UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

ADIR JOSÉ MOREIRA

Obtenção de nanopartículas de platina para aplicação em células a combustível através do uso de plasma a baixa pressão

São Paulo
2013

ADIR JOSÉ MOREIRA

Obtenção de nanopartículas de platina para aplicação em células a combustível através do uso de plasma a baixa pressão

Tese apresentada junto a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica

Área de Concentração:

Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano

Co-Orientadora: Prof.^a Dr.^a Terezinha de Jesus Andreoli Pinto

São Paulo

2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de junho de 2013.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Moreira, Adir José

Obtenção de nanopartículas de platina para aplicação em
Células a combustível através do uso de plasma a baixa pressão
/ A.J. Moreira. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

156 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrô-
nicos.

1.Nanopartículas 2.Células de combustível 3.Plasma
I.Universidade de São Paulo. Escola Politéc-nica. Departamento
de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico

À minha esposa Zoraide, com amor, admiração, respeito e gratidão por compreender e apoiar e estar sempre presente ao longo da elaboração deste trabalho.

Às minhas filhas Ana e Nicolle, fontes constantes de inspiração para continuar trilhando os caminhos e driblando as dificuldades encontradas durante as etapas da vida.

A meus pais Acir e Aparecida, pelos ensinamentos dados, fazendo com que trilhasse sempre o caminho do bem.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem o qual nada disso seria possível.

Ao Professor Doutor Ronaldo Domingues Mansano, pela orientação, pelo apoio dado durante o projeto, pelo incentivo, dedicação e amizade.

À Professora Doutora Terezinha de Jesus Andreoli Pinto, pela co-orientação, apoio e incentivo.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro, essencial para a execução desse trabalho

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP por permitir o uso de toda sua infra-estrutura.

Aos amigos do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP.

Nelson Ordonez, companheiro de todas as horas pelo apoio técnico no desenvolvimento de projetos relativos à construção de novos dispositivos. Alexandre Marques Camponucci pelo apoio técnico, sempre pronto a resolver todos os problemas relacionados à área eletrônica vinculados aos equipamentos utilizados neste trabalho, Elisio José de Lima pelo apoio técnico fornecido na área mecânica, sempre pronto a ajudar com sua desenvoltura e conhecimentos de mecânica, fazendo peças sempre precisas para utilização nos experimentos que se seguiram neste trabalho. Rubens de Alcântara Pereira pela ajuda essencial na finalização deste trabalho. Julio César dos Santos, pelo apoio técnico.

Ao Professor Nilton Itiro Morimoto, pelo apoio e compreensão durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Instituto de Física da USP na pessoa da Professora Doutora Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori responsável pelo Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP pela permissão da utilização do Detector de Análises Químicas EDS, instrumento importante para avaliar os resultados deste trabalho.

Enfim a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho e que aqui não foram mencionados, deixo minha mais profunda gratidão.

Para conhecermos os amigos é necessário passar pelo sucesso e pela desgraça. No sucesso, verificamos a quantidade e na desgraça a qualidade.

Confúcio

Resumo

MOREIRA, A.J. Obtenção de nanopartículas de platina para aplicação em células a combustível através do uso de plasma a baixa pressão. 2013, 156 folhas. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

A platina é um material caro e devido às suas várias aplicações tende a se tornar cada vez mais raro. Levando-se em consideração que as propriedades físico-químicas das partículas mudam de acordo com o tamanho e formato das mesmas, este trabalho visou estudar a produção de nanopartículas de platina para aplicação em células a combustível, de modo que a quantidade do metal utilizado fosse menor quando comparada com as células comerciais sem que a mesma perdesse eficiência de energia. Para verificação da eficiência dessas nanopartículas foi utilizada membrana polimérica, onde foram depositados primeiramente partículas de carbono em camadas, sendo o tempo de cada deposição de 5 minutos e em seguida foram depositadas as nanopartículas de platina por um tempo de 30 segundos. Essas deposições foram realizadas nos dois lados da membrana, formando então o catodo e o anodo. Para alcançar tal objetivo, foi utilizada técnica assistida a plasma a baixa pressão, onde foi possível obter controles de todos os parâmetros de processo, fator primordial para homogeneização dos tamanhos e formatos das nanopartículas. A utilização dos tempos curtos de processo evitou danos a membrana polimérica devido aos efeitos gerados pelo processos assistidos a plasma, principalmente a temperatura de processo. Após os processos as membranas foram ativadas e em seguida foram montadas nas células e realizados os ensaios. Os resultados alcançados através desses processos foram de 20 mA com tensão de 920 mV, para processos com mais de uma camada de carbono. A comparação da eficiência total entre a célula de combustível comercial e de célula de combustível produzido por técnica assistida a plasma foi de 45%, mostrando aumento de 15% para as células de combustível por meio da técnica assistida a plasma com 70% menos de platina aplicada.

Abstract

MOREIRA, A.J. Obtaining of Platinum nanoparticles for use in fuel cells through the use of low pressure plasma. 2013, 156 pages. Thesis (Ph.D.) Polytechnic School, University of São Paulo, 2013

Platinum is an expensive material and due to its various applications tends to become increasingly rare. Taking into consideration that the physico-chemical properties of the particles change according to the size and shape of them, this work was to study the production of platinum nanoparticles for in fuel cells use, so that the amount of metal used was lower when compared to commercial fuel cells, but without energy efficiency lost. To evaluate the efficiency of these nanoparticles, polymeric membrane was used, in which were deposited carbon particles in layers. Each carbon layer deposition time was made in 5 minutes and then was deposited platinum nanoparticles for a time of 30 seconds. These depositions were performed on both sides of the membrane, thus forming the cathode and anode. To achieve this goal, were used technique of low pressure plasma, where it was possible to get control of all process parameters, a key factor for homogenization of sizes and shapes of nanoparticles. The use of short process times prevented damage to the polymeric membrane due to the effect generated by the plasma, mainly the process temperature. After the processes, the membranes were activated and then the cells were assembled and the tests. The results achieved by these processes were 20 mA of current and 920 mV of voltage, applying processes with more than one layer of carbon. The comparison of total efficiency between commercial fuel cell and fuel cell produced by plasma technique was 45 % showing increase of 15 % for fuel cell by plasma technique with 70 % less platinum applied.

Lista de Abreviaturas

RIE	REACTIVE ION ETCHING
PECVD	PLASMA ENHANCED CHEMICAL DEPOSITION
CVD	CHEMICAL VAPOR DEPOSITION
PVD	PHYSICAL VAPOR DEPOSITION
PEMFC	PROTONS EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL
PAFC	PHOSPHORIC ACID FUEL CELL
MCFC	MELT CARBONATE FUEL CELL
SOFC	SOLID OXIDE FUEL CELL
DMFC	DIRECT METHANOL FUEL CELL
DEFC	DIRECT ETANOL FUEL CELL
AFC	ALKALINE FUEL CELL
PTFE	POLITETRAFLUOCARBONO
PEM	PROTONS EXCHANGE MEMBRANE
SEM	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY
FEG	FIELD EMISSION GUN
ETD	EVERHART-THORNLEY DETECTOR
TLD	THROUGH-LENS DETECTOR
SE	SECONDARY ELECTRONS
BSE	BACKSCATTERED ELECTRONS
FPP	FOUR POINT PROBE
CNT	CARBON NANOTUBE
SWNT	SINGLE WALL NANOTUBE
MWNT	MULTI WALLS NANOTUBE
RF	RADIO FREQUENCY

Lista de tabelas

Tabela 1 Parâmetros de processo aplicados para obtenção do arco de plasma	75
Tabela 2 Parâmetros de processo para plasma de metano.....	78
Tabela 3 Parâmetros de processo para plasma de mistura de argônio e metano	80
Tabela 4 Tamanho médio das nanopartículas de platina mediante variação de parâmetros de pressão e vazão do plasma de argônio utilizando sistema com eletrodos de grafite.....	103
Tabela 5 Tamanho médio das barras de carbono mediante variação de parâmetros de pressão e vazão do plasma de argônio utilizando sistema com eletrodos de grafite.....	104
Tabela 6 valores de tensão de auto-polarização, mediante a potência de RF e a tensão aplicada.	105
Tabela 7 Média dos potenciais de auto-polarização nos processo assistido a plasma de metano mediante a pressões e potências aplicadas.	107
Tabela 8 Número de contagens de platina em função da vazão aplicada no processo assistidos a plasma	116
Tabela 9 Dados de tensão e corrente de célula comercial unitária em função da carga aplicada.	124
Tabela 10 Dados de processo assistido a plasma para célula produzida por plasma com vazão de metano de 5 sccm.	126
Tabela 11 Variação de tensão e corrente mediante alteração de vazão de metano no processo assistido a plasma para obtenção da camada de carbono.....	128
Tabela 12 Valores de resistência elétrica obtidas na camada catalítica da célula...	133
Tabela 13 Leitura de tensão para membranas de <i>Nafion</i> [®] processadas por plasma com diferentes camadas de carbono sem aplicação de carga.....	135
Tabela 14 Comparação da quantidade em massa de platina depositada comercialmente com a quantidade em massa de platina depositada por processo assistido a plasma.....	140
Tabela 15 Espessura da camada de carbono em diferentes tempos de exposição ao plasma.	140

Lista de figuras

Figura 1 Ilustração de uma célula a combustível individual.	30
Figura 2 Conjunto eletrodo membrana.....	32
Figura 3 Ilustração de uma célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC)	37
Figura 4 Placas com diferentes configurações de escoamento dos gases	39
Figura 5 Representação gráfica da condutividade iônica da membrana polimérica em função da umidade relativa	42
Figura 6 Formula estrutural do <i>Nafion</i> [®]	43
Figura 7 Estruturas de nanotubos de carbono.....	49
Figura 8 Curva de polarização para uma célula a combustível	53
Figura 9 Gráfico ilustrativo indicando o ponto ótimo para estabilização de tensão mediante ao aperto correto das placas com a membrana.....	56
Figura 10 Molde de alumínio correspondendo a área de trabalho da célula a combustível.....	65
Figura 11 Células a combustível tipo stack.....	66
Figura 12 Placa difusora tipo serpentina	66
Figura 13 – Esquema geral do sistema de plasma.....	69
Figura 14 Montagem do sistema com fio de platina aterrado à câmara do reator de plasma.	75
Figura 15 Montagem do sistema com eletrodos de grafite.....	76
Figura 16 Sistema utilizando fio de platina conectado ao eletrodo do plasma.....	77
Figura 17 Montagem da bobina de platina no reator de plasma	80
Figura 18 Configuração do sistema de plasma com bobina de platina acoplada em molde de alumínio.	82
Figura 19 Suporte de alumínio com fios de platina formando uma grade.....	82
Figura 20 Montagem do sistema de plasma com grade de platina.....	83
Figura 21 Montagem da membrana em cada metade das células	84
Figura 22 Suporte de arraste de água	85
Figura 23 Montagem do sistema para execução dos testes eletroquímicos.....	86

