



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO
(ILATIT)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**COMPÓSITOS A BASE DE POLI (BENZIMIDAZOL) COM POLÍMEROS
ESTIRÊNICOS E LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

SAMAH ELLAKKIS

Foz do Iguaçu-PR

2024

SAMAH ELLAKKIS

Compósitos a base de poli (benzimidazol) com polímeros estirênicos e líquido iônico como eletrólito para célula a combustível de membrana trocadora de prótons

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Energia e Sustentabilidade.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker

Foz do Iguaçu - PR

2024

**COMPÓSITOS A BASE DE POLI (BENZIMIDAZOL) COM POLÍMEROS
ESTIRÊNICOS E LÍQUIDO IÔNICO COMO ELETRÓLITO PARA CÉLULA A
COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Becker (UNILA)

Profa. Dra. Fernanda Trombetta (FURG)

Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado (UNILA)

Dr. Daniel Cantane (PTI)

Profa. Dra. Liliane Cristina Battirola (UNILA)

Foz do Iguaçu, 19 de junho de 2024.

Dedico este trabalho ao meu Pai cujo amor é a bússola dos meus passos e sabedoria a luz que ilumina o meu caminho. Te amo Pai.

LISTA DE ABREVIATURAS

ADL	Nível de dopagem
AIL	Líquido iônico aprótico
BMI.BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
CaC	Célula a combustível
CO ₂	Monóxido de carbono
DRX	Difratometria de raio-X
Dvb	Divinil-benzeno
DMAc	Dimetilacetamida
EASA	Área eletroquimicamente ativa
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEA	Conjunto membrana e eletrodo
OCP	Potencial de circuito aberto
TPCC	Tinta precursora de camada catalítica
PA/PBI	Membrana de PBI fosfonada
PBI	Poli (benzimidazol)
PEMFC	Célula a combustível de membrana polimérica trocadora de prótons
PIL	Líquido iônico polimérico
PEEK	Poli (éter cetona)
PBI-EF	Membranas de PBI com espessura fina
PBI-EG	Membranas de PBI com espessura grossa
PBI-copoli (St-dvb)	Blendas de PBI com o copolímero reticulado de estireno/divinil-benzeno
PBI-terpoli (St-VIm-dvb)	Blendas de PBI com o terpolímero reticulado de estireno/vinilimidazol-divinil-benzeno
SO	Óxido de enxofre
SPEEK	poli (éter-éter-cetona)
St	Estireno
TGA	Análise termogravimétrica

TPCC	Tintas precursoras de camada catalítica
VC	Voltamétrica cíclica
VIm	Vinilimidazol

Agradecimentos

Agradeço a minha orientadora Professora Dra. Márcia Regina Becker por todo apoio, orientação e encorajamento que me proporcionou ao longo da elaboração da minha tese. Sua dedicação, conhecimento e paciência foram fundamentais para o sucesso deste trabalho. Agradeço por sempre estar disponível para esclarecer minhas dúvidas, por me incentivar a ir além dos meus limites e por me ajudar a desenvolver minhas habilidades de pesquisa e redação acadêmica.

Meu agradecimento também aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação interdisciplinar em energia e sustentabilidade que me acolheram no programa.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem compartilhar seus grandes conhecimentos para avaliar o meu trabalho.

A Demanda Social (Ds) UNILA pelo apoio financeiro.

Um grande agradecimento aos meus colegas e amigos do programa pelo apoio nos estudos, compartilhamento de ideia e apoio na pesquisa em especial a Ana Paula Castro, Douglas Galvão, Caroline Cáceres, Hussein Moussa.

A realização deste trabalho contou com a colaboração dos membros do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDT) do parque tecnológico da Itaipu. Meu agradecimento ao Dr Daniel Cantane por permitir que usamos o espaço CDT para fazer as medidas na célula a combustível e meu agradecimento a Karina Jakubiu e Adalberto Tavares pela ajuda e orientação.

Agradeço a minha família e amigos por todo apoio, paciência e incentivo ao longo da minha vida. Sem o apoio incondicional de vocês, nada disso seria possível.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema simplificado de uma PEMFC	23
Figura 2: Componentes principais de uma PEMFC.....	26
Figura 3: Estrutura da Nafion com seu modelo de rede de cluster.....	27
Figura 4: Estrutura do poli (2,2'-(m-fenileno) -5,5'-bibenzimidazol).....	28
Figura 5: Mecanismo de transporte do próton entre o PBI e o PA e o PA e o PBI (A) e entre a água e o PA (B).....	29
Figura 6: Representação da estrutura química do (a) PBI, (b) PBI modificado, (c) PBI reticulado, (d) agentes reticulantes do PBI.....	30
Figura 7: Estrutura química dos cátions e ânions comumente usados nos Lis.	33
Figura 8: Estrutura básica dos líquidos iônicos próticos, apróticos e Zwitteriônico.....	34
Figura 9: Métodos de produção do compósito polímero/LI.	34
Figura 10: Reações para síntese do BMI.BF4.....	40
Figura 11: Esquema da síntese do copoli (St-dvb).....	50
Figura 12: Esquema ilustrativo da preparação das blendas de PBI-copoli (St-dvb).....	51
Figura 13: Esquema da síntese do terpoli (St-VIm-DVB).....	52
Figura 14: Esquemática dos passos para preparar blendas de PBI-copoli (St-VIm-dvb).....	53
Figura 15: Método de preparo de membranas PBI-copoli-LI acima e PBI-terpoli-LI abaixo.....	57
Figura 16: Representação ilustrativa das membranas reticuladas e incorporadas com o LI BMI.BF4 em a) PBI-copoli-LI e em b) PBI-terpoli-LI.	58
Figura 17: Difratograma de raios X do catalisador Pt/C.....	60
Figura 18: Micrografia do eletrocatalisador Pt/C com diferentes amplitudes a)100µm b)500µm. ..	61
Figura 19: TGA do pó de Pt/C sintetizado sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 20ml/min.....	62
Figura 20: Voltamogramas da TPCC-PBI e TPCC-Nafion em velocidades de 100mV/s, 50mV/s e 20mV/s.	63
Figura 21: Membranas preparadas por casting a partir de volumes de a) 3,8mL, b) 4,0mL e c) 4,2ml da solução PBI 10%.....	65
Figura 22: Membranas com diferentes espessuras fosfonadas com diferentes concentrações de ácido fosfórico.....	68
Figura 23: Aparência das membranas a PBI-EF (esquerda) e membrana PBI-EG (direita).	71
Figura 24: Fotografia das membranas de a) PBI-LI2, b) PBI-LI5 e c) PBI-LI10.....	72
Figura 25: Membranas superiores: PBI-copoli10, PBI-copoli20 e PBI-copoli30, respectivamente. Membranas inferiores PBI-terpoli10, PBI-terpoli20 e PBI-terpoli30, respectivamente.	74
Figura 26: Membrana de PBI-terpoli30, à direita, e de PBI-LI10, à direita.....	75
Figura 27: Imagens das membranas a) PBI-copoli20, b) PBI-copoli30 e c) PBI-tripoli10, após 24 h e d) PBI-copoli20, e) PBI-copoli30 e f) PBI-tripoli10, após 30 dias, em DMAc.....	76
Figura 28: Espectros de infravermelho de membranas de PBI-copoli20 e PBI-terpoli10.....	78

Figura 29: Espectros infravermelhos de membranas reticuladas e impregnadas no PA.....	79
Figura 30: Micrografias das membranas de PBI-copoli20 em a) e b) e da membrana PBI-terpoli10 em c) e d).	80
Figura 31: Micrografias das membranas PA/PBI-copoli20 em a) superfície e b) corte transversal e PA/PBI-terpoli10 em c) superfície e d) corte transversal.	82
Figura 32: Imagem da distribuição do P e do O na superfície da membrana PA/PBI-copoli20.	83
Figura 33: Imagem da distribuição do P e do O na superfície da membrana PA/PBI-terpoli10.....	83
Figura 34: Ângulo de contato a) PBI, b) PBI-copoli20 e c) PBI-terpoli10.....	85
Figura 35: Micrografias das membranas para a e b PBI-copoli20-2LI e seu corte transversal, em c e d correspondendo a membrana de PBI-terpoli10-5LI e seu corte transversal.....	87
Figura 36: Imagem da distribuição do fósforo (P) e do oxigênio (O) na superfície da membrana PA/PBI-copoli20-2LI.	87
Figura 37: Imagem da distribuição do fósforo (P) e do oxigênio (O) na superfície da membrana de PA/PBI-terpoli10-5LI.....	88
Figura 38: Espectros das membranas de PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI.	90
Figura 39: Fotografia do ângulo de contato a esquerda membrana de PBI-copoli20-2LI e a direita PBI-terpoli10-5LI.	91
Figura 40: Condutividade protônica das membranas preparadas em função da temperatura.	92
Figura 41: Aparência do MEA da membrana de PBI puro, após a tentativa de realizar o teste na célula.	94
Figura 42: Curva de potencial em função da densidade de corrente das membranas preparadas com fluxo e temperatura dos gases para H ₂ = 100 mL/min a 95 °C e para O ₂ =200 mL/min a 85 °C e T _{PEMFC} =80 °C.	94
Figura 43: Densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas preparadas com fluxo e temperatura dos gases para H ₂ = 100 mL/min a 95 °C e para O ₂ =200 mL/min a 85 °C e T _{PEMFC} =80°C.	95
Figura 44: Espectros de EIE na representação de Nyquist dos MEAs preparados.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos principais de células a combustível.....	21
Tabela 2: Resultados de diferentes compósitos produzidos por diferentes autores.....	35
Tabela 3: Reagentes com suas respectivas procedências.....	38
Tabela 4: Reagentes usados na síntese do catalisador Pt/C.	41
Tabela 5: Reagentes usados na síntese do copolímero e terpolímero.	49
Tabela 6: Nomenclatura das membranas de PBI-copoli (St-dvb).	51
Tabela 7: Nomenclatura das membranas de PBI-terpoli (St-VIm-dvb).	53
Tabela 8: Características principais do LI BMI.BF ₄	59
Tabela 9: Valores das EASA das amostras em estudo.	64
Tabela 10: Avaliação da espessura das membranas em decorrência do uso de diferentes volumes de solução de PBI.....	65
Tabela 11: Membranas fosfonadas com H ₃ PO ₄ 50%.	66
Tabela 12: Membranas fosfonadas com H ₃ PO ₄ 25%.	67
Tabela 13: Membranas fosfonadas com H ₃ PO ₄ 10%.	67
Tabela 14: Espessura das membranas produzidas nas placas de 9,5 e 15,5cm.	69
Tabela 15: Absorção de PA, %inchamento e nível de dopagem (ADL) das membranas PBI-EG e PBI-EF.	70
Tabela 16: Inchamento, impregnação de PA e lixiviação das membranas compósito de PBI-LI.	73
Tabela 17: Resultado dos testes de Inchamento, fosfonação e lixiviação das membranas PBI-copoli e PBI-terpoli.	77
Tabela 18: Percentual de inchamento, impregnação no PA e lixiviação das membranas PBI-copoli e PBI-terpoli e incorporadas com o LI BMI.BF ₄	86
Tabela 19: Resistência (R), espessura e a condutividade protônica(O) calculada em S.cm ⁻¹ dos MEAs preparados.	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL	20
2.2	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)	22
2.3	MEMBRANA NAFION.....	26
2.4	MEMBRANA DE POLI (BENZIMIDAZOL)	27
2.5	REDES DE POLÍMEROS TRIDIMENSIONAIS	30
2.6	LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs).....	32
3	OBJETIVOS	37
3.1	OBJETIVO GERAL	37
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4	METODOLOGIA.....	38
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO, BMI.BF ₄	38
4.2	SÍNTESE DO CATALISADOR 20% PT/C PELO MÉTODO DE REDUÇÃO COM BORO-HIDRETO DE SÓDIO E SUA CARACTERIZAÇÃO	40
4.3	PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI, FOSFONAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	44
4.4	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESURA DA MEMBRANA DE PBI NO SEU GRAU DE DOPAGEM E INCHAMENTO	47
4.5	PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI INCORPORADAS COM O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄ (PBI-LI) 48	48
4.6	PREPARAÇÃO DAS BLENDA DE PBI-COPOLI (ST-DVB) E PBI-TERPOLI (ST-VIM-DVB).....	49
4.7	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PBI-COPOLI E PBI-TERPOLI INCORPORADAS COM O BMI.BF ₄ 57	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄	59
5.2	SÍNTESE DO CATALISADOR PT/C PELO MÉTODO DE REDUÇÃO DO BORO-HIDRETO DE SÓDIO	59
5.3	PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI, POR CASTING, E FOSFONAÇÃO.....	64
5.4	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA ESPESURA DA MEMBRANA DE PBI NO SEU GRAU DE FOSFONAÇÃO E TAXA DE INCHAMENTO	69
5.5	PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI INCORPORADAS COM O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF ₄ (PBI-LI).....	72
5.6	MEMBRANAS DE PBI-COPOLI (ST-DVB) E PBI-TERPOLI (ST-VIM-DVB)	74
5.7	INCORPORAÇÃO DO LI NAS MEMBRANAS DE PBI COM COPOLÍMERO E TERPOLÍMERO ESTIRÊNICO 85	85
5.8	CONDUTIVIDADE PROTÔNICA E OS TESTES NA CÉLULA DAS MEMBRANAS SELECIONADAS	91
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
7	REFERÊNCIAS	100

RESUMO

O crescimento populacional e o desenvolvimento industrial das sociedades levam cada vez mais os países à dependência de fontes de energias provenientes de combustíveis fósseis. O consumo exacerbado desses recursos fósseis para a produção de energia por sua vez leva ao seu esgotamento e a alterações ambientais nefastas. Logo, a transição energética para novas fontes de energias renováveis se fez urgente e se tornam crescentes na última década. Entre as diferentes tecnologias que fazem uso de fontes de energia renovável encontram-se as células a combustível (CaC) que são dispositivos que transformam energia química em elétrica que produz como subproduto calor e água e, portanto, são consideradas ambientalmente amigáveis. As CaC do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC), que podem fazer uso de gás hidrogênio como combustível, consiste em uma célula galvânica formada por um ânodo e um cátodo separados por uma membrana polimérica condutora de prótons, um eletrólito. Essa membrana pode ser, usualmente, a Nafion, um fluoropolímero com excelentes propriedades de transporte, temperaturas de operação em torno de 90°C e elevado custo. Outros polímeros como os da família dos poli (benzimidazois) (PBIs) se apresentam como uma alternativa ao uso da Nafion, pois permitem operar a PEMFC em temperaturas mais elevadas, o que favorece a cinética de oxidação dos gases combustível e comburente e que permite um melhor gerenciamento da água produzida. Além disso, o PBI fosfonado ou sulfonado oferece excelentes propriedades de transporte, estabilidade mecânica e térmica e de menor custo que o da Nafion. Líquidos iônicos (LIs) são sais formados por cátions orgânicos volumosos e ânions de diferentes tamanhos e que são líquidos à temperatura inferiores a 100°C. Esses sais oferecem propriedades bastante interessantes, como por exemplo, elevada condutividade, pressão de vapor praticamente nula e ampla janela eletroquímica estável. LIs tem sido utilizados em PEMFCs de diferentes formas: a) como líquidos iônicos poliméricos (PILs) cuja porção do líquido iônico está localizada na cadeia principal do polímero eletrólito ou como b) uma blenda ou compósito junto ao polímero. No caso dos PILs, esses têm sua mobilidade iônica restringida pela própria cadeia do polímero oferecendo, então, uma menor condutividade ao eletrólito. Por outro lado, os LIs adicionados ao polímero na forma de compósitos ou blendas podem ser

lixiviados do material, durante sua utilização. Estudos recentes apontam para que a preparação de compósitos de PBI com LI que contém anel imidazol em uma estrutura reticulada em forma de gaiola oferece uma melhora na condutividade do material e favorece a dopagem do polímero com o ácido fosfórico. Sendo assim este projeto pretende preparar membranas de PBI com o copolímero (estireno-divinil-benzeno) e membranas de PBI com o terpolímero (estireno-Vinilimidazol-divinil-benzeno) incorporadas ou não com o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato de potássio (BMI.BF_4) em seguida pretende-se avaliar suas propriedades físico-químicas a fim de determinar aquelas com as melhores características para serem testadas na célula a combustível do tipo PEMFC.

Palavras-chave: Célula a combustível; Eletrólito; Poli (benzimidazol); Líquido iônico; BMI.BF_4 .

RESUMEN

El crecimiento demográfico y el desarrollo industrial de las sociedades llevan cada vez más a los países a depender de fuentes de energía procedentes de combustibles fósiles. El consumo exacerbado de estos recursos fósiles para la producción de energía conduce a su vez a su agotamiento y a cambios ambientales dañinos. Por tanto, la transición energética hacia nuevas fuentes de energía renovables se ha vuelto urgente y ha ido en aumento en la última década. Entre las diferentes tecnologías que hacen uso de fuentes de energía renovables se encuentran las pilas de combustible (CaC), que son dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica que produce calor y agua como subproducto y, por tanto, se consideran amigables con el medio ambiente. El tipo (PEMFC), que puede utilizar gas hidrógeno como combustible, consta de una celda galvánica formada por un ánodo y un cátodo separados por una membrana polimérica conductora de protones, un electrolito. Esta membrana suele ser Nafion, un fluoropolímero con excelentes propiedades de transporte, temperaturas de funcionamiento de alrededor de 90°C y alto costo. Otros polímeros como los de la familia de los poli (benzimidazoles) (PBI) se presentan como una alternativa al uso de Nafion, ya que permiten que los PEMFC operen a temperaturas más altas, favoreciendo la cinética de oxidación del combustible y de los gases oxidantes y permitiendo una mejor gestión. del agua producida. Además, el PBI fosfonado o sulfonado ofrece excelentes propiedades de transporte, estabilidad mecánica y térmica y tiene un costo menor que el Nafion. Los líquidos iónicos (LI) son sales formadas por cationes y aniones orgánicos voluminosos de diferentes tamaños y que son líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C. Estas sales ofrecen propiedades muy interesantes como una alta conductividad, una presión de vapor prácticamente nula y una amplia ventana electroquímica estable. Los LI se han utilizado en PEMFC de diferentes maneras: a) como líquidos iónicos poliméricos (PIL) cuya porción del líquido iónico se ubica en la cadena principal del polímero electrolito o como b) una mezcla o compuesto junto al polímero. En el caso de los PIL, su movilidad iónica está restringida por la propia cadena polimérica, ofreciendo así una menor conductividad al electrolito. Por otro lado, los LI añadidos al polímero

en forma de compuestos o mezclas pueden lixiviarse del material durante su uso. Estudios recientes indican que la preparación de composites de PBI con LI que contiene un anillo de imidazol en una estructura reticulada en forma de jaula ofrece una mejora en la conductividad del material y favorece el dopaje del polímero con ácido fosfórico. Por lo tanto, este proyecto se propone preparar membranas de PBI con el copolímero (estireno-divinilbenceno) y membranas de PBI con el terpolímero (estireno-vinimidazol-divinilbenceno) incorporado o no con el líquido iónico BMI.BF₄, luego se pretende evaluar sus propiedades físicas-químicas. con el objetivo de determinar aquellas con mejores características para ser ensayadas en la pila de combustible tipo PEMFC.

Palabras clave: Pila de combustible; electrolito; poli(benzimidazol); líquido iónico; BMI.BF₄

ABSTRACT

The population growth and the industrial development of societies increasingly lead countries to depend on energy sources from fossil fuels. Also, the exacerbated consumption of these fossil resources for energy production in turn leads to their depletion and harmful environmental changes. Therefore, the energy transition to new renewable energy sources has become urgent and has become increasing in the last decade. Among the different technologies that make use of renewable energy sources are fuel cells (FCs), which are devices that transform chemical energy into electrical energy that produces heat and water as a by-product and, therefore, are considered environmentally friendly. Proton exchange membrane type (PEMFC), which can use hydrogen gas as fuel, consists of a galvanic cell formed by an anode and a cathode separated by a proton-conducting polymeric membrane, an electrolyte. This membrane can usually be Nafion, a fluoropolymer with excellent transport properties, operating temperatures around 90°C and high cost. Other polymers such as those from the poly (benzimidazoles) (PBIs) family present themselves as an alternative to the use of Nafion, as they allow the PEMFC to operate at higher temperatures, favoring the oxidation kinetics of fuel and oxidizing gases and allowing better management of the produced water. Furthermore, phosphonated or sulfonated PBI offers excellent transport properties, mechanical and thermal stability and is lower in cost than Nafion. Ionic liquids (ILs) are salts formed by bulky organic cations and anions of different sizes and which are liquids at temperatures below 100°C. These salts offer very interesting properties such as high conductivity, practically zero vapor pressure and a wide stable electrochemical window. ILs have been used in PEMFCs in different ways: a) as polymeric ionic liquids (PILs) whose portion of the ionic liquid is located in the main chain of the electrolyte polymer or as b) a blend or composite next to the polymer. In the case of PILs, their ionic mobility is restricted by the polymer chain itself, thus offering lower conductivity to the electrolyte.

On the other hand, ILs added to the polymer in the form of composites or blends can be leached from the material during use. Recent studies indicate that the preparation of PBI composites with LI that contains an imidazole ring in a cage-shaped cross-linked structure offers an improvement in the conductivity of the

material and favors the doping of the polymer with phosphoric acid. Therefore, this project intends to prepare PBI membranes with the copolymer (styrene-divinylbenzene) and PBI membranes with the terpolymer (styrene-Vinimidazole-divinylbenzene) incorporated or not with the ionic liquid BMI.BF₄, then intend to evaluate their physical properties -chemicals with the aim of determining those with the best characteristics to be tested in the PEMFC type fuel cell.

Key words: Fuel Cell; Electrolyte; Poly(benzimidazole); Ionic Liquid; BMI.BF₄.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a necessidade do desenvolvimento da sociedade levaram a uma dependência do uso de fontes de energia provenientes de combustíveis fósseis. Tais combustíveis se encontram no solo e precisam ser processados para produzir outros combustíveis ou gerar eletricidade. O problema principal, porém, é que essa dependência continua a crescer já que há mais pessoas sobre a terra do que antes. Em conjunto com problema de estarmos usando energia cada dia mais o que por consequência leva ao esgotamento dos nossos recursos naturais [1].

Nessa circunstância a busca por fontes de energias renováveis e novas tecnologias tem aumentado na última década [2]. Entre as novas tecnologias, as células a combustível (CaC) podem fazer o uso de fontes de energia renovável, portanto podem ser consideradas tecnologias de energia limpa e amigáveis ao meio ambiente [3-5]. Existem diferentes tipos de células a combustível, porém, as que usam membrana polimérica trocadora de prótons (*PEMFC*) como eletrólito são consideradas muito promissoras por possuírem vantagens tais como, o start-up rápido (menos de 30 s), possibilidade de operar a baixas (60-80 °C) ou altas (120-200 °C) temperaturas, utilizar diferentes combustíveis de fontes renováveis [6-11]. Possuem, além do mais, uma alta eficiência energética elétrica, de até 55% [12-14], e fácil operação [15,16].

A membrana polimérica eletrolítica na PEMFC é considerada a responsável pela condutividade dos prótons ao possibilitar o seu transporte do ânodo para o cátodo e, logo, é um componente essencial nesse dispositivo eletroquímico [17]. Aquelas que operam em temperaturas elevadas propiciam que as células a combustível (CaC_s) sejam mais eficientes, por conta do melhor gerenciamento da água no sistema e das reações de catálise nos eletrodos.

Entre as membranas utilizadas em elevadas temperaturas as da família do poli (benzimidazol) tem destaque devido, principalmente, a sua estabilidade térmica, boa propriedade mecânica e custo relativamente baixo [18]. Poli (benzimidazol) refere-se a uma grande família de polímeros heterocíclicos aromáticos contendo unidades de benzimidazol. Sua condutividade de prótons é

de cerca de $10^{-9} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [19], podendo ser melhorada, significativamente, para $0,08 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, à $150 \text{ }^\circ\text{C}$, quando dopada com ácido fosfórico (PA).

A presença de outros polímeros nas membranas pode favorecer o seu desempenho na célula [20-24]. Copolímeros estirênicos [20,23-24] e não estirênicos [21] reticulados podem não só melhorar a resistência mecânica das membranas assim como diminuir a lixiviação do LI delas.

Líquidos iônicos são sais iônicos com elevada condutividade que podem favorecer a transferência de prótons nas membranas, podendo ser próticos ou apróticos. Possuem características de alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor e alta condutividade protônica sem a presença de água o que pode reforçar a estrutura interna da membrana [25].

Logo blendas modificadas com líquidos iônicos podem melhorar sua condutividade a altas temperaturas e baixas condições de hidratação o que as torna aplicável para PEMFC. Particularmente membranas de PBI ao serem incorporadas com LIs sua condutividade aumenta com o aumento do conteúdo do LI nas membranas já que a ligação de hidrogênio formada entre o próton do LI e o grupo amida do PBI evita a lixiviação do LI [26]. Ou ainda esse aumento na condutividade pode ser atribuído às redes de ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de LI e as moléculas de ácido fosfórico distribuídas ao longo da matriz polimérica [27].

O presente estudo visa preparar novos compósitos de PBI com copoli (estireno/divini-lbenzeno) ou terpoli(estireno-vinilimidazol-divinil-benzeno), formando uma rede polimérica, e avaliar o seu comportamento em membranas dopadas com LI BMI.BF₄ e ácido fosfórico. As membranas produzidas foram estudadas quanto às suas propriedades físico-químicas e ao seu desempenho na célula a combustível.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Células a combustível (CaCs) receberam uma grande atenção no século 21, devido ao seu grande potencial como um componente alternativo cuja função é produzir e armazenar energia [28]. Dentre suas aplicações estão aquela que produzem de energia em dispositivos portáteis, estacionários, no uso em veículos e ainda na geração de energia elétrica em grande escala com diferentes aplicações [29-30].

Essas células são consideradas altamente sustentáveis pois não emitem poluentes como óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e dióxido de carbono os quais são considerados os principais poluentes emitidos pelos sistemas convencionais de produção de energia por combustão [31]. Tal proposta de geração de energia sustentável e limpa se alinha com o Objetivo de desenvolvimento sustentável 7 [32] o qual busca o uso de energia limpa e acessível e faz parte de um plano de ação global, criado em 2015, como uma agenda para 2030 para resolver questões socioambientais.

2.1 TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de transformar a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação externa constante de um combustível. A CaC possui como principais partes o ânodo, cátodo, eletrólito e o circuito externo [33].

O tipo de eletrólito, o íon trocado, o tipo de combustível, o agente oxidante, as condições de operação (temperatura e pressão) e se os combustíveis são usados direta ou indiretamente, variam para cada tipo de CaC. Na Tabela 1 são apresentados as diferentes CaCs.

Tabela 1: Tipos principais de células a combustível.

Tipo	Eletrólito/ Espécie transportada	Faixa de temperatura (°C)	Principais vantagens	Principais desvantagens	Aplicações
CaC Alcalina (AFC)	KOH/ (OH ⁻);	60-90	Alta eficiência	-Sensível a CO ₂ -Remoção de água -Gases ultrapuros	-Espaçonaves -Aplicações especiais
CaC com eletrólito de membrana polimérica (PEMFC)	Polímero: Nafion/ (H ₃ O ⁺)	80-90	-Altas densidades de potência e eficiências -Operação flexível -Robustas	-Custo da membrana e catalisador -Contaminação da Pt por CO	-Veículos -Espaçonaves -Unidade estacionária
CaC de Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ / (H ₃ O ⁺)	160-200	Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão	-Unidades estacionárias -Cogeração -Eletricidade/calor
CaC de Carbonatos fundidos	Carbonatos fundidos/ (CO ₃ ²⁻)	650-700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos à base de Ni -Reforma interna na célula	-Problemas de materiais -Necessidade da reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle -Corrosão	-Unidades estacionárias -Cogeração -Eletricidade/calor
CaC de oxido solido (SOFC)	ZrO ₂ / (O ²⁻)	800-1000	-Alta eficiência -Cinética favorável -Reforma interna	-Problemas de materiais -Problemas de expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias -Cogeração

Fonte:[34].

