzow E. Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells. *J Power Sources* 2004;127:252–63. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.021.
- [3] Gülzow E. Alkaline fuel cells : a critical view. *J Power Sources* 1996;61:99–104.
- [4] Gülzow E, Schulze M. Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases. *J Power Sources* 2004;127:243–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.020.
- [5] Wang J, Xu F, Jin H, Chen Y, Wang Y. Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications. *Adv Mater* 2017;29. doi:10.1002/adma.201605838.
- [6] Li T, Wang X, Yuan W, Li CM. Unique Co-Catalytic Behavior of Protic Ionic Liquids as Multifunctional Electrolytes for Water Splitting. *ChemElectroChem* 2016;3:204–8. doi:10.1002/celec.201500458.
- [7] Ogungbemi E, Ijaodola O, Khatib FN, Wilberforce T, El Hassan Z, Thompson J, et al. Fuel cell membranes – Pros and cons. *Energy* 2019;172:155–72. doi:10.1016/j.energy.2019.01.034.
- [8] Sun X, Simonsen SC, Norby T. Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers : A Critical Review. *Membranes (Basel)* 2019:1–46.
- [9] Moazeni F, Khazaei J. Electrochemical optimization and small-signal analysis of grid- connected polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells for renewable energy integration. *Renew Energy* 2020;155:848–61. doi:10.1016/j.renene.2020.03.165.
- [10] Ressam I, El Kadib A, Lahcini M, Luinstra GA, Perrot H, Sel O. Enhanced proton transport

- properties of Nafion via functionalized halloysite nanotubes. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:18578–91. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.05.025.
- [11] Li P, Wu W, Liu J, Shi B, Du Y, Li Y, et al. Investigating the nanostructures and proton transfer properties of Nafion-GO hybrid membranes. *J Memb Sci* 2018;555:327–36. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.066.
- [12] Wang J, Yue X, Zhang Z, Yang Z, Li Y, Zhang H, et al. Enhancement of proton conduction at low humidity by incorporating imidazole microcapsules into polymer electrolyte membranes. *Adv Funct Mater* 2012;22:4539–46. doi:10.1002/adfm.201201436.
- [13] Beauger C, Lainé G, Burr A, Taguet A, Otazaghine B. Improvement of Nafion®-sepiolite composite membranes for PEMFC with sulfo-fluorinated sepiolite. *J Memb Sci* 2015;495:392–403. doi:10.1016/j.memsci.2015.08.014.
- [14] Farooqui UR, Ahmad AL, Hamid NA. Graphene oxide: A promising membrane material for fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:714–33. doi:10.1016/j.rser.2017.09.081.
- [15] Steffy NJ, Parthiban V, Sahu AK. Uncovering Nafion-multiwalled carbon nanotube hybrid membrane for prospective polymer electrolyte membrane fuel cell under low humidity. *J Memb Sci* 2018;563:65–74. doi:10.1016/j.memsci.2018.05.051.
- [16] Parthiban V, Akula S, Sahu AK. Surfactant templated nanoporous carbon-Nafion hybrid membranes for direct methanol fuel cells with reduced methanol crossover. *J Memb Sci* 2017;541:127–36. doi:10.1016/j.memsci.2017.06.081.
- [17] Bae I, Oh KH, Yun SH, Kim H. Asymmetric silica composite polymer electrolyte membrane for water management of fuel cells. *J Memb Sci* 2017;542:52–9. doi:10.1016/j.memsci.2017.07.058.
- [18] Moshnikov VA, Muratova EN, Spivak YM. Alumina membranes as a mask for the structures used in hydrogen energy. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:21817–21. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.133.