- Figura 24 Membrana polimérica comercial (TDM Fuel cell). A) Visão aproximada das Nanopartículas de platina, B) Visão geral das fibras de carbono com camada de nanopartículas..... 88
- Figura 25 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 Watts, e 50 sccm com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos. 91
- Figura 26 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 Watts, e 100 sccm com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos 92
- Figura 27 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 Watts, e 200 sccm com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos..... 92
- Figura 28 Gráfico do tamanho das nanopartículas de platina em função do tempo de deposição por plasma auxiliado por arco voltaico para processos com 13,3 pascal, 50 watts. 93
- Figura 29 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 sccm, e 100 watts, com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos..... 94
- Figura 30 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 sccm, e 200 watts, com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos..... 95
- Figura 31 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 100 sccm, e 200 Watts, com tempos de (A) 5 minutos e (B) 15 minutos..... 96
- Figura 32 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de

grafite em condições de 13,3 pascal, 200 sccm, e 200 watts, com tempos de (A) 5 minutos e (B) 15 minutos.....	96
Figura 33 Gráfico do tamanho das nanopartículas de platina em função do tempo de deposição por plasma auxiliado por arco voltaico para uma pressão de 13,3 pascal.	97
Figura 34 Eletromicrografia de amostra exposta ao plasma com parâmetros de 200 watts, 13,3 pascal, 100 sccm e 5 minutos.....	99
Figura 35 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 13,3 pascal, 100 sccm durante 15 minutos.....	100
Figura 36 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 6,67 pascal, 100 sccm durante 5 minutos.	101
Figura 37 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 6,67 pascal, 100 sccm durante 15 minutos.....	101
Figura 38 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 66,66 pascal , 25 sccm durante 5 minutos.	102
Figura 39 Eletromicrografia de amostra exposta a processo de plasma a 200 watts, 133,32 pascal, 25 sccm durante 5 minutos.....	103
Figura 40 Formação de nanopartículas de platina após exposição por processo assistido a plasma a uma pressão de 13,3 pascal, potência 100 watts, vazão de 50 sccm e tempo de 30 minutos.	106
Figura 41 Nanopartículas de platina obtidas por processo assistido a plasma de argônio e metano a 200 watts, 66,66 pascal, 5 minutos, 18 sccm de argônio e 100 sccm de metano	108
Figura 42 Eletromicrografia de amostra exposta a processo assistido a plasma de mistura de gases com 200 watts, 39,99 pascal, 10 sccm de acetileno, 25 sccm de argônio durante 5 minutos.	111
Figura 43 Comparação entre processos assistidos a plasma de argônio (A) e processo assistido a plasma de mistura de argônio com acetileno (B).....	111
Figura 44 Eletromicrografia de amostra exposta a processo assistido a plasma de mistura de gases com 200 watts, 66,66 pascal, 10 sccm de acetileno, 25 sccm de argônio durante 5 minutos.	112
Figura 45 Nanopartículas de platina em suporte de carbono após processo assistidos a plasma de metano seguido de plasma de argônio.	113

Figura 46 Análise por EDS de amostra exposta a processo assistidos a plasma de argônio a uma pressão de 66,66 pascal, potência de 200 watts, vazão de 45 sccm e tempo de 5 minutos.	114
Figura 47 Análise por EDS de amostra exposta a processo assistidos a plasma de argônio a uma pressão de 66,66 pascal, potência de 100 watts, vazão de 200 sccm e tempo de 5 minutos.	115
Figura 48 Análise por EDS de amostra exposta a processo assistidos a plasma de argônio a uma pressão de 66,66 pascal, potência de 200 watts, vazão de 200 sccm e tempo de 5 minutos.	115
Figura 49 Membrana de Nafion (a) amostra comercial, (b) amostra produzida por processo assistidos a plasma.	117
Figura 50 Nanopartículas de platina em suporte de carbono sobre membrana de <i>Nafion</i> utilizando processos assistidos a plasmas de: argônio a 200 watts, vazão de 45 sccm e pressão de 66,66 pascal, e metano a 200 watts, vazão de 72 sccm, e pressão 39,99 pascal tempo de 5 minutos.	118
Figura 51 Gráfico de tensão em função da carga aplicada para célula comercial unitária tipo flex-sack, operando com hidrogênio a uma vazão de 50 sccm, pressão de 35×10^4 pascal e oxigênio a 15 sccm, 10×10^4 pascal, vazão de água de umidificação de 1,5 L/h a temperatura ambiente.	120
Figura 52 Gráfico da corrente em função da carga aplicada em célula comercial unitária tipo flex-stack, operando com hidrogênio a uma vazão de 50 sccm, pressão de 35×10^4 pascal e oxigênio a 15 sccm, 10×10^4 pascal, vazão de água de umidificação de 1,5 L/h a temperatura ambiente.	121
Figura 53 Curva de polarização para célula a combustível unitária tipo flex-stack, operando com hidrogênio a uma vazão de 50 sccm, pressão de 35×10^4 pascal e oxigênio a 15 sccm, 10×10^4 pascal, vazão de água de umidificação de 1,5 L/h a temperatura ambiente.	122
Figura 54 – Eficiência elétrica de uma célula comercial unitária.	123
Figura 55 Gráfico da potência em função da corrente para célula comercial.	124
Figura 56 Análise por difratometria de raios-X de amostra de membrana de <i>Nafion</i> [®] após o processo assistida a plasma.	125
Figura 57 gráfico comparando as tensões entre a célula comercial e a processada com plasma de metano a 5 sccm de vazão.	127

Figura 58 Gráfico comparativo de corrente em função da carga aplicada para célula processada por plasma de metano a uma vazão de 5 sccm.	128
Figura 59 Gráfico da tensão em função da carga comparando a célula comercial e produzida por processo assistido a plasma a vazões de 72 sccm e 5 sccm de metano.	129
Figura 60 Gráfico da corrente em função da carga comparando a célula comercial com a célula produzida por processo assistido a plasma a uma vazão de 72 sccm de metano.	130
Figura 61 Curva de polarização para célula processada por processo assistido a plasma de argônio e metano utilizando configuração de bobina de platina.	131
Figura 62 Gráfico da potência em função da corrente para célula processada por processo assistido a plasma, utilizando configuração de bobina de platina.	132
Figura 63 Difração de raios-X em membrana de <i>Nafion</i>	134
Figura 64 Gráfico da comparação das tensões em função da carga aplicada em células produzida por processo assistido a plasma de metano de camadas diferentes com célula comercial.	136
Figura 65 Gráfico da comparação de correntes em função da carga aplicada para célula processada por plasma com diferentes camadas de carbono e célula comercial.	137
Figura 66 Curva de polarização para célula processada por plasma com cinco camadas de carbono.	138
Figura 67 Gráfico comparando as curvas de polarização entre uma célula comercial e processada por plasma de metano com 5 camadas de carbono.	139
Figura 68 Gráfico da potência em função da corrente para amostra processada por plasma de metano com 5 camadas de carbono.	141
Figura 69- Eficiência total da célula produzida por processo assistido a plasma com cinco camadas de carbono.	142

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Justificativas	19
1.2	Objetivos	20
1.3	Revisão de literatura	21
I.	Nanotecnologia	21
II.	Materiais nanoestruturados	22
III.	Nanopartículas	23
1.4	Células a combustível.....	29
I.	Estruturas básicas.....	31
1.4.1	Tipos de células a combustível.....	33
2	MATERIAIS E MÉTODOS	64
2.1	Materiais	64
2.1.1	Catalisadores	64
2.1.2	Gases	64
2.1.3	Cobertura da área de trabalho.....	65
2.1.4	Célula a combustível.....	66
2.1.5	Substratos	67
2.1.6	Ativação da membrana polimérica.....	67
2.1.7	Equipamentos.....	67
2.2	Metodologia	72
2.2.1	Geração de plasma	72
A.	Etapa 1 – Obtenção da camada catalítica utilizando processo de arco voltaico assistido a plasma.	73
I.	Obtenção da camada catalítica por processo de arco voltaico assistido a plasma, utilizando fio de platina e pó de carbono.....	74
II.	Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de silício, através de arco voltaico assistido a plasma produzido por eletrodos de grafite e fio de platina.	76
B.	Etapa 2 – Obtenção da camada catalítica através de processo assistido a plasma utilizando gases: metano, mistura de metano e argônio e mistura de acetileno e argônio.....	77
II.	Processo assistido a plasma de mistura de gases.....	78
C.	Etapa 3 – Obtenção da camada catalítica por processo assistido a plasma de metano seguido por processo assistido a plasma de argônio.....	79
D.	Etapa 4 – Adaptação do sistema para deposição direta sobre membrana polimérica.....	81

2.3	Preparação da célula a combustível para testes de atividade eletroquímica.	83
A.	Ativação da membrana de Nafion.	83
B.	Montagem da célula a combustível.	84
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
A.	Etapa 1 – Obtenção da camada catalítica utilizando processo de arco voltaico assistido a plasma. ..	87
I.	Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de Silício por arco voltaico assistido a plasma, utilizando fio de platina e pó de carbono.	89
II.	Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de Si, através de arco voltaico assistido a plasma produzido por eletrodos de grafite e fio de platina.	89
B.	Etapa 2 – Obtenção da camada catalítica através de processo assistido a plasma de: metano, mistura de metano e argônio e mistura de acetileno e argônio.....	106
I.	Processos assistidos a plasma de metano	106
II.	Processo assistido a plasma de mistura de metano e argônio.....	108
III.	Processo assistido a plasma da mistura de gases Argônio e Acetileno	110
C.	Etapa 3 - Obtenção da camada catalítica por processo assistido a plasma de metano seguido por processo assistido a plasma de argônio.....	112
D.	Etapa 4 - Adaptação do sistema para deposição direta da camada catalítica sobre membrana polimérica.....	116
I.	Sistema utilizando bobina de platina.	117
I.	Utilização de sistema de grade de platina.	133
4	CONCLUSÕES.....	144
5	TRABALHOS FUTUROS	146
6	TRABALHOS ORIUNDOS DESTA TESE	147
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia é grande a preocupação em relação à geração de energia devido a emissão de poluentes e desastres ambientais causados por combustíveis fósseis e nucleares. Devido aos grandes avanços nas áreas tecnológicas, a ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído muita atenção nos últimos anos, pela expectativa que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Assim novas teorias estão sendo formuladas e novos conceitos estão sendo estudados, e aplicados a fim de desenvolver novas facilidades para o dia a dia e com isso facilitar a compreensão de novos termos que vão sendo incorporados ao nosso vocabulário. Uma tecnologia muito estudada atualmente é a que envolve células a combustível, a qual além de ser uma fonte de energia renovável, ainda contribui para a diminuição dos danos causados à natureza. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente energia química em energia elétrica, com baixo impacto ambiental. Um exemplo de célula a combustível é a que usa tecnologia de membrana de troca iônica. A essa membrana é adicionado um catalisador, geralmente platina em forma de partículas, que por sua vez são caras e tendem a se tornar cada vez mais raras devido a sua intensa utilização, não só na área de catalisadores, mas também em muitas outras áreas. Dessa forma, estudos são realizados a fim de reduzir o tamanho dessas partículas e com isso aumentar sua área de contato e conseqüentemente aumentar sua eficiência. Uma técnica utilizada para atingir tal objetivo pode ser encontrada nos processos de plasma, em que é possível controlar o tamanho e forma dessas partículas sob determinadas condições de operação do reator.