2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS (PEMFC)

Célula a combustível de membrana trocadora de prótons são intensamente estudadas como dispositivos emergentes de conversão de energia, uma vez que não são restritas pelo ciclo de Carnot (máquina de conversão de calor em trabalho levando a perdas de energia de forma inevitável), logo essas células se tornam muito eficientes com conversão de energia entre 40% e 60% [35]. Seu sistema de operação, apresentado na Figura 1, depende de três elementos básicos, o ânodo, membrana trocadora de prótons e o cátodo.

No lado anódico entra o combustível, que pode ser o gás hidrogênio, o qual é ionizado produzindo prótons e elétrons. A reação do ânodo é descrita na Equação (1). Os elétrons são transportados por um circuito externo em direção ao cátodo formando uma corrente elétrica contínua.

A reação de redução ocorre no lado catódico onde as moléculas de oxigênio recebem os elétrons vindos do circuito externo, os prótons produzidos no ânodo e que atravessam o eletrólito, formam água e calor, conforme Equação (2). A reação global da célula é dada pela Equação 3 [36].

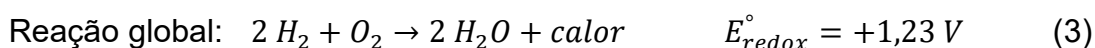
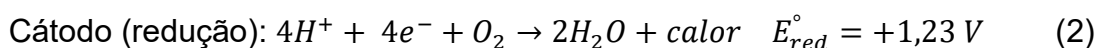
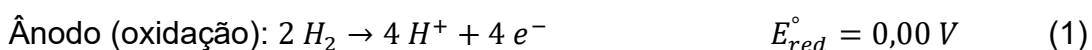
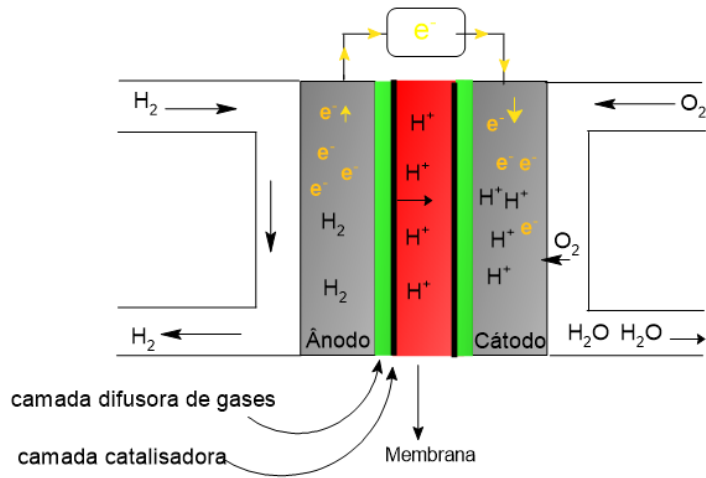


Figura 1: Esquema simplificado de uma PEMFC



Fonte: A autora (2024).

2.2.1 Eficiência de uma PEMFC

Em uma reação química a variação da entalpia (ΔH) representa a energia total liberada durante o processo. Entretanto o trabalho útil máximo que pode ser obtido dessa reação está determinado pela variação da energia livre de Gibbs (ΔG). A expressão que correlaciona estas quantidades é representada pela Equação (4)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

onde ΔS é a variação da entropia associada a reação; T é a temperatura do sistema. Com estas grandezas é possível determinar a eficiência termodinâmica (η_T), Equação 5:

$$\eta_T = \frac{\text{energia disponivel para realizar trabalho}}{\text{energia total liberada}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5)$$

substituindo a Equação 4 na Equação 5 temos que:

$$\eta_T = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (6)$$

portanto $\frac{T\Delta S}{\Delta H}$ é o fator limitante da eficiência termodinâmica do processo. A Equação

6 pode ser reescrita baseando-se na relação termodinâmica eletroquímica no cálculo da variação de energia livre total do sistema:

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

$$\text{logo } E = \frac{-\Delta G}{nF}$$

sendo que n é número de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday; E é a diferença de potencial entre os eletrodos. Considerando temperatura de 25 °C e a pressão de 1 atm. O potencial padrão da célula é de:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96458 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V}$$

Substituindo a Equação 7 na Equação 5 tem-se que:

$$\eta_T = \frac{-nFE}{\Delta H} = -\frac{E}{(\Delta H/nF)} \quad (8)$$

E o termo $(\Delta H/nF)$ representa o potencial termoneutro da reação eletroquímica. Visto que a entalpia da reação global (3) é $\Delta H = -569,3 \text{ kJ/mol}$ a temperatura de 25 °C e $n = 4$ a Equação (8) pode ser representada pela Equação 9:

$$\eta_T = \frac{E}{1,475} \quad (9)$$

Sendo que o potencial da célula a combustível varia em função da densidade de corrente que esta circulando, e seu valor máximo como visto é de +1,23 V a 25 °C isso quando $i=0$ ou seja o sistema está em equilíbrio. Substituindo este valor na Equação (9) tem-se que

$$\eta_T = \frac{1,23}{1,475} = 83\%$$

Essa é a eficiência máxima (eficiência termodinâmica) de conversão de energia para o sistema à 25 °C. Entretanto, em condições de operação e devido aos componentes de polarização, a voltagem é sempre inferior a 1,23 V o que resulta em valores menores de eficiência. Em condições práticas, a célula opera ao redor de 0,7 V e, portanto, com uma eficiência de conversão de energia química em elétrica fica próxima de 50 % [37].

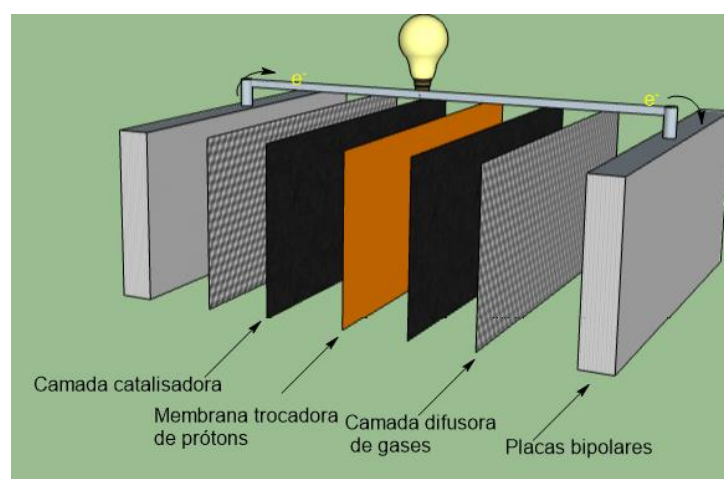
2.2.2 Elementos de uma PEMFC

Os elementos principais de uma célula a combustível do tipo PEM (membrana trocadora de prótons) (Figura 2) são: placas bipolares e conjunto membrana e eletrodo (MEA). As placas bipolares distribuem os gases sobre a superfície do MEA por meio de canais de fluxo gravados sobre as placas de grafite. Já a estrutura do MEA contém uma camada difusora de gases incorporados com camada microporosa e uma camada catalisadora isso para cada lado, prensados ao meio com a membrana trocadora de prótons [11,38].

A camada difusora de gases é uma camada feita de tecido e/ou papel carbono e exerce uma função importante na distribuição dos gases, suporte mecânico e conexão elétrica. É anexada a uma outra camada composta por negro de fumo e poli (tetrafluoroetileno) (PTFE) conhecido como MPL, que auxilia na remoção da água produzida eletroquimicamente. A camada catalítica (CL) é o local por onde ocorrem as reações eletroquímicas de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio, através de uma série de processos físico-químicos acoplados. O carbono carregado com platina é finamente disperso com ionômero, e é o catalisador mais utilizado devido à sua excelente atividade e durabilidade em ambiente eletroquímico [38].

Uma única célula tal como na Figura 2, pode produzir um potencial em torno de 0,5 e 1,0 V, o que é muito baixa para a maioria das aplicações. Logo, para alcançar um potencial o maior, as células são empilhadas em série criando-se uma pilha de PEMFC completa, onde o número de células é determinado pela sua aplicação [39].

Figura 2: Componentes principais de uma PEMFC.



Fonte: A autora (2024).

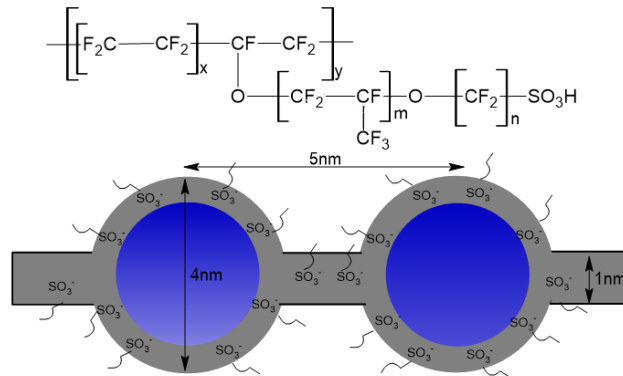
O desempenho de uma PEMFCs está diretamente ligado ao funcionamento da PEM a qual tem como principal função conduzir os prótons do ânodo para o cátodo, separar o gás oxidante do redutor, e também atuar como isolante do combustível. Como destaque de PEM tem-se aquelas fluoradas, como a Nafion, e não fluoradas, como as da família dos poli (benzimidazóis) [40,41].

2.3 MEMBRANA NAFION

A Nafion apresenta uma cadeia poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), mais conhecido como Teflon, que forma a base da sua estrutura. Tal polímero contém grupos de ácidos sulfônicos (HSO_3) distribuídos, aleatoriamente, ao longo do esqueleto do polímero semicristalino (perfluoroetileno) (Figura 3) [42, 43], sendo que esses grupos sulfônicos formam clusters e apresentam características higroscópicas sendo responsáveis pela condução dos íons e da água pelo interior da membrana. Já a cadeia principal de tetrafluoroetileno apresenta comportamento oposto em relação à água (hidrofóbica) [43], não é eletricamente condutora, mas é estável e quimicamente inerte sob condições severas de célula a combustível tais

como reação de oxidação-redução [44].

Figura 3: Estrutura da Nafion com seu modelo de rede de cluster.



Fonte: A autora (2024).

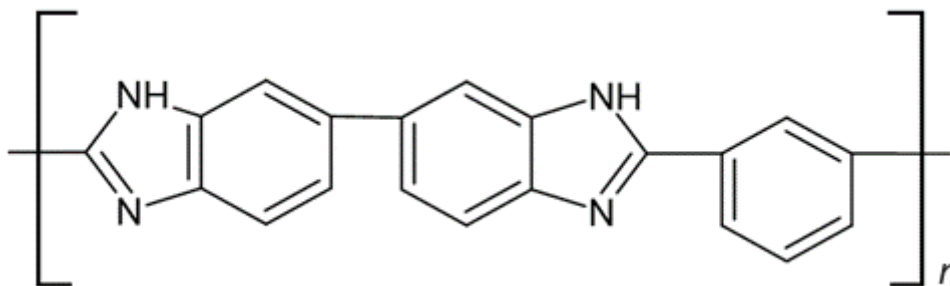
Existem dois mecanismos de transporte de prótons dentro das PEM: o mecanismo veicular e o de Grotthuss. No mecanismo veicular, ocorre o transporte de prótons por um 'veículo', que o carrega de um ponto para outro através de um meio aquoso via canais hidrofílicos complexos na forma de íons hidrônios formados pela associação com diferentes moléculas de água tais como H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+ . Já no mecanismo de Grotthuss, os prótons são transportados através da formação e quebra consecutiva de ligações de hidrogênio (salto protônico), e nesse caso não é necessário um solvente de prótons [45].

2.4 MEMBRANA DE POLI (BENZIMIDAZOL)

Poli (benzimidazol) constitui uma família de polímeros aromáticos heterocíclicos com unidades de benzimidazol e que foi usado pela primeira vez nas PEMFCs por Wainright et al., em 1995 [46]. Possui diferentes propriedades que os tornaram aplicáveis como membranas eletrolíticas para aplicação em CaC que operam a altas temperaturas, tais como alta estabilidade térmica e mecânica ($T_g = 425-436^\circ\text{C}$), menor permeabilidade ao hidrogênio e menor custo em comparação

com a Nafion [47,48]. Entre os poli (benzimidazóis) utilizados na PEMFC destaca-se o poli (2,2'-(m-fenileno) -5,5'-bibenzimidazol) (PBI) que pode ser dopado com ácidos para ser mais condutivo ou formar blends com outros polímeros (Figura 4) [49].

Figura 4: Estrutura do poli (2,2'-(m-fenileno) -5,5'-bibenzimidazol).



Fonte: A autora (2024).

O PBI é um polímero de caráter básico, não condutor de prótons e, portanto, requer a incorporação de uma fase de condução de prótons secundárias [50]. O ácido fosfórico (PA) é de grande interesse nessa conexão já que possui alta condutividade intrínseca de prótons e baixa pressão de vapor [51]. A taxa de condução de próton das membranas de PBI dopadas com a ácido fosfórico sob condições de funcionamento anidro e de alta temperatura é determinada principalmente pelo conteúdo de PA [52].

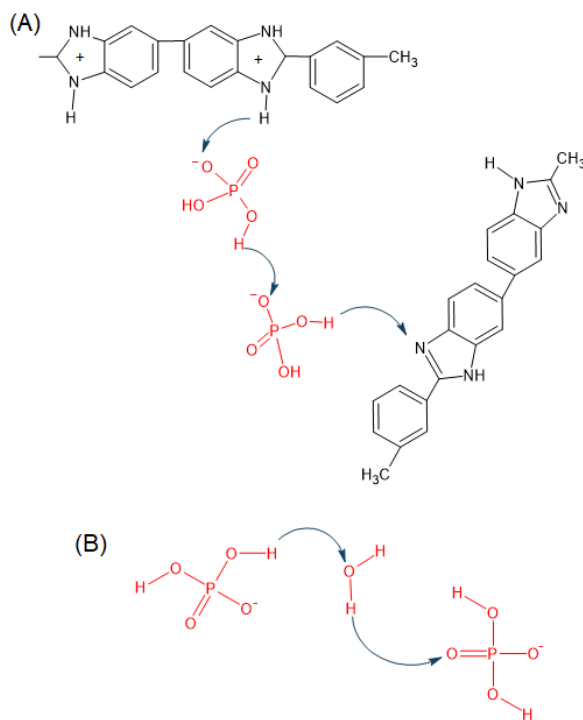
A condutividade das membranas, ao serem dopadas com ácido fosfórico, pode variar entre 0,07 e 0,2 S cm⁻¹ à temperatura de, aproximadamente, 200 °C, sem qualquer umidificação adicional. Além do mais conservando uma boa estabilidade térmica e mecânica com baixa permeabilidade dos gases [53].

A transferência de prótons nas membranas de PBI/PA (membrana de PBI dopada com ácido fosfórico) ocorre também através dos dois mecanismos citados anteriormente, veicular e Grotthuss. Porém alguns pesquisadores reportaram que a condutividade de prótons via mecanismo veicular corresponde a somente ≈ 2,6% de toda a condutividade nas PEMs a alta temperatura e utilizando membranas PBI/PA. Portanto, nessas condições, predomina o mecanismo de Grotthuss o qual depende da concentração de PA nas membranas [54].

A transferência de prótons ocorre entre duas moléculas: moléculas

de ácido-anel benzimidazol, ácido-ácido e ácido-água. Os prótons se deslocam, em saltos, pelo polímero eletrólito através dos íons H_4PO_4^+ , das moléculas de H_3PO_4 e dos íons H_2PO_4^- (Figura 5).

Figura 5: Mecanismo de transporte do próton entre o PBI e o PA e o PA e o PBI (A) e entre a água e o PA (B).



Fonte: A autora (2024).

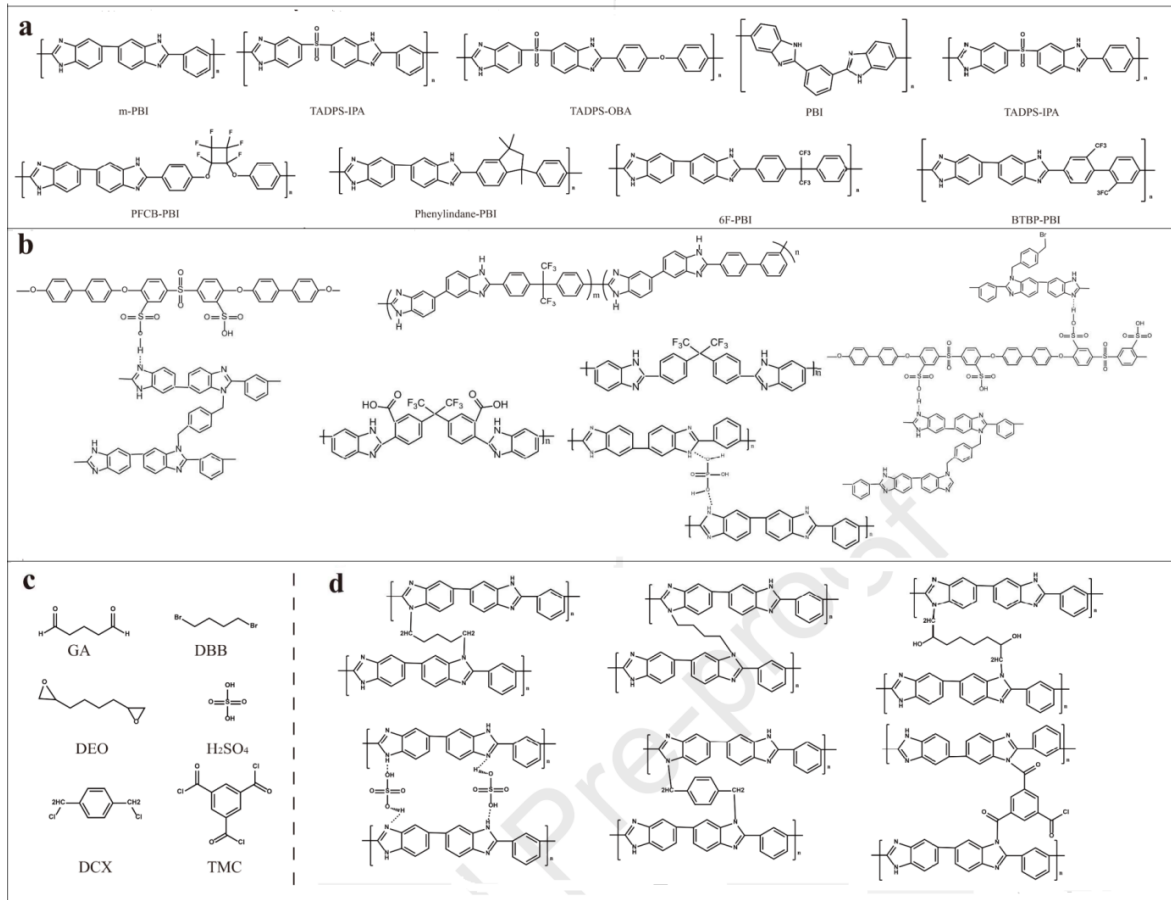
Todavia existem duas limitações fundamentais relacionadas ao uso das membranas de PBI dopadas com ácido fosfórico. Uma delas está relacionada a diminuição da resistência mecânica das membranas ao serem dopadas com altos graus de ácido fosfórico e outra relacionada a lixiviação do ácido fosfórico das membranas, o que leva a uma diminuição na sua condutividade [55-62]. Sendo assim, o maior desafio no uso de membranas de PBI-PA é conseguir manter o alto desempenho (alta condutividade) e garantir uma boa resistência mecânica das membranas [63].

2.5 REDES DE POLÍMEROS TRIDIMENSIONAIS

Diferentes agentes reticulantes podem ser utilizados para modificar a estrutura principal do poli (benzimidazol), por meio de ligações cruzadas (*crosslinking*)., formando um arranjo tridimensional aleatório de cadeias interconectadas [64]. Essas mudanças estruturais no poli (benzimidazol) pode melhorar a sua estabilidade dimensional e mecânicas, reter estruturas como os líquidos iônicos, favorecer a fosforação e, simultaneamente, manter a sua condutividade protônica nas HT-PEMs [21].

A Figura 6 apresenta diferentes estruturas químicas da família do poli (benzimidazol)(a) e suas modificações como redes tridimensionais ou copolímeros (b) utilizando agentes reticulantes (c) e diferentes PBIs reticulados (d) [71] [24,60,65-67,68], indicando a variedade de possibilidades desses polímeros reticulados.

Figura 6: Representação da estrutura química do (a) PBI, (b) PBI modificado, (c) PBI reticulado, (d) agentes reticulantes do PBI.



Fonte: [69].

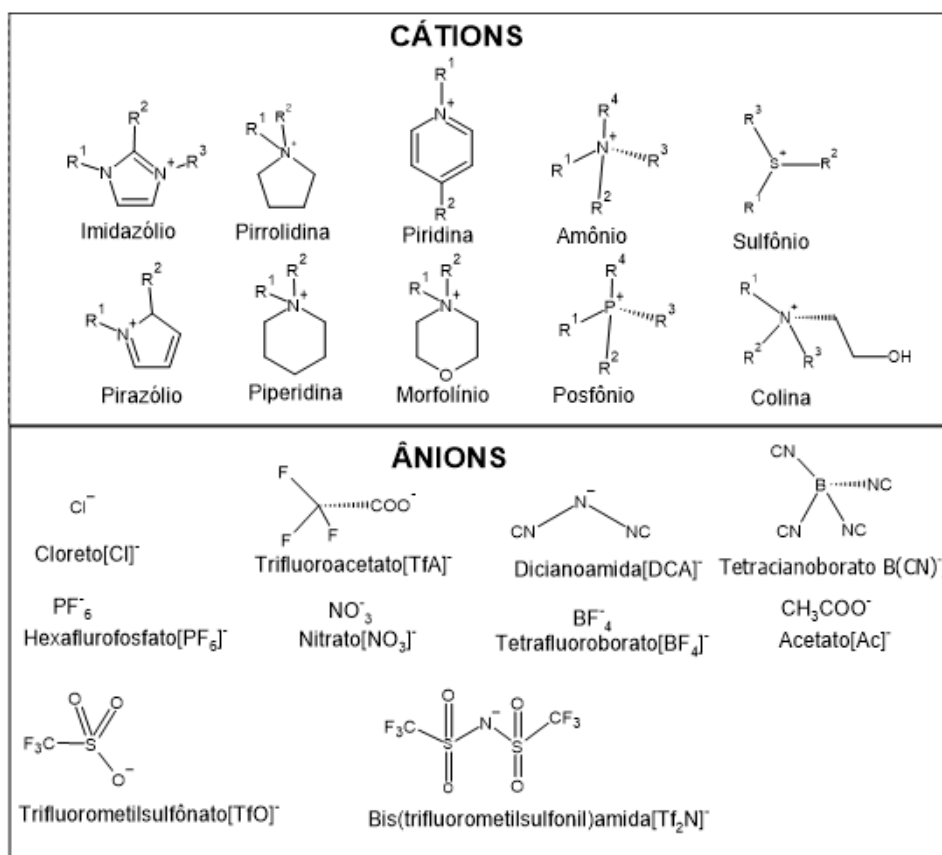
Copolímeros e terpolímeros estirênicos formam ligações cruzadas, uma rede tridimensional, e suas blendas com outros polímeros, como o PBI, podem melhorar as suas propriedades mecânicas. Membranas de poli (éter-éter-cetona) (SPEEK) com o terpolimero de estireno-vinilimidazol-divinil-bezeno foram produzidas levando a melhora nas características térmicas e mecânicas da PEM. A rede do poli (aril-éter-cetona) (PEAK) com o copolímero estirênico também favoreceu a absorção de PA nas membranas elevando sua condutividade protônica [24].

2.6 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS)

Líquidos iônicos ou sais fundidos em baixa temperatura ganharam muita atenção devido as suas propriedades físico-químicas [70]. São tipicamente definidos como eletrólitos líquidos e compostos exclusivamente por íons onde seu ponto de fusão é abaixo de 100 °C. [71]. Lis são caracterizados por seu perfil único baseado em uma interação entre ligações de hidrogênio, coulombianas e interações de Van de Walls [72]. Apresentam propriedades únicas tais como, baixa pressão de vapor, estado líquido em uma ampla faixa de temperatura, alta estabilidade térmica, condutividade iônica, e a capacidade de dissolver em uma grande quantidade de espécies químicas [73].

Sua condutividade a temperatura ambiente é na ordem de $1,0 \times 10^{-4} - 1,8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [74,75] e, portanto, uma das áreas de utilização do LI pode ser a de energia [76,77]. Os diferentes cátions e ânions que compõe os Lis podem impactar suas propriedades, tais como sua natureza hidrofóbica/hidrofílica, ponto de fusão, viscosidade, e capacidade de solvatação [78]. Diferentes cátions e ânions que podem estar presentes nos Lis estão representados na Figura 7 [79].

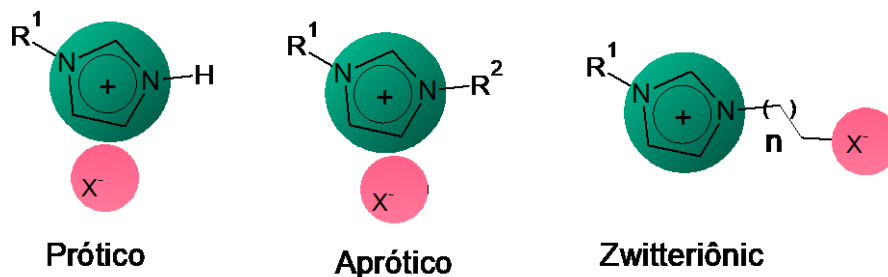
Figura 7: Estrutura química dos cátions e ânions comumente usados nos LIs.



Fonte: A autora (2024).

De acordo com sua estrutura química, LIs podem ser divididos em diferentes classes sendo que cada classe tem sua aplicação específica. As duas das mais importantes classes dos LIs são os apróticos, próticos (PILs) além de ter-se a classe dos Zwitteriônico, conforme indicado na Figura 8. A principal diferença entre os LIs aprótico e próticos é a presença de hidrogênio lábil. Nos apróticos não há hidrogênio lábil no cátion, enquanto nos próticos existe hidrogênio lábil o que lhes confere boas características de transferência protônica e, portanto, possuem aplicação em células combustível [74].

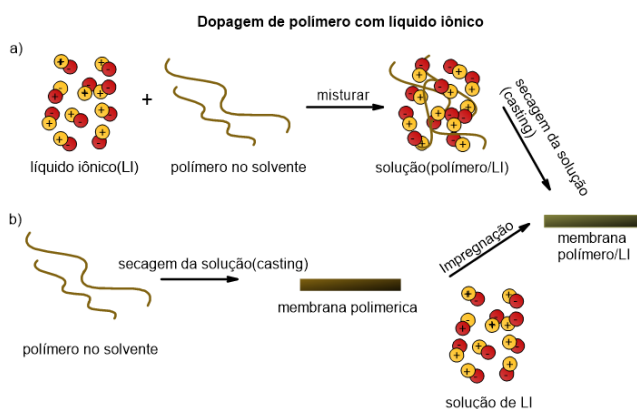
Figura 8: Estrutura básica dos líquidos iônicos próticos, apróticos e Zwitteriônico.



Fonte: A autora (2024).

Por conta dessas características importantes, os LIs têm sido amplamente estudados em PEMFC, inclusive na membrana eletrolítica. Existem diferentes formas de incorporar o LI nas membranas poliméricas e de produzir os compósitos polímero/LI. Duas delas estão representadas na Figura 9. Uma delas é incorporação por *casting* onde o LI é introduzido na solução do polímero e, posteriormente, a solução do compósito polímero/LI é seca para remover o solvente. Outra forma é pela impregnação do LI na membrana onde inicialmente é produzida a membrana do polímero e, posteriormente, ela é imersa em uma solução de LI, para produzir o compósito polímero/LI [80].

Figura 9: Métodos de produção do compósito polímero/LI.



Fonte: A autora (2024).

Embora o conteúdo do LI seja limitado quando introduzido conforme apresentada na Figura 9 b, foi observado que os valores de condutividade da

membrana podem ser mais altos quando se combina quando se varia parâmetros de incorporação como a temperatura [80]. A Tabela 2 apresenta alguns dos resultados obtidos usando diferentes combinações e métodos de produzir compósitos baseados no polímero PBI para aprimorar a sua estrutura e a resposta a condutividade protônica das membranas.