- [19] Saccà A, Carbone A, Gatto I, Pedicini R, Freni A, Patti A, et al. Composites Nafion-titania membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties and electrochemical performance. *Polym Test* 2016;56:10–8. doi:10.1016/j.polymertesting.2016.09.015.
- [20] Díaz M, Ortiz A, Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *J Memb Sci* 2014;469:379–96. doi:10.1016/j.memsci.2014.06.033.
- [21] Eftekhari A. Supercapacitors utilising ionic liquids. *Energy Storage Mater* 2017;9:47–69. doi:10.1016/j.ensm.2017.06.009.
- [22] Correia DM, Fernandes LC, Martins PM, García-astrain C, Costa CM, Reguera J, et al. Ionic Liquid – Polymer Composites: A New Platform for Multifunctional Applications 2020;1909736:1–43. doi:10.1002/adfm.201909736.
- [23] Austen Angell C, Ansari Y, Zhao Z. Ionic Liquids: Past, present and future. *Faraday Discuss* 2012;154:9–27. doi:10.1039/c1fd00112d.
- [24] Wilkes JS. A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents. *Green Chem* 2002;4:73–80. doi:10.1039/b110838g.
- [25] de Souza MO. Ionic Liquids and Catalysis. *J Braz Chem Soc* 2014;25:2140–50.
- [26] Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquid - New “solutions” for transitions metal catalysis. *Angew Chem Int* 2000;39:3772–89. doi:10.1024/0301-1526.37.S71.3.
- [27] Li Chum H, Koch VR, Miller LL, Osteryoung RA. An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. *J Am Chem Soc* 1975;97:3264–5. doi:10.1021/ja00844a081.
- [28] Welton T. Ionic liquids: a brief history. *Biophys Rev* 2018;10:691–706. doi:10.1007/s12551-018-0419-2.

- [29] Robinson J, Osteryoung RA. An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-Butylpyridinium Chloride. *J Am Chem Soc* 1979;101:323–7. doi:10.1021/ja00496a008.
- [30] Hussey CL, King LA, Wilkes JS. AN ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE Fe(III)/Fe(II) ELECTRODE REACTION IN THE ALUMINUM CHLORIDE + N-(n-BUTYL)PYRIDINIUM CHLORIDE MOLTEN SALT SYSTEM. *J Electroanal Chem*, 1979;102:321–32.
- [31] John S. Wilkes, Joseph A. Levisky, Robert A. Wilson CLH. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorg Chem* 1982:1263–4. doi:10.1021/ic00133a078.
- [32] Yue C, Fang D, Liu L, Yi TF. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. *J Mol Liq* 2011;163:99–121. doi:10.1016/j.molliq.2011.09.001.
- [33] Ghandi K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain Chem* 2014;04:44–53. doi:10.4236/gsc.2014.41008.
- [34] Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem Rev* 2008;108:2238–64. doi:10.1021/cr0680686.
- [35] Wendt H, Ingenieure W, Alemanha DD, Pesquisas I De, Travessa R, Universit C, et al. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias 2002;25:470–6.
- [36] Murray SM, Zimlich TK, Mirjafari A, O'Brien RA, Davis JH, West KN. Thermophysical properties of imidazolium-based lipidic ionic liquids. *J Chem Eng Data* 2013;58:1516–22. doi:10.1021/je301004f.
- [37] Bier M, Dietrich S. Vapour pressure of ionic liquids. *Mol Phys* 2010;108:211–4. doi:10.1080/00268971003604609.
- [38] Hejazifar M, Lanaridi O, Bica-schröder K. Ionic liquid based microemulsions : A review. *J Mol*

- Liq 2020;303:112264. doi:10.1016/j.molliq.2019.112264.
- [39] Vekariya RL. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *J Mol Liq* 2017;227:44. doi:10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- [40] Yaghini N, Nordstierna L, Martinelli A. Effect of water on the transport properties of protic and aprotic imidazolium ionic liquids-an analysis of self-diffusivity, conductivity, and proton exchange mechanism. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16:9266–75. doi:10.1039/c4cp00527a.
- [41] Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MABH, Watanabe M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J Phys Chem B* 2005;109:6103–10. doi:10.1021/jp044626d.
- [42] Zakeri M, Abouzari-lotf E. Preparation and characterization of highly stable protic-ionic-liquid membranes. *Int J Hydrogen Energy* 2018;44:30732–42. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.015.
- [43] Belieres JP, Angell CA. Protic ionic liquids: Preparation, characterization, and proton free energy level representation. *J Phys Chem B* 2007;111:4926–37. doi:10.1021/jp067589u.
- [44] Noda A, Hasan Susan MA Bin, Kudo K, Mitsushima S, Hayamizu K, Watanabe M. Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *J Phys Chem B* 2003;107:4024–33. doi:10.1021/jp022347p.
- [45] Fumino K, Wulf A, Ludwig R. Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water. *Angew Chemie Int Ed* 2009;48:3184–6. doi:10.1002/anie.200806224.
- [46] Lee SY, Ogawa A, Kanno M, Nakamoto H, Yasuda T, Watanabe M. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. *J Am Chem Soc* 2010;132:9764–73. doi:10.1021/ja102367x.
- [47] Ye H, Huang J, Xu JJ, Kodiweera NKAC, Jayakody JRP, Greenbaum SG. New membranes based on ionic liquids for PEM fuel cells at elevated temperatures. *J Power Sources* 2008;178:651–60. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.074.