Como alternativa às técnicas de obtenção de nanopartículas bem como aos métodos de preparação das membranas de troca iônica até então utilizados, propõe-se neste trabalho o emprego do reator a plasma, o qual é possível controlar o tamanho e formato das nanopartículas de platina e do suporte catalítico, obtendo-se um material nanoestruturado diretamente sobre uma membrana de troca protônica reduzindo a quantidade de material utilizado sem perdas significativas de eficiência energética.

Este trabalho é dividido em sete capítulos, os quais são descritos o modo de obtenção das nanopartículas utilizando a técnica de plasma à baixa pressão e sua

aplicação direta em células a fim de mostrar sua eficiência mediante exposição a cargas específica.

Assim, os capítulos são apresentados da seguinte forma:

Neste capítulo é apresentada a introdução em que são descritas as motivações, os objetivos e a contextualização deste trabalho,

Os materiais e a metodologia aplicada para a execução do projeto desde a montagem do sistema de plasma até os testes de tensão e corrente, para levantamento de curvas e tratamento de dados, são mostrados no segundo capítulo

No terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos nos processos comparando com dados obtidos em células comerciais, sendo discutida cada etapa mediante os resultados encontrados.

No quarto capítulo são apresentadas as conclusões gerais do trabalho realizado, sendo então mostradas as perspectivas sobre a aplicação da técnica em células a combustível no capítulo cinco,

No sexto capítulo são mostrados os derivados desse trabalho apresentados em congressos e publicados em artigos,

No capítulo sete são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como base teórica no desenvolvimento desse trabalho.

1.1 Justificativas

É cada vez mais preocupante o aumento de desastres ambientais e climáticos decorrentes da exploração dos recursos naturais para obtenção de energia. Aliados a esses desastres, ainda podemos citar um maior rigor da lei, devido ao aumento da poluição, limitação das reservas de combustíveis fósseis além de perdas, acidentes com radiações eletromagnéticas, etc. Todas essas preocupações fazem com que novos estudos sejam realizados para obtenção de novas fontes de energia limpas e renováveis.

Uma alternativa que vem sendo amplamente estudada é a célula a combustível, em que o produto para geração de energia se auto-renova, e o resíduo originado não possui poluentes como os combustíveis fósseis.

Pensando na questão de escassez de fontes, há de se lembrar que um dos componentes para que a célula funcione corretamente é seu catalisador, que em muitos casos é a platina, que é um metal caro, e tende a ficar cada vez mais raro devido as suas várias aplicações, incluindo o uso como catalisador em células a combustível.

Assim, tornam-se fundamentais estudos que visem a obtenção de partículas em quantidade reduzida de platina presente em membranas de uma célula a combustível, sem que a mesma tenha redução do rendimento.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver uma técnica de preparação de nanopartículas de platina, reduzindo ao máximo seu tamanho, além de homogeneizar tamanho e formas. Com isso esperava-se aumentar a área de contato dessas partículas com o eletrólito, o que por sua vez aumentaria sua atividade catalítica, além de diminuir a quantidade de platina depositada na membrana. Ainda objetivou-se neste trabalho fazer deposição das nanopartículas de platina juntamente com estruturas de carbono, diretamente sobre membranas de *Nafion*[®], fazendo com que o tempo total para preparação de uma célula fosse reduzido.

1.3 Revisão de literatura

I. Nanotecnologia

O termo nano, corresponde a metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo. Dessa forma as técnicas sobre desenvolvimento de pós e materiais nanoestruturados são denominadas nanotecnologia [1].

A nanotecnologia tem grande procura nos dias de hoje, e muito já se tem avançado em pesquisas nessa área como, por exemplo, os *drug system delivery*, nanocompósitos, nanopartículas, *nanochips*, nanodiodos, nanofitas, nanolitografia, entre outros. Ela pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica [2, 3]. É a ciência utilizada para investigação de materiais nanoestruturados, com o objetivo de criar, caracterizar, produzir e aplicar esses materiais, controlando sua forma e tamanho. Assim é possível construir produtos mais eficientes com várias aplicações.

A nanotecnologia tem como conceito principal trabalhar em nível atômico, molecular e macromolecular, criando novos materiais, dispositivos ou sistemas com novas propriedades e aplicações. Isso implica na habilidade de trabalhar com materiais nessa escala. Dessa forma, o rearranjo de matérias na nanoescala, é um fator que visa uma maior funcionalidade do produto. Esse rearranjo pode ser feito por forças de *Van Der Waals*, interações hidrofóbicas ou hidrofílicas, aglomeração fluídica além de outras formas de agregação [1, 4]. Uma característica importante no que tange aos nanomateriais é sua funcionalidade. Essa tem que permitir algumas funções químicas ou biológicas de forma determinada e pré-controlada. Um exemplo é a funcionalidade de nanopartículas de ouro com biopolímeros, a qual é empregada na construção de biossensores para a detecção de ácidos nucleicos e proteínas [1, 4].

Atualmente a nanotecnologia já é empregada em muitos produtos e pode ser por exemplo encontrada na nanobiotecnologia, nos nanofármacos, na nanoeletrônica, (como em gravações e leitores magnéticos), nos nanotubos de carbono, nanofios de ouro, nanofios e nanofitas de semicondutores, materiais nanocompósitos, nanomedicina, etc [5]. Alguns exemplos podem ser citados como nanopartículas e nanocamadas com diversas funções, dispositivos moleculares tridimensionais,

materiais para substituição de tecidos vivos, pinças nanomecânicas, nanobiomotores, sistemas nanoeletrônicos, compósitos nanoestruturados, produtos químicos, bioestruturas, rotas de síntese de drogas e distribuição no corpo humano. Todas essas descobertas englobam novos fenômenos, novos métodos de medida desses nano-objetos, seu entendimento e aplicação além de sua manipulação com precisão atômica e molecular.

Os nanomateriais podem possuir escala nanométrica em 1-D, 2-D e 3-D. Em uma dimensão estão os filmes finos, monocamadas e superfícies. Em duas dimensões, estão os nanotubos e nanofios, dentre os quais se destacam os nanotubos de carbono. Em três dimensões, estão compreendidas as nanopartículas, nanocápsulas, materiais nanoporosos e materiais nanoestruturados [6].

II. Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados são constituídos de pelo menos uma de suas fases com dimensão nanométrica, ou seja, pode ser formado por uma ou duas fases descontínuas dispersas dentro de uma fase contínua, sendo que a fase descontínua (reforço) normalmente apresenta propriedades mecânicas superiores a da fase contínua (matriz). Para o caso de muitas fases descontínuas de natureza diferente dispersas dentro da fase contínua o material nanoestruturado é chamado de híbrido [3]. Podem ser aplicados nas indústrias aeroespacial, biomédica, automobilística, nuclear e química devido às novas propriedades e performances que eles vêm apresentando [7, 8]. Podem ser preparados a partir de átomos ou moléculas individuais, processo chamado de *bottom-up*, ou então através de nanopartículas produzidas pela ruptura de um material de maior dimensão [9]. Uma técnica muito usada aproveita o fenômeno do crescimento por deposição: quando um gás é colocado na presença de um objeto sólido, em certas condições, as moléculas do gás se depositam lentamente na superfície do substrato, fazendo crescer estruturas minúsculas. Trata-se de um fenômeno que acontece naturalmente, quando o gás e o substrato são escolhidos de forma adequada. Nesse processo, a deposição pode ocorrer tão lentamente que as moléculas depositam-se uma a uma, e com isso a forma e o tamanho da estrutura podem ser controlados com precisão. Assim é possível obter artefatos em forma de fitas, quando o substrato tem a forma de uma

superfície plana, ou em forma de tubos ou de esferas, quando o substrato tem a forma de diminutas partículas. Vale ressaltar que as estruturas não são necessariamente feitas do mesmo material que o gás original, pois o processo pode envolver reações químicas que podem alterar a molécula [10]. Para formar nanotubos de carbono, por exemplo, pode-se empregar um gás que contenha carbono em sua composição sobre um substrato que contenha nanopartículas, assim o carbono é depositado ao redor das nanopartículas através de reações químicas entre o gás e as substâncias que formam as nanopartículas, formando assim os nanotubos [10].

Grandes destaques têm ocorrido na área da nanomedicina, a qual projeta nanopartículas que irão guiar drogas diretamente ao local da doença, levando assim a tratamentos mais seguros [11], a nanobiomecânica que faz medições de propriedades físicas a níveis nanométrico em sistemas biológicos [12], nanocarreadores utilizados para parar uma hemorragia, o qual utiliza microfibras de peptídeos, nanocatalisadores como conversores de energia química em energia elétrica [13].

III. Nanopartículas

O interesse sobre nanopartículas e o modo, onde e como essas podem ser aplicadas cresce cada dia mais, e isso faz com que mais e mais pesquisas sejam voltadas a essa área, objetivando novas técnicas para obtê-las.