Tabela 2: Resultados de diferentes compósitos produzidos por diferentes autores.

Compósitos	Método de incorporação do líquido iônico	Resultado obtido	Referência
PBI/BMI-BF₄	LI incorporado na solução do polímero(<i>casting</i>)	Os compósitos obtidos foram fosfonados e obtiveram uma condutividade protônica de 0.098 S·cm ⁻¹ a 120 °C,	27
PBI/[dema][TfO]	LI incorporado na solução do polímero(<i>casting</i>)	As membranas produzidas apresentaram uma alta condutividade 108,9 mS.cm ⁻¹ a 250 °C e exibiram uma boa estabilidade de sua condutividade.	81
PBI/ [DEMA][NTf₂] e PBI/[HHTMG][NTf₂]	LI incorporado na solução do polímero(<i>casting</i>)	As estruturas das QSLIMs (Quasi-solified iônica liquid membranas) pós dopagem com ácido são benéficas para a imobilização dos LIs dentro da matriz polimérica impedindo a lixiviação durante a operação na célula	82
PBI/ P[DADMA][TFMS]	LI incorporado na solução do polímero(<i>casting</i>)	Com o aumento da temperatura a condutividade da membrana dopada com ácido aumentou alcançando uma condutividade protônica máxima de 0,07 S cm ⁻¹ a 150 C exibindo uma boa estabilidade mecânica e	83

		térmica.	
PBI/[BMIm]H₃PO₄	LI incorporado na solução do polímero(casting)	A incorporação do LI facilitou a dopagem com PA nas membranas e levou sua condutividade protônica para 0,133 S.cm ⁻¹ a 160 °C. A reticulação com a rede tipo gaiola não só melhorou a resistência mecânica da membrana como melhorou a retenção do líquido iônico incorporado na mesma.	21
PBI/([h-mim] Ntf₂)	Imersão do filme no LI (impregnação)	Após a impregnação do PBI no LI s condutividade protônica atingiu 1,86mS.cm ⁻¹	84
PBI/BMI.BF₄	LI incorporado na solução do polímero(casting)	Exibiu alta condutividade protônica de 0,098 S.cm ⁻¹ a temperatura de operação de 120 °C.	85

Fonte: A autora (2024).

Esses estudos apontam que o uso de LI, em destaque o BMI.BF₄, em associação com o PA, em membranas de PBI pode favorecer a condutividade protônica na PEMFC.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver blendas de PBI com o copoli (estireno/divinil-benzeno) ou com o terpoli (estireno/vinilimidazol-divinil-benzeno) e com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio apropriadas para o uso na PEMFC.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄);
- Produzir membranas de PBI com e sem o copoli (estireno/divinil-benzeno) e terpoli (estireno/vinilimidazol-divinil-benzeno);
- Incorporar, por *casting*, o LI e BMI.BF₄ nas membranas;
- Fosfonar as membranas por imersão;
- Preparar eletrocatalisador platina em carbono (Pt/C);
- Caracterizar as membranas quanto a sua estrutura química, quanto ao seu comportamento térmico, capacidade de absorção de H₃PO₄ e água, lixiviação, hidrofiliabilidade, morfologia da superfície, desempenho na célula a combustível e avaliar a sua condutividade;
- Caracterizar o catalisador (Pt/C) produzido para uso na CaC.

4 METODOLOGIA

Este capítulo trata da metodologia que foi empregada no presente estudo de forma que, inicialmente, será descrito o método de preparo dos materiais a serem estudados, como o LI BMI.BF₄, o catalisador Pt/C que foi usado na PEMFC, as membranas de PBI com o copoli (estireno/divinil-benzeno) ou terpoli (estireno/vinilimidazol-divinil-benzeno), com ou sem BMI.BF₄, fosfonados. Finalmente, serão descritos os procedimentos de caracterização dos materiais preparados.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO, BMI.BF₄

4.1.1 Síntese do BMI.BF₄

A síntese do BMI.BF₄ foi feita seguindo a metodologia descrita na literatura [86]. Foram utilizados os reagentes e solventes indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes com suas respectivas procedências.

Material	Fórmula molecular	Massa molecular (g mol⁻¹)	Marca
Acetonitrila	CH ₃ CN	41,05	Dinâmica
Acetato de etila	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	88,11	Cromoline
1-Clorobutano	C ₄ H ₉ Cl	92,57	Acros
1-Metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	82,11	TCl
Pentóxido de fosforo	P ₂ O ₅	88,11	Vetec
Sulfato de cálcio	CaSO ₄	172,11	Dinâmica
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	Dinâmica
Tetrafluoroborato de potássio	BF ₄ K	125,9	Sigma-Aldrich

Fonte: A autora (2024).

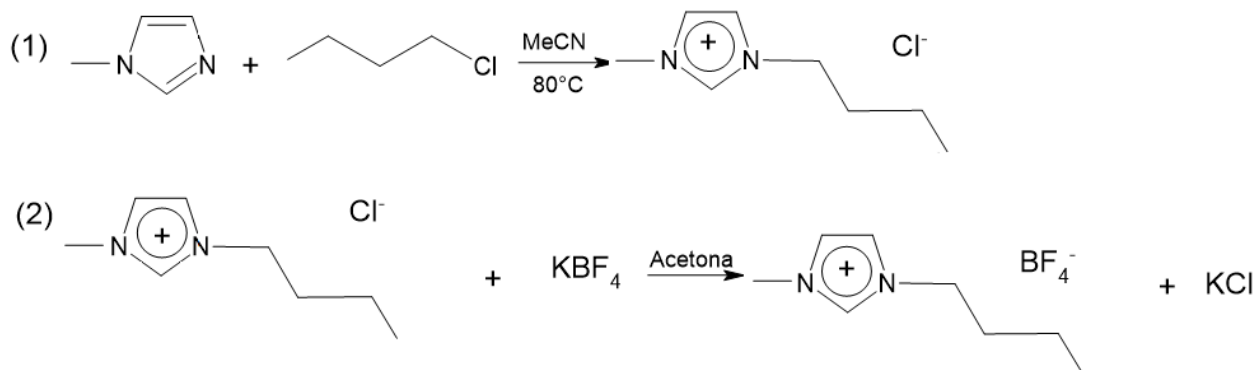
Antes da síntese, os solventes foram secos e purificados. A acetonitrila foi colocada em um balão fundo redondo e um condensador, com o pentóxido de fósforo, e mantida sob temperatura ambiente e agitação por 14 h. Após, foi colocada em refluxo por 2 h a 100 °C e, então, foi recolhida após destilação.

O acetato de etila, também, foi colocado em um balão fundo redondo e um condensador, com o pentóxido de fósforo, e mantido sob temperatura ambiente e agitação por 14 h. Após, foi colocado em refluxo por 2 h a 100 °C e, então, foi recolhido após destilação. A acetona foi colocada em um balão fundo redondo e condensador, com sulfato de cálcio, e mantido sob temperatura ambiente e agitação por 14 h. Após, foi colocado em refluxo por 2 h a 50 °C e, então, foi recolhida após destilação.

A síntese do BMI.BF₄ está esquematizada na Figura 10. Foi sintetizado o precursor cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) a partir da adição de 1,0 mol de 1-metilimidazol (82,11 mL), 1,2 mol de clorobutano (112 mL) e 75 mL de acetonitrila em um balão de fundo redondo de 1000 mL. A reação (1) foi colocada em refluxo por 48 h a 80 °C. Após, foi feita a secagem a vácuo de metade do volume de acetonitrila. A solução foi precipitada pelo seu gotejamento em 500 mL de acetato de etila, sob atmosfera inerte, formando um precipitado branco. Após a precipitação o produto foi seco em um rota-evaporador, por 45 min, seguido de secagem a vácuo, por 4 h. Após, foi obtido 148,47 g de um precipitado branco, com rendimento de 85 %.

A próxima etapa consistiu da síntese do líquido iônico BMI.BF₄ onde, em um balão de fundo redondo, 0,12 mol (21,02 g) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol reagiram com 0,12 mol (15,02 g) tetrafluoroborato de potássio (KBF₄) em 100 mL de acetona. Essa reação (2) permaneceu sob agitação por 24 h, e após isso foi filtrada para a remoção do cloreto de potássio, permanecendo o líquido iônico BMI.BF₄ dissolvido na acetona. Ao final do processo foi obtido um rendimento de 79 % do BMI.BF₄.

Figura 10: Reações para síntese do BMI.BF₄.



Fonte: A autora (2024).

4.1.2 Caracterização do BMI.BF₄

O BMI.BF₄ produzido foi caracterizado pelo seu índice de refração [87] usando um refratômetro de bancada do tipo Biobrix a pressão atmosférica nas temperaturas controladas de 20 e 25 °C.

4.2 SÍNTESE DO CATALISADOR 20% Pt/C PELO MÉTODO DE REDUÇÃO COM BORO-HIDRETO DE SÓDIO E SUA CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Síntese do catalisador 20% Pt/C pelo método de redução com borohidreto de sódio

A síntese do catalisador seguiu a metodologia descrita na literatura [88]. Na Tabela 4 estão descritos os reagentes usados e suas respectivas procedências.

Tabela 4: Reagentes usados na síntese do catalisador Pt/C.

Material	Fórmula molecular	Massa molar (g.mol⁻¹)	Marca
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	517,9	Sigma Aldrich
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	60,10	Farmax
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	37,87	Êxodo científica
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	BIOTEC
Carbono Vulcan XC-72R	-	-	Cabot

Fonte: A autora (2024).

A quantidade prevista de Pt no catalisador foi de 20%*m/m*. O pó de carbono (carbono Vulcan), 4 g, foi colocado em 25 mL água destilada e 25 mL de álcool isopropílico e levado ao ultrassom por 10 min. O sal precursor, 2,10 g do ácido hexacloroplatínico (VI) hexaidratado (H₂PtCl₆.6H₂O), foi dissolvido em 10 mL de água destilada e levado ao banho ultrassom por 10 min. As duas soluções foram, então, misturadas e agitadas.

Foi preparada uma solução de NaBH₄ em KOH 1,0 mol L⁻¹ considerando a razão molar de 2:1 de NaBH₄ com a Pt. A solução foi gotejada na mistura contendo os íons metálicos e o carbono Vulcan, a 80 °C, e sob agitação. Após, o produto da reação foi levado ao banho ultrassom por 30 min e então foi filtrado e lavado com água destilada até pH próximo de 7. Em seguida o produto formado foi seco em estufa a 100 °C, por 2 h.

4.2.2 Caracterização do catalisador Pt/C

4.2.2.1 Caracterização por análise termogravimétrica (TGA)

A quantidade de Pt no catalisador foi avaliada por análise termogravimétrica [89]. Foi utilizado o analisador PerkinElmer, modelo STA-8000 e cadinho de alumina. A amostra foi aquecida em atmosfera de oxigênio (O₂) e com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C.

4.2.2.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS)

A dispersão da Pt no suporte de carbono foi feita por microscopia eletrônica de varredura [90] com um microscópio modelo Zeiss EVO-MA10, com espectroscopia de energia dispersiva de raios X. A faixa de operação das tensões de aceleração foi de 1-20kV.

4.2.2.3 Caracterização por Difração de Raio-X (DRX)

A caracterização microestrutural do catalisador Pt/C foi feita difração de raioX com multipropósito EMPYREAN PANalytical, que opera a uma taxa de varredura de 4° s⁻¹ na faixa de 2θ = 5 a 100° usando radiação CuKα (1,54056 Å) [91]. O tamanho médio do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer [92], conforme equação (10). O parâmetro de rede e o tamanho médio do cristalito foram estimados usando o pico Pt (220) dos padrões de difração.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (10)$$

Onde d é o diâmetro médio da partícula em (nm); k é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas assumida como esférica (k=0,9 para partículas esféricas); λ é o comprimento de onda da radiação do Cu

correspondendo a 0,15406nm, β é a largura à meia altura em radianos do pico.

4.2.2.4 Caracterização da área eletroativa eletroquímica

A área eletroativa do catalisador Pt/C foi avaliada por voltametria cíclica [93]. Foi utilizado o Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 30 da Autolab Metrohm com uma célula eletroquímica composta por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contra eletrodo) imersos em uma solução eletrolítica.

O eletrodo de trabalho usado foi de carbono vítreo, o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl com KCl (3 mol/L) e o contra eletrodo um fio de platina. Primeiro o eletrodo de trabalho passou por polimento em alumina seguido de uma limpeza em banho ultrassom.

Foram preparadas duas tintas precursoras de camada catalítica (TPCCs) para o estudo eletroquímico da Pt/C sintetizada. A primeira delas foi composta por uma mistura de 2,0 mg de 24,5% Pt/C, 3,75 μl de solução 20% de Nafion e 500 μl de água deionizada, que foi colocada em banho ultrassom, por 30 min. A outra TPCC continha 4,0 mg de 24,5% Pt/C, 15 μl da solução de 5% PBI e 250 μl de dimetilacetamida (DMAc) que, também foi levada ao banho ultrassom por 30 min. Dessas misturas foram retiradas uma alíquota de 20 μl e 5,25 μl , respectivamente, ($\approx 19,4 \mu\text{g}$ de Pt) e em seguida essa alíquota foi depositada nos eletrodos de trabalho, previamente polidos, e secas com o auxílio de um secador.

As voltametrias cíclicas foram realizadas em triplicatas e em meio ácido (0,5 mol/L de H_2SO_4) saturado com gás N_2 por 30 min e com intervalo de potencial aplicado de -0,2 até 1,1 V vs. Ag/AgCl com KCl (3 mol L^{-1}). Após a estabilização dos processos na superfície do eletrodo, rodando 100 ciclos e velocidade de varredura 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ os voltamogramas cíclicos foram registrados com as três velocidades de varredura consideradas para o estudo 20 mVs^{-1} , 50 mV s^{-1} e 100 mV s^{-1} , a temperatura ambiente.

A área eletroquimicamente ativa (EASA-do inglês *electrochemical active surface area*) disponível para as reações eletroquímicas relacionada quantidade de H adsorvido pela superfície metálica da Pt foi calculada seguindo a equação (11):

$$EASA\left(\frac{m^2}{g}\right) = \frac{SA(m^2)}{m_{Pt}(g)} \quad (11)$$

Sendo SA a área superficial em m² calculada por equação (12):

$$SA(cm^2) = \frac{Q(\mu C)}{210(\mu C/cm^2)} \quad (12)$$

O 210 μC.cm⁻² representa a carga para a formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a platina lisa. Q da equação (13) representa a quantidade de carga em μC relativa à onda do H obtida pela integral do pico da região de dessorção do hidrogênio.

$$\text{Com } Q(C) = \frac{A(V.A)}{v\left(\frac{V}{s}\right)} \quad (13)$$

A é a área em (cm²) do pico da região dessorção do hidrogênio sendo que foi usada aplicada uma integral para sua determinação. *v* é a velocidade de varredura em V/s. E a *m_{Pt}*(g) é a massa de platina presente no eletrodo (a massa de platina presente na alíquota depositada sobre a superfície do eletrodo).

4.3 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI, FOSFONAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Para esse estudo preliminar foi considerado o uso de pó de PBI (100-mesh Powder) adquirido pela (Celazole®, PBI Performance Products INC) cuja massa molar média de 18.000 g mol⁻¹. O solvente utilizado foi a dimetilacetamida (DMAc) e o estabilizador cloreto de lítio (LiCl), da labSynth.

4.3.1 Preparação da solução de PBI

Inicialmente foi preparada uma solução de 0,1 % de LiCl em DMAc sob constante agitação a temperatura ambiente por 1 h. Em seguida foi

acrescentado PBI em pó para obter uma solução de 10 % de polímero. Essa solução foi colocada sob agitação e aquecimento a 160 °C, por 24 h. Após o resfriamento a solução foi filtrada com filtro de seringa hidrofílico de 0,22 µm para remover todo polímero que não foi dissolvido na solução.

4.3.2 Preparação das membranas de PBI por *casting*

As membranas foram preparadas por casting a partir da solução de 10% de PBI. Foram pipetados na placa de petri de diâmetro de 8,5 cm três diferentes volumes, 3,8; 4,0 e 4,2 mL da solução. As amostras foram, então, secas na estufa a vácuo na temperatura de 70 °C, por 24 h.

4.3.3 Teste de inchamento, com água, das membranas de PBI

Para avaliar a capacidade de absorção de água das membranas foram determinadas as suas a taxa de inchamento, em triplicata, conforme equação (14) [94,95]. As membranas secas foram mergulhadas em água deionizada a 70 °C por 24 h e, posteriormente, secas até massa constante.

$$\text{Taxa de inchamento (\%)} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (14)$$

Onde m_u representa a massa da membrana húmida e m_s corresponde a massa da membrana seca.

4.3.4 Impregnação das membranas de PBI com H₃PO₄

Antes da fosfonação, as membranas foram secas em estufa a 80 °C por 24 h e depois feita uma lavagem em água deionizada a 100 °C, por 3 h. Em seguida foi feita a última secagem na estufa a 80 °C por 24 h [96,97]. Após, as membranas foram fosfonadas em diferentes percentuais de H₃PO₄ (50%, 25% e 10%). As membranas foram imersas nas diferentes soluções de H₃PO₄ em temperatura ambiente por 24 h. O percentual de absorção de PA (% PA absorvido) foi calculado conforme descrito na equação (15)

$$\%PA = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad (15)$$

Onde m_f corresponde a massa das membranas após absorção do ácido fosfórico e sua secagem na estufa e m_i corresponde a massa inicial da membrana antes do processo de impregnação com ácido. Para o nível de dopagem (ADL) o qual é referente ao número de moléculas de PA por cada unidade de repetição do polímero foi calculado conforme a equação (16)

$$ADL = \frac{W_{PA} - W_{seco}}{M_{PA}} \div \frac{W_{seco}}{M_{PBI}} \quad (16)$$

Onde, W_{seco} é o peso da membrana não dopada e W_{PA} é o peso da membrana dopada com PA. M_{PA} e M_{PBI} são a massa molar do ácido fosfórico e a massa molar por unidade do PBI, respectivamente.

4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DA MEMBRANA DE PBI NO SEU GRAU DE DOPAGEM E INCHAMENTO

4.4.1 Preparação das membranas de PBI com diferentes espessuras

Foram adicionados 12 mL da solução de PBI 10 % em placa de petri de diferentes diâmetros, 9,5 e 15,5 cm. As placas de petri foram levadas à estufa para secagem a 70°C, por 24h, para se obter membranas com diferentes espessuras.

As membranas produzidas nas placas de Petri de $\Phi = 15,5$ cm foram nomeadas de PBI-EF (membrana de PBI com espessura fina) e tiveram sua espessura mensurada em 10 pontos já as membranas produzidas nas placas de petri de $\Phi = 9,5$ cm foram nomeadas de PBI-EG (membrana de PBI com espessura grossa) e sua espessura foi então medida em 5 diferentes pontos a fim de determinar sua espessura média.

4.4.2 Teste de inchamento com água das membranas com diferentes espessuras, PBI-EG e PBI-EF

As membranas de PBI com diferentes espessuras, PBI-EG e PBI-EF, foram submetidas ao teste de inchamento com água, em triplicata, conforme descrito no item 4.3.3 para determinar a influência da espessura na capacidade da membrana de absorver água.

4.4.3 Impregnação das membranas PBI-EG e PBI-EF no PA

Para avaliar o efeito da espessura das membranas de PBI no seu grau

de dopagem com ácido fosfórico foi feito o teste de impregnação no ácido fosfórico conforme descrito em 4.3.4 e calculado seu %PA e ADL.

4.5 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI INCORPORADAS COM O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄ (PBI-LI)

4.5.1 Preparação das membranas de PBI com diferentes percentuais de BMI.BF₄

Foram preparadas membranas de PBI com o LI BMI.BF₄ em percentuais de 2; 5; e 10%. O processo de incorporação do LI na membrana está descrito na literatura [27].As membranas com o LI BMI.BF₄ foram preparadas pela adição dos respectivos percentuais em soluções de 10% de PBI 10% e agitação magnética por aproximadamente 3 h.

Após, 4,2 mL de solução foi vertido em placas de Petri de 8,5 cm de diâmetro e foram levados para a estufa até secagem, por 24h a 70 °C.As membranas preparadas com 2% de BMI.BF₄ foram nomeadas de PBI-LI2 de mesma forma para as de 5% de LI foram nomeadas de PBI-LI5 e por fim membranas com 10% nomeadas de PBI-LI10.

4.5.2 Teste de inchamento, impregnação no PA e lixiviação das membranas de PBI e PBI-LI

O teste de inchamento seguiu a metodologia descrita em 4.3.3. O teste de impregnação do ácido fosfórico foi feito com três pedaços de cada membrana produzida que cortados foram secos e imersos no ácido fosfórico 25% por 24 h a temperatura ambiente. Essas membranas, após sua imersão no ácido

fosfórico, foram secadas na estufa por 24 h a 70°C. O percentual de absorção de PA (% PA absorvido) e ADL foram calculados conforme descrito em 4.3.4.

Foi feito o teste de lixiviação para estimar a quantidade ácido fosfórico lixiviado das membranas, após um certo tempo de operação. Para isso as membranas foram mergulhadas em 1000 mL de água demonizada a 100 °C por 48 h, após o processo de impregnação com PA, e determinado a diferença de massa antes (m_i) e após mergulhar na água pelo tempo estimado (m_f) para calcular o % lixiviação seguindo a equação (17):

$$\%lixiviação = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (17)$$

Onde m_i representa a massa das membranas impregnadas no ácido e secas e m_f a massa dessas membranas após imersão na água deionizada por 48 h a 100 °C.

4.6 PREPARAÇÃO DAS BLENDS DE PBI-COPOLI (ST-DVB) E PBI-TERPOLI (ST-VIM-DVB)

Foram utilizados os monômeros divinil-benzeno (dvb), estireno (St) e 1-vinilimidazol (VIm) além do iniciador da reação de polimerização o peróxido de benzoila. Esses reagentes com suas características estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Reagentes usados na síntese do copolímero e terpolímero.

Material	Massa molar (g mol ⁻¹)	Marca	Pureza
Estireno (St)	104,15	Sigma aldrich	≥ 99%
Divinil-benzeno (dvb)	130,19	Sigma aldrich	80%
1-Vinilimidazol (VIm)	94,11	Sigma aldrich	≥ 99%
Peróxido de benzoíla	242,23	Dinâmica	

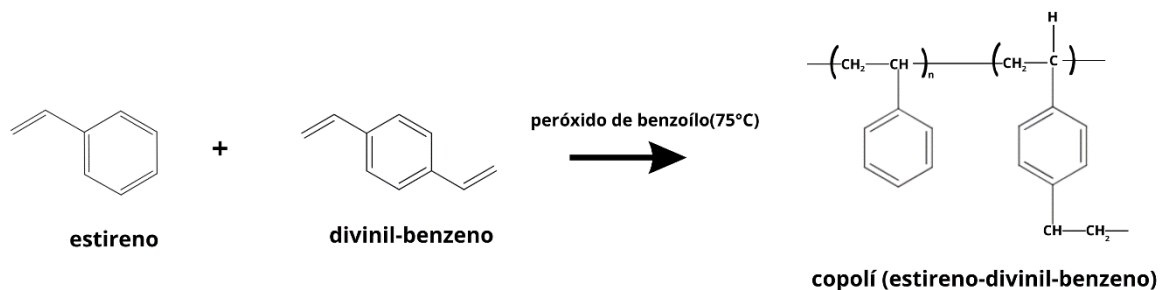
Fonte: A autora (2024).

A preparação das membranas de PBI com a rede de copoli ou terpoli foi feita conforme descrito na literatura [24,67].

4.6.1 Preparação das blendas de PBI com copoli (St-dvb)

O esquema da síntese do copoli (St-dvb) está descrita na Figura 11:

Figura 11:Esquema da síntese do copoli (St-dvb).



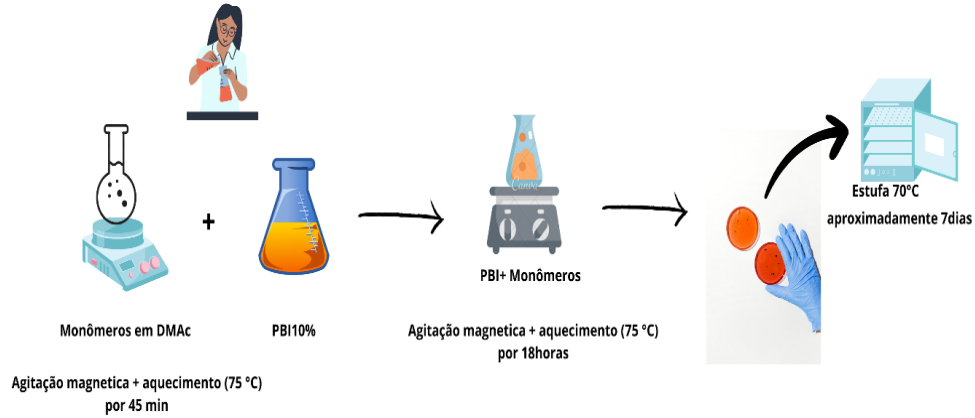
Fonte: A autora (2024).

As blendas de PBI com o copolímero estirênico foi feita em três diferentes percentuais, sendo 10% de copoli (St-dvb), 20% de copoli (St-dvb) e 30% copoli (St-dvb). A proporção molar do divinil-benzeno para estireno foi de 7,6% ($n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$). A proporção, em massa, do estireno para o PBI foi de 10, 20 ou 30% ($m_{St}=30\%m_{PBI}$). A quantidade de peróxido de benzoíla foi de 5%, em mol, relativo aos monômeros ($n_{peróxido\ de\ benzoíla}=5\% (n_{St}+n_{dvb})$).

Os monômeros estireno e divinil-benzeno (St-dvb) e o iniciador da reação foram adicionados a 5 mL de DMAc e ficaram em agitação magnética e aquecimento a 75°C por 45 min. Após foi adicionada a solução de 10 % de PBI. A solução resultante foi mantida em aquecimento a 75°C e agitação magnética por 18 h. Após esse tempo essa solução resultante foi ao banho ultrassom por 30 min. Após esse tempo essa solução resultante foi vertida em placas de petri as quais foram vedadas com tampa, para evitar que a vaporização dos monômeros. Após, as tampas foram removidas e as placas de petri levadas à estufa por, aproximadamente, 7 dias a 70 °C. O esquema da preparação das membranas de

PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) pode ser visto na Figura 12.

Figura 12: Esquema ilustrativo da preparação das blendas de PBI-copoli (St-dvb).



Fonte: A autora (2024).

Na tabela 6 estão apresentadas as nomenclaturas dadas às blendas de PBI e copoli (St-dvb) preparadas com os diferentes percentuais.

Tabela 6: Nomenclatura das membranas de PBI-copoli (St-dvb).

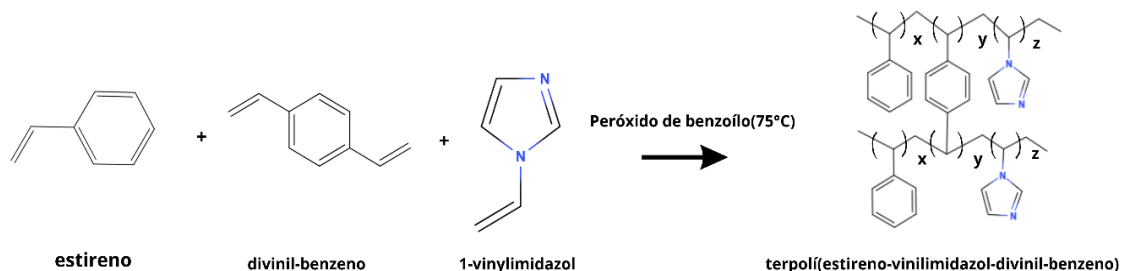
Nome da blenda	Copolímero adicionado ao PBI	Quantitativo
PBI-copoli10	copoli (St-dvb)10%	$m_{St}=10\%$ m_{PBI} $n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$ $n_{peroxido\ de\ benzoila}=5\%$ ($n_{St}+n_{dvb}$)
PBI-copoli20	copoli (St-dvb)20%	$m_{St}=20\%$ m_{PBI} $n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$ $n_{peroxido\ de\ benzoila}=5\%$ ($n_{St}+n_{dvb}$)
PBI-copoli30	copoli (St-dvb)30%	$m_{St}=30\%$ m_{PBI} $n_{DVb}/n_{St}=7,6\%$ $n_{peroxido\ de\ benzoila}=5\%$ ($n_{St}+n_{dvb}$)

Fonte: A autora (2024).