- [48] Fernicola A, Panero S, Scrosati B. Proton-conducting membranes based on protic ionic liquids. *J Power Sources* 2008;178:591–5. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.079.
- [49] Fiegenbaum F, Martini EM, De Souza MO, Becker MR, De Souza RF. Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium- sulfonic acid ionic liquid electrolytes. *J Power Sources* 2013;243:822–5. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.077.
- [50] Fiegenbaum F, De Souza MO, Becker MR, Martini EMA, De Souza RF. Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *J Power Sources* 2015;280:12–7. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.082.
- [51] De Souza RF, Padilha JC, Gonçalves RS, Rault-Berthelot J. Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis. *Electrochem Commun* 2006;8:211–6. doi:10.1016/j.elecom.2005.10.036.
- [52] Thimmappa R, Walsh D, Scott K, Mamlouk M. Diethylmethylammonium trifluoromethanesulfonate protic ionic liquid electrolytes for water electrolysis. *J Power Sources* 2020;449:227602. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.227602.
- [53] Amaral L, Cardoso DSP, Šljukić B, Santos DMF, Sequeira CAC. Room Temperature Ionic Liquids as Electrolyte Additives for the HER in Alkaline Media. *J Electrochem Soc* 2017;164:F427–32. doi:10.1149/2.0011706jes.
- [54] Amaral L, Cardoso DSP, Šljukić B, Santos DMF, Sequeira CAC. Electrochemistry of hydrogen evolution in ionic liquids aqueous mixtures. *Mater Res Bull* 2019;112:407–12. doi:10.1016/j.materresbull.2018.04.041.
- [55] Souza, R. F. De, Loget, G., Padilha, J. C., Martini, E. M. A. A. & Souza MO de. Molybdenum electrodes for hydrogen production by water electrolysis using ionic liquid electrolytes. *Electrochem Commun* 2008;10:1673–5.
- [56] Wilberforce T, Alaswad A, Palumbo A, Dassisti M, Olabi AG. Advances in stationary and portable fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:16509–22.

doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.057.