À medida que as dimensões das nanopartículas são reduzidas, os efeitos de tamanho e de superfície são cada vez mais notáveis. No caso dos efeitos de tamanho é notado o confinamento de elétrons, observado em nanopartículas metálicas e semicondutoras, as quais existem efeitos quânticos no material que são vistos através das propriedades magnéticas, ópticas e elétricas, bem como algumas propriedades termodinâmicas como, por exemplo, a capacidade térmica [14]. Os efeitos de superfície de área também são muito importantes, pois os átomos na superfície estão menos ligados que os outros átomos da nanopartícula e suas ligações químicas estão incompletas, assim ocorre um aumento na energia livre superficial, o que afeta as propriedades como temperatura de fusão, reatividade química e absorção óptica, como por exemplo, a temperatura de fusão da platina cai de 1773 °C para um sólido volumétrico, para 600 °C em nanopartículas de 8 nm

em média [15]. Outro exemplo é a prata, a qual em dimensões nanométricas destrói mais de 650 tipos de organismos patogênicos, o que não acontece se a prata estiver em dimensões micrométricas. Isso porque quando a prata está como nanopartículas, além das propriedades citadas acima, ainda ficam tão finamente dispersas e em tão baixa concentração que podem circular pelas membranas celulares, sem ocasionar danos aos organismos superiores [16, 17]. Ainda podemos citar o ouro que, em sua forma natural, exibe uma coloração amarela, porém, diminuindo-se o tamanho das partículas ele pode apresentar-se rubi ou arroxado, isso foi demonstrado por Michael Faraday no século XIX [18]. De um modo geral, pode-se dizer que a energia de superfície corresponde ao número de ligações dos átomos superficiais que foram rompidas em relação ao sólido. Estudos mostram que as energias de superfície são mais elevadas em partículas na faixa de 2 a 3 nm. Já a tensão superficial exerce um efeito diretamente sobre os parâmetros de rede das nanopartículas, ou seja, ela induz uma pressão em direção ao núcleo da nanopartículas, que provoca uma contração da rede, diminuindo o parâmetro de rede e aumentando o raio das partículas [1]. A forma da partícula também muda, à medida que vai se aproximando da escala nanométrica. Assim por exemplo, um cristal que apresente uma estrutura cúbica de corpo centrado apresenta a forma de um octaedro truncado, com faces quadrada (100) e hexagonal (111), em seus planos de energias mais baixas, porém reduzindo a escala de 2 – 3 nm, sua energia de superfície e fração de átomos nas extremidades aumenta. O conhecimento dessas propriedades é importante para o direcionamento da aplicação da tecnologia, seja ela na eletrônica para fabricação de memória de computador e nanotransistores, na medicina em tratamento de câncer [19]; na odontologia em implantes [20], em catalisadores aumentando sua eficiência, na automobilística e aeronáutica desenvolvendo materiais mais leves e resistentes, nos esportes no desenvolvimento de acessórios mais resistentes e leves, no uso doméstico nos fornos auto-limpantes e cerâmicas que facilitam a limpeza e na cosmética na fabricação de pó facial e em batom mais brilhante [21, 22].

As técnicas utilizadas para se obter nanopartículas vão desde um simples processo por dissolução da fase líquida via úmida que permitem a obtenção de nanopartículas biocerâmicas com tamanho inferior a 20 nm, por exemplo, [3, 23, 24] a um processo mais caro e complicado como por físico-químico. Assim, podemos dizer que os

métodos mais utilizados para preparação de partículas metálicas são processos como sol-gel, deposição-precipitação e métodos físico-químicos.

i. Processo Sol Gel

O processo sol-gel é utilizado para preparação de materiais baseados em óxidos nanoestruturados, cerâmicas nanoporosas e materiais híbridos pela hidrólise e condensação de precursores moleculares. Na formação do gel, biomoléculas e microorganismos podem ficar retidos em sua estrutura, formando assim novos nanocompósitos bioativos, e assim são obtidas nanopartículas com tamanho e dispersão em relação as funções das estruturas, funcionalidade e reatividade do precursor utilizado [25].

ii. Processo de deposição-precipitação

O processo de deposição-precipitação é usado para preparação de nanopartículas de metais do grupo 4 a 12 da tabela periódica, através da precipitação simultânea de sais como hidróxido ou carbonato, de forma que esse precipitado é lavado, seco e calcinado [27]

O método de impregnação consiste em manter um determinado suporte, que pode ser uma pastilha, um filme ou um pó, em contato com a solução do sal do metal presente nesse suporte por um tempo pré-determinado. Após esse tempo, a suspensão é filtrada, seca e calcinada [28].

iii. Processos físico-químicos

Os processos físico-químicos compreendem basicamente por deposição química em fase de vapor assistida por plasma (PECVD), e deposição física em fase de vapor, (PVD). A deposição física a vapor envolve processos físicos de formação de nanocristais, como por exemplo, a eletrodeposição de nanopartículas empregando microscopia Raman [29]. A técnica de PECVD está baseada na deposição do filme usando o chamado plasma frio. Este tipo de técnica assistida a plasma é chamado assim devido ao fato da energia cinética (temperatura) dos elétrons ser muito maior

que a dos íons A deposição química a vapor consiste na passagem de uma vazão de vapor do precursor metálico volátil, sobre um suporte com elevada área superficial específica. O composto sob forma de vapor reage quimicamente com a superfície do suporte formando as espécies ativas [29]. Através dessas técnicas é possível controlar o tamanho e formato das nanopartículas. Portanto, apesar de ser um processo mais caro, ainda pode ser considerada uma melhor opção quando se quer ter maior controle sobre as nanopartículas obtidas.

No caso de células a combustível, muitos estudos têm sido realizados a fim de se obter nanopartículas de platina utilizando técnicas assistidas por plasma.

A platina é o elemento base dos catalisadores dos motores a gasolina, células a combustível, etc. Porém, seu custo é alto, e fica cada vez mais escassa a obtenção desse material. Assim, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de diminuir a quantidade de platina requerida nesses produtos, aumentando a eficiência do processo, e tem estimulado o desenvolvimento de novos métodos de preparação de catalisadores nanométricos. O uso de “*clusters*” de platina na escala nanométrica melhora a atividade catalítica por massa de platina, devido a maior área de superfície em proporção ao volume, e, portanto reduz a quantidade do metal caro aplicada. Outro alvo de estudos recentes tem sido no desenvolvimento de altas áreas de superfície de matriz de carbono poroso para dispersão de “*nanoclusters*”[30].

A. Técnicas assistida a plasma

O Plasma é um estado físico da matéria no qual certa porção das partículas é ionizada, contendo partículas carregadas e neutras além de espécies excitadas [30]. Durante os processos de plasma os elétrons de um átomo ou molécula podem ganhar energia suficiente para passar para um nível mais energético, e em seguida decaindo para um nível de menor energia. Durante o processo de decaimento ocorre perda de energia por parte do elétron excitado, sendo que essa energia pode ser emitida em forma de fótons. Assim sendo, os processos assistidos por plasma podem ser caracterizados por meio de um sistema de espectrometria de emissão, a qual é baseada na emissão de fótons das espécies excitadas (a espectroscopia de

emissão é uma técnica não intrusiva, pois não promove contato com o plasma, permitindo ainda realizar medidas em tempo real) [31].

a. Processos assistidos a plasma com acoplamento capacitivo

A aplicação de técnicas assistida a plasma para obtenção de nanotubos de carbono e nanopartículas de um modo geral tem aumentado significativamente. Isso devido as condições de reprodutibilidade, homogeneidade de tamanho e forma das partículas e nanotubos gerados. No caso dos catalisadores, estudos têm sido desenvolvidos para gerar nanopartículas de metal diretamente sobre partículas de carbono, com o objetivo de aumentar a eficiência do catalisador. *Dilonardo et al* [33] utilizaram um equipamento de plasma com acoplamento capacitivo para desenvolver um eletrólito a base de carbono revestido com platina. Nesse trabalho eles utilizaram uma mistura de metano a uma vazão de 0,8 a 3.2 sccm e argônio a uma vazão de 145 sccm, com potências de 100 a 800 W. Com esses parâmetros eles conseguiram obter matrizes de carbono decoradas com nanopartículas de platina. Eles concluíram com esse trabalho que a platina contida no filme pode ser continuamente variada como uma função da potência para formar o plasma e a taxa de vazão do gás inserido [33]. Essa técnica mostrou que o metal ficou dispersado na matriz polimérica e formou partículas nanocristalina com tamanhos variando como função do conteúdo de platina [33].

b. Descarga em regime de arco

Nessa técnica a descarga elétrica é gerada entre dois eletrodos cilíndricos de grafite em uma câmara de aço contendo um gás inerte. Os dois eletrodos de grafite são mantidos distanciados (aprox. 1mm), para que a corrente passe e assim forme um plasma entre eles. Assim, o grafite é sublimado e é depositado na parede da câmara. Esses depósitos são os nanotubos propriamente ditos. Como o grafite se desgasta devido a sublimação, esse deve ser movimentado para que seja mantido o arco voltaico, mantendo sempre a mesma distância e evitando flutuações no plasma [34]. Em resumo, no arco elétrico os nanotubos se formam no eletrodo negativo, alcançando um bom rendimento.

c. Deposição química em fase de vapor assistida a plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD)

No PECVD (*Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition*) a característica mais importante é a dependência do catalisador e campo elétrico aplicado.

A câmara de deposição por PECVD é formada por dois eletrodos de diferente área. O menor deles, o catodo, está ligado a uma fonte de rádio frequência, acoplado por intermédio de um casador automático de impedância. No catodo é onde o substrato é colocado. O outro eletrodo (anodo) é formado pelas paredes da câmara e é aterrado. A rádio frequência produz o plasma entre os eletrodos. Esse plasma é gerado por colisões dos elétrons acelerados por um campo de RF com os átomos e/ou moléculas da atmosfera precursora, provocando novas ionizações através de diversas reações envolvendo elétrons, íons, moléculas e radicais neutros. A maior mobilidade dos elétrons com relação aos íons no plasma dá origem ao aparecimento de uma região chamada de bainha (“sheath”), perto dos eletrodos e que apresenta um excesso de íons. As bainhas agem como diodos, de modo que os eletrodos adquirem tensões de auto-polarização iguais ao pico de tensão de rádio frequência. A tensão de rádio frequência é dividida entre as bainhas dos dois eletrodos de acordo com o inverso da capacitância, como em um divisor capacitivo. O eletrodo menor com capacitância menor adquire as maiores tensões de auto-polarização e torna-se negativo com respeito ao eletrodo maior. Isto acontece no catodo, onde é colocado o substrato. As bainhas de tensão negativa aceleram os íons positivos, propiciando o bombardeio necessário para ligação sp^3 .

O método de deposição química a vapor consiste na deposição de nanopartículas de um metal em um substrato, um metal que catalisa a deposição de vapores contendo carbono, como por exemplo, hidrocarbonetos e sua decomposição para formar nanotubos. Para a formação dos nanotubos são necessárias nanopartículas de um metal como Fe, Ni, Co, Pt..., as quais saturadas com carbono ficam alocadas na superfície da sílica. A partir daí são liberados vapores de alguma substância que contenha carbono (hidrocarbonetos, álcoois, etc.) e um gás inerte (argônio, por exemplo). Assim, os átomos de carbono são depositados e vão se agrupando formando os nanotubos [35]. Com a padronização do catalisador a técnica permite o controle do local de crescimento. A orientação do campo elétrico, afeta o

crescimento e alinhamento dos nanotubos de carbono produzindo CNT's em linha reta e perpendiculares à superfície reforçada [35].

d. Sputtering

O método de deposição por erosão catódica ("*sputtering*") tem um amplo uso em processos industriais e a forma mais utilizada é a remoção de íons de um eletrodo de grafite por um plasma de Ar. Para a obtenção de catalisador utiliza-se um alvo de metal – no caso platina. Simultaneamente pode ainda ser feita uma polimerização através do plasma. Dessa maneira é possível controlar o metal no filme, além de oferecer uma melhor dispersão homogênea e um melhor controle do tamanho das partículas. Estudos mostram a possibilidade de se obter nanopartículas de platina decoradas em carbono através dessa técnica, utilizando-se um gás contendo carbono em sua composição para formação do plasma, e um alvo de platina para formação das nanopartículas. A deposição das partículas de platina sobre o carbono acontece devido ao alto bombardeamento iônico sobre a amostra fazendo com que as partículas se dirijam ao substrato [33].