4.6.2 Preparação das blendas de PBI-terpoli (St-VIm-dvb)

O esquema da síntese do terpoli (St-VIm-DVB) está descrito na Figura 13.

Figura 13:Esquema da síntese do terpoli (St-VIm-DVB).



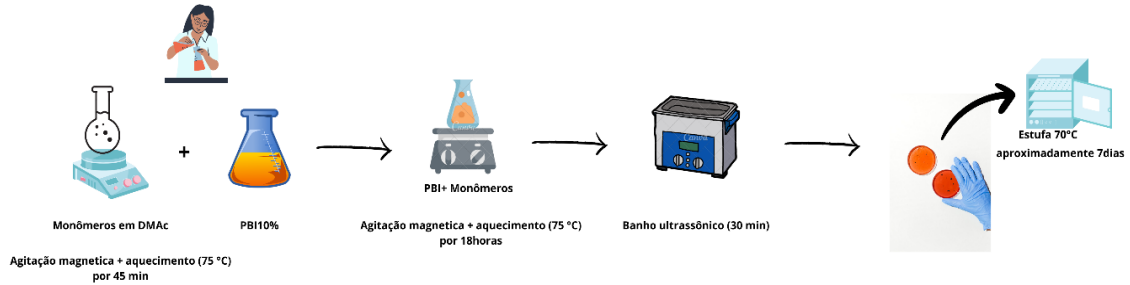
Fonte: A autora (2024).

A preparação das blendas do PBI com o terpolímero estirênico ocorreu com três diferentes percentuais, com 10% de terpoli (St-VIm-dvb), 20% de terpoli (St-VIm-dvb) e terpoli 30% de (St-VIm-dvb). A proporção molar do divinil-benzeno para estireno foi de 7,6% ($n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$). A proporção molar do estireno com o vinil-imidazol para foi de 100% ($n_{St}/n_{VIm}=1$). A proporção, em massa, do estireno para o PBI foi de 10, 20 ou 30% ($m_{St}=30\%m_{PBI}$). A proporção, em massa, do estireno para o PBI foi de 10, 20 ou 30% ($m_{St}=30\%m_{PBI}$). A quantidade de peróxido de benzoíla foi de 5%, em mol, relativo aos monômeros ($n_{\text{peróxido de benzoíla}}=5\%(n_{St}+n_{dvb}+n_{VIm})$).

Os monômeros estirenos, divinil-benzeno e vinil-imidazol (St-VIm-dvb) e o iniciador da reação foram adicionados a 5 mL de DMAc e ficaram em agitação magnética e aquecimento a 75 °C por 45 min. Após foi adicionada a solução de 10 % de PBI. A solução resultante foi mantida em aquecimento a 75°C e agitação magnética por 18 h. Após esse tempo essa solução resultante vai ao banho ultrassom por 30 min. Após esse tempo essa solução resultante foi vertida em placas de petri as quais foram vedadas com tampa, para evitar que a vaporização dos monômeros. Após, as tampas foram removidas e as placas de petri levadas à estufa por, aproximadamente, 7 dias a 70 °C. O esquema da preparação das membranas de PBI com copoli (estireno/divinil-benzeno) pode ser

visto na Figura 14.

Figura 14: Esquemática dos passos para preparar blends de PBI-copoli (St-VIm-dvb).



Fonte: A autora (2024).

Na tabela 7 estão apresentadas as nomenclaturas dadas às blends de PBI e terpoli (St-VIm-dvb) preparadas com diferentes percentuais.

Tabela 7: Nomenclatura das membranas de PBI-terpoli (St-VIm-dvb).

Nome da blenda	Terpolímero adicionado ao PBI	Quantitativo
PBI-terpoli10	terpoli (St-VIm-dvb)10%	$m_{St}=10\%m_{PBI}$ $n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$ $n_{peroxido\ de\ benzoila}=5\% (n_{St}+n_{dvb}+n_{VIm})$ $n_{St}/n_{VIm}=1$
PBI-terpoli20	terpoli (St-VIm-dvb)20%	$m_{St}=20\%m_{PBI}$ $n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$ $n_{peroxido\ de\ benzoila}=5\% (n_{St}+n_{dvb}+n_{VIm})$ $n_{St}/n_{VIm}=1$
PBI-terpoli30	terpoli (St-VIm-dvb)30%	$m_{St}=30\%m_{PBI}$ $n_{dvb}/n_{St}=7,6\%$ $n_{peroxido\ de\ benzoila}=5\% (n_{St}+n_{dvb}+n_{VIm})$ $n_{St}/n_{VIm}=1$

Fonte: A autora (2024).

4.6.3 Caracterização das blendas de PBI-copoli (St-dvb) e PBI-terpoli (St-VIm-DVB)

4.6.3.1 *Avaliação da estabilidade das membranas pelo teste de solubilidade*

A formação da rede polimérica foi avaliada pelo teste de solubilidade das membranas PBI-copoli (St-dvb) e PBI-terpoli (St-VIm-DVB) imersas no solvente DMAc em função do tempo.

4.6.3.2 *Teste de inchamento, impregnação de ácido fosfórico e lixiviação das membranas*

O inchamento, a impregnação de ácido fosfórico e a lixiviação das membranas dos copolímeros e o terpolímeros estirênicos foram feitos conforme descrito no item 4.5.2.

4.6.3.3 *Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Para avaliar a morfologia das membranas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo Zeiss EVO-MA10, com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. A faixa de operação das tensões de aceleração foi de 1-20kV. Gerando imagens da superfície e dos cortes transversais, a fim de avaliar a sua homogeneidade e aparência.

4.6.3.4 *Espectroscopia de adsorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

A avaliação da estrutura química dos polímeros foi feita por FTIR usando um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Frontier MIR+SP10 STD da Perkin Elmer e como amostra a própria membrana [98].

4.6.3.5 Ângulo de contato

Para caracterizar a molhabilidade das superfícies das blendas foi feita a medida do ângulo de contato. Na medida é depositada uma gota de água sobre a superfície do material e com o uso de um microscópio óptico foi feita capturada da imagem do contato dessa gota com a superfície do material. Quando valores ângulo de contato ficam entre $0 < \Theta \leq 90^\circ$ pode-se considerar a superfície do material como hidrofílica, quando valores são de $\Theta \geq 90^\circ$, a superfície é considerada hidrofóbica [99].

4.6.3.6 Condutividade protônica das membranas

Para determinar a condutividade protônica das membranas selecionadas foi feita a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) utilizando-se um potenciostato Zahner Zennium Electrochemical Workstation. A faixa de frequência utilizada foi de 4 MHz a 1 MHz, com amplitude de 20 mA. A condutividade foi medida em temperatura controlada em uma câmara climática (WK3 600/40, Weiss Umwelttechnik GmbH), variando de 40 a 160 °C. A membrana foi introduzida entre dois eletrodos de platina, e para o cálculo da condutividade protônica na direção longitudinal [100] foi aplicada a equação 18:

$$\sigma = \frac{L}{RdA} \quad (18)$$

Onde L reflete a distância entre os eletrodos (cm), R à resistência calculada pelo espectro EIE (Ω), d corresponde a largura da membrana (cm) e A à espessura da membrana (cm).

4.6.3.7 Preparação do MEA

Foram preparados dois tipos de conjuntos de eletrodo-membrana-eletrodo (MEA), um utilizando Nafion o outro solução de PBI no binder da tinta. Foram preparadas tintas de catalisadores com $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt. Para o teste na célula feito com membranas de PBI foi preparada uma tinta catalisadora com

0,0117g de 24,5% Pt/C, 0,0680 g de solução de PBI 10% e mais 200µL de DMAc os quais são levados ao banho ultrassom por 30min antes de depositá-los no tecido de carbono cortado na dimensão de 2,4 x 2,4 cm.

Para os testes na célula feito com membrana de Nafion 117 foi preparada uma tinta catalisadora com 0,0117g de 24,5% Pt/C mais 0,0680 g de solução de Nafion 10% e mais 200µL de água deionizada. O MEA preparado com membrana de PBI foi prensado com 2 ton a 145 °C por 8 min. O conjunto MEA preparado com membrana de Nafion foi prensado a quente por 3 min a 115 °C e pressão de 1 ton.

4.6.3.8 Curva de polarização

A avaliação das curvas de polarização foi feita pelos de testes de descarga em uma estação de testes (Scribner Associates – modelo, 850C) e um potenciostato PGSTAT30 Autolab (Metrohm), com parâmetros operacionais padrão da estação de testes, tais como temperatura operacional de 80 °C, fluxo e temperatura dos gases para o H₂ 100 mL/min a 95 °C e para o O₂ 200mL/min a 85°C.

4.6.3.9 Condutividade protônica dos MEAs

Para determinar a condutividade protônica dos MEAs foram feitos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os espectros de impedância foram obtidos com o auxílio de uma estação de testes (Scribner Associates – modelo, 850C) e um potenciostato PGSTAT30 Autolab (Metrohm) em uma faixa de frequência 10⁶ Hz a 0,1 Hz e amplitude 0,01 V a temperatura de 80°C. Os testes foram realizados após o do desempenho da célula, no potencial de 0,6 V. Os espectros foram feitos com os valores de impedância em um plano complexo (parte imaginária x parte real). Para o cálculo da condutividade protônica do MEA utilizou-se a equação (19)

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (19)$$

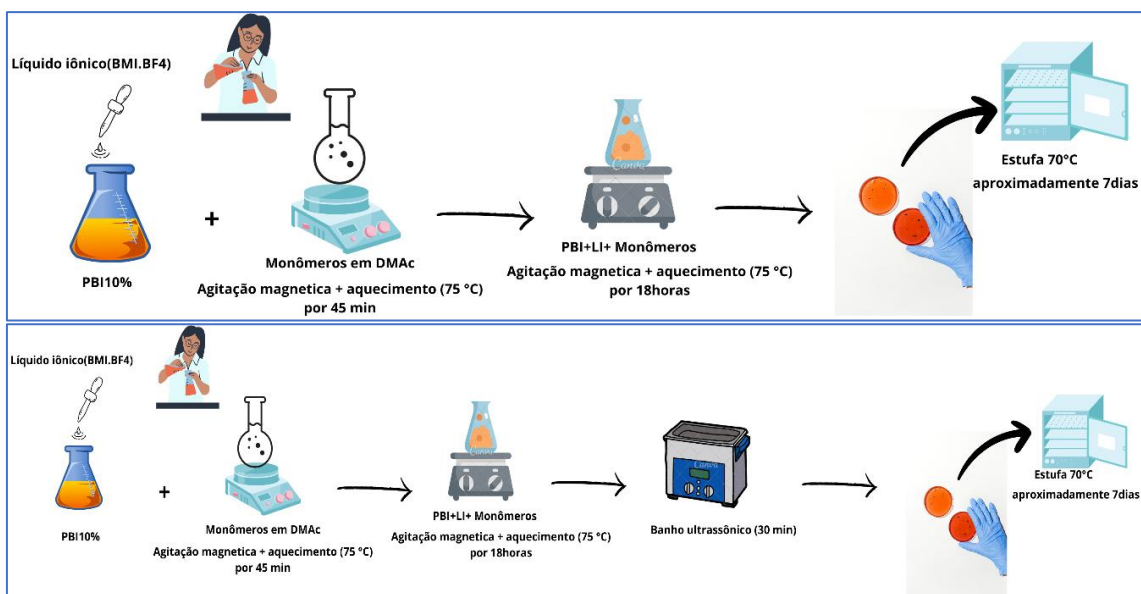
sendo L a distância entre os eletrodos em cm, R a resistência determinada pelo espectro de EIE em Ω, A à área da membrana em cm² e σ a condutividade

protônica em $S\text{ cm}^{-1}$ [101].

4.7 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PBI-COPOLI E PBI-TERPOLI INCORPORADAS COM O BMI.BF₄

Para a preparação das membranas de PBI-copoli e PBI-terpoli incorporados com o LI BMI.BF₄, em diferentes concentrações, foi seguida a mesma metodologia e proporções dos monômeros descritos anteriormente nos tópicos 4.6.1 e 4.6.2. O líquido iônico BMI.BF₄ foi adicionado à solução de PBI 10% antes da adição dos monômeros e iniciador. O esquema do procedimento pode ser visto na Figura 15. As quantidades de LI BMI.BF₄ adicionado à solução de PBI 10% foi de 2; 5 e 10%, em massa, com relação a massa do polímero presente na solução.

Figura 15: Método de preparo de membranas PBI-copoli-LI acima e PBI-terpoli-LI abaixo.

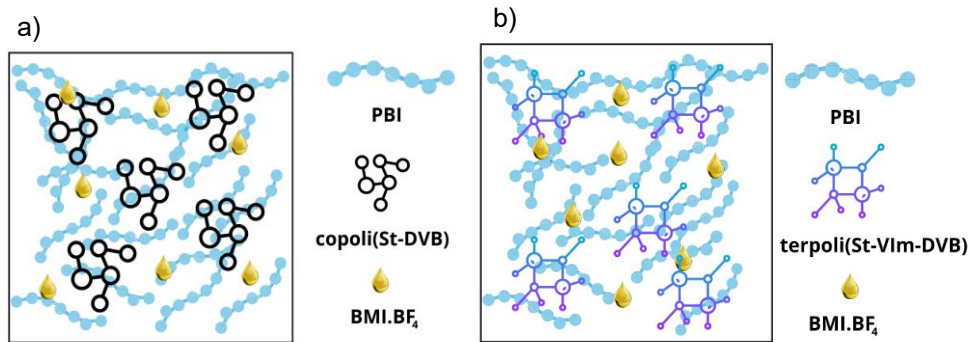


Fonte: A autora (2024).

A estrutura das membranas de copolímero e terpolímero estirênico com o PBI, e o

LI BMI.BF₄ pode ser visto na Figura 16.

Figura 16: Representação ilustrativa das membranas reticuladas e incorporadas com o LI BMI.BF₄ em a) PBI-copoli-LI e em b) PBI-terpoli-LI.



Fonte: A autora (2024).

4.7.1 Caracterização das blendas PBI-copoli-LI e PBI-terpoli-LI

Membranas de PBI-copoli-LI e membranas de PBI-terpoli-LI foram submetidas aos testes de inchamento, impregnação no PA e lixiviação, conforme item 4.5.2. Para avaliar a superfície foram feitas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) 4.6.3.3. A estrutura química das blendas com LI BMI.BF₄ foi feita por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), conforme item 4.6.3.4.

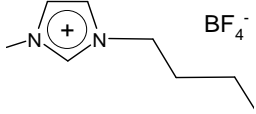
A molhabilidade das membranas foi avaliada pelo ângulo de contato conforme item 4.6.3.5. As curvas de polarização das membranas foram feitas conforme item 4.6.3.9. A condutividade protônica dos MEAs foi feita conforme item 4.6.3.8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄

Na Tabela 8 são apresentadas as principais características do LI BMI.BF₄.

Tabela 8: Características principais do LI BMI.BF₄.

Líquido iônico	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Condutância específica (S m ⁻¹)	Fórmula estrutural plana
BMI.BF₄ (Aprótico)	C ₈ H ₁₅ N ₂ BF ₄	226,03	5,77	

Fonte: A autora (2024).

O índice de refração mensurado para a solução de BMI.BF₄ 1,0 mol L⁻¹ em T=20°C foi de 1,4165 e para T=25°C foi de 1,4145. Na literatura [102], foram encontrados valores muito próximos, de 1,42592 a 20 °C e de 1,4197 a 1,42475 a 25°C [102-106]. Essa variação positiva, entre 0,4 e 0,7%, dos valores medidos e da literatura indicam que foi produzido o BMI.BF₄ com elevado grau de pureza.

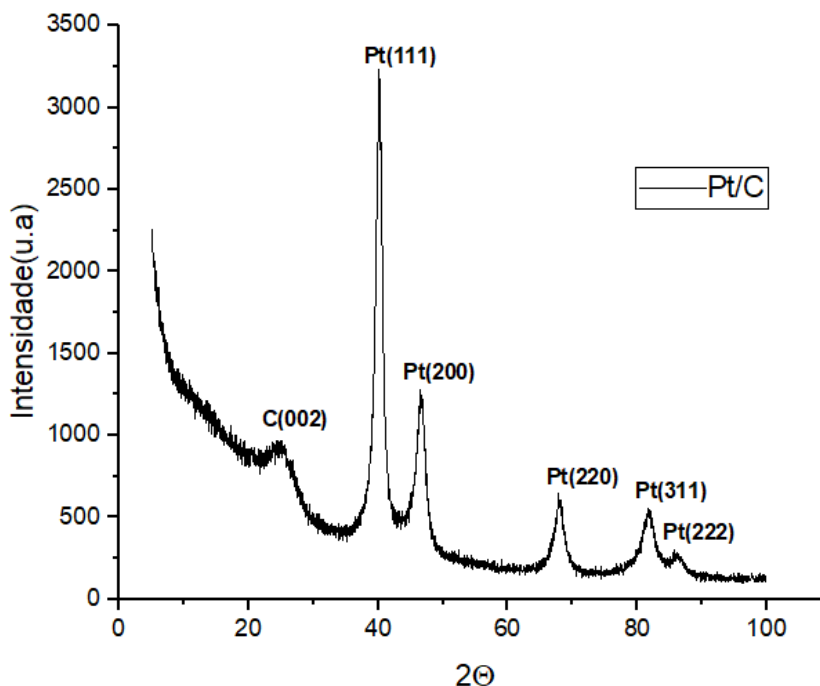
5.2 SÍNTESE DO CATALISADOR PT/C PELO MÉTODO DE REDUÇÃO DO BORO HIDRETO DE SÓDIO

5.2.1 Difração de Raios X

A Figura 17 apresenta o difratograma de raio X do eletrocatalisador Pt/C sintetizado

pelo método de redução de borohidreto de sódio.

Figura 17: Difratoograma de raios X do catalisador Pt/C.



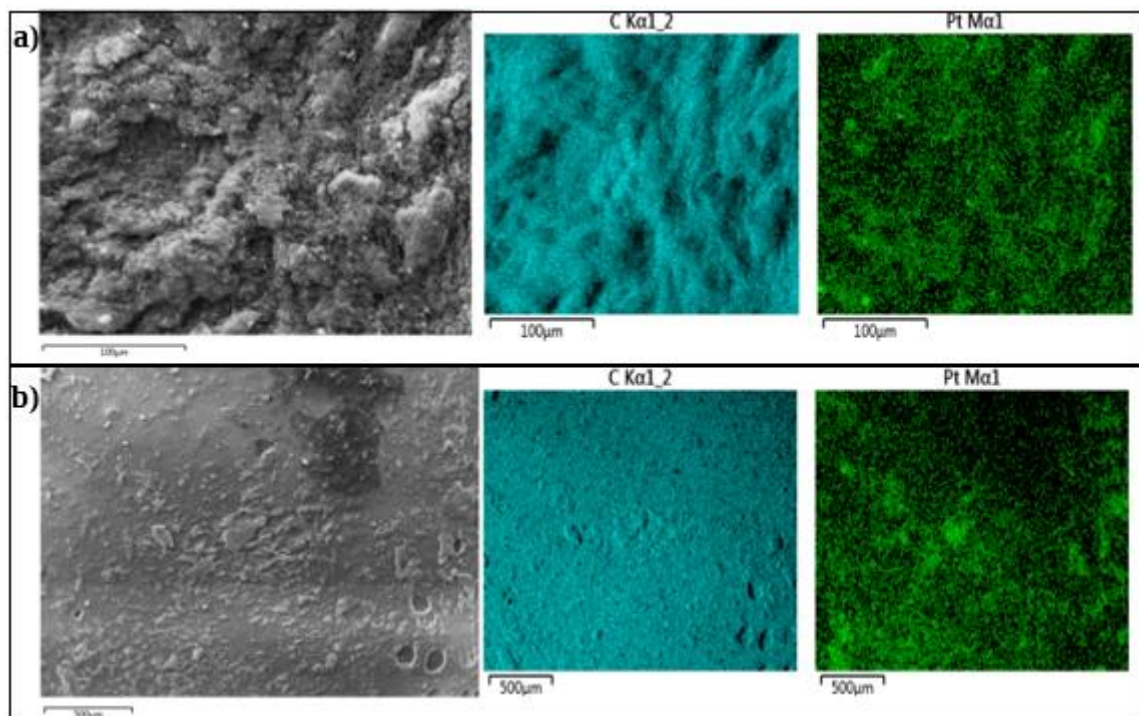
Fonte: A autora (2024).

O difratograma mostra um pico em $2\theta = 25^\circ$ atribuído a estrutura hexagonal do suporte de carbono, com índice de Miller 002. Outros cinco picos em $2\theta = 39,9^\circ$; $2\theta = 46,6^\circ$; $2\theta = 67,5^\circ$; $2\theta = 81,8^\circ$ e $2\theta = 86,1^\circ$ cuja estrutura cúbica de face centrada da Pt, com planos (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, são observados [92,107-111]. Foi utilizada a equação de Scherrer para estimar o valor do diâmetro médio do cristalito de Pt no plano (220), que obteve o valor médio de 3,91 nm.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Pt/C

Na Figura 18 são apresentadas as micrografias do eletrocatalisador Pt/C, com ampliações de a) 100 μm e b) 500 μm , ao lado de seus respectivos mapas de composição de platina e carbono. As imagens mostram a morfologia da estrutura da platina dispersa no suporte de carbono sendo que a superfície do material se apresenta rugosa e sem a presença de aglomerados de partículas. Além disso, a Pt parece estar uniformemente dispersa na superfície do carbono, o que indica que seu uso é apropriado como eletrocatalisador.

Figura 18: Micrografia do eletrocatalisador Pt/C com diferentes amplitudes a)100 μm b)500 μm .

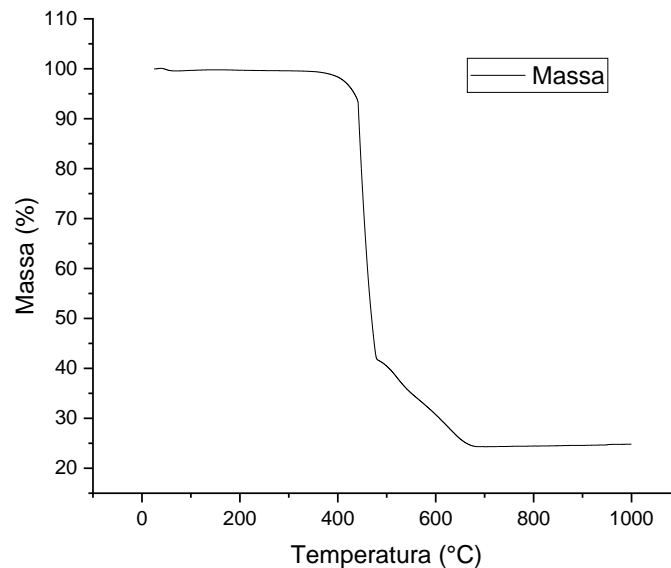


Fonte: A autora (2024).

5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) do eletrocatalisador Pt/C

Foi feita a análise termogravimétrica para determinação da quantidade de platina carregada no eletrocatalisador. O termograma é apresentado na Figura 19. Pode-se observar uma queda acentuada na massa em temperaturas superiores a 350 °C que é atribuída a queima do suporte de carbono Vulcan 72 [112-114] restando ao final um percentual de 24,5% da massa, a qual corresponde a quantidade de platina. Esse percentual 24,5% Pt/C é bastante próximo ao valor nominal definido no processo de síntese.

Figura 19: TGA do pó de Pt/C sintetizado sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 20ml/min.



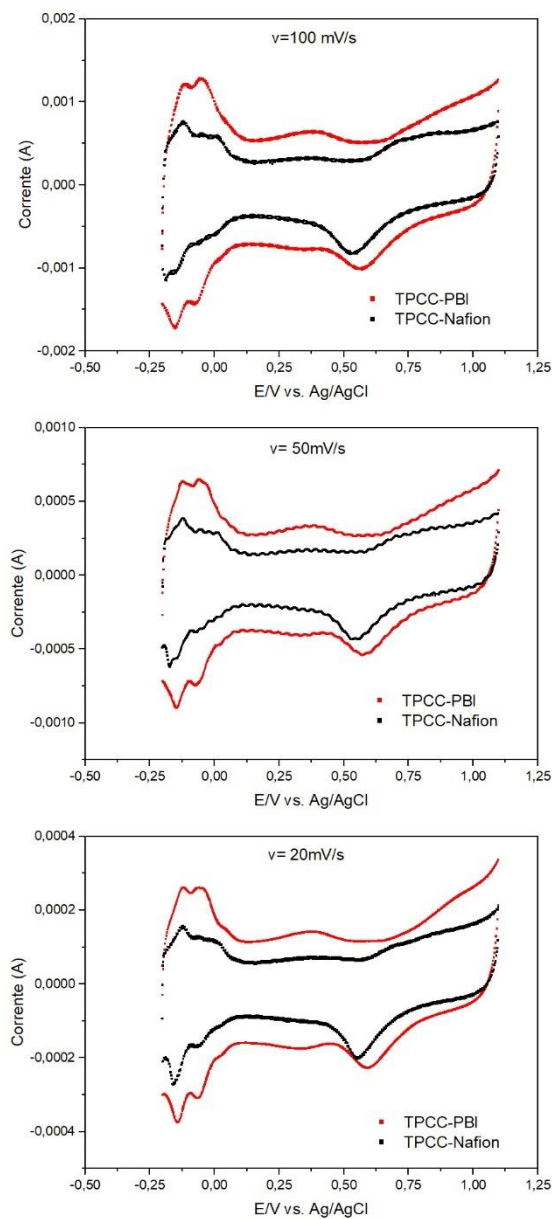
Fonte: A autora (2024).

5.2.4 Caracterização da área eletroativa do eletrocatalisador Pt/C

Na Figura 20 é possível observar a voltametria das TPCC sendo que

a de Pt/C com o polímero PBI foi nomeada de TPCC-PBI e de Pt/C com o polímero Nafion foram nomeadas por TPCC-Nafion. Os picos de redução do hidrogênio, que correm entre os intervalos de potencial de -0,2 a 0,05 V, se apresentam com diferentes valores de corrente, para as diferentes TPCC.

Figura 20: Voltamogramas da TPCC-PBI e TPCC-Nafion em velocidades de 100mV/s, 50mV/s e 20mV/s.



Fonte: A autora (2024).

As áreas eletroativas (EASA) foram calculadas, com a velocidade de varredura de 50 mV s, e estão dispostas na Tabela 9. Os resultados indicaram maior valor de EASA para a TPCC-PBI do que para a TPCC-Nafion, 32 e 21 g cm², respectivamente. As TPCCs consistem em um eletrocatalisador de Pt suportada em carbono com um polímero que pode ser condutor de prótons, no caso da Nafion, e que se estrutura de forma tridimensional. No caso do PBI, mesmo ele não sendo um condutor de prótons, ele parece interagir de forma efetiva com a superfície do carbono, cobrindo seus poros e evitando a deposição da Pt neles. Assim, a Pt fica mais disponível para os processos de oxirredução. Essa vantagem parece suplantar àquela oferecida pela Nafion de promover a mobilidade protônica.

Tabela 9: Valores das EASA das amostras em estudo.

Tinta catalítica	EASA (g/cm²)
TPCC-Nafion	21
TPCC-PBI	32

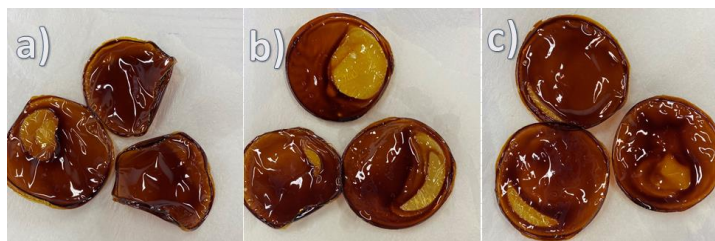
Fonte: A autora (2024).