- [57] Lucia U. Overview on fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;30:164–9. doi:10.1016/j.rser.2013.09.025.
- [58] A.G.Olabi ABJGCMS. *Materials in PEM Fuel Cells. Ref Modul Mater Sci Mater Eng* 2016.
- [59] Martinson CA, Van Schoor G, Uren KR, Bessarabov D. Characterisation of a PEM electrolyser using the current interrupt method. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:20865–78. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.153.
- [60] Arvay A, Yli-Rantala E, Liu CH, Peng XH, Koski P, Cindrella L, et al. Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells - A review. *J Power Sources* 2012;213:317–37. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.026.
- [61] Iulianelli A, Basile A. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications : A review. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:15241–55. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.063.
- [62] Gong C, Zheng X, Liu H, Wang G, Cheng F, Zheng G, et al. A new strategy for designing high-performance sulfonated poly (ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes. *J Power Sources* 2016;325:453–64. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.061.
- [63] Wang L, Wu Y, Fang M, Chen J, Liu X, Yin B. Synthesis and preparation of branched block polybenzimidazole membranes with high proton conductivity and single-cell performance for use in high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J Memb Sci* 2020;602:117981. doi:10.1016/j.memsci.2020.117981.
- [64] Ghasemi M, Daud WRW, Hassan SHA, Oh SE, Ismail M, Rahimnejad M, et al. Nano-structured carbon as electrode material in microbial fuel cells: A comprehensive review. *J Alloys Compd* 2013;580:245–55. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.094.
- [65] 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* 2015;40:15328–35. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.078.
- [66] Vázquez-fernández I, Raghbi M, Bouzina A, Timperman L, Bigarré J, Anouti M. Protic Ionic liquids / poly (vinylidene fluoride) composite membranes for fuel cell application. *J Energy Chem* 2020. doi:10.1016/j.jechem.2020.04.022.
- [67] Sood R, Iojoiu C, Espuche E, Gouanvé F, Mendil-Jakani H, Lyonnard S. Influence of different perfluorinated anion based Ionic liquids on the intrinsic properties of Nafion®. *J Memb Sci* 2015;495:445–56. doi:10.1016/j.memsci.2015.07.006.
- [68] Hao J, Li X, Yu S, Jiang Y, Luo J, Shao Z, et al. Development of proton-conducting membrane based on incorporating a proton conductor 1,2,4-triazolium methanesulfonate into the Nafion membrane. *J Energy Chem* 2015;24:199–206. doi:10.1016/S2095-4956(15)60301-1.
- [69] Li Y, Shi Y, Mehio N, Tan M, Wang Z, Hu X, et al. More sustainable electricity generation in hot and dry fuel cells with a novel hybrid membrane of Nafion/nano-silica/hydroxyl ionic liquid. *Appl Energy* 2016;175:451–8. doi:10.1016/j.apenergy.2016.03.075.
- [70] Shirini F, Khaligh NG, Akbari-Dadamahaleh S. Preparation, characterization and use of 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable ionic liquid catalyst for the trimethylsilyl protection of hydroxyl groups and deprotection of the obtained trimethylsilan. *J Mol Catal A Chem* 2012;365:15–23. doi:10.1016/j.molcata.2012.08.002.
- [71] Chaker Y, Ilikti H, Debdab M, Moumene T, Belarbi EH, Wadouachi A, et al. Synthesis and characterization of 1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium sulfate and chloride ionic liquids. *J Mol Struct* 2016;1113:182–90. doi:10.1016/j.molstruc.2016.02.017.
- [72] Zeng Q, Zhang J, Cheng H, Chen L, Qi Z. Corrosion properties of steel in 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid systems for desulfurization application. *RSC Adv* 2017;7:48526–36. doi:10.1039/c7ra09137k.

- [73] R. Ramasamy. Vibrational spectroscopic studies of imidazole. *Armen J Phys* 2015;8:51–5. doi:10.1080/07370650591001844.
- [74] Suarez PAZ, Selbach VM, Dullius JEL, Einloft S, Piatnicki CMS, Azambuja DS, et al. Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts. *Electrochim Acta* 1997;42:2533–5. doi:10.1016/S0013-4686(96)00444-6.
- [75] Robert Zilverstein. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th Editio. 2004.
- [76] Simona, Badilescu; Camille S. Spectroscopic evidence for surface hydronium (H₃O⁺) ions on hydrated single crystals. *Can J Chem* 1987;65.
- [77] Noto V Di, Negro E, Sanchez J, Iojoiu C, Chimiche S, Uni V. Structure-Relaxation Interplay of a New Nanostructured Membrane Based on Tetraethylammonium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid and Neutralized Nafion 117 for High-Temperature Fuel Cells 2010;3:2183–95. doi:10.1021/ja906975z.
- [78] Zhang L, Zhang Y, Zhang X, Li Z, Shen G, Ye M, et al. Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. *Langmuir* 2006;22:8109–13. doi:10.1021/la060859f.
- [79] Lima DW, Fiegenbaum F, Trombetta F, de Souza MO, Martini EMA. Influence of graphitic materials microstructure in the hydrogen evolution in aqueous solution of tetra-alkylammonium-sulfonic acid ionic liquid. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:1239–50. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.11.097.
- [80] Lima DW, Fiegenbaum F, Trombetta F, de Souza MO, Martini EMA. PtNi and PtMo nanoparticles as efficient catalysts using TEA-PS.BF₄ ionic liquid as electrolyte towards HER. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:5676–83. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.166.
- [81] Zhou W, Jia J, Lu J, Yang L, Hou D, Li G, et al. Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy* 2016;28:29–43. doi:10.1016/j.nanoen.2016.08.027.