Dessa forma pode-se gerar nanotubos, nanobarras ou nanofibras de carbono, de modo que as nanopartículas de platina podem se incorporar melhorando o efeito catalítico de uma célula a combustível.

1.4 Células a combustível

Células a combustível são células eletroquímicas que convertem diretamente a variação de energia livre de Gibbs de uma reação redox (redução/oxidação), em energia elétrica [36].

De uma maneira mais simples pode ser entendida como uma tecnologia que utiliza a combinação entre os gases oxigênio (O_2) e hidrogênio (H_2) para gerar energia elétrica, energia térmica e água, figura 1 [36, 37, 38].

Figura 1 Ilustração de uma célula a combustível individual.

As primeiras células a combustível foram inventadas em 1839 pelo cientista e advogado Willian Robert Grove, a qual era constituída de uma célula alimentada com H_2 e O_2 e os eletrólitos eram a base de ácido sulfúrico diluído [36,37].

A primeira célula de combustível com finalidades específicas foi desenvolvida por Francis Thomas Bacon em meados do século XX, e era uma célula do tipo *Alkaline Fuel Cell*. [36, 37]

A partir de 1973, após uma grave crise energética mundial, as pesquisas sobre células a combustível ganharam força, sendo então direcionadas ao desenvolvimento de dispositivos para a geração de energia para aplicações civis [36].

Células a combustível são células galvânicas constituídas de materiais especialmente desenvolvidos nas quais os reagentes, que sofrem processo redox na superfície dos eletrodos são os gases hidrogênio e oxigênio [36, 37]. A grande diferença de uma célula para uma bateria é que, a bateria é um dispositivo que armazena energia através de reagentes químicos, de forma que, quando esses reagentes químicos são consumidos totalmente, a bateria deixa de armazenar energia. Por outro lado a célula a combustível é um dispositivo que converte energia de acordo com a quantidade de combustível fornecido.

Atualmente, devido à crescente demanda de energia necessária para gerir a grande quantidade de equipamentos tecnológicos colocados no mercado, e as crescentes preocupações com a natureza, bem como o esgotamento nas fontes renováveis, fazem com que a célula a combustível seja estudado com mais intensidade. O motivo das intensas pesquisas é que, os problemas causados pelos poluentes, tais como CO, SO₂ e CO₂ eliminados pelos combustíveis fósseis sejam muito reduzidos com o uso da célula de combustível [37].

O uso das células a combustível está intimamente ligado com as reações eletrolíticas, como as oxidações de pequenas moléculas orgânicas. Os combustíveis utilizados nas células ainda é uma questão de estudo, onde se visa a viabilidade de recursos, bem como a possível emissão de poluentes ou não. Os mais estudados são o metanol, o etanol e o hidrogênio. Desses, o metanol é mais disponível, fácil de armazenar e baixo preço. Porém, tem uma grande desvantagem, quando se pensa em sua toxicidade. O Etanol possui baixa toxicidade e alta disponibilidade no mercado, além de fácil armazenamento, mas apresenta um problema grande quanto ao desempenho dos eletrocatalisadores utilizados no anodo [39]. O hidrogênio, por sua vez, é visto como o combustível do futuro, pois pode ser obtido de fontes renováveis, apresenta densidade energética superior a muitos outros combustíveis, não é tóxico e pode ser produzido no local de consumo, pela reforma de uma grande variedade de compostos que incluem os combustíveis fósseis e renováveis [40].

I. Estruturas básicas

i. Placa bipolar ou interconector

São placas que se conectam as células em série, figura 2. Possui composição que varia em função da temperatura da célula. Suas características são: baixa permeabilidade para os gases hidrogênio e oxigênio, alta condutividade elétrica e estabilidade química em atmosferas redutoras e oxidantes. Os materiais mais usados são: ouro, grafite, compósito polimérico e ligas metálicas. Possui a função de distribuir os gases e coletar a corrente elétrica gerada na membrana. Seus canais levam os gases até o local onde vão ocorrer as reações (membrana e o

catalisador) de maneira uniforme. Além disso, elas permitem a entrada e saída da água da membrana. As placas são pressionadas a uma camada de materiais condutores (geralmente carbono), para que os elétrons possam ir do anodo ao catodo pelo circuito externo. Esses materiais são chamados de *Backing Layers*, os quais além de condutores devem ser porosos para que os gases fluam de fora para dentro da célula de combustível [36, 37, 38, 39, 40, 41]. A umidade da membrana influi diretamente no funcionamento da célula, ou seja, se ela estiver encharcada pode prejudicar a entrada dos gases hidrogênio e oxigênio. Dessa forma, esses materiais ajudam a controlar a umidade da membrana em níveis adequados para que não ocorra o excesso de água na mesma, fazendo com que essa funcione corretamente, e eliminando a água produzida no catodo.

Figura 2 Conjunto eletrodo membrana [36]

ii. Eletrodos de difusão

São compostos por materiais de alta porosidade, alta condutividade elétrica e estabilidade química em ambientes redutores (anodos) e oxidantes (catodo).

Geralmente consistem de placas de grafite, placas metálicas, óxidos metálicos semicondutores. Sua espessura pode variar de 20 μm até alguns centésimos de milímetros.

iii. Eletrólitos

São condutores iônicos, seletivo e impermeável aos gases utilizados para alimentação da célula a combustível. Sua função é possibilitar o fluxo de prótons do anodo para o catodo, garantindo a eletroneutralidade nas células bem como o funcionamento contínuo da célula a combustível.

1.4.1 Tipos de células a combustível

Existem vários tipos de células a combustível, que se diferenciam basicamente pelo tipo de combustível empregado, pelo eletrólito, pelas reações químicas e faixa de temperatura. A principal diferença se encontra no eletrólito, pois é nele que ocorrem as principais reações da célula a combustível. Esse eletrólito pode ser sólido, líquido ou em forma de membrana. Sua função é permitir que apenas os íons positivos H^+ atravessem, indo ao encontro das moléculas de oxigênio no eletrodo oposto a célula. Enfim, dependendo do tipo de aplicação escolher-se-á uma célula adequada [36, 37]. Sua eficiência na conversão de energia química em elétrica pode chegar a 50%, o que pode ser considerada muito boa, quando comparada com a eficiência da conversão da energia térmica em elétrica que não passa de 40%. A seguir são apresentados diferentes tipos de células a combustível para familiarização com os dispositivos, sendo dada mais ênfase à célula a combustível tipo PEMFC (*Protons Exchange Membrane Fuel Cell*), assunto do atual trabalho.

a) Células a combustível alcalina (AFC)

Funciona a baixas temperaturas de operação, utilizando somente oxigênio e hidrogênio. São utilizadas em foguetes para viagens espaciais e aplicações militares. Sua temperatura de operação está entre 60 e 90 $^{\circ}\text{C}$. Possui eficiência por volta de 83%. O eletrólito utilizado é o hidróxido de potássio KOH, tem como

desvantagens serem sensíveis a CO_2 e o fato de usarem gases de alta pureza para reforma do combustível [38].

b) Células a combustível de ácido fosfórico (PAFC)

Possui o ácido fosfórico líquido como eletrólito (H_3PO_4). Trabalha em temperaturas entre 150 a 220 °C, pois possui ótima condutibilidade elétrica, porém em temperatura por volta de 40 °C ele se solidifica, o que faz com que se tenha um cuidado maior para manter sua temperatura de trabalho [37].

É uma célula de baixa temperatura, que utiliza como catalisador, a platina.

Devido ao seu eletrólito ser um ácido ele possui maior tolerância a impurezas no Hidrogênio, reformando vários tipos de combustível para adquirir o hidrogênio, sendo necessário somente um filtro para retirar as impurezas que ficam no final da reforma. Sua eficiência é de 35 a 47%, pois como trabalha a baixa temperatura, não tem energia suficiente para reformar combustível como biogás ou gás natural, portanto, para reformá-lo ocorre uma queima da maior parte desse combustível na parte externa da célula [42, 43].

c) Células a combustível de carbonato fundido (MCFC)

Essa célula pode reformar gás natural ou biogás sem perda de energia, pois sua temperatura de trabalho está na faixa de 600 a 800 °C. É indicada para aplicações acima de 1MW, como em usinas hidrelétricas.

Suas características são semelhantes às células de óxido sólido diferindo no eletrólito que é composto por sais de carbonato de sódio, lítio ou potássio. Sua eficiência é da ordem de 50 a 60%, podendo alcançar 85% se for utilizado o calor gerado [42, 43].

d) Células a combustível de óxido sólido (SOFC)

Possui material cerâmico e sólido a base de zircônio e ítrio como eletrólito. Seu combustível pode ser biogás, gás natural ou etanol, os quais podem ser reformados

internamente a mesma, através do calor liberado por ela e pela queima dos combustíveis.

É uma célula que opera a altas temperaturas, apresentando potências de 5 a 10 kW. Sua temperatura está entre 600 e 1000 °C, fazendo com que a platina possa ser substituída pelo níquel, já que não há necessidade de um catalisador tão eficiente, pois a própria temperatura desempenha uma parte desse papel de catalisador.

Uma parte do combustível é queimada para aquecer a célula e fazer com que ela atinja altas temperaturas, sendo que a partir daí os combustíveis vão sendo reformados pelo próprio calor da célula.

Uma desvantagem dessa célula é que a queima dos combustíveis geram dióxido de carbono (CO_2) [42, 43], embora sua emissão seja 50% menor que as emitidas em máquinas térmicas. Seu rendimento é de 50 a 60% podendo chegar a 85% se utilizado o calor gerado pela célula.

e) Células a combustível de metanol direto (DMFC)

Utiliza uma membrana polimérica como eletrólito. Opera na faixa de 50 a 220 °C.

Nessa célula o metanol é diluído em água e inserido no anodo da célula. Na presença de platina como catalisador, o metanol se dissocia em hidrogênio e dióxido de carbono. A membrana deixa passar somente o hidrogênio, fazendo com que seja liberada água e dióxido de carbono. Seu rendimento está entre 40 e 50%, e sua capacidade de armazenamento de hidrogênio faz com que o metanol seja a melhor opção para aplicações em produtos portáteis [41].

f) Células a combustível de etanol direto (DEFC)

Utiliza membrana como eletrólito, operando na faixa de 50 a 220 °C.

Semelhantemente a célula tipo DMFC, nessa o etanol é misturada com vapor de água, produzindo hidrogênio e dióxido de carbono.

g) Células a combustível de membrana polimérica (PEMFC)

O primeiro eletrólito de membrana polimérica para células a combustível foi desenvolvido pela GE para projeto da NASA e era preparada pela polimerização entre ácido fenol sulfônico e formaldeído, sendo mais tarde substituída pelo ácido poliestireno sulfônico, que garante um melhor desempenho da célula.