5.3 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI, POR CASTING, E FOSFONAÇÃO

5.3.1 Preparação de membranas de PBI por casting

A Figura 21 mostra a fotografia das membranas preparadas a partir de volumes de 3,8, 4,0 e 4,2 mL da solução de PBI 10% e a Tabela 10 suas espessuras médias. Apesar de todas as membranas produzidas oferecerem uma estrutura dimensional, aquelas produzidas com 4,2 mL de solução apresentam maior área homogênea, ou seja, que possa ser aproveitada para a produção de um MEA e posterior uso em uma PEMFC.

Figura 21: Membranas preparadas por casting a partir de volumes de a) 3,8mL, b) 4,0mL e c) 4,2ml da solução PBI 10%.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 10: Avaliação da espessura das membranas em decorrência do uso de diferentes volumes de solução de PBI.

Volume (mL)	P₁ (μm)	P₂ (μm)	P₃ (μm)	P₄ (μm)	P₅ (μm)	e_m (μm)
3,8	52,0	55,0	66,0	69,0	63,0	61 ± 7
3,8	69,0	56,0	62,0	61,0	72,0	64 ± 6
3,8	68,0	73,0	72,0	74,0	64,0	70 ± 4
4,0	77,0	84,0	66,0	69,0	75,0	74 ± 7
4,0	80,0	79,0	82,0	100,0	58,0	80 ± 18
4,0	81,0	82,0	65,0	75,0	79,0	76 ± 7
4,2	84,0	70,0	87,0	90,0	77,0	82 ± 8
4,2	89,0	85,0	88,0	56,0	89,0	81 ± 14
4,2	79,0	89,0	68,0	95,0	75,0	81 ± 11

Fonte: A autora (2024).

Observa-se pelos resultados da Tabela 10 que há pouca variação na espessura das membranas, com uma tendência de os valores de espessura aumentarem com o aumento da concentração da solução de PBI, assumindo valores médios de 65, 76 e 81 μm.

5.3.2 Fosfonação das membranas de PBI produzidas por casting

O PBI é um polímero básico, que não conduz prótons, e pode reagir com ácidos fortes. Sua alta condutividade só pode ser obtida com ácidos dopantes, e o ácido fosfórico é o mais amplamente aplicado devido à sua alta condutividade intrínseca, estabilidade térmica e baixa pressão de vapor. Para o estudo do grau de fosfonação com diferentes concentrações de PA foram escolhidas as membranas preparadas a partir da solução de PBI 10% com alíquota 3,8 e 4,2mL, pois essas membranas apresentaram uma leve diferença nas suas medidas de espessura, 65 e 81 μm , respectivamente.

Foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de PA durante o processo de fosfonação com a imersão das membranas nas soluções de PA de 10%, 25% e 50%. A Tabela 11 apresenta os valores de percentual absorção de PA para as membranas com espessura média de 65 μm , sendo as 3 vias denominadas PBI-50.1, PBI-50.2 e PBI-50.3, e 81 μm , sendo as 3 vias denominadas PBI-50.4, PBI-50.5 e PBI-50.6, todas imersas em solução de PA 50%.

Pelos resultados obtidos observa-se que as amostras com espessura de 65 μm apresentaram 33 ± 1 % de %absorção de PA enquanto aquelas com 81 μm %absorção de PA igual a 31 ± 3 %. Esses valores indicam que nessa faixa de espessura essa concentração de PA parece não influenciar na absorção do PA.

Tabela 11: Membranas fosfonadas com H_3PO_4 50%.

Membrana	m_i (g)	m_{sf} (g)	% PA
PBI-50.1	0,0924	0,1240	34
PBI-50.2	0,0906	0,1203	33
PBI-50.3	0,0711	0,0936	32
PBI-50.4	0,1002	0,1315	31
PBI-50.5	0,1010	0,1289	28
PBI-50.6	0,1779	0,2378	34

Fonte: A autora (2024).

Para o estudo com solução de PA 25% a Tabela 12 apresentadas os resultados para as amostras PBI-25.1, PBI-25.2 e PBI-25.3, aquelas com

espessura de 65 μm , e para PBI-25.04 e PBI-25.05 e PBI-25.06 aquelas com 81 μm de espessura, todas imersas em solução de PA 25%. Os resultados apontam para um % absorção de PA igual a 23 ± 3 % para as membranas com 65 μm de espessura e 22 ± 1 % para aquelas com 81 μm de espessura. Nessa concentração de PA essa faixa de espessura parece não influenciar no processo de absorção do ácido.

Tabela 12: Membranas fosfonadas com H_3PO_4 25%.

Membrana	m_i (g)	m_{sf} (g)	% PA
PBI-25.1	0,0946	0,1151	22
PBI-25.2	0,0975	0,1175	21
PBI-25.3	0,0929	0,1171	26
PBI-25.4	0,0950	0,1170	23
PBI-25.5	0,1897	0,2291	21
PBI-25.6	0,1766	0,2130	21

Fonte: A autora (2024).

Finalmente, para o estudo com solução de PA 10% a Tabela 13 apresentadas os resultados para as amostras PBI-10.1, PBI-10.2 e PBI-10.3, aquelas com espessura de 65 μm , e para PBI-10.04 e PBI-10.05 e PBI-10.06 aquelas com 81 μm de espessura, todas imersas em solução de PA 10%. Os resultados apontam para um percentual absorção de PA igual a $12,6 \pm 0,6$ % para as membranas com 65 μm de espessura e $11,8 \pm 0,8$ % para aquelas com 81 μm de espessura. Nessa concentração de PA essa faixa de espessura parece não influenciar no processo de absorção do ácido. Para essa concentração de espessura e concentração de PA parece não haver influência no processo de absorção do PA.

Tabela 13: Membranas fosfonadas com H_3PO_4 10%.

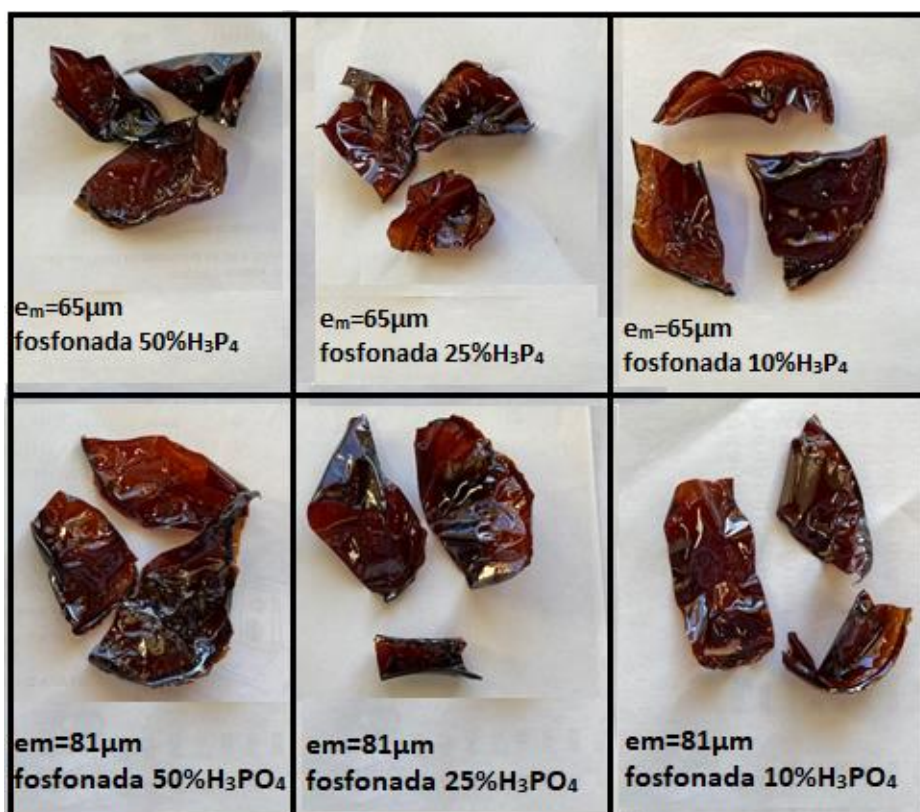
Membrana	m_i (g)	m_{sf} (g)	% PA
PBI-10.1	0,0707	0,0791	11,9
PBI-10.2	0,0866	0,0979	13,0
PBI-10.3	0,0809	0,0913	12,9
PBI-10.4	0,0851	0,0945	11,0

PBI-10.5	0,0783	0,0875	11,7
PBI-10.6	0,1037	0,1168	12,6

Fonte: A autora (2024).

Com relação a influência da concentração da solução do PA no processo de fosfonação observa-se que as diferentes concentrações de PA propiciam diferentes teores de incorporação na membrana. À medida que a solução fica diluída, a absorção varia de 31 a 11, 8 % para as membranas com 81 μm de espessura e de 33 para 12,6 % para aquelas com 65 μm de espessura. A aparência das membranas com diferentes espessuras e fosfonadas com diferentes concentrações de PA podem ser vistas na Figura 22.

Figura 22: Membranas com diferentes espessuras fosfonadas com diferentes concentrações de ácido fosfórico.



Fonte: A autora (2024).

Com relação a aparência e estabilidade dimensional as membranas com espessura média de 81 μm apresentaram uma resistência ao manuseio comparativamente àquelas com 65 μm e, portanto, foi considerada mais adequada

para uso. Já com relação a concentração de PA utilizada na fosfonação, foi possível observar que aquelas fosfonadas com solução de PA 50% ficaram menos maleáveis e mais aptas a se quebrar ao manuseio em comparação com aquelas fosfonadas com PA 25% e 10%. Buscando associar teor de PA absorvido, estabilidade dimensional e aparência das membranas fosfonadas pode-se inferir que aquelas fosfonada com PA 25% e com espessura de 81 μm oferecem o melhor conjunto dessas características.

5.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA MEMBRANA DE PBI NO SEU GRAU DE FOSFONAÇÃO E TAXA DE INCHAMENTO

Buscando avaliar a influência da espessura de membranas, produzidas por casting, no seu grau de fosfonação e taxa de inchamento foram produzidas membranas com grandes diferenças de espessuras. As espessuras medidas nas membranas produzidas PBI-EF ($\theta = 15,5 \text{ cm}$) e PBI-EG ($\theta = 9,5 \text{ cm}$) são reportadas na Tabela 14.

Tabela 14: Espessura das membranas produzidas nas placas de 9,5 e 15,5cm.

Membranas	Medida da espessura da membrana (μm)
PBI-EG	200 \pm 50
PBI-EF	64 \pm 26

Fonte: A autora (2024).

Foram produzidas membranas de PBI, denominadas PBI-EG, com espessura média de 200 \pm 50 μm e, denominadas PBI-EF, com espessura média de 64 \pm 26 μm . Cada tipo de membrana, PBI-EG e PBI-EF, triplicatas de cada, foram imersas em PA 25%. Outros três pedaços de cada membrana foram imersos em

água para avaliar seu grau de inchamento esses valores estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Absorção de PA, %inchamento e nível de dopagem (ADL) das membranas PBI-EG e PBI-EF.

Membrana	Inchamento médio (%)	Absorção média de PA (%)	Nível de dopagem médio de PA(ADL)
PBI-EG	8,3 ± 0,8	11 ± 2	0,34±0,09
PBI-EF	6 ± 3	25 ± 1	0,79±0,03

Fonte: A autora (2024).

É bem sabido que o PBI possui alta afinidade pela água, sendo um polímero hidrofílico. A absorção de água é devida à ligação de hidrogênio intermolecular entre a água e os grupos N e N – H no PBI. A presença de água no polímero contribui positivamente para o transporte veicular de prótons através da membrana. A ligação de hidrogênio da água ao PBI pode ocorrer de duas maneiras. A primeira possibilidade seria se duas moléculas de água estivessem ligadas a cada anel de imidazol, de modo que uma molécula pudesse funcionar como receptora de prótons e a outra como doadora de prótons [115].

Este arranjo permitiria que um máximo de quatro moléculas de água fossem ligadas a cada unidade de repetição do polímero. A segunda possibilidade envolve uma molécula de água ligando-se a dois anéis de imidazol vizinhos de cadeias poliméricas adjacentes. Neste caso, a molécula de água funcionaria tanto como receptora quanto como doadora de prótons. O último arranjo permitiria um máximo de duas moléculas de água ligadas a cada unidade de repetição do polímero.

Em membranas com espessuras diferentes, a absorção de água parece não ter sido influenciada pelas suas espessuras, sendo praticamente a mesma para aquelas de 64 µm ou 200 µm. É possível afirmar que não houve uma variação significativa no grau de inchamento em água para as duas espessuras de membranas de PBI em estudo. Os resultados de 8%, em massa, de água no PBI correspondem a aproximadamente 1,4 moléculas de água por unidade de PBI. Este valor é inferior a ambos os limites propostos acima, indicando que vários grupos

imidazol permanecem livres.

O controle de dopagem com PA é essencial porque uma maior espessura da membrana leva diretamente ao aumento da resistência ôhmica na célula. Quando ocorre dopagem ácida, primeiro o ácido fosfórico interage com os dois nitrogênios dos grupos $-N =$ do PBI, resultando na imobilização de suas moléculas por meio de ligações de hidrogênio. Essa ligação permite um nível máximo de dopagem ácida de 2 moles por unidade de repetição. Menos intensas são as ligações de hidrogênio entre aquelas do PBI protonado, $-N-H---O=P(OH)_3$, e outra molécula do ácido fosfórico. Este tipo de interação com os esqueletos do PBI é de baixa intensidade, mas desempenha um papel importante para que o PBI dopado com ácido atinja altos níveis de condutividade de prótons.

Um excesso de moléculas do ácido também pode ser indiretamente ligado ao PBI através de ligações de hidrogênio entre moléculas de ácido fosfórico. O percentual de PA e ADL obtiveram uma variação significativa considerando as espessuras, sendo ADL médio de $0,34 \pm 0,09$ para membranas PBI-EG e $0,79 \pm 0,03$ para membrana de PBI-EF. Logo membranas PBI-EF absorvem mais ácido fosfórico em comparação com membranas PBI-EG. Isso demonstra que é mais fácil para o ácido acessar as cadeias no interior das membranas mais finas (PBI-EF) do que dentro das membranas mais espessas (PBI-EG).

Além disso, os valores de ADL de ambas as membranas são inferiores a 2, indicando que apenas as ligações mais intensas do ácido com o PBI permanecem, e o “ácido livre” foi removido durante o processo de lavagem que ocorreu após a fosfonação. Além do mais foi observado que a aparência das membranas e sua maleabilidade ao manuseio também variou após a fosfonação, como função de sua espessura.

Como mostra na Figura 23 as membranas mais grossas (PBI-EG) são menos maleáveis que as mais finas (PBI-EF), após sua fosfonação. Isso pode ser atribuído ao fato de o ácido atuar como plastificante, reduzindo as interações entre as cadeias do PBI e tornando-o mais maleável. A maior maleabilidade da membrana pode ser considerada uma característica positiva para seu manuseio durante o preparo da montagem membrana-eletrodo (MEA).

Figura 23: Aparência das membranas a PBI-EF (esquerda) e membrana PBI-EG (direita).

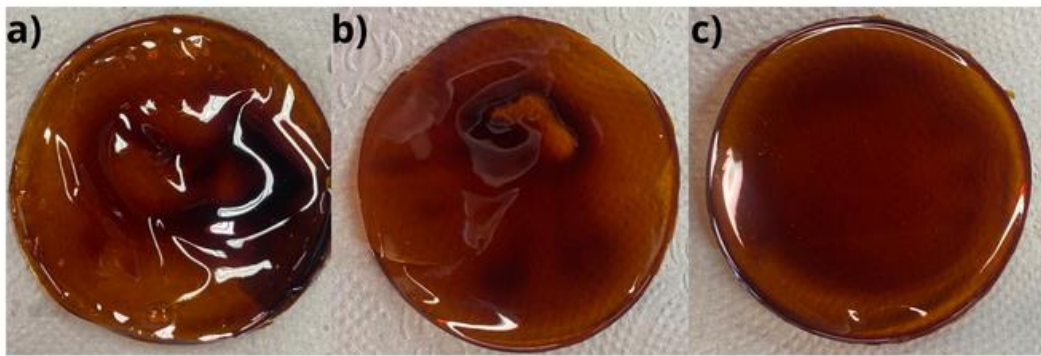


Fonte: A autora (2024).

5.5 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS DE PBI INCORPORADAS COM O LÍQUIDO IÔNICO BMI.BF₄ (PBI-LI)

A Figura 24 mostra a fotografia das membranas produzidas PBI-LI2, PBI-LI5 e PBI-LI10 representadas em a), b) e c), respectivamente. As membranas ficaram homogêneas e com bom aspecto visual. Entretanto todas as membranas de PBI puro ou aquelas de PBI-LI, nas três proporções 2, 5 e 10%, tiveram pouca ou quase nenhuma maleabilidade ou resistência, facilmente quebrando ou trincamento durante o seu manuseio.

Figura 24: Fotografia das membranas de a) PBI-LI2, b) PBI-LI5 e c) PBI-LI10.



Fonte: A autora (2024).

O teste de lixiviação das membranas de PBI puro não foi possível de ser realizado já que as membranas após imersão em água deionizada na estufa a 100°C por 48 horas ficaram muito quebradas dentro da água impossibilitando a pesagem delas. A Tabela 16 apresenta os valores de absorção de água e ácido fosfórico, ADL e de lixiviação das membranas de PBI puro e PBI-LI. Os valores de inchamento nas membranas com o LI BMI.BF₄ foram menores que o do PBI puro. Os resultados demonstram que ao passo que água entra nas cadeias do PBI, o LI deve sair. Esse comportamento fica evidenciado na PBI-LI10 onde o maior de LI sai do polímero pelo processo de lixiviação [116].

Já para a absorção de ácido fosfórico podemos afirmar que não existe uma relação entre o percentual de LI na membrana e seu grau de fosfonação. Todas as membranas apresentaram valores de ADL muito próximos. As condições de fosfonação parecem não promover a lixiviação do LI de forma significativa. De forma análoga às medidas de absorção de água, no teste de lixiviação o LI incorporado e o PA parecem ser removidos da membrana, indicando que suas interações com as cadeias do PBI são bastante fracas [21,117]

Tabela 16: Inchamento, impregnação de PA e lixiviação das membranas compósito de PBI-LI.

Membrana	Inchamento (%)	PA (%)	ADL	Lixiviação (%)
PBI	9 ± 2	36,2 ± 0,8	1,14±0,03	-
PBI-LI2	6 ± 3	32,5 ± 0,8	1,02±0,02	-34,5 ± 0,8
PBI-LI5	3 ± 2	35,5 ± 0,85	1,12±0,02	-36 ± 2

PBI-LI10	-2 ± 2	$33,9 \pm 0,8$	$1,07 \pm 0,03$	-37 ± 2
----------	------------	----------------	-----------------	-------------

Fonte: A autora (2024).

5.6 MEMBRANAS DE PBI-COPOLI (ST-DVB) E PBI-TERPOLI (ST-VIM-DVB)

As membranas de PBI-copoli (St-dvb), descritas na Tabela 6, e as de PBI-terpoli (St-VIm-dvb), descritas na Tabela 7, foram avaliadas quanto sua aparência e maleabilidade e estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25: Membranas superiores: PBI-copoli10, PBI-copoli20 e PBI-copoli30, respectivamente. Membranas inferiores PBI-terpoli10, PBI-terpoli20 e PBI-terpoli30, respectivamente.



Fonte: A autora (2024).

Todas as apresentaram alguma elasticidade e resistência ao manuseio sendo possível dobrá-las sem ocorrer sua ruptura ou trincamento indicando que a presença do copolímero e do terpolímero estirênico melhorou,

significativamente, a estrutura da membrana. Destaca-se na Figura 26, a membrana PBI-terpoli30, à esquerda, que após o manuseio se manteve íntegra e a PBI-LI10, à direita, que após o seu manuseio sofreu fratura. E essa melhoria já era prevista pois a introdução de um copolímero ou terpolímero reticulado nas membranas propicia maior estabilidade entre as cadeias dos polímeros que compõe a membrana [24,67,118].

Figura 26: Membrana de PBI-terpoli30, à esquerda, e de PBI-LI10, à direita.

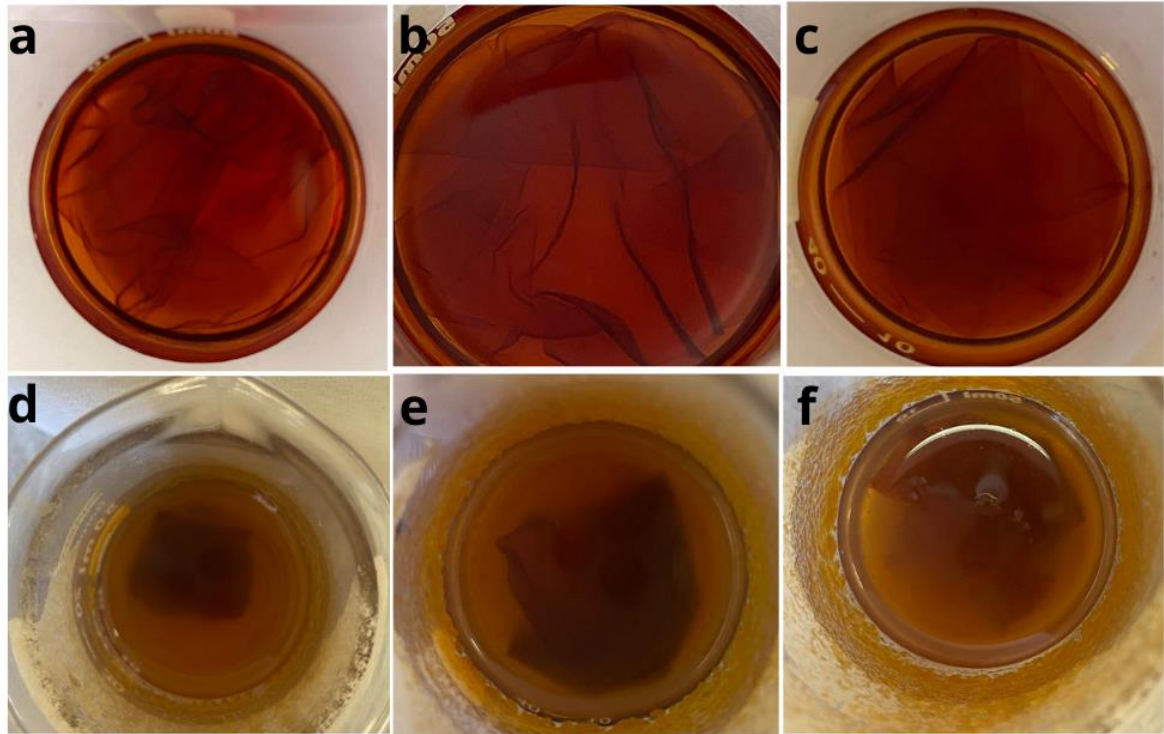


Fonte: A autora (2024).

5.6.1 Teste de solubilidade das membranas de PBI e copolímero e terpolímero estirênico

A fim de verificar se a rede do polímero estirênico estava presente na membrana, foi feito o teste de solubilidade, em DMAc, do PBI puro, PBI-copoli e PBI-terpoli. Como esperado, após 2 h, a membrana de PBI puro já havia se dissolvido. As membranas de PBI-copoli10 e PBI-terpoli20 e PBI-terpoli30 tiveram menor resistência ao teste que as outras tendo sido solubilizadas após, aproximadamente, 6 h. A Figura 27 apresenta a fotografia daquelas membranas com a melhor resistência ao DMAc, PBI-copoli20, PBI-copoli30 e PBI-terpoli10, que se mantiveram íntegras por mais de 24h e com alguma degradação, após 30 dias no solvente. Esse é um indicativo de que a formação de uma rede reticulada do copolímero ou do terpolímero foi efetiva.

Figura 27: Imagens das membranas a) PBI-copoli20, b) PBI-copoli30 e c) PBI-tripoli10, após 24 h e d) PBI-copoli20, e) PBI-copoli30 e f) PBI-tripoli10, após 30 dias, em DMAc.



Fonte: A autora (2024).

5.6.2 Teste de inchamento, fosfonação e lixiviação de PBI e copolímero e terpolímero estirênico

Foram feitos os testes de inchamento, fosfonação e lixiviação das membranas PBI-copoli e PBI-terpoli a fim de avaliar a influência da quantidade e do tipo de polímero reticulado nas membranas de PBI. Na Tabela 17 estão apresentados os resultados dos testes de percentual de inchamento, percentual de PA ou ADL e percentual de lixiviação.

Membranas com menores teores de copolímero obtiveram maiores graus de inchamento esse resultado coincide com um trabalho que produziu membranas de SPEEK/P(St-DVB) onde seus resultados de inchamento indicaram

que o aumento percentual do copoli (St-dvb), até 30%, leva a diminuição do percentual de inchamento [67] sendo esse resultado atribuído as características hidrofóbicas do copolímero (St-dvb) [119]. De forma análoga, os resultados com os diferentes teores de terpolímero apresentaram o mesmo comportamento. Quanto maior o teor de termpolímero na membrana, menor o seu grau de inchamento. Isso pode ser justificado pelo fato da presença de uma maior rede reticulada levar a um menor acesso das moléculas da água aos grupamentos amida e ao aumento da hidrofobicidade inerente do terpolímero estirênico [120].

Tabela 17: Resultado dos testes de Inchamento, fosfonação e lixiviação das membranas PBI-copoli e PBI-terpoli.

Membrana	Inchamento (%)	% PA	ADL	% lixiviação
PBI-copoli10	6 ± 1	57 ± 2	1,79 ± 0,06	-13 ± 2
PBI-copoli20	1,2 ± 1	56 ± 2	1,76 ± 0,06	-31 ± 3
PBI-copoli30	6 ± 3	55 ± 1	1,73 ± 0,03	-35 ± 2
PBI-terpoli10	13 ± 3	53 ± 5	1,7 ± 0,2	-28 ± 5
PBI-terpoli20	2 ± 1	48 ± 2	1,51 ± 0,06	-37 ± 2
PBI-terpoli30	1 ± 1	52 ± 3	1,63 ± 0,09	-41 ± 2

Fonte: A autora (2024).

Já a capacidade de reter o PA, a presença do copolímero ou do terpolímero estirênico na membrana parece não influenciar. Entretanto ao comparar esses resultados com aquele obtido para a membrana de PBI puro (Tabela 16) essas com copolímero ou terpolímero estirênico apresentaram maiores valores de percentual de impregnação do PA. Esse é um indicativo que o PA pode estar retido na rede reticulada dos polímeros estirênicos.

Como a relação ao percentual de lixiviação, a qual é de suma importância pois indica a facilidade ou dificuldade do PA sair das membranas após um tempo de operação na CaC, observou-se valores negativos para todas membranas. Destacando que membranas com maior teor de copolímero ou terpolímero obtiveram maiores percas de PA no teste de lixiviação.