- [82] Azizi O, Jafarian M, Gobal F, Heli H, Mahjani MG. The investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:1755–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.08.043.
- [83] Shinagawa T, Garcia-Esparza AT, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep* 2015;5:1–21. doi:10.1038/srep13801.
- [84] KJ V. *Electrochemical Kinetics – Theoretical and Experimental Aspects*. 1967.
- [85] Bard AJ FL. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. 1980.
- [86] Greef R, Peat R, Peter LM, Pletcher D RJ. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. 1985.
- [87] Ticianelli EA GE. *Eletroquímica*. 2013.
- [88] Padilha JC, Martini EMA, Brum C, de Souza MO, de Souza RF. Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. *J Power Sources* 2009;194:482–5. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.018.
- [89] Mikhailenko SD, Celso F, Kaliaguine S. Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger. *J Memb Sci* 2009;345:315–22. doi:10.1016/j.memsci.2009.09.017.
- [90] Sen U, Çelik U, Ata A BA. Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion / Azole composites. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2808–15. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.03.007.
- [91] Mistry MK, Subianto S, Choudhury NR, Dutta NK. Interfacial Interactions in Aprotic Ionic Liquid Based Protonic Membrane and Its Correlation with High Temperature Conductivity and Thermal Properties 2009;242:9240–51. doi:10.1021/la901330y.
- [92] Buffeteau T, Grondin J LJ. Infrared Spectroscopy of Ionic Liquids: Quantitative Aspects and Determination of Optical Constants 2010;64:112–9.
- [93] Dai Z, Aboukeila H, Ansaloni L, Deng J, Giacinti M. *Separation and Purification Technology*

- Nafion / PEG hybrid membrane for CO₂ separation : Effect of PEG on membrane micro-structure and performance 2019;214:67–77. doi:10.1016/j.seppur.2018.03.062.
- [94] Koestner T. Characterization of Nafion proton exchange membrane films using wide-angle X-ray diffraction, in: international center for diffraction data, 2015. n.d.
- [95] Jian-hua T, Peng-fei G, Zhi-yuan Z, Wen-hui L, Zhong-qiang S. Preparation and performance evaluation of a Nafion-TiO₂ composite membrane for PEMFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:5686–90. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.036.
- [96] Hyder MN, Huang RYM, Chen P. Composite poly (vinyl alcohol)– poly (sulfone) membranes crosslinked by trimesoyl chloride : Characterization and dehydration of ethylene glycol – water mixtures 2009;326:363–71. doi:10.1016/j.memsci.2008.10.017.
- [97] Hyder MN, Huang RYM, Chen P. Correlation of physicochemical characteristics with pervaporation performance of poly (vinyl alcohol) membranes 2006;283:281–90. doi:10.1016/j.memsci.2006.06.045.
- [98] Anis A, Banthia AK, Bandyopadhyay S. Fabrication and Characterization of Novel Crosslinked Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application – Part I . Poly (Vinyl Alcohol- Co-Vinyl Acetate-Co- Itaconic Acid)/ Phosphotungstic Acid Based Membranes 2011;6:2461–87.
- [99] Maiti J, Kakati N, Woo SP, Yoon YS. Nafion® based hybrid composite membrane containing GO and dihydrogen phosphate functionalized ionic liquid for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *Compos Sci Technol* 2018;155:189–96. doi:10.1016/j.compscitech.2017.11.030.
- [100] Sun L, Thrasher JS. Studies of the thermal behavior of Nafion Ò membranes treated with aluminum (III) 2005;89:43–9. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.001.
- [101] Devrim Y, Erkan S, Bac N, Eroglu I. Improvement of PEMFC performance with Nafion / inorganic nanocomposite membrane electrode assembly prepared by ultrasonic coating technique 2012;7. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.148.