É uma célula que opera a baixa temperatura, da ordem de 60 a 100 °C. Assim, o catalisador exigido é a platina, devido à sua eficiência, a qual é utilizada nos eletrodos e no revestimento da membrana.

Seu funcionamento exige hidrogênio altamente puro para evitar o envenenamento do eletrólito. Assim, quando o hidrogênio é extraído pela reforma de combustíveis, é fundamental o uso de filtros para eliminar as possíveis contaminações oriundas dessa reforma [37].

1.4.1.1.1 Princípios básicos de funcionamento

A PEMFC é constituída por dois eletrodos (hidrogênio e oxigênio) separados por um eletrólito e conectados eletricamente a um circuito externo, no qual flui a corrente elétrica, figura 3. Os eletrólitos são revestidos pelos catalisadores, que podem ser platina por exemplo. Esses catalisadores têm a função de acelerar as reações nos eletrólitos e quebrar as moléculas de hidrogênio [36, 37].

O eletrodo de hidrogênio ou o anodo é o terminal negativo da célula a combustível, no qual entra hidrogênio, passando por canais desenhados na placa. Esses eletrodos precisam conduzir corrente elétrica, por isso são feitos de grafite ou de metal [36, 38, 40, 42]

O eletrodo de oxigênio ou catodo é o terminal positivo da célula. É por ele que passa o gás oxigênio, ou o ar atmosférico e vai até o eletrólito revestido com catalisador.

O catalisador por sua vez reveste o eletrólito e faz com que a quebra da molécula de hidrogênio (H_2) em íons (H^+) e elétrons seja mais rápida [37, 38].

Assim, os gases que entram pelos eletrodos passam por canais desenhados na placa entrando em contato com o catalisador [37, 38].

Figura 3 Ilustração de uma célula a combustível de membrana polimérica (PEMFC) [44]

A platina é considerada um excelente catalisador, porém seu custo é alto, o que acarreta em estudos para reduzir a quantidade utilizada deste metal. Um desses estudos refere-se a desenvolver novas tecnologias para redução dessas partículas, e com isso garantir maior área de contato com menos platina [37, 38].

As reações que ocorrem nas superfícies dos eletrodos, em cada célula, podem variar de acordo com o tipo de célula de combustível estudada, porém, nas células de membrana polimérica de troca de prótons (PEMFC), o gás hidrogênio pressurizado entra pelo lado do anodo, passa pela placa de fluxo de gases (canais desenhados na placa) e chega ao catalisador que separa as moléculas de hidrogênio (H_2) em íons positivos (H^+) e em elétrons (e^-), equação 1 [36, 37, 38, 39, 40, 42]

Para cada molécula de O_2 é preciso duas de H_2 para formar água.

Os elétrons são então conduzidos pelo eletrodo, passando pelo circuito externo, formando assim uma corrente elétrica do anodo para o catodo. As moléculas de hidrogênio que não foram quebradas continuam sendo realimentadas até sofrerem quebra em H^+ e elétrons, equação 1, [36, 37, 38, 40].

No catodo, o gás oxigênio é bombeado até chegar ao catalisador que envolve o eletrólito. Assim, a molécula de oxigênio combina-se com os prótons de hidrogênio que atravessaram a membrana e juntamente com os elétrons que chegam no catodo formam a água [36, 37, 38, 40, 45, 46].

1.4.1.1.2 Estrutura básica da célula a combustível tipo PEMFC

a) Camada de difusão gasosa

A camada de difusão gasosa (GDL) ou eletrodo de difusão gasosa esta colocado entre a camada do catalisador e a placa de canais bipolar, figura 2. O principal propósito dessa camada é facilitar a passagem de reagentes e produtos através dos seus canais e interstícios, garantindo um contato com a placa bipolar. Os elétrons precisam ser guiados do catalisador até as placas de canais, o que é garantido pela camada de difusão gasosa. A camada de difusão gasosa tem ainda a função de manter uma drenagem da água em níveis adequados, evitando que a membrana fique encharcada e perca desempenho.

b) Placas difusoras / coletoras

As placas difusoras / coletoras ou placas de canais têm como funções: a distribuição de reagentes sobre a área ativa; coletar a corrente ao longo da GDL; promover a remoção do excesso de água; gestão térmica da célula; separação de reagentes e a ligação das células individuais em serie [47, 48, 49]. Existem várias configurações de canais de escoamento (figura 4), e a escolha de uma delas vai depender da área

de aplicação, levando-se em conta as perdas de carga, bloqueios gasosos e de água [49, 50].

Figura 4 Placas com diferentes configurações de escoamento dos gases [49].

Nos sistemas em paralelo (figura 4a) existe a possibilidade da estagnação de água ou alguma impureza dos reagentes em um dos canais, fazendo com que o gás reagente dirija-se ao longo dos outros canais, baixando a tensão da célula, pois uma região do eletrodo fica sem os reagentes.

Para canais de serpentina (figura 4b) existe um número de voltas muito grande alongando o percurso do gás. Isso faz com que ocorra um aumento na perda de carga, mesmo garantindo que os reagentes estão em circulação, desde a entrada até a saída. Para evitar essa perda de carga é necessário que o escoamento de gases tenha mais velocidade.

Os sistemas em configuração serpentina em paralelo (figura 4c) apresentam compromisso entre a perda de pressão e a remoção de gases e água, fazendo com

que os gases possam apresentar vários pontos de estagnação. Tendo que haver um melhor controle desses.

Para os sistemas de configuração grelha e paralela longa (figuras 4 d e 4 e), as bolsas de gases que deveriam ser removidas são deslocadas pelo processo de agitação do fluxo, fazendo com que os gases que por ventura ficaram estagnados em vários pontos no eletrodo sejam removidos juntamente com as gotículas de água devido aos redemoinhos formados pela agitação do fluxo. Porém, não é garantido que as gotas de água formadas sejam removidas do sistema [49]. O que vai garantir a remoção das gotículas de água e evitar a inundação dos canais é manter a queda de pressão ao longo do canal maior que a tensão superficial da água [49, 50].

c) Vedantes

As células de PEMFC utilizam vedantes de modo a prevenir fugas de gases, que provocam diminuição no desempenho da célula e ainda previne riscos de possíveis explosões devido ao uso do hidrogênio. Os vedantes são estáveis em ambientes ácido, úmidos, em contato com reagentes (ar e hidrogênio) até temperaturas de 80 °C. Os materiais mais usados como vedantes são elastômeros, borrachas sintéticas e borrachas naturais [51].

d) Membranas poliméricas

Os materiais com quais as membranas poliméricas podem ser usados para PEMFC são distribuídos em cinco classes principais:

Ionômeros perfluorados, Polímeros parcialmente perfluorados; Membranas não fluoradas com cadeia aromática; Hidrocarbonetos não fluorados; Blendas ácidos base. Dentre estes, os mais promissores baseados em suas propriedades físico-químicas, são os ionômeros perfluorados, entre os quais se destaca o Nafion[®], primeira membrana desse tipo, desenvolvida pela *Du Pont* na década de 70 [52].

O conjunto de troca iônica/eletrodos e núcleo da célula de combustível é constituído por cinco camadas de componentes: a membrana de polímero de troca iônica (PEM), duas camadas de difusão gasosa, sendo uma em cada lado da membrana e duas camadas de catalisador, localizadas nas interfaces entre as PEM e as

camadas de difusão gasosa (GDL). A subunidade formada por uma GDL e a correspondente camada catalisadora é denominada de difusor de gás, figura 2. A membrana polimérica é colocada entre as duas placas bipolares, e tem a função de transportar os produtos e excesso de reagentes para fora da célula coletando a corrente. As reações eletroquímicas ocorrem na interface entre a GDL e a membrana de troca iônica. [52, 53]

A membrana de troca protônica é a responsável pela condução de prótons do anodo para o catodo, isolamento elétrico entre os eletrodos e barreira gasosa entre placas bipolares.

Dentre os polímeros utilizados nas PEMFC's o *Nafion*[®] [52] é o mais empregado, sendo este um polímero fluorsulfonado. As cadeias de ácido sulfônico presentes no polímero fazem com que ocorra a condução protônica. Dessa forma, pode-se dizer que os agregados formados com a estrutura principal são resultados da forte atração entre os íons devido a presença de grupos SO_3^- e H^+ . Outra característica do ácido sulfônico é a possibilidade de reter água na membrana de *Nafion*[®] [45, 46, 52, 53]

O transporte de prótons na membrana de polímeros pode ocorrer de duas formas:

1- Quando a membrana está desidratada, o próton é veiculado por um condutor H_3O^+

2- Quando a membrana esta hidratada, os prótons são transferidos por meio de ligações de hidrogênio. Moléculas de água cercam os prótons, fazendo com que se reorganizem continuamente reorientando os dipolos da água, e então migrem de um lado a outro. Esse processo é conhecido como mecanismo de *Grotthuss*.

A temperatura é um fator importante na transferência de prótons, de modo que quanto maior a temperatura maior será a transferência protônica, o que por sua vez aumenta a condutividade das membranas. Por outro lado, a condutividade depende fortemente da hidratação, sendo necessária umidificação para condutividade iônica (σ), figura 5.

Para evitar a desidratação da membrana, os reagentes devem estar úmidos, pois a produção de água no lado do catodo nem sempre é suficiente para manter a hidratação da membrana tendo que por vezes recorrer a umidificadores externos a fim de umidificar os gases [52, 53]

A operação da PEMFC envolve pormenores que fazem a diferença quando bem orientados. A gestão da água é importante, pois garante que a membrana se encontre em condições de permuta de prótons [54] com a devida umidificação das membranas com diferentes umidades relativas [55].

Figura 5 Representação gráfica da condutividade iônica da membrana polimérica em função da umidade relativa [53]

A reação da redução de oxigênio pode determinar o limite das células e estimar a intensidade da densidade de corrente limite, além da instabilidade de tensões a baixas densidades de corrente [56]. O fenômeno de difusão de gases através da membrana sem ocorrer reação sucede para densidade de corrente baixa devido a grande difusibilidade do hidrogênio, degradando a membrana do lado do catodo [43, 57, 58, 59, 60].

O *Nafion*[®] é obtido pela copolimerização do vinil éter perfluorado, o qual contém como grupo terminal o SO₂F, com o tetrafluoretileno.

A classificação do *Nafion*[®] é feita com base em um parâmetro conhecido como peso equivalente ou EW, que especifica a quantidade em gramas de *Nafion*[®] seco por mol de grupos ácido sulfônico na forma ácida, representando uma distribuição média de grupos ácido sulfônico na cadeia polimérica. Para membranas, utiliza-se

outra especificação representada por 3 números, de forma que os 2 primeiros números referem-se aos dois primeiros algarismos do valor EW e o último número especifica a espessura da membrana em que 1 unidade = 0,001" = 2,5 . 10³cm [60, 61].