De forma geral, considerando a interpelação entre a estabilidade dimensional observada no teste de solubilidade, o percentual de inchamento, de PA e de lixiviação, as membranas que tiveram melhores desempenho foram PBI-

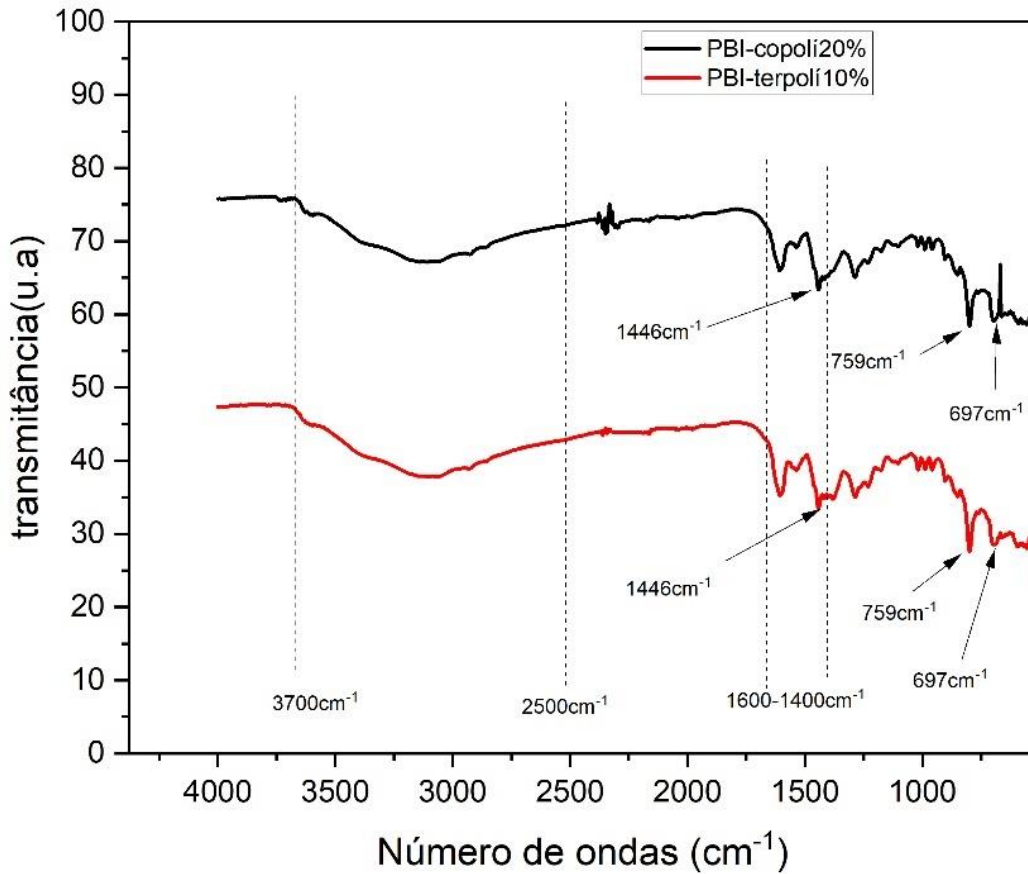
copoli20 e PBI-terpoli10.

5.6.3 Caracterização por FTIR

A caracterização química das membranas de PBI-copoli20 e PBI-terpoli10 e das membranas impregnadas com PA foi feita por FTIR. A Figura 28 apresentam os espectros de transmitância das membranas PBI-copoli20 e PBI-terpoli10 [121]. Para o copoli (St-dvb) e terpoli (St-VIm-dvb) os picos no intervalo de 3700-2500 cm^{-1} são associados ao estreitamento de N-H. A deformação do anel benzílico no plano é atribuída as bandas de 1500-1400 cm^{-1} .

O estiramento C = C e C = N ocorre na região de 1600-1500 cm^{-1} . Em 1446 cm^{-1} está atribuído à C–H, em 759 cm^{-1} à = C–H, e em 697 cm^{-1} à –C–H. As bandas entre 1600 e 1400 cm^{-1} refere-se à ligação aromática do anel benzeno do divinil-benzeno [122]. E por fim os picos de absorção a 759 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} são atribuídos as vibrações do anel benzênico [24].

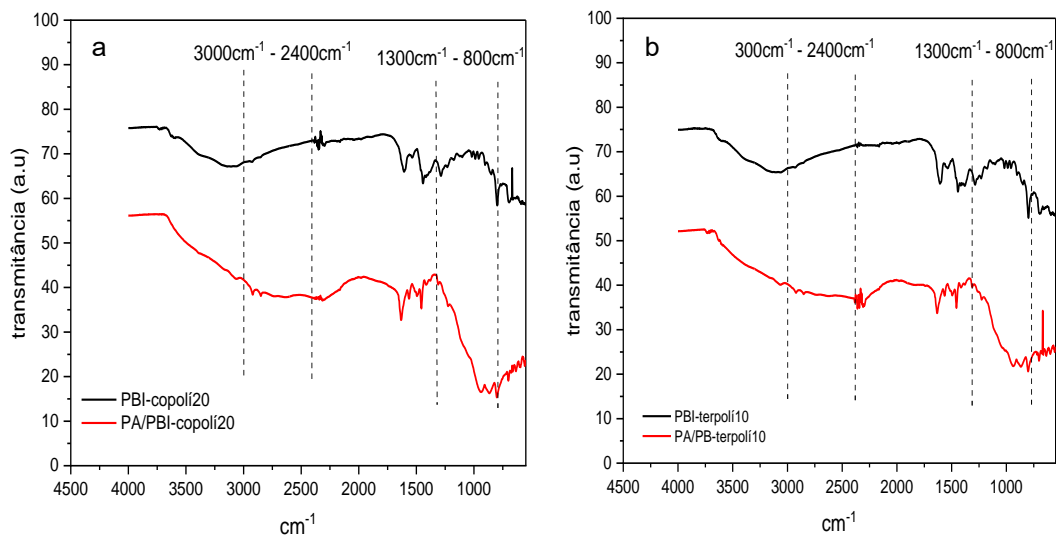
Figura 28: Espectros de infravermelho de membranas de PBI-copoli20 e PBI-terpoli10.



Fonte: A autora (2024).

A presença do PA foi avaliada nas membranas PBI-copoli20 e PBI-terpoli10. A Figura 29 apresenta os espectros com picos entre 3000 a 2400 cm^{-1} , o que indica a protonação dos N- nos grupos de imidazol do PBI. As bandas de adsorção do ânion ácido (H_2PO_4^-) entre 400 e 1300 cm^{-1} no espectro de infravermelho também podem ser usadas como marcadores do grau de protonação de PBI [123].

Figura 29: Espectros infravermelhos de membranas reticuladas e impregnadas no PA.

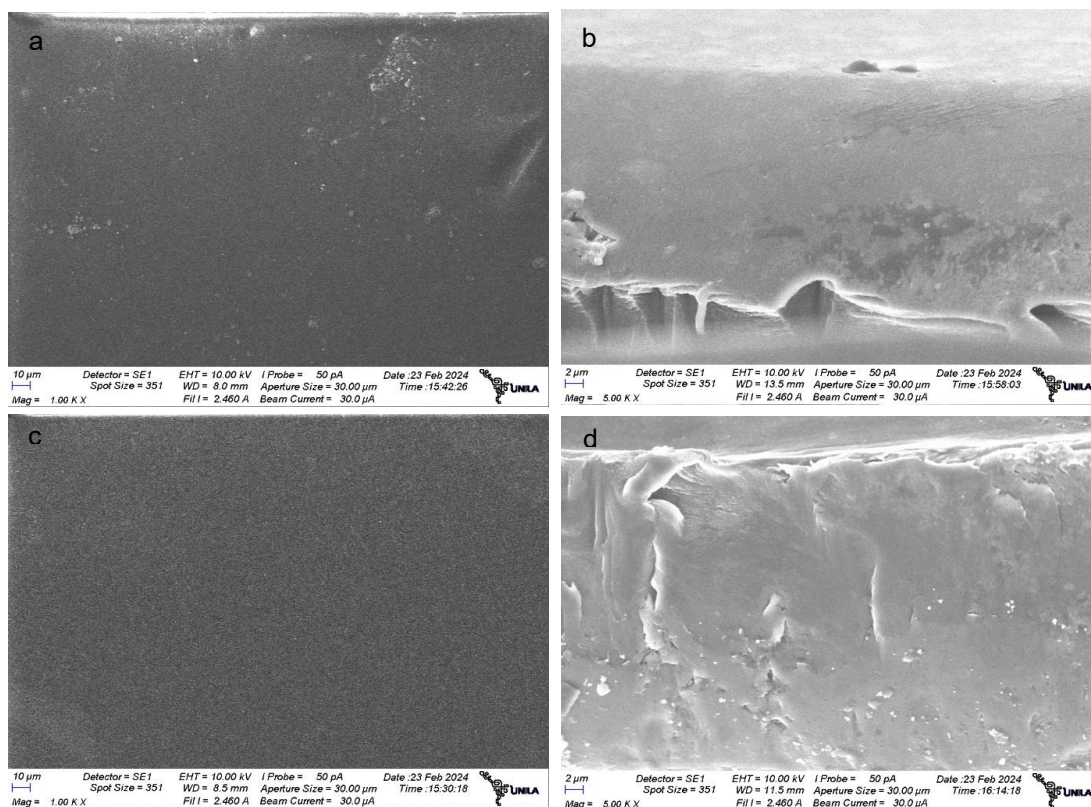


Fonte: A autora (2024).

5.6.4 Caracterização da morfologia por MEV

Na Figura 30 estão apresentadas as micrografias em a e b da membrana de PBI-copolí20, na superfície e do corte transversal, respectivamente. Em c e d estão as micrografias da membrana de PBI-terpolí10, na superfície e no corte transversal, respectivamente. É possível afirmar que ambas as superfícies são homogêneas com material denso e liso em toda sua extensão da superfície. Para a micrografia do corte transversal cuja maior resolução podemos notar alguns aglomerados distribuídos ao longo da extensão.

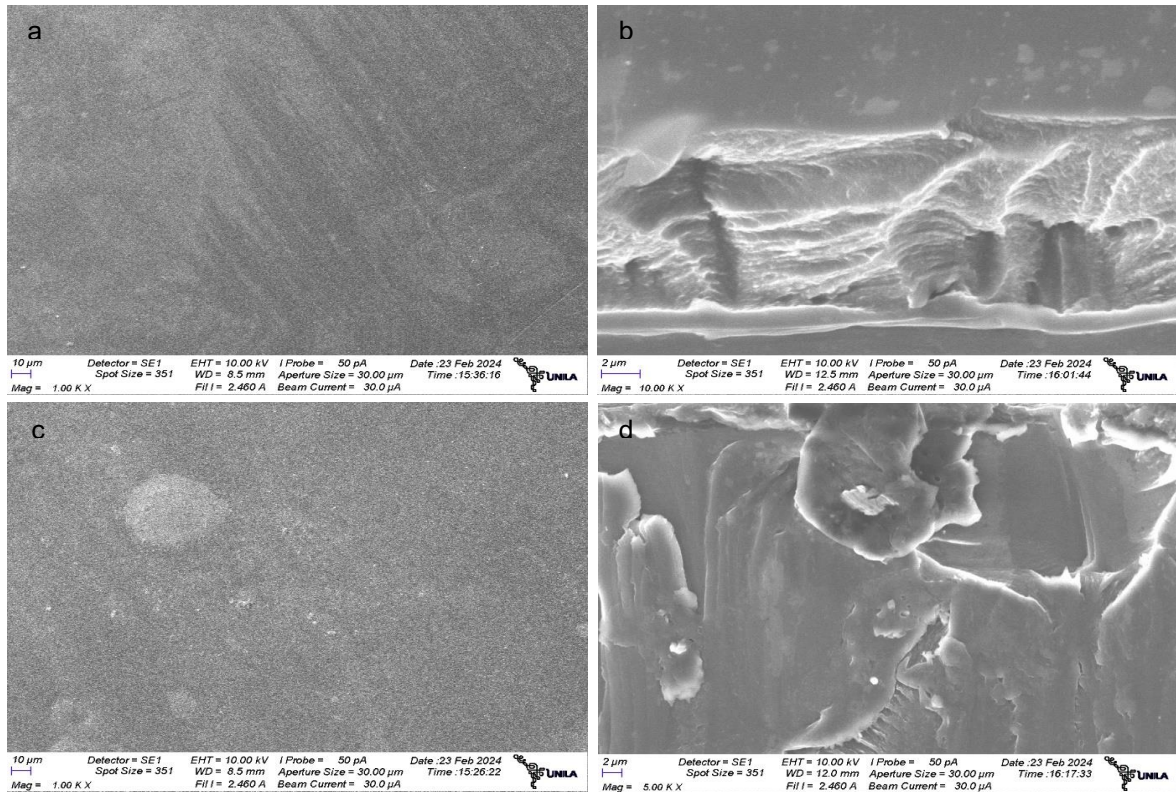
Figura 30: Micrografias das membranas de PBI-copolí20 em a) e b) e da membrana PBI-terpolí10 em c) e d).



Fonte: A autora (2024).

A Figura 31 apresenta as micrografias das membranas PA/PBI-copolio20 em a) e b), da sua superfície e do corte transversal, respectivamente, e PA/PBI-terpolio10 em c) e d), da sua superfície e do seu corte transversal, respectivamente, após a sua impregnação com o PA. Comparativamente às membranas antes de impregnar com PA, observa-se que estas ficaram mais rugosas, o que indica que a presença do PA altera a estrutura da membrana.

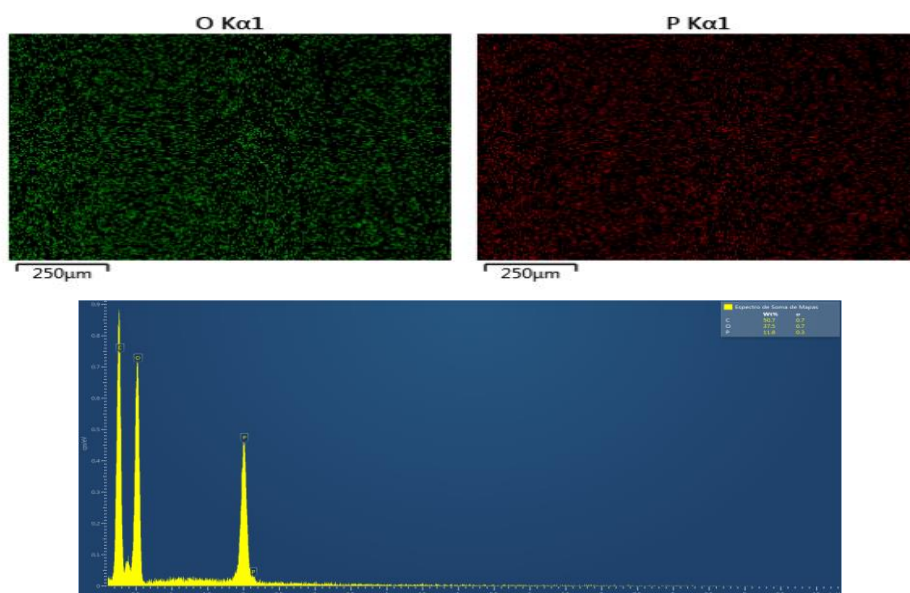
Figura 31: Micrografias das membranas PA/PBI-copoli20 em a) superfície e b) corte transversal e PA/PBI-terpoli10 em c) superfície e d) corte transversal.



Fonte: A autora (2024).

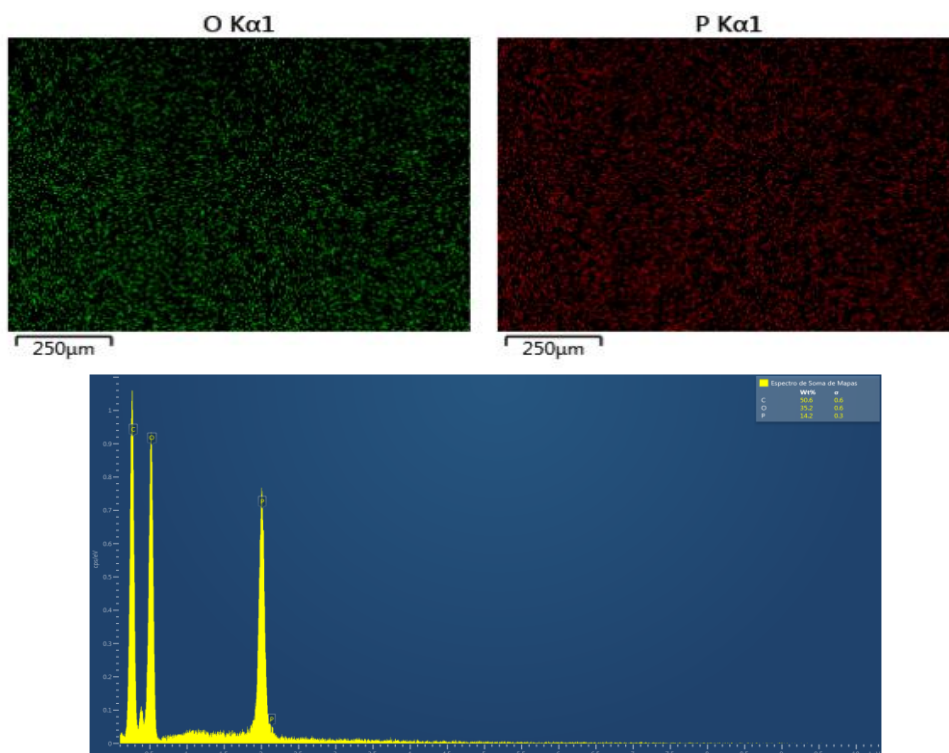
A fim de investigar a distribuição do ácido fosfórico nas PA/PBI-copoli20 e PA/PBI-terpoli10 foi feita a na superfície das membranas, conforme visto nas Figuras 32 e 33. Observa-se que tanto para a membrana com o copolímero como com o terpolímero a distribuição do ácido fosfórico na matriz polimérica é homogênea e uniforme indicando a perfeita incorporação do PA nas membranas.

Figura 32: Imagem da distribuição do P e do O na superfície da membrana PA/PBI-copoli20.



Fonte: A autora (2024).

Figura 33: Imagem da distribuição do P e do O na superfície da membrana PA/PBI-terpoli10.



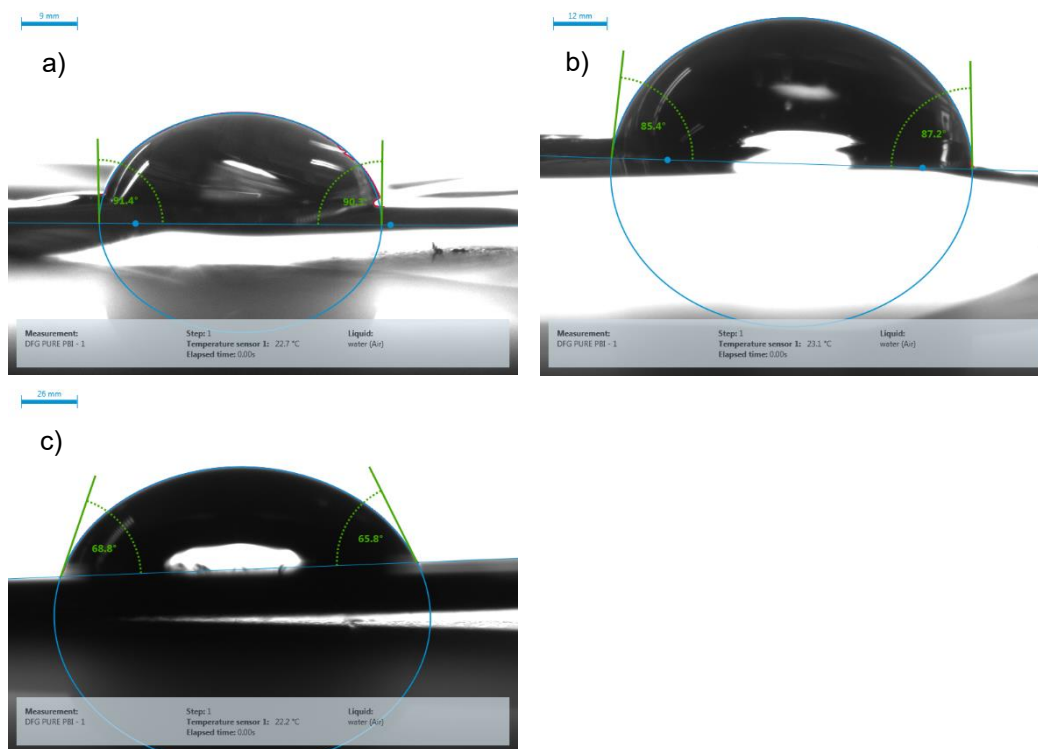
Fonte: A autora (2024).

5.6.5 Caracterização da molhabilidade por ângulo de contato

É geralmente aceito que a condutividade de prótons do PBI depende fortemente da quantidade de ácido absorvido. A maior hidrofiliabilidade favorece a absorção de água e a construção de canais hidrofílicos nas membranas. E, portanto, pode-se esperar que membranas com menores ângulos de contato tenham maiores percentuais de PA, o que favorece na condutividade protônica [124].

Na Figura 34 observamos que o ângulo de contato obtido nas membranas de PBI puro foi de 91° , valor que é próximo ao descrito na literatura [5,125]. Já na membrana de PBI-copoli20, o ângulo de contato é de 87° e na de PBI-terpoli10 foi de 66° , valores estes que são abaixo daquele obtido para a membrana de PBI puro. Isso indica que o copolímero na proporção de 20% e o terpolímero na proporção de 10% promoveu a característica de molhabilidade improvisando a hidrofiliabilidade na superfície das membranas, em especial naquela de PBI-terpoli10.

Figura 34: Ângulo de contato a) PBI, b) PBI-copoli20 e c) PBI-terpoli10.



Fonte: A autora (2024).

5.7 INCORPORAÇÃO DO LI NAS MEMBRANAS DE PBI COM COPOLÍMERO E TERPOLÍMERO ESTIRÊNICO

5.7.1 Teste de inchamento, fosfonação e lixiviação

Um aumento do percentual de LI BMI.BF₄ nas blendas preparadas não garante que as medidas de percentual de inchamento ou inserção de PA são melhoradas. E sim ao incorporar o LI em um determinado percentual podemos notar que essas medidas são melhoradas. Esse determinado percentual precisa garantir uma alta área superficial específica que garante um fortalecimento na capacidade de inchar por outro lado uma pequena área superficial específica

dificulta a entrada desses agente (água ou PA) [21] e, portanto tanto na membrana de PBI-copoli20 como na de PBI-terpoli10 podemos afirmar que a incorporação de 10%LI levou a uma diminuição dessa área que por consequência levou a uma diminuição no percentual de inchamento e percentual de impregnação do PA nas membranas apresentadas na Tabela 18.

Para a lixiviação das membranas preparadas podemos notar que não houve uma variação significativa o que nos leva a considerar que os ácidos fosfóricos impregnado na membrana é aquele que se liga ao hidrogênio labil na ligação H-N. Portanto, as membranas cuja melhor relação inchamento e capacidade de reter água que foram selecionados para serem avaliadas foram PBI-copoli10-2LI, PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI tabela 18.

Tabela 18: Percentual de inchamento, impregnação no PA e lixiviação das membranas PBI-copoli e PBI-terpoli e incorporadas com o LI BMI.BF4.

Membrana	Inchamento (%)	%PA	ADL	%lixiviação
PBI-copoli10-2LI	5 ± 2	54 ± 1	1,70 ± 0,03	-35 ± 2
PBI-copoli10-5LI	7 ± 3	52 ± 4	1,6 ± 0,1	-36 ± 1
PBI-copoli10-10LI	-6 ± 2	48 ± 2	1,51 ± 0,06	-35 ± 1
PBI-copoli20-2LI	5 ± 3	53 ± 2	1,67 ± 0,06	-39 ± 3
PBI-copoli20-5LI	6 ± 1	51 ± 2	1,65 ± 0,06	-39,0 ± 0,8
PBI-copoli20-10LI	2 ± 1	54 ± 3	1,70 ± 0,09	-35,5 ± 0,4
PBI-terpoli10-2LI	8,4 ± 0,9	41 ± 4	1,3 ± 0,1	-39 ± 3
PBI-terpoli10-5LI	12 ± 1	55 ± 3	1,73 ± 0,09	-35 ± 4
PBI-terpoli10-10LI	3 ± 2	48 ± 1	1,51 ± 0,03	-36,9±0,8

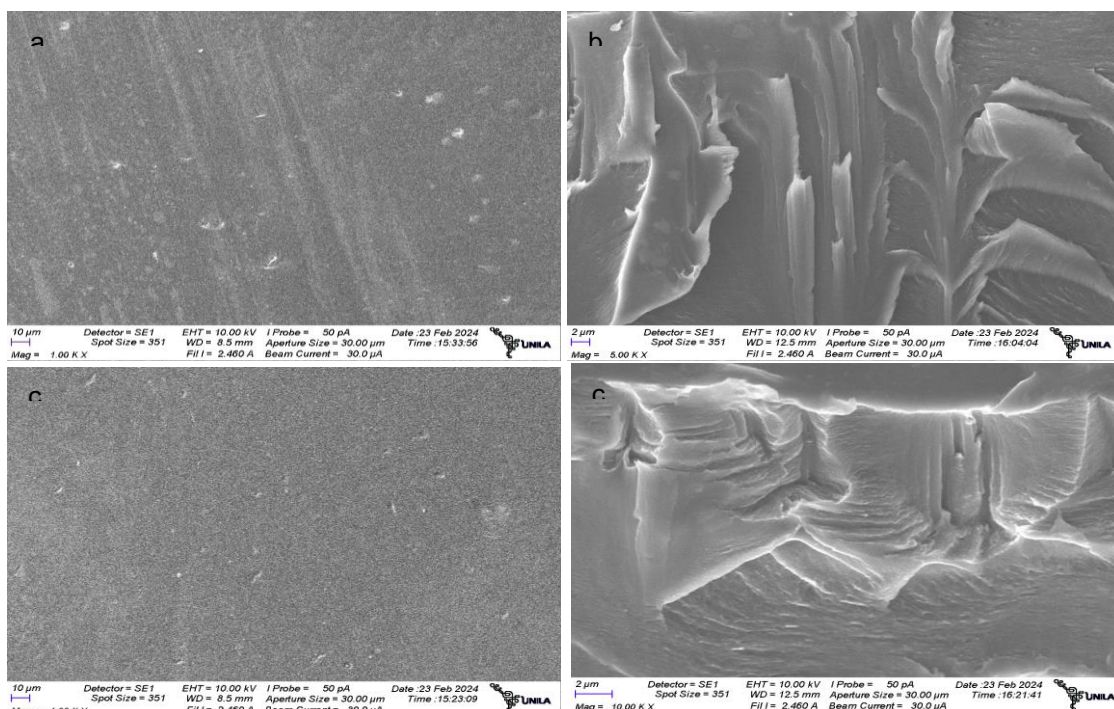
Fonte: A autora (2024).

5.7.2 Caracterização morfológica por MEV

Com o objetivo de observar se a incorporação do líquido iônico nas membranas PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI altera as características morfológicas das membranas, foram feitas micrografias as quais estão apresentadas na Figura 35. É possível verificar, que as membranas com o copoli

ou o terpoli e incorporadas com o LI não apresentam alterações em sua superfície, sendo ela homogênea e lisa e indicando que a incorporação do LI nas membranas não altera sua homogeneidade. Essa característica se apresentou, também, na seção transversal da membrana indicando que a incorporação do LI não leva a deformações estruturais.

Figura 35: Micrografias das membranas para a e b PBI-copoli20-2LI e seu corte transversal, em c e d correspondendo a membrana de PBI-terpoli10-5LI e seu corte transversal.

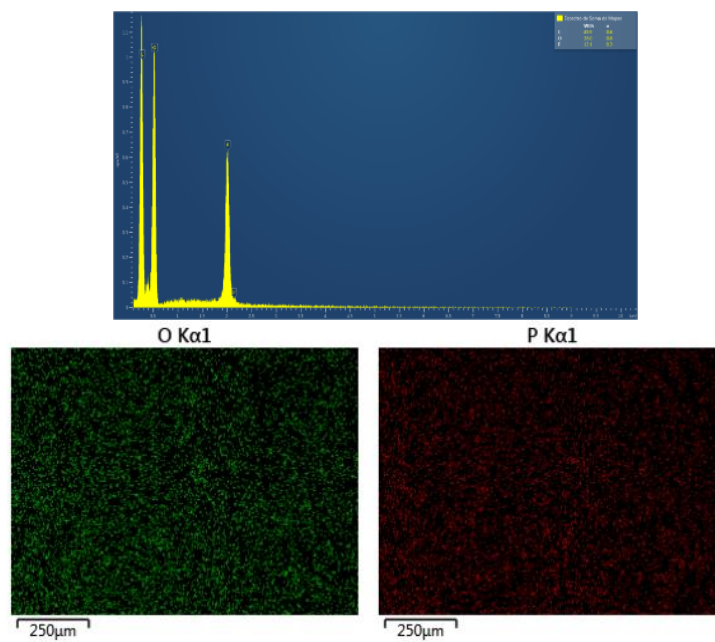


Fonte: A autora (2024).