- [102] Ren Y, Liu S, Duan B, Xu Y, Li Z, Huang Y, et al. Controllable intermediates by molecular self-assembly for optimizing the fabrication of large-grain perovskite films via one-step spin-coating. *J Alloys Compd* 2017;705:205–10. doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.035.
- [103] Lu F, Gao X, Yan X, Gao H, Shi L, Jia H, et al. Preparation and Characterization of Nonaqueous Proton-Conducting Membranes with Protic Ionic Liquids 2013. doi:10.1021/am401940y.
- [104] Lu F, Gao X, Xie S, Sun N, Zheng L. Chemical modification of Nafion membranes by protic ionic liquids: the key role of ionomer – cation interactions 2014:7819–25. doi:10.1039/c4sm01473a.
- [105] Mukaddam M, Litwiller E, Pinnau I. Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Nafion. *Macromolecules* 2016:280–286. doi:10.1021/acs.macromol.5b02578.
- [106] Dai Z, Ansaloni L, Ryan JJ, Richard J, Spontak and LD. Nafion/IL Hybrid Membranes with Tuned Nanostructure for Enhanced CO₂ Separation: Effects of Ionic Liquid and Water Vapor. *Green Chem* 2018. doi:10.1039/C7GC03727A.
- [107] Sood R, Iojoiu C, Espuche E, Gouanve F, Gebel G, Mendil-jakani H, et al. Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes : Nano- Structuration , Transport Properties and Water Sorption. *J Phys Chem C* 2012;116:24413–24423.
- [108] RD L. Dissociation constants of inorganic acids and bases in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2005.
- [109] Chen GY, Wang C, Lei YJ, Zhang J, Mao Z, Mao ZQ, et al. Gradient design of Pt/C ratio and Nafion content in cathode catalyst layer of PEMFCs. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:29960–5. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.229.
- [110] Yee RSL, Zhang K, Ladewig BP. The Effects of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties. *Membranes (Basel)* 2013:182–95. doi:10.3390/membranes3030182.

- [111] Mollá S, Compañ V. Nanocomposite SPEEK-based membranes for Direct Methanol Fuel Cells at intermediate temperatures. *J Memb Sci* 2015;492:123–36. doi:10.1016/j.memsci.2015.05.055.
- [112] Song M, Lu X, Li Z, Liu G, Yin X, Wang Y. Compatible ionic crosslinking composite membranes based on SPEEK and PBI for high temperature proton exchange membranes. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:12069–81. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.227.
- [113] Z.F. Li, F.L. Dong, L.J. Xu, S.W. Wang XJY. Preparation and properties of medium temperature membranes based on zirconium sulfophenylphosphate / sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) for direct methanol fuel cell. *J Membr Sci Membr Sci* 2010;351:50–7. doi:10.1016/j.memsci.2010.01.027.
- [114] Chen AB, Berretta S, Evans K. A Primary Study into Graphene / Polyether Ether Ketone (PEEK) Nanocomposite for Laser Sintering. *Appl Surf Sci* 2017. doi:10.1016/j.apsusc.2017.09.226.
- [115] Lu W, Zhang G, Li J, Hao J, Wei F, Li W. Polybenzimidazole-crosslinked poly (vinylbenzyl chloride) with performance anion exchange membrane for fuel cells. *J Power Sources* 2015;296:204–14. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.048.
- [116] Lin B, Yuan W, Xu F, Chen Q, Zhu H, Li X, et al. Protic ionic liquid / functionalized graphene oxide hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications. *Appl Surf Sci* 2018;455:295–301. doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.205.
- [117] Zhang H, Wu W, Wang J, Zhang T, Shi B, Liu J, et al. Enhanced anhydrous proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by facile Ionic liquid-based hopping pathways. *J Memb Sci* 2014;476:136–47. doi:10.1016/j.memsci.2014.11.033.
- [118] Wang J, Liao J, Yang L, Zhang S, Huang X, Ji J. Highly compatible acid – base blend membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) and poly (ether ether ketone-alt-benzimidazole) for fuel cells application. *J Memb Sci* 2012;415:644–53. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.045.
- [119] Li H, Zhang G, Ma W, Zhao C, Zhang Y, Han M, et al. Composite membranes based on a novel

benzimidazole grafted PEEK and SPEEK for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:11172–9.
doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.091.

- [120] Wang X, Jin M, Li Y, Zhao L. The influence of various ionic liquids on the properties of SPEEK membrane doped with mesoporous silica. *Electrochim Acta* 2017;257:290–300.
doi:10.1016/j.electacta.2017.10.098.