O *Nafion*[®] é um polímero que apresenta domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, em que a cadeia principal, cuja composição é semelhante ao politetrafluorocarbono (PTFC ou *teflon*[®]), possui organização parcialmente cristalina responsável pela estabilidade morfológica do polímero. À cadeia principal encontram-se ligadas cadeias laterais de perfluoreter terminadas com um grupo ácido sulfônico, os quais são responsáveis pela característica hidrofílica e, conseqüentemente, pela hidratação e mobilidade protônica na membrana figura 6 [35, 43, 52, 60].

Para que as membranas das células tipo PEMFC apresentem bom desempenho, elas devem possuir as seguintes características físico-químicas: alta condutividade iônica; estabilidade química; baixa permeabilidade ao redutor e oxidante (H₂/O₂); baixo fluxo eletro-osmótico e estabilidade térmica [60].

Figura 6 Formula estrutural do Nafion [61]

A condutividade protônica através da membrana de *Nafion*[®] é uma das mais importantes propriedades para aplicação nas células a combustível, pois a interrupção do fluxo de prótons através da membrana faria com que o circuito elétrico da célula fosse interrompido, e com isso a célula pararia de funcionar. A densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$) é diretamente proporcional a taxa de fluxo de H^+ através da membrana [35, 52].

O transporte de água através da membrana e a manutenção de uma condição ótima de umidade são de extrema importância para o bom desempenho de uma célula a combustível do tipo PEMFC. Os tipos de transporte de água mais importantes são o fluxo eletro-osmótico e difusão através da membrana (gradiente de atividade). O fluxo de água através da membrana afeta o desempenho da célula a combustível de três maneiras [52]:

- Desidratando as regiões da membrana do lado do catodo e afetando a condutividade protônica através da membrana (gradiente de hidratação);
- Promovendo o acúmulo de água no catodo da célula dificultando a difusão do O_2 até o catalisador;
- Minimizando os efeitos negativos do fluxo eletro-osmótico pela difusão de retorno de água do catodo para o anodo. O fluxo eletro-osmótico é definido como sendo o fluxo de solvente da esfera de solvatação de um íon, quando este migra em função de um campo elétrico através de uma membrana na ausência de diferença de potencial químico do solvente.

O fluxo eletro-osmótico depende diretamente da temperatura. Com maior temperatura os poros e canais do polímero são aumentados fazendo com que mais água seja admitida e com isso ocorre uma maior hidratação dentro dos poros e canais dificultando a formação dos aglomerados de água que prejudicam a eficiência da célula. Em altas temperaturas o gás hidrogênio de alimentação de uma célula tipo PEMFC pode ser obtido pelo processo de reforma, o que não é possível em baixa temperatura, pois o $CO_{(g)}$ gerado no processo de reforma envenena o catalisador do anodo. Em altas temperaturas esse envenenamento se torna

desprezível. Além disso, a alta temperatura auxilia no processo de redução do oxigênio na superfície do catodo [43, 52, 60].

A pressão, por sua vez não pode ser muito alta, pois pode comprimir a membrana, e com isso reduzir o tamanho dos poros e canais, expulsando a água da matriz polimérica [52].

Outro fator que influencia o desempenho das células a combustível é a permeabilidade dos gases em cada meia célula na presença de catalisadores. As membranas poliméricas sofrem reações de decomposição em sua superfície causando perda da resistência mecânica e aumento da permeabilidade dos gases de alimentação, o que acaba limitando o tempo de vida da célula. Um dos possíveis mecanismos de degradação das células é o ataque químico do peróxido de hidrogênio, formado no anodo à superfície do *Nafion*[®], o qual pode se decompor nos radicais OH (hidroxi) ou OOH (peroxi), e essa atividade pode ocorrer com maior intensidade quando a célula trabalha em baixa umidade e altas temperaturas (acima de 90 °C) [35, 43, 52, 60].

e) Catalisadores

Os catalisadores possuem propriedades que variam em função do tamanho em nanoescala. Por exemplo, dependendo do tamanho da partícula metálica suportada, essa pode afetar diretamente a atividade catalítica e se manifestar em uma escala do tamanho de algumas centenas de átomos, não podendo ser extrapolada a partir da propriedade do sólido mássico. Uma das propriedades mais importantes é sua estrutura eletrônica [1].

As nanopartículas suportadas que constituem a maioria dos catalisadores heterogêneos, possuem propriedades físicas diferentes daquelas de material não nanométricos [1, 62]. Átomos de ouro, por exemplo, em tamanhos nanométricos se transformam em catalisadores ativos em muitas reações. Isto ocorre devido ao tamanho das partículas que ficam por volta de 1 – 20 nm, as quais apresentam estruturas cristalinas com faces bem definidas e planos densos que minimizam a energia superficial. Assim como a reatividade dos planos cristalinos depende fortemente de sua estrutura, as partículas metálicas de diferentes tamanhos irão

apresentar diferentes proporções de faces, que podem reagir completamente diferente uma das outras. Esse efeito irá depender da percentagem das diferentes faces e das barreiras de difusão para as espécies adsorvidas se deslocarem de uma face à outra [63]. Catalisadores de Pt/Carbono tem sido amplamente utilizados como materiais de eletrodos para conversão de energia química em eletricidade através de reações eletrocatalíticas, como por exemplo, a reação de metanol no anodo da célula de metanol direto e redução do oxigênio no catodo da membrana trocadora de prótons.

O catalisador é constituído por pequenas partículas de platina na ordem de nanômetros de diâmetro (por volta de 50 nm) sobre uma superfície de partículas de carbono. A área efetiva de contato do catalisador aumenta devido a estrutura do carbono e tem de estar em contato simultâneo com os reagentes, com a membrana e com as GDL que por sua vez estão em contato com as placas bipolares. O catalisador deve ser fixo a membrana, de modo a promover o contato com os prótons e a condução dos elétrons. Os interstícios de condução protônica consistem numa rede de partículas de carbono finamente divididas ligadas ao Nafion formando um filme.

A espessura da camada do catalisador geralmente varia entre 5 e 20 μm para membrana de troca protônica. Uma variação de $\pm 2 \mu\text{m}$ podem significar uma diferença na espessura de 10 a 40%, o que significaria uma variação muito grande no desempenho e durabilidade da célula. Sendo assim, toda a área da membrana deve estar recoberta com o catalisador [64].

A morfologia e a estrutura da membrana de troca iônica são fundamentais para atingir melhores desempenhos, com a menor quantidade de catalisador possível. Superfícies completamente lisas ou com pouca fissura melhoram o desempenho além de dar mais durabilidade à membrana [64].

A maximização do desempenho da PEMFC resulta do aumento de superfície ativa de catalisador no eletrólito. No entanto, a área do catalisador quando é excessiva aumenta a espessura da camada catalítica, promovendo a diminuição progressiva da transferência de massa. A situação não promove o bom contato iônico com a crescente camada catalítica quando essa é exagerada. O catalisador quando produzido deve procurar equilibrar as frações de platina no carbono, mantendo a camada mais fina possível, sendo depositada diretamente no polímero eletrolítico ou

na camada de difusão gasosa [45, 46]. Ótima porosidade além de homogeneidade na distribuição dos poros pode facilitar o processo de transporte de massa, minimizando a perda de desempenho devido a concentração de sobretensão. Furos na membrana, diferentemente dos poros, permitem que mais reagentes cruzem a membrana, resultando em baixa tensão para circuito aberto, mais perda de combustível e rápido decaimento da vida útil da membrana. Esses furos ainda podem fazer com que ocorra combustão entre o hidrogênio e oxigênio, causando aquecimento que por sua vez aumenta os furos ocasionando combustão mais severa. Esses orifícios por sua vez podem ainda, abaixar a resistência entre os eletrodos causando curto circuito entre eles [64].

A distribuição das partículas catalíticas deve ser homogênea de modo que a região trifásica catalisador-eletrolito-reagente seja maximizada [64]

i. Platina

Devido à sua alta resistência à corrosão e oxidação, além de alto ponto de fusão, excelente condutividade elétrica e alta atividade catalítica, a platina pode ser empregada em vários campos da indústria, como nas indústrias químicas, elétricas e automotivas. Nas indústrias automobilísticas, por exemplo, são empregadas em catalisadores, que além da platina possuem também outros metais nobres, como paládio e ródio, sendo a proporção de platina maior que os outros dois metais, mais precisamente 67:26:7. [39]

A platina também possui muitas outras aplicações, além de catalisador. Pode ser utilizada como eletrodos e contra eletrodos em aplicações químicas, sendo soldada ao vidro chumbo para fazer as conexões elétricas. Com isso evita-se a quebra do eletrodo ao esfriar já que o coeficiente de expansão dos dois são quase os mesmos.

Nas células a combustíveis, a platina é amplamente utilizada como eletrocatalisadora, porém seu uso isolado mostra-se pouco eficiente. Ela necessita de altos potenciais para que densidades de correntes sejam alcançadas. Isto ocorre devido à interação química das moléculas orgânicas com a superfície da platina ser bastante forte, fazendo com que ocorra adsorção química dissociativa, as quais formam espécies fortemente adsorvidas que acabam bloqueando os sítios ativos do

eletrodo. Isso faz com que a remoção dessas espécies exijam sobrepotenciais mais elevados causando um auto - envenenamento dos catalisadores de platina durante a eletro – oxidação de pequenas moléculas orgânicas [1].

Para evitar esse auto – envenenamento utilizam-se catalisadores binários de Pt com Ru, Sn, Mo, W, Os e Ni e outros, com o objetivo de aumentar a atividade catalítica, e com isso eliminar ou inibir o efeito de envenenamento da célula.

ii. Nanofibras e Nanotubos de carbono

As nanofibras de grafite e os nanotubos de carbono são considerados promissores quando empregados como suporte ou catalisadores. Muitas são as aplicações desse material, tais como reforço de polímeros, estocagem de energia, eletrônica e catálise, etc [65, 66, 67]. Os nanotubos de carbono possuem propriedades especiais que incluem alta resistência, boa condutividade térmica e elétrica [65]. Os Nanotubos de carbono são pequenos cilindros com dimensões de aproximadamente 1 nm, formados por camadas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal. Esses tubos geralmente se enrolam formando longos tubos que podem ter vários centímetros de comprimento, unidos por átomos de carbono em arranjo pentagonal [1]. Essas características de tamanho, forma e diâmetro indicam as propriedades mecânicas e eletrônicas do material, que podem ser condutoras ou semicondutoras, sendo que a corrente é conduzida por toda a extensão do tubo, sem a necessidade de aquecimento [8]. Existem dois tipos de nanotubos: os de parede simples (single-wall-nanotubes ou SWNT), e os de paredes múltiplas (multi-walls-nanotubes ou MWNT). Os nanotubos de carbono de parede simples são formados por uma camada poliaromática monoatômica de arranjo hexagonal de átomos de carbono com hibridização sp^2 , como o grafite. Seu diâmetro interno pode variar de 0,4 a 2,5 nm, com comprimento de alguns micrometros a vários milímetros. Os nanotubos de parede múltiplas possuem paredes concêntricas e espaçadas, figura 7. O número de paredes desse tipo de nanotubo é muito variado, podendo ser algumas poucas paredes até centenas delas, isso faz com que seu diâmetro externo alcance até 100 nm [1, 68].