A fim de investigar a distribuição do ácido fosfórico nas PA/PBI-copoli20-2LI e PA/PBI-terpoli10-5LI foi feita a EDS na superfície das membranas, conforme visto nas Figuras 36 e 37. Observa-se que tanto na membrana com o copolimero como naquela com o terpolimero a distribuição do ácido fosfórico na matriz polimérica é homogênea e uniforme indicando a perfeita incorporação do PA nas membranas com essas quantidades de LI BMI.BF₄.

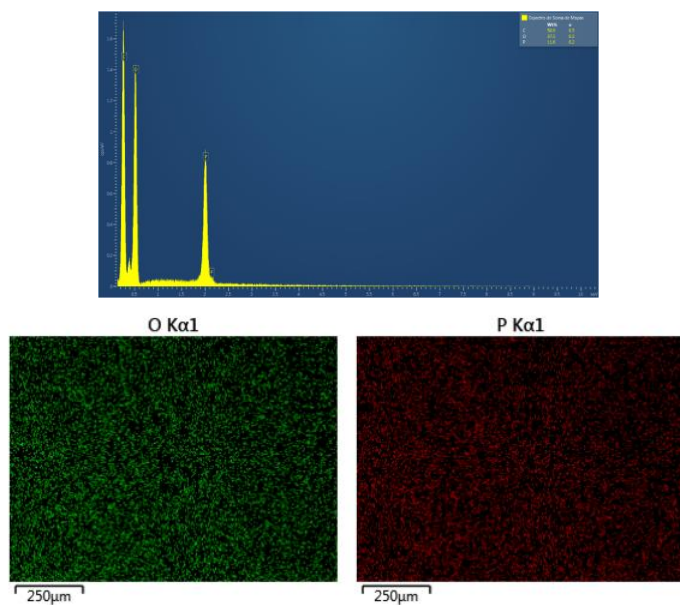
Figura 36: Imagem da distribuição do fósforo (P) e do oxigênio (O) na superfície da membrana

PA/PBI-copoli20-2LI.



Fonte: A autora (2024).

Figura 37: Imagem da distribuição do fósforo (P) e do oxigênio (O) na superfície da membrana de PA/PBI-terpoli10-5LI.

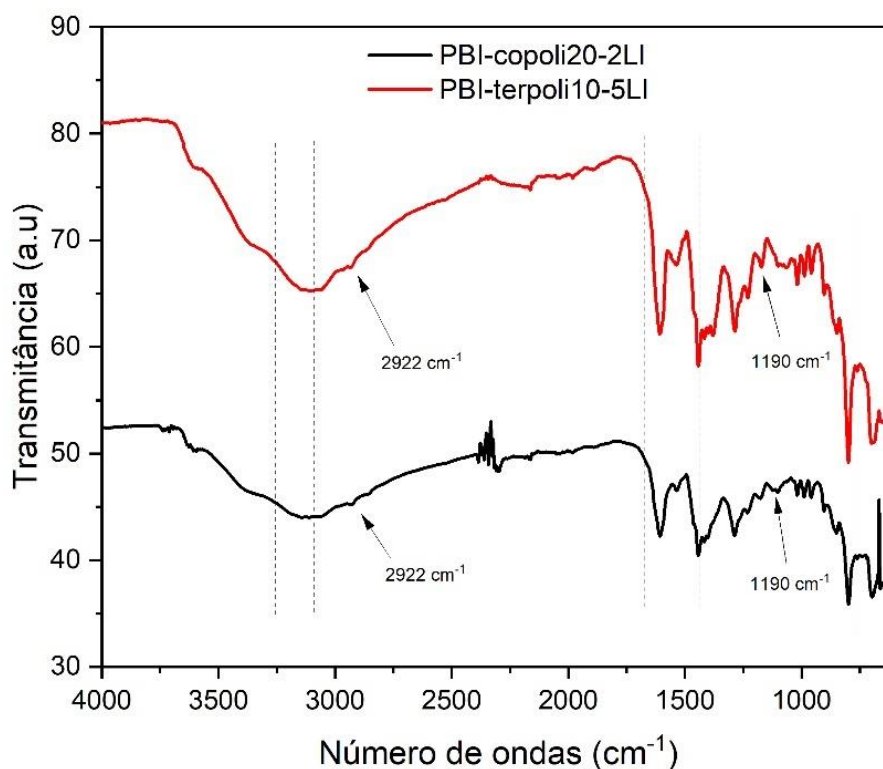


Fonte: A autora (2024).

5.7.3 Caracterização por FTIR

A confirmação da incorporação do LI BMI.BF₄ é demonstrada através da análise de FTIR da Figura 38 na qual o pico correspondente a 2922 cm⁻¹ é atribuído às vibrações de C-H e o pico de 1119cm⁻¹ corresponde ao grupo de metila. O pico amplo marcado como o primeiro intervalo no espectro, presente em 3200 a 3100 cm⁻¹ é devido a formação do sal de amina quaternária com tetrafluoroborato. O segundo intervalo marcado no espectro corresponde a 1670 até 1432 cm⁻¹ onde tem-se as vibrações C-C e C-N. E por fim, os picos do último intervalo, em 748,38 e 623cm⁻¹ são devido a vibrações de C-N [126]. Isso indica que, de acordo com a análise de FTIR é possível afirmar a presença do líquido iônico incorporado nas membranas com copolímero e terpolímero estirênico.

Figura 38: Espectros das membranas de PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI.

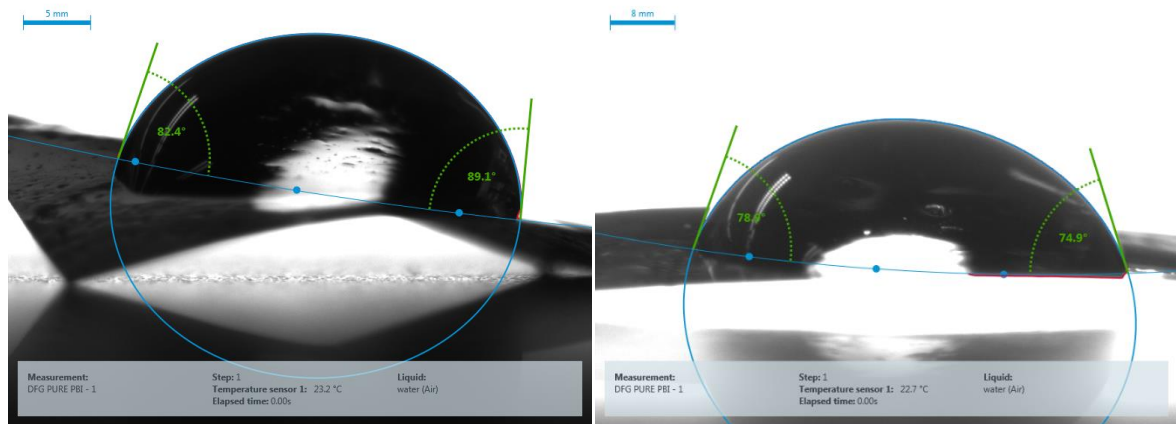


Fonte: A autora (2024).

5.7.4 Caracterização das molhabilidade pelo ângulo de contato

A Figura 39 apresenta o resultado das medidas do ângulo de contato das membranas PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI. Foram encontrados valores de 89,1° e 74,9° para PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI, respectivamente. Observa-se que a incorporação do LI nas membranas com o copoli ou terpoli não levou a melhora nas características de molhabilidade das mesmas, sendo os resultados para as membranas sem a presença do LI menores que aqueles obtidos para quando o LI foi incorporado.

Figura 39: Fotografia do ângulo de contato a esquerda membrana de PBI-copoli20-2LI e a direita PBI-terpoli10-5LI.



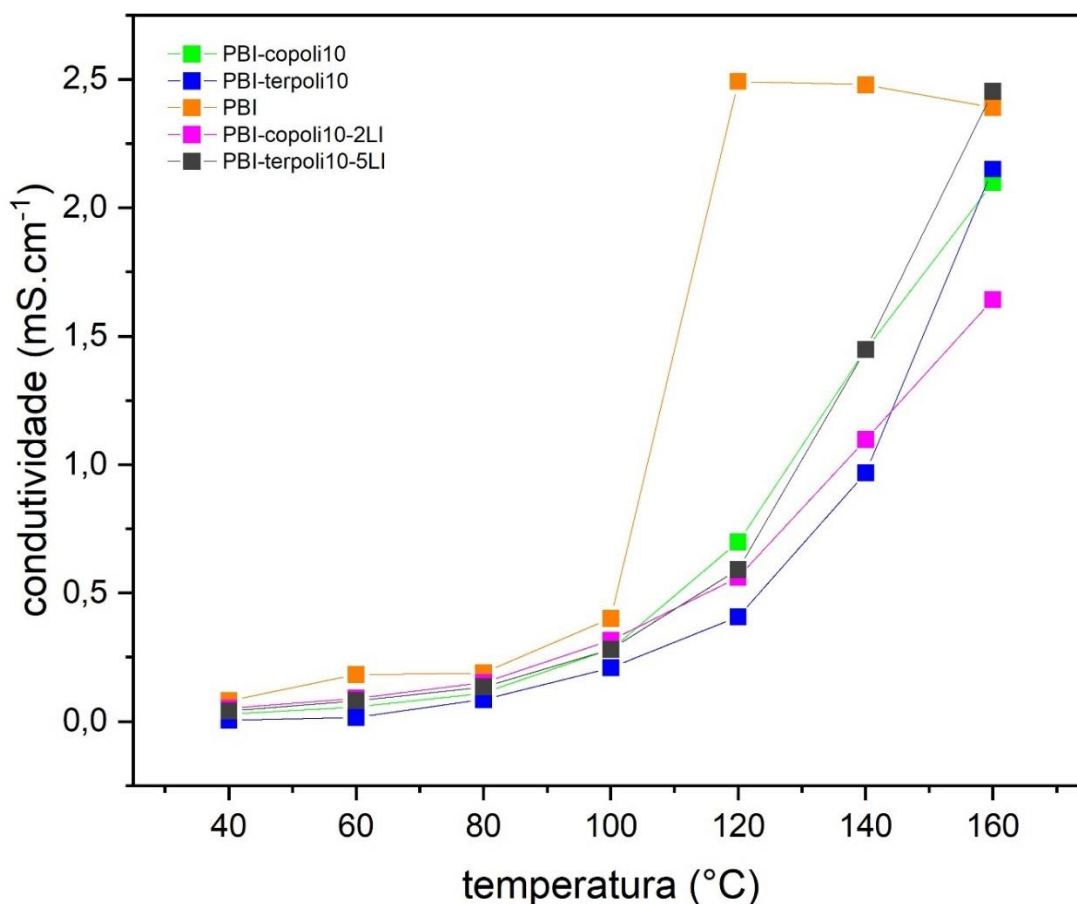
Fonte: A autora (2024).

5.8 CONDUTIVIDADE PROTÔNICA E OS TESTES NA CÉLULA DAS MEMBRANAS SELECIONADAS

5.8.1 Condutividade protônica das membranas pelo teste de EIE

Os dados da condutividade protônica das membranas selecionadas em função da temperatura obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica estão expostos na Figura 40.

Figura 40: Condutividade protônica das membranas preparadas em função da temperatura.



Fonte: A autora (2024).

Como visto na Figura 40 a condutividade aumenta com a temperatura [30,127]. Acima de 100 °C, todas as membranas tiveram suas condutividades aumentadas de forma mais significativa [127]. A presença da rede dos polímeros estirênicos nas membranas, parece restringir a mobilidade iônica, comparativamente ao PBI sem essa rede, observada pelos menores valores de suas condutividades.

Conforme visto nas Tabelas 16 e 17 a membrana de PBI puro absorve menor quantidade de PA do que aquelas com copolímero ou terpolímero, portanto era de se esperar que o PBI puro fosse menos condutor que o copolímero e o terpolímero. Esses menores valores de condutividade, causados pela rede, podem ser atribuídos ao impedimento estérico das suas cadeias aos movimentos dos prótons entre as moléculas do PA e das do PBI. Ainda, entre esses dois tipos de

polímeros, o copolímero e o terpolímero, o PBI-terpoli 10 parece oferecer um impedimento mais acentuado.

Zhao e colaboradores [67] verificaram que a condutividade protônica das membranas de SPEEK com o copoli (St-dvb) diminuiu com relação àquela de SPEEK sem o copolímero, embora as características de tensão e estabilidade dimensional fossem melhoradas. As características hidrofóbicas do copolímero estireno/divinil-benzeno podem estar relacionadas a essa diminuição da condutividade.

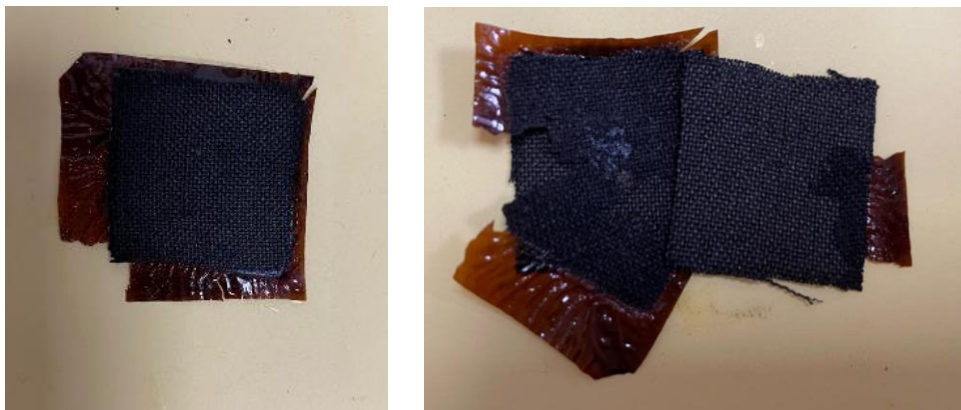
Curiosamente a restrição oferecida pela presença do terpolímero na membrana foi suprimida quando 5% de BMI.BF₄ esteve presente, indicando que essa quantidade de íons do LI favorece, grandemente, a mobilidade iônica. Aqui, desta-se a afinidade química que o BMI.BF₄ tem com os grupamentos imidazóis do terpolímero o que pode potencializar a ação do LI na transferência de prótons. Porém, no PBI-copoli 10 com 2 % de LI não houve o favorecimento da condutividade iônica. Nesse caso, o BMI.BF₄ parece não ter contribuído o suficiente para melhorar a condutividade do PBI-copoli 10.

5.8.2 Condutividade protônica dos MEA preparados

Para avaliar o desempenho das membranas na célula a combustível foram medidas suas curvas de polarização com MEAs feitos com PBI puro, a membrana comercial de PBI, o PBI-copoli20, PBI-copoli20-2LI, PBI-terpoli10, PBI-terpoli10-5LI, em comparação com a Nafion 117.

Aquele MEA feito com membrana de PBI preparada por casting possui uma massa molar de 18.000 g/mol e conseqüentemente a estrutura apresentou muitas rachaduras. O MEA produzido, Fig. 41, não foi apropriado para medidas na CaC, produzindo um OCP igual a zero.

Figura 41: Aparência do MEA da membrana de PBI puro, após a tentativa de realizar o teste na célula.

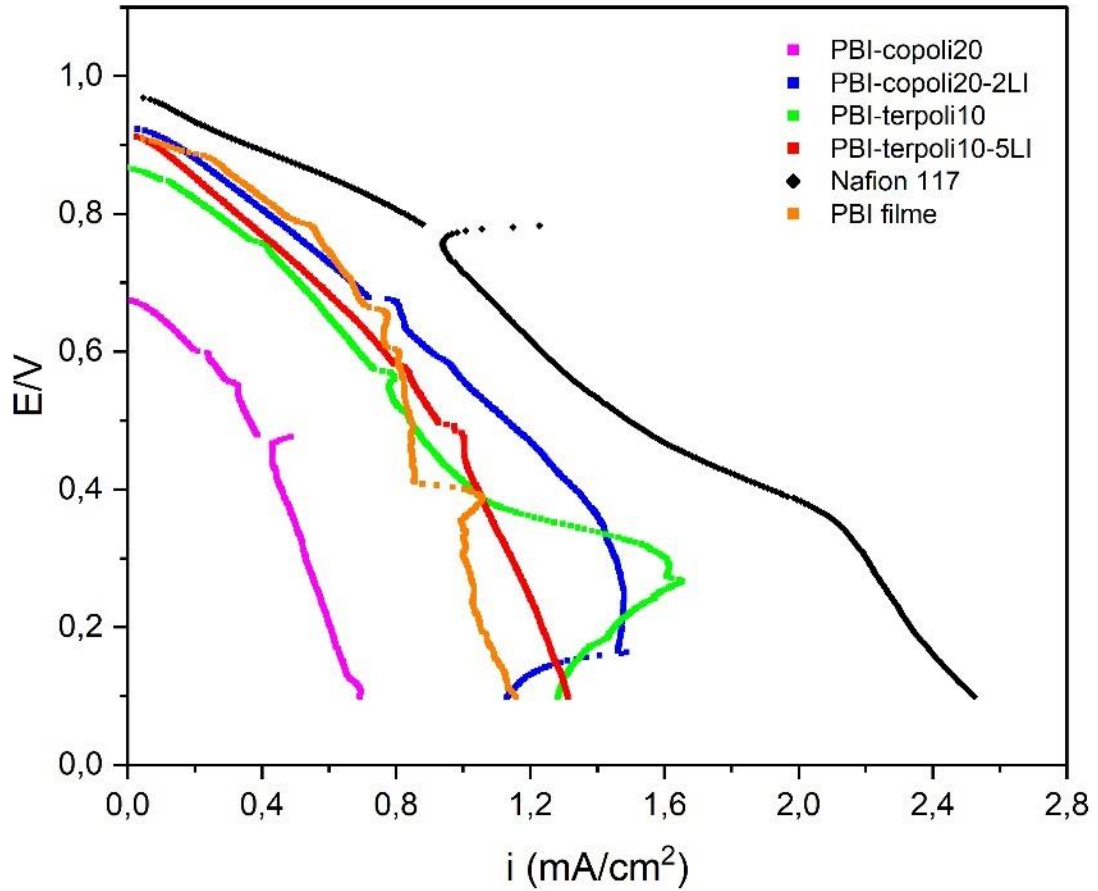


Fonte: A autora (2024).

Os resultados da curva de polarização das membranas comerciais Nafion 117 e filme de PBI em conjunto com as membranas preparadas pelo casting PBI-copoli10, PBI-copoli10-2LI, PBI-terpoli10 e PBI-terpoli10-5LI a temperatura de 80 °C estão expostos na Figura 42.

Figura 42: Curva de potencial em função da densidade de corrente das membranas preparadas com fluxo e temperatura dos gases para H₂= 100 mL/min a 95 °C e para O₂=200 mL/min a 85 °C e

$T_{PEMFC}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

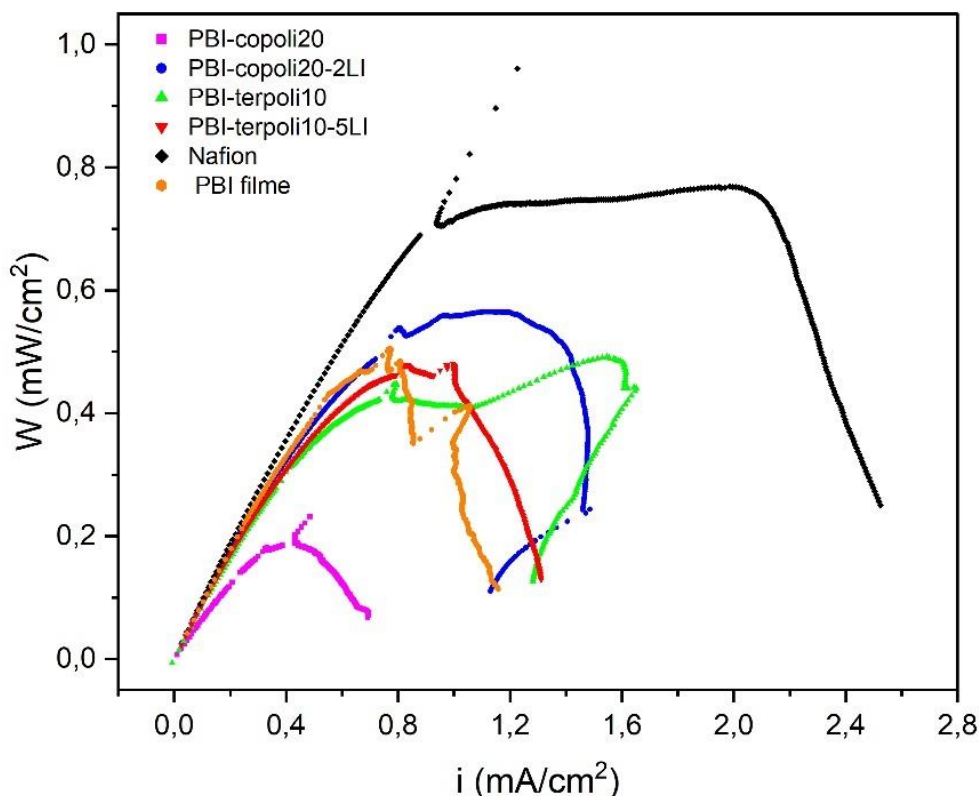


Fonte: A autora (2024).

As densidades de potência em função da densidade de corrente das membranas preparadas estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43: Densidade de potência em função da densidade de corrente das membranas preparadas com fluxo e temperatura dos gases para $\text{H}_2=100\text{ mL/min}$ a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para $\text{O}_2=200$

mL/min a 85 °C e $T_{PEMFC}=80^{\circ}\text{C}$.



Fonte: A autora (2024).

Na Tabela 19 estão apresentados os diferentes potenciais de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima ($I_{m\acute{a}x}$) e densidade de potencial máxima ($P_{m\acute{a}x}$). Os valores de OCP obtidos de todas as membranas do teste, exceto o da membrana de PBI-copoli10, estão de acordo com a literatura e indicando uma boa conjunção entre a membrana e o eletrodo.

A membrana PBI-copoli20 apresentou valores de OCP de 0,67 V indicando que pode ter apresentado rachaduras não visíveis ao olho nu. A Nafion apresentou melhores resultados de OCP e $I_{m\acute{a}x}$ e $P_{m\acute{a}x}$. As blendas de PBI-terpoli10, PBI-copoli20-2LI e PBI-terpoli10-5LI obtiveram um desempenho melhor e com maiores valores de $I_{m\acute{a}x}$ e $P_{m\acute{a}x}$ do que aqueles obtidos para o filme de PBI comercial.

Tabela 19: Potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente máxima ($I_{m\acute{a}x}$), e densidade de potencial máxima ($P_{m\acute{a}x}$) das diferentes membranas.

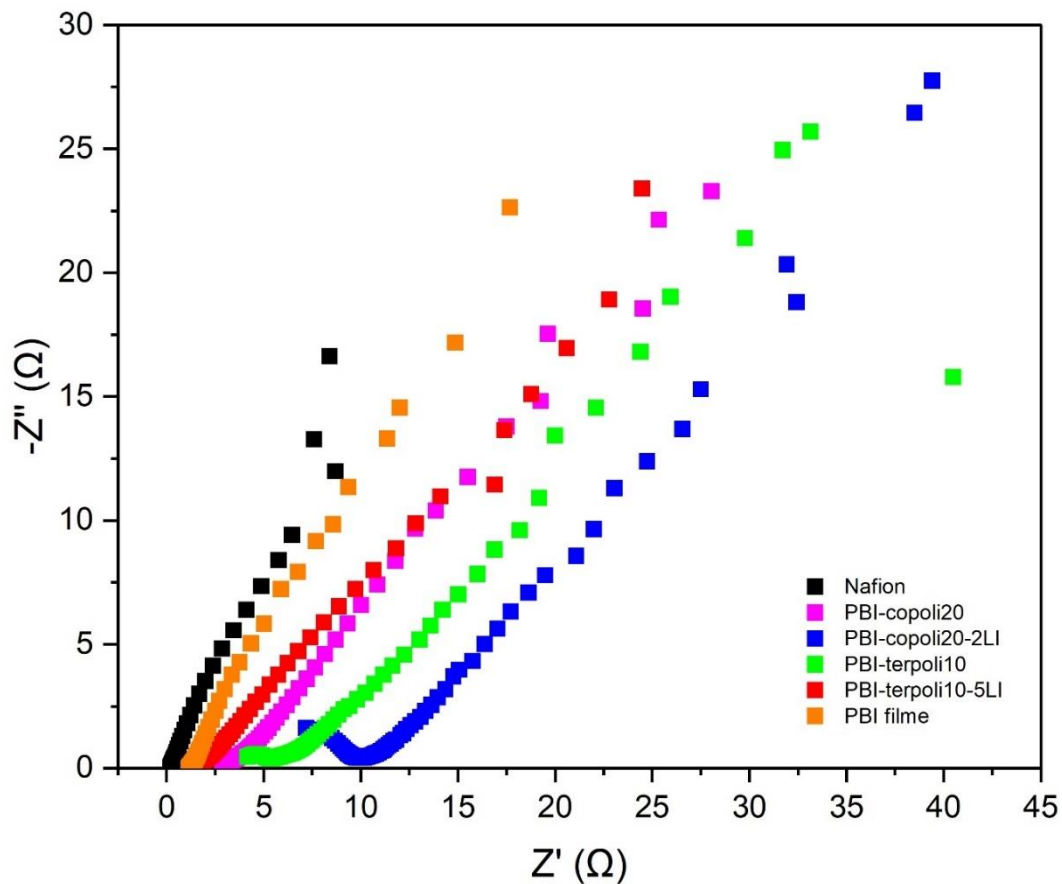
Membrana	OCP	$I_{m\acute{a}x}$ (mA/cm ²)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW/cm ²)
Nafion	0,97	2,52	0,77

PBI comercial	0,90	1,16	0,50
PBI-copoli20	0,67	0,69	0,23
PBI-copoli20-2LI	0,92	1,49	0,56
PBI-terpoli10	0,87	1,65	0,49
PBI-terpoli10-5LI	0,92	1,31	0,48

Fonte: A autora (2024).

Na figura 44 encontram-se representados os espectros de impedância eletroquímica na representação de Nyquist das membranas comerciais de PBI e Nafion e das diferentes blendas preparadas com os copolímeros estirênicos.

Figura 44: Espectros de EIE na representação de Nyquist dos MEAs preparados.



Fonte: A autora (2024).

Na Tabela 20 estão apresentadas as resistências obtidas pela EIE com as espessuras das membranas e o resultado do cálculo da condutividade protônica dos MEAs, determinados utilizando os diagramas de Nyquist.

Tabela 19: Resistência (R), espessura e a condutividade protônica(O) calculada em S.cm⁻¹ dos MEAs preparados.

Membrana	R (Ω)	Espessura(cm)	O (S.cm⁻¹)
Nafion	0,24	0,0183	0,0130
PBI filme	1,18	0,0055	0,0008
PBI-copoli20	3,01	0,0150	0,0009
PBI-copoli20-2LI	4,03	0,0110	0,0005
PBI-terpoli10	3,61	0,0085	0,0004
PBI-terpoli10-5LI	1,41	0,0124	0,0015

Fonte: A autora (2024).

Todos os MEAs com membranas de PBI apresentaram valores de resistência maiores que o da Nafion. Aqueles MEAs com copolímero e terpolímero, com ou sem BMI.BF₄, tiveram comportamento similar, exceto o MEA a membrana com 5% de LI. Essa última apresentou um desempenho levemente melhor, condutividade de $1,5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, e que pode ser atribuído a presença do LI na membrana favorecendo o transporte do próton. Além disso, a membrana presente nesse MEA apresentou maior capacidade de absorver água (Tabela 18) com valor de inchamento de 12 % .Essa maior capacidade de reter água, também pode ter favorecido a condutividade protônica.

Esses resultados na CaC indicam que a membrana de PBI com 10% de terpolímero e 5% de BMI.BF₄ se apresenta como um material promissor para ser usado como eletrólito, tanto pelas suas características de transporte como de manuseio.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propiciou avanços importantes no desenvolvimento de membranas, eletrólitos poliméricos e catalisadores, para células a combustível. Foi desenvolvida uma tecnologia apropriada para produção de membranas de PBI e fosfonadas, onde foi observado que a espessura das membranas interfere no grau de fosfonação com membranas de PBI-EF absorvendo mais PA que membranas de PBI-EG.

Também foram preparadas blends de PBI com os copolímeros estirenicos (copoli(St-dvb) e terpoli(St-VIm-dvb)) e com o LI BMI.BF₄ fosfonados para aplicação em células a combustível. Onde a presença de 20 % copolímero reticulado no PBI elevou o percentual de absorção de ácido fosfórico nas membranas. Já a presença do 10 % de terpolímero no PBI promoveu o aumento da absorção do ácido para 53 ± 5 %. Membranas de PBI com 10 % de copolímero, fosfonada e com 2 % de LI apresentaram condutividade de $1,64 \text{ mS cm}^{-1}$. A membrana de PBI com 10 % de terpolímero, fosfonada e com 5 % de BMI.BF₄ apresentou condutividade de $2,45 \text{ mS cm}^{-1}$ sendo essa a mais promissora para o uso em uma PEMFC.

7 REFERÊNCIAS

- [1] RYAN, Philip. **Renewable Energy**: How to Harness the Powe & Help the future. [S. l.]: Bibliomundi, 2021. 45 p. ISBN 1526036282, 9781526036285.
- [2] WEI, L.; YUAN, X.; JIANG, F. A three-dimensional non-isothermal model for a membraneless direct methanol redox fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 385, p. 130–140, maio 2018. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.037.
- [3] NIAKOLAS, D. K. et al. Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy. **Ambio**, v. 45, n. S1, p. 32–37, 14 jan. 2016. DOI: 10.1007/s13280-015-0731-z.
- [4] MALHOTRA, S.; DATTA, R. Membrane-Supported Nonvolatile Acidic Electrolytes Allow Higher Temperature Operation of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 2, p. L23–L26, 1 fev. 1997. DOI: 10.1149/1.1837420.
- [5] GAO, F. et al. Enhancement on both phosphoric acid retention and proton conduction of polybenzimidazole membranes by plasma treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, p. 125197, out. 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125197.
- [6] ZHANG, G.; KANDLIKAR, S. G. A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 3, p. 2412–2429, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.010.
- [7] SAJID HOSSAIN, M.; SHABANI, B. Metal foams application to enhance cooling of open cathode polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 295, p. 275–291, nov. 2015. DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.07.022.
- [8] CHEN, X. et al. An available method exploiting the waste heat in a proton exchange membrane fuel cell system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 10, p. 6099–6104, maio 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.018.
- [9] ZHAO, P. et al. Parametric analysis of a hybrid power system using organic Rankine cycle to recover waste heat from proton exchange membrane fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3382–3391, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.081.
- [10] NGUYEN, G. et al. Dynamic modeling and experimental investigation of a high temperature PEM fuel cell stack. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 4729–4739, mar. 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.045.
- [11] ROSLI, R. E. et al. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 14, p. 9293–9314, abr. 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.211.

[12] SHABANI, B.; ANDREWS, J.; BADWAL, S. FUEL CELL HEAT RECOVERY, ELECTRICAL LOAD MANAGEMENT, AND THE ECONOMICS OF SOLAR-HYDROGEN SYSTEMS. **International Journal of Power and Energy Systems**, v. 30, n. 4, 2010. DOI:10.2316/Journal.203.2010.4.203-4842.

[13] FAGHRI, A.; GUO, Z. Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, n. 19–20, p. 3891–3920, set. 2005. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.04.014.

[14] Shabani, B.; Andrews, J. **Hydrogen and Fuel cells. In Energy Sustainability through Green Energy**; Springer:Berlin, Germany, 2015; pp. 453–491.

[15] HAGHIGHAT MAMAGHANI, A. et al. Optimization of an HT-PEM fuel cell based residential micro combined heat and power system: A multi-objective approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 126–138, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.01.124.

[16] SHAYGAN, M. et al. Energy, exergy, advanced exergy and economic analyses of hybrid polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell and photovoltaic cells to produce hydrogen and electricity. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 1082–1093, out. 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.06.298.

[17] HAILE, S. M. et al. Solid acids as fuel cell electrolytes. **Nature**, v. 410, n. 6831, p. 910–913, abr. 2001. DOI: 10.1038/35073536.

[18] BERBER, M. R.; NAKASHIMA, N. Bipyridine-based polybenzimidazole membranes with outstanding hydrogen fuel cell performance at high temperature and non-humidifying conditions. **Journal of Membrane Science**, v. 591, p. 117354, dez. 2019. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117354.

[19] ASENSIO, J. A.; SÁNCHEZ, E. M.; GÓMEZ-ROMERO, P. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 8, p. 3210, 2010. DOI:10.1039/b922650h.

[20] Golubenko, D., Korchagin, O., Voropaeva, D., Bogdanovskaya, V., & Yaroslavtsev, A. (2022). Membranes Based on Polyvinylidene Fluoride and Radiation-Grafted Sulfonated Polystyrene and Their Performance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Polymers*, 14(18), 3833. DOI: 10.3390/polym14183833.

[21] Wang, Xu; Wang, Shuang; Liu, Chang; Li, Jinsheng; Liu, Fengxiang; Tian, Xue; Chen, Hao; Mao, Tiejun; Xu, Jingmei; Wang, Zhe (2018). Cage-like cross-linked membranes with excellent ionic liquid retention and elevated proton conductivity for HT-PEMFCs. **Electrochimica Acta**, (), S0013468618314853–. DOI:10.1016/j.electacta.2018.06.197.

[22] LI, T.; YANG, J.; CHEN, Q.; et al. Construction of Highly Conductive Cross-Linked Polybenzimidazole-Based Networks for High-Temperature Proton Exchange

Membrane Fuel Cells. **Materials**, v. 16, n. 5, p. 1932, 2023. DOI: 10.3390/ma16051932.

[23] ARSLANOVA, A. A.; SANGINOV, E. A.; DOBROVOL'SKII, YU. A. New Composite Proton-Conducting Membranes Based on Nafion and Cross-Linked Sulfonated Polystyrene. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 54, n. 3, p. 318–323, 2018. DOI: 10.1134/S1023193518030035.

[24] YANG, J.; JIANG, H.; WANG, J.; et al. Dual cross-linked polymer electrolyte membranes based on poly (aryl ether ketone) and poly (styrene-vinylimidazole-divinylbenzene) for high temperature proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 480, p. 228859, 2020. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228859.

[25] Goh, J. T. E., Abdul Rahim, A. R., Masdar, M. S., & Shyuan, L. K. (2021). Enhanced Performance of Polymer Electrolyte Membranes via Modification with Ionic Liquids for Fuel Cell Applications. *Membranes*, 11(6), 395. DOI:10.3390/membranes11060395.

[26] da Trindade, L. G., Zanchet, L., Martins, P. C., Borba, K. M. N., Santos, R. D. M., Paiva, R. da S., Vermeersch, L. A. F., Ticianelli, E. A., de Souza, M. O., & Martini, E. M. A. (2019). The influence of ionic liquids cation on the properties of sulfonated poly (ether ether ketone)/polybenzimidazole blends applied in PEMFC. *Polymer*, 179, 121723. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121723>.

[27] ESCORIHUELA, J. et al. Ionic Liquid Composite Polybenzimidazol Membranes for High Temperature PEMFC Applications. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 732, 22 abr. 2019. DOI: 10.3390/polym11040732.

[28] EHSANI MEHRDAD et al. **Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles, Third Edition**. [s.l.] CRC Press, 2018. DOI: 10.1201/9780429504884.

[29] AJANOVIC, A.; HAAS, R. Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector. **Energy Policy**, v. 123, p. 280–288, dez. 2018. DOI: 10.1016/j.enpol.2018.08.063.

[30] HAMES, Y. et al. Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 23, p. 10810–10821, jun. 2018. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.12.150.

[31] KACPRZAK, A. Hydroxide electrolyte direct carbon fuel cells—Technology review. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 1, p. 65–85, 17 jan. 2019. DOI: 10.1002/er.4197.

[32] Fonte: Agenda 2030 do desenvolvimento sustentável.

[33] Inci, M.; Turksoy, O. Review of fuel cells to grid interface: Configurations, technical challenges and trends. *J. Clean. Prod.* 2019, 213, 1353–1370. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.12.281.

[34] BARBIR, F. *PEM fuel cells – theory and practice*, Elsevier, Amsterdã, Holanda, 2005.

[35] ESHETU, G. G. et al. Ionic liquids as tailored media for the synthesis and processing of energy conversion materials. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 1, p. 49–61, 2016. DOI: 10.1039/C5EE02284C.

[36] ABAZA, A. et al. Optimal Estimation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Parameter Based on Coyote Optimization Algorithm. **Applied Sciences**, v. 11, n. 5, p. 2052, 25 fev. 2021. DOI: 10.3390/app11052052.

[37] TICIANELLI, Edson Antonio; RAFAEL GONZALEZ, Ernesto. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. 2ª ed reimpressão São Paulo: EDUSP, 2013.

[38] KONNO, N. et al. Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack. **SAE International Journal of Alternative Powertrains**, v. 4, n. 1, p. 2015-01–1175, 14 abr. 2015. DOI: 10.4271/2015-01-1175.

[39] TZELEPIS, S. et al. A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, p. 111543, nov. 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111543.

[40] ZAKARIA, Z. et al. new composite membrane poly (vinyl alcohol)/graphene oxide for direct ethanol-proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 2, p. 46928, 10 jan. 2019. DOI: 10.1002/app.46928.

[41] PAGE, K. A.; ROWE, B. W. An Overview of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications. p. 147–164. DOI: 10.1021/bk-2012-1096.ch009.

[42] YIN, C. et al. Thermal annealing on free volumes, crystallinity and proton conductivity of Nafion membranes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 120, p. 71–78, set. 2018. DOI: 10.1016/j.jpics.2018.04.028.

[43] LINARDI, M.; **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. São Paulo-SP, Brasil: Artliber Editora, 1a edição, 2010. 152p. ISBN: 978-85-88098-52-7.

[44] TABUCHI, Y. et al. Analysis of in situ water transport in Nafion® by confocal micro-Raman spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 2, p. 652–658, jan.2011. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.078.

[45] UEKI, T.; WATANABE, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. **Macromolecules**, v. 41, n. 11, p. 3739–3749, 1 jun. 2008. DOI: 10.1021/ma800171k.

[46] WAINRIGHT, J. S. et al. Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 142, n. 7, p. L121–L123, 1 jul. 1995. DOI: 10.1149/1.2044337.

[47] WONG, C. Y. et al. Study of the plasticising effect on polymer and its development in fuel cell application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 794–805, nov. 2017. DOI: 10.1021/ma5018956.

[48] NAWN, G. et al. Nanocomposite Membranes based on Polybenzimidazole and ZrO_2 for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **ChemSusChem**, v. 8, n. 8, p. 1381–1393, 24 abr. 2015. DOI: 10.1002/cssc.201403049.

[49] LUFRANO, F. et al. Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 519–534, dez. 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.180.

[50] LOBATO, J. et al. Synthesis and characterisation of poly[2,2-(*m*-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1–2, p. 351–362, set. 2006. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.01.049.

[51] MELCHIOR, J.-P.; MAJER, G.; KREUER, K.-D. Why do proton conducting polybenzimidazole phosphoric acid membranes perform well in high-temperature PEM fuel cells? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 1, p. 601–612, 2017. DOI: 10.1039/C6CP05331A.

[52] A. PERRY, K. et al. A comparative study of phosphoric acid-doped *m*-PBI membranes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 1, p. 26–35, 1 jan. 2014. DOI: 10.1002/polb.23403.

[53] QUARTARONE, E.; ANGIONI, S.; MUSTARELLI, P. Polymer and Composite Membranes for Proton-Conducting, High-Temperature Fuel Cells: A Critical Review. **Materials**, v. 10, n. 7, p. 687, 22 jun. 2017. DOI: 10.3390/ma10070687.

[54] KORTE, C. et al. Phosphoric Acid and its Interactions with Polybenzimidazole-Type Polymers. In: **High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 169–194. DOI: 10.1007/978-3-319-17082-4_8.

[55] HARILAL et al. Cross-Linked Polybenzimidazole Membrane for PEM Fuel Cells. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 8, p. 3161–3170, 14 ago. 2020. DOI: 10.1021/acsapm.0c00350.

[56] HU, M. et al. Cross-linked polybenzimidazoles containing hyperbranched cross-linkers and quaternary ammoniums as high-temperature proton exchange membranes: Enhanced stability and conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 593, p. 117435, jan. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117435.

[57] LAI, S. et al. Mechanical property enhancement of ultra-thin PBI membrane by electron beam irradiation for PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 9556–9562, jun. 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.111.

[58] LI, Q. et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 5, p. 449–477, maio 2009. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.003.

[59] YANG, J. et al. Crosslinked Hexafluoropropylidene Polybenzimidazole Membranes with Chloromethyl Polysulfone for Fuel Cell Applications. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 5, p. 622–630, maio 2013. DOI: 10.1002/aenm.201200710.

[60] LI, X. et al. Highly Conductive and Mechanically Stable Imidazole-Rich Cross-Linked Networks for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 3, p. 1182–1191, 11 fev. 2020. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04321.

[61] CHEN, X. et al. High temperature creep behavior of phosphoric acid-polybenzimidazole gel membranes. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 53, n. 21, p. 1527–1538, 1 nov. 2015. DOI:10.1002/polb.23791.

[62] LIAO, J. H. et al. Oxidative Degradation of Polybenzimidazole Membranes as Electrolytes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Fuel Cells**, v. 11, n. 6, p. 745–755, dez. 2011. DOI: 10.1002/fuce.201000146.

[63] VIJAYAKUMAR, V.; KIM, K.; NAM, S. Y. Recent Advances in Polybenzimidazole (PBI)-based Polymer Electrolyte Membranes for High Temperature Fuel Cell Applications. **The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 643–651, 2019. DOI: 10.14478/ace.2019.1080.

[64] Moore, Justin Shorb, Xavier Prat-Resina, Tim Wendorff, E. V., John W., & Hahn, A. (2021, July 30). Cross-Linking. Chemical Education Digital Library (ChemEd DL). <https://chem.libretexts.org/@go/page/49490>.

[65] YANG, J. et al. Crosslinked Hexafluoropropylidene Polybenzimidazole Membranes with Chloromethyl Polysulfone for Fuel Cell Applications. **Advanced Energy Materials**, v. 3, n. 5, p. 622–630, maio 2013. DOI: 10.1002/aenm.201200710.

[66] YANG, J.; JIANG, H.; GAO, L.; et al. Formation and investigation of dual cross-linked high temperature proton exchange membranes based on vinylimidazolium-functionalized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and polystyrene. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 45, p. 5462–5469, 2018. DOI: 10.1039/C8PY01148F.

[67] ZHAO, C.; HE, D.; YANG, Q.; LI, Y.; YUE, J. Preparation and properties of semi-IPN proton exchange membranes based on SPEEK and cross-linked PST-DVB for direct methanol fuel cells. **High Performance Polymers**, v. 29, n. 9, p. 1110–1117, 2017. DOI: 10.1177/0954008316669991.

[68] ÖZDEMİR, Y.; ÖZKAN, N.; DEVRİM, Y. Fabrication and Characterization of Cross-linked Polybenzimidazole Based Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 1–13, ago. 2017. DOI:

10.1016/j.electacta.2017.05.111.

[69] CONG, S. et al. Polybenzimidazole (PBI) and benzimidazole-linked polymer (BILP) membranes. **Green Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 44–56, mar. 2021. DOI: 10.1016/j.gce.2020.11.007.

[70] ZHANG, S. et al. Beyond solvents and electrolytes: Ionic liquids-based advanced functional materials. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 80–124, abr. 2016. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.10.001.

[71] LEI, Z. et al. Introduction: Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6633–6635, 24 maio 2017. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00246.

[72] VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44–60, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.123.

[73] ZHANG, Q.; SHREEVE, J. M. Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10527–10574, 22 out. 2014. DOI: 10.1021/cr500364t.

[74] DÍAZ, M.; ORTIZ, A.; ORTIZ, I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 469, p. 379–396, nov. 2014. DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2014.06.033.

[75] MACFARLANE, D. R. et al. Energy applications of ionic liquids. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 1, p. 232–250, 2014. DOI: 10.1039/C3EE42099J.

[76] WATANABE, M. et al. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7190–7239, 24 maio 2017. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00504.

[77] KITAZAWA, Y.; UENO, K.; WATANABE, M. Advanced Materials Based on Polymers and Ionic Liquids. **The Chemical Record**, v. 18, n. 4, p. 391–409, 19 abr. 2018. DOI: 10.1002/tcr.201700041.

[78] HASSAN HASSAN ABDELLATIF, F. et al. Grafting of cellulose acetate with ionic liquids for biofuel purification by a membrane process: Influence of the cation. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 313–322, ago. 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.008.

[79] H. Taherifard, S. Raeissi, J. Chem. Eng. Data 2016, 61, 4031.

[80] YE, Y.-S.; RICK, J.; HWANG, B.-J. Ionic liquid polymer electrolytes. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 8, p. 2719–2743, 2013. DOI: 10.1039/C2TA00126H.

[81] NIU, B. et al. Polybenzimidazole and ionic liquid composite membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 361, p. 115569, mar. 2021. DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115569.

[82] SKORIKOVA, G. et al. Protic ionic liquids immobilized in phosphoric acid-doped polybenzimidazole matrix enable polymer electrolyte fuel cell operation at 200 °C. **Journal of Membrane Science**, v. 608, p. 118188, ago. 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118188.

[83] Rewar, Anita S.; Chaudhari, Harshal D.; Illathvalappil, Rajith; Sreekumar, K.; Kharul, Ulhas K. (2014). New approach of blending polymeric ionic liquid with polybenzimidazole (PBI) for enhancing physical and electrochemical properties. **Journal of Materials Chemistry A**, 2(35), 14449–. doi:10.1039/c4ta02184c.

[84] VAN DE VEN, E. et al. Ionic liquid doped polybenzimidazole membranes for high temperature Proton Exchange Membrane fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 202–209, jan. 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.112.

[85] ESCORIHUELA, J.; OLVERA-MANCILLA, J.; ALEXANDROVA, L.; DEL CASTILLO, L. F.; COMPAÑ, V. Recent Progress in the Development of Composite Membranes Based on Polybenzimidazole for High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Applications. **Polymers**, v. 12, n. 9, p. 1861, 2020. DOI: 10.3390/polym12091861.

[86] de SOUZA, R. F. ; DUPONT, Jairton ; CONSORTI, Crestina S ; SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani . Preparation of 1-n-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. In: L. S. Hegedus. (Org.). Organic Syntheses. : , 2002, v. 79, p. 236-242. DOI: 10.15227/orgsyn.079.0236.

[87] Reis, J. C. R., Lampreia, I. M. S., Santos, Â. F. S., Moita, M. L. C. J., & Douh ret, G. (2010). *Refractive Index of Liquid Mixtures: Theory and Experiment*. **ChemPhysChem**, 11(17), 3722–3733. DOI:10.1002/cphc.201000566.

[88] GOMES, W. DOS S.; SILVA, U. L. V.; SOUZA, J. P. I. DE. Influência do método de prepara o de eletrocatalisadores PtRu/C sobre a atividade catalítica frente   rea o de oxida o de etanol em meio  cido. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 507–512, 2013. DOI: 10.1590/S0100-40422013000400004.

[89] IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz, 2005.

[90] DEVADIV, Berenice Anina; GOMES, Carmen Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA**: Aplica es e prepara o de amostras. Porto alegre: EDUPUCRS, 2007. 60 p. ISBN 9788574307022, 8574307025.

[91] EVANS, Charles A. Jr.; BRUNDLE, C. Richard; WILSON, Shaun. Encyclopedia of materials characterization. Nova York: Butterworth-Heinemann, 1992.

[92] DEIVARAJ, T. C.; LEE, J. Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study. **Journal of Power Sources**, v. 142, n. 1–2, p. 43–49, mar. 2005.

[93] C. Salgado, J. R., & Gonzalez, E. R. (2018). Correlação entre a atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. *Eclética Química Journal*, 28(2), 77–86. DOI:10.26850/1678-4618eqj.v28.2.2003.p77-86.

[94] Saccà, A., Carbone, A., Gatto, I., Pedicini, R., Freni, A., Patti, A., and Passalacqua, E. (2016). Composites Nafion-titania membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications at low 10.1016/j.polymertesting.2016.09.015.

[95] BOSE, S. et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 6, p. 813–843, jun. 2011. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003.

[96] ZHANG, X. et al. Design of sepiolite-supported ionogel-embedded composite membranes without proton carrier wastage for wide-temperature-range operation of proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 25, p. 15288–15301, 2019. DOI:10.1039/C9TA03666K.

[97] Zhang, Xiaoxiao; Liu, Qingting; Xia, Lei; Huang, Dongyang; Fu, Xudong; Zhang, Rong; Hu, Shengfei; Zhao, Feng; Li, Xiao; Bao, Xujin (2019). Poly(2,5-benzimidazole)/sulfonated sepiolite composite membranes with low phosphoric acid doping levels for PEMFC applications in a wide temperature range. **Journal of Membrane Science**, 574(), 282–298. doi: 10.1016/j.memsci.2018.12.085.

[98] SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. **Principles of instrumental analysis**. Fortworth: Harcourt Brace College, 1992. p. 225-260.

[99] DRELICH, J. W. et al. Contact angles: history of over 200 years of open questions. **Surface Innovations**, v. 8, n. 1–2, p. 3–27, 1 fev. 2020. DOI: 10.1680/jsuin.19.00007.

[100] SHARMA, P. P.; KIM, D. A Facile and Sustainable Enhancement of Anti-Oxidation Stability of Nafion Membrane. **Membranes**, v. 12, n. 5, p. 521, 2022. Doi: 10.3390/membranes12050521.

[101] COLPAN, C. O.; NALBANT, Y.; ERCELİK, M. 4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies. **Comprehensive Energy Systems**. p.1107–1130, 2018. Elsevier. Doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00446-6.

[102] TAIB, M. M.; MURUGESAN, T. Density, Refractive Index, and Excess Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate with Water and Monoethanolamine. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 1, p. 120–126, 2012. Doi: 10.1021/je2007204.

[103] AHMAD, W.; AL-AJMI, A.; VAKILI-NEZHAAD, G. R. Investigation of Physico-chemical Properties for the 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([Bmim][BF₄])–Diethylenetriamine (DETA) System for CO₂ Capture. **Journal of**

Solution Chemistry, v. 48, n. 5, p. 578–610, 2019. Doi: 10.1007/s10953-019-00868-0.

[104] SUNKARA, G. R.; TADAVARTHI, M. M.; TADEKORU, V. K.; TADIKONDA, S. K.; BEZAWADA, S. R. Density, Refractive Index, and Speed of Sound of the Binary Mixture of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + N -Vinyl-2-pyrrolidinone from T = (298.15 to 323.15) K at Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 3, p. 886–894, 2015. Doi: 10.1021/je500936y.

[105] Kumar, A. Estimates of internal pressure and molar refraction of imidazolium based ionic liquids as a function of temperature. *J. Soln. Chem.* 2008, 37, 203–214.

[106] IGLESIAS-OTERO, M. A.; TRONCOSO, J.; CARBALLO, E.; ROMANÍ, L. Density and Refractive Index for Binary Systems of the Ionic Liquid [Bmim][BF₄] with Methanol, 1,3-Dichloropropane, and Dimethyl Carbonate. **Journal of Solution Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 1219–1230, 2007. Doi: 10.1007/s10953-007-9186-6.

[107] ANGELUCCI, C. A.; D’VILLA SILVA, M.; NART, F. C. Preparation of platinum–ruthenium alloys supported on carbon by a sonochemical method. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, p. 7293–7299, set. 2007.

[108] ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Oxygen reduction on a Pt₇₀Ni₃₀/C electrocatalyst prepared by the borohydride method in H₂SO₄/CH₃OH solutions. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 161–166, abr. 2006.

[109] DA SILVA, F. T. et al. Effect of Ni proportion on the performance of proton exchange membrane fuel cells using PtNi/C electrocatalysts. **Ionics**, v. 20, n. 3, p. 381–388, 28 mar. 2014.

[110] ZIGNANI, S. C.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Stability of Pt–Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. **Journal of Power Sources**, v. 191, n. 2, p. 344–350, jun. 2009.

[111] ALEGRE, C. et al. Influence of the Synthesis Method for Pt Catalysts Supported on Highly Mesoporous Carbon Xerogel and Vulcan Carbon Black on the Electro-Oxidation of Methanol. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 392–405, 13 mar. 2015. Doi: 10.3390/catal5010392.

[112] SELLIN, R. et al. Effects of Temperature and Atmosphere on Carbon-Supported Platinum Fuel Cell Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 52, p. 21735–21744, 31 dez. 2009. DOI: 10.1021/jp907326q.

[113] SAITO, A. et al. Highly durable carbon-supported Pt catalysts prepared by hydrosilane-assisted nanoparticle deposition and surface functionalization. **Chemical Communications**, v. 51, n. 27, p. 5883–5886, 2015. DOI: 10.1039/C4CC10298C.

[114] KURIGANOVA, A. et al. A Comparison of “Bottom-Up” and “Top-Down”

Approaches to the Synthesis of Pt/C Electrocatalysts. **Processes**, v. 8, n. 8, p. 947, 6 ago. 2020. DOI: 10.3390/pr8080947.

[115] LAI, S.; PARK, J.; CHO, S.; et al. Mechanical property enhancement of ultra-thin PBI membrane by electron beam irradiation for PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 22, p. 9556–9562, 2016.

[116] COMPAÑ, V. et al. Influence of the anion on diffusivity and mobility of ionic liquids composite polybenzimidazol membranes. **Electrochimica Acta**, v. 354, p. 136666, set. 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136666.

[117] SENG, L. K.; MASDAR, M. S.; SHYUAN, L. K. Ionic Liquid in Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PA-PBI) as Electrolyte Membranes for PEM Fuel Cells: A Review. **Membranes**, v. 11, n. 10, p. 728, 24 set. 2021. DOI: 10.3390/membranes11100728.

[118] XIAO, Y. et al. Facile preparation of polybenzimidazole membrane crosslinked with three-dimensional polyaniline for high-temperature proton exchange membrane. **Journal of Power Sources**, v. 528, p. 231218, abr. 2022. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231218.

[119] C. RODRIGUES, R. et al. Immobilization of Proteins in Poly-Styrene-Divinylbenzene Matrices: Functional Properties and Applications. **Current Organic Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 1707–1718, 6 ago. 2015. DOI: 10.2174/1385272819666150429231728.

[120] DU, X. et al. Improved conductivity and stability of anion exchange membranes by introducing steric hindrance and crosslinked structure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 39, p. 22129–22136, ago. 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.121.

[121] MUSTO, P. et al. Infrared Spectroscopy of Polybenzimidazole in the Dry and Hydrate Forms: A Combined Experimental and Computational Study. **ACS Omega**, v. 3, n. 9, p. 11592–11607, 30 set. 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b01699.

[122] DA SILVA, M. V. C. et al. Development of a magnetically stabilized fluidized bed bioreactor for enzymatic synthesis of 2-ethylhexyl oleate. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 46, n. 11, p. 1665–1676, 10 nov. 2023. DOI: 10.1007/s00449-023-02928-8.

[123] ZEIS, R. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, p. 68–83, 7 jan. 2015. DOI: 10.3762/bjnano.6.8.

[124] PENG, S. et al. Polybenzimidazole membranes with nanophase-separated structure induced by non-ionic hydrophilic side chains for vanadium flow batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 9, p. 3895–3905, 2018. DOI: 10.1039/C7TA08790J.

[125] WANG, L. et al. 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. **Journal of Membrane Science**, v. 602, p. 117981, maio 2020. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117981.

[126] DHARASKAR, S. A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 578–587, jul. 2016. DOI:10.1016/j.arabjc.2013.09.034.

[127] LI, M.; ZHANG, G.; ZUO, H.; et al. End-group cross-linked polybenzimidazole blend membranes for high temperature proton exchange membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 423–424, p. 495–502, 2012. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.08.058.

[128] ZHANG, Q.; WANG, C.; YU, L.; et al. Structural and Transport Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Modified Ionomers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **Polymers**, v. 16, n. 5, p. 668, 2024. Doi:10.3390/polym16050668.