Figura 7 Estruturas de nanotubos de carbono [68]

As nanofibras de grafite têm, como característica que a distingue dos nanotubos de carbono o fato de não possuírem cavidade interna, ou seja, as nanofibras são em toda sua extensão um filamento compacto, apresentando somente diâmetro externo, enquanto os nanotubos são ocos, apresentando diâmetro interno e externo. Outra diferença é na questão do tamanho, no qual essas nanofibras podem alcançar facilmente 500 nm de diâmetro [67, 68].

De acordo com os planos, as nanofibras podem ser de diferentes tipos. Em forma de fita, em que as camadas de grafeno são paralelas ao eixo de crescimento; em forma de plaquetas, na qual as camadas de grafeno são perpendiculares ao eixo de crescimento; ou em forma de espinha, na qual as camadas de grafeno são empacotadas obliquamente em relação ao eixo de crescimento [1, 36, 67, 68].

Esses nanomateriais possuem propriedades eletrônicas, térmicas, mecânicas e adsorptivas atrativas para serem usadas como suportes e também como catalisadoras. As propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono de parede simples, por exemplo, dependem dos defeitos apresentados em sua formação, do diâmetro do tubo e da helicidade. Isso é definido pela maneira com que se forma a camada de grafeno, ou seja, de acordo com a forma que a camada de grafeno é

enrolada, suas características podem ser metálicas ou semicondutoras, figura 7 [1, 36, 70, 71]. Já as propriedades dos nanotubos de paredes múltiplas, quando em temperaturas elevadas, possuem condutividade elétrica semelhante ao grafite, enquanto que para temperaturas mais baixas apresentam aspectos quânticos de transporte tridimensional, características essas semelhantes às nanofibras. Nesse caso, os nanotubos apresentam uma estrutura mais complexa, e as paredes de grafeno se enrolam de maneira muito variada. Isso aumenta a ocorrência de defeitos e conseqüentemente fica mais difícil avaliar as propriedades eletrônicas [67].

1.4.1.1.2.1 Base teórica de funcionamento da célula a combustível tipo PEMFC

A montagem da célula a combustível utilizando bons catalisadores, os quais aplicados em membranas poliméricas ativadas quimicamente de uma forma eficiente associados a placas bipolares escolhidas dentro dos critérios para o perfeito funcionamento de uma célula a combustível, não garantem um excelente desempenho, pois existem alguns fatores que se não controlados podem influenciar negativamente esse desempenho. Esses fatores são: Termodinâmica, Energia livre de *Gibbs Helmholtz*, Tensão reversível, Cinética, Eficiência, controle da água, transferência de calor e o tipo de combustível utilizado.

A. Termodinâmica

A reação eletroquímica na célula a combustível é realizada nas suas duas metades, ocorrendo simultaneamente no anodo e no catodo. O produto final da reação global é a formação de água e geração de energia, entre o hidrogênio e o oxigênio, sendo que as reações decorrentes no anodo e no catodo ocorrem como mostradas nas equações 1 e 2 respectivamente.

B. Energia livre de *Gibbs-Helmholtz*

O máximo trabalho elétrico obtido numa célula operando a pressão e temperatura constante é dada pela variação da energia livre de *Gibbs* da reação eletroquímica observada pela seguinte equação:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (4)$$

Tendo n como numero de elétrons da reação e F a constante de *Faraday* (96,487 coulomb/g-mol de elétron) e E é o potencial ideal da célula.

A variação da energia livre de *Gibbs* pode também ser dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Em que o ΔG é a variação da energia livre de *Gibbs*. ΔH é a variação da entalpia, ΔS a variação da entropia. Uma variação da energia livre de *Gibbs* negativa indica que as reações são espontâneas e não é necessário fornecer energia. Caso contrário, para uma variação de energia livre de *Gibbs* positiva a situação se inverte.

$$\Delta G = \overline{ng}_{produtos} - \overline{ng}_{reagentes} = \overline{g}_{H_2O} - \overline{g}_{H_2} - \frac{1}{2}\overline{g}_{O_2} \quad (6)$$

A carga elétrica pode ser obtida pela constante de *Avogadro* vezes a quantidade de elétrons que atravessam o circuito elétrico. Sabe-se pela equação 2 que são necessários dois elétrons para formar um mole de água. Dessa forma podemos dizer que a carga elétrica é dada por $2Ne=2F$, em que N é a constante de *Avogadro*, e é a carga de um elétron e F a constante de *Faraday*.

O trabalho realizado por uma célula (W_E) e a potência elétrica (P_{ele}) da mesma podem ser calculados multiplicando-se a corrente produzida (i) pela tensão (u), ou a tensão pela constante de *Faraday*.

$$W_E = iu = 2Fu[W] \quad (7)$$

Quando se trata de uma célula completa, ou seja, para um conjunto, multiplica-se pelo número equivalente de células desse conjunto.

$$P_{ele} = uin [W] \quad (8)$$

Com os dados de potência elétrica, corrente e tensão é possível obter a quantidade de oxigênio consumido em um determinado intervalo de tempo (n_{O_2}) para um conjunto de várias células:

$$n_{O_2} = n \frac{P_{elec}}{4UiF} \text{ [moles } s^{-1}] \quad (9)$$

Onde n_{O_2} representa a quantidade de oxigênio consumido e n o número de células do conjunto e Ui a tensão média da célula.

C. Tensão reversível – Equação de Nersnt

A tensão reversível é considerada a tensão máxima em um circuito aberto, de forma que se desprezando as perdas, o trabalho é a energia livre de *Gibbs*.

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} [V] \quad (10)$$

Em condições normais de temperatura e pressão a tensão máxima é de 1,23 Volts.

A equação da energia livre de *Gibbs* é tida em conta como função da temperatura. A pressão parcial dos reagentes e concentração são igualmente importantes. Assim a energia livre de *Gibbs* associada à equação da reação eletroquímica da célula a combustível é dada por:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2} \rho_{O_2}^{1/2}} \right] \quad (11)$$

Em que ρ^x representa as pressões parciais, R é a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin.

Combinando as equações da tensão reversível com a equação acima resulta a equação de *Nernst* a qual permite o cálculo da tensão reversível a uma dada temperatura e pressão parcial dos reagentes:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2} \rho_{O_2}^{1/2}} \right] \quad (12)$$

D. Cinética

A célula quando sujeito a trabalho útil apresenta perdas, só podendo ser contabilizadas quando a célula está obtendo tensão em circuito aberto.

A tensão da célula é reduzida quando uma determinada corrente é solicitada a cada célula, isso ocorre devido à sobretensões, perdas ou polarização da célula que por fim afetam seu desempenho. A tensão reversível é menor que o somatório das sobretensões, sendo essa somatória o valor de tensão da célula.

A célula apresenta três tipos de sobretensões: sobretensão de ativação η_{at} , sobretensão ôhmica η_{ohm} e sobretensão de concentração η_{conc} .

Essas sobretensões formam a curva de polarização da célula e tem como objetivo caracterizar o desempenho, na qual é representada a curva de tensão em função da corrente conforme é possível observar na figura 8

Figura 8 Curva de polarização para uma célula a combustível [72]

A curva de polarização compara as células através da densidade de corrente pela sua área, ou através da corrente total caso o estudo seja referente a apenas uma célula.

Apresenta uma curva de sobretensão de ativação, na qual ocorre uma grande queda de tensão após a solicitação de baixas densidades de corrente. Em seguida apresenta uma curva de comportamento linear (sobretensão ôhmica), em que as densidades de corrente são intermediárias. Por fim, a curva de sobretensão de concentração apresenta uma queda acentuada.

A zona de calor rejeitado é a diferença entre a tensão reversível e a tensão da célula.

Cada sobretensão indica uma reação eletroquímica diferente na célula indicando se o catalisador responde corretamente quanto a queda de tensão, densidade de corrente e transporte de massa, de forma que serão discutidas separadamente.

i. Sobretensão de ativação

A sobretensão de ativação é caracterizada pela reação eletroquímica que é iniciada após superar barreira inicial. O fenômeno que destaca a grande queda de tensão é a baixa velocidade de reação na superfície dos eletrodos. A energia de ativação depende fortemente do catalisador.

A sobretensão de ativação é dada pela equação de *Tafel*:

$$\eta_{at} = \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \left[\frac{j}{j_0} \right] \quad (13)$$

$$\eta_{at} = a + b \ln |j| \quad (14)$$

$$a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log(j_0) ; b = -\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (14)$$

Em que α é o coeficiente de transferência de carga do anodo ou catodo, geralmente é igual a 0,5, a varia na proporção da velocidade de reação e b é o declive de *Tafel*. O j_0 é a densidade de corrente de troca total no equilíbrio e j é a densidade de corrente para o eletrodo, catodo ou anodo. Desenvolvendo as equações, é possível obter a densidade de corrente de *Buttler-Vomer* :

$$j = j_0 \exp\left[\frac{n_e \alpha F \eta_{at}}{RT}\right] \quad (15)$$

Alguns cuidados podem ser feitos a fim de minimizar a sobretensão de ativação como, por exemplo: aumentar a temperatura, umedecer as células adequadamente, usar bons catalisadores, aumentar a superfície catalítica e aumentar a pressão. Com isso a densidade de corrente aumenta e conseqüentemente melhora o desempenho geral da célula.

ii. Sobretensão ôhmica

A sobretensão ôhmica depende da densidade de corrente, a qual por sua vez depende das resistências elétricas e iônicas, pois essas são as que limitam a região da curva de sobretensão ôhmica. A diferença entre resistência elétrica e iônica é que a primeira oferece uma resistência dos materiais a passagem de fluxo de corrente enquanto a segunda oferece uma resistência da membrana a passagem dos prótons. A densidade de corrente (j) apresenta uma curva de polarização com declive aproximadamente constante, no qual está presente o domínio da sobretensão ôhmica. A equação que exprime essa sobretensão é:

$$\eta_{ohm} = jAR_e \quad (16)$$

Em que j é a densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$), A área de superfície da membrana (cm^2) e R_e a resistência total da célula (Ω).

O uso de material menos resistivo, ou seja, bom condutor nos eletrodos, nas placas difusora / coletora faz com que a curva na região de sobretensão ôhmica seja menos acentuada. Além de uso de materiais como citado acima, utilização de eletrodos mais finos e o aperto apropriado das placas com a membrana podem fazer com que a curva se mantenha na zona estável. A figura 9 mostra como o correto aperto pode influenciar na tensão da célula.

Figura 9 Gráfico ilustrativo indicando o ponto ótimo para estabilização de tensão mediante ao aperto correto das placas com a membrana [72]

iii. Sobretensão de concentração

Quando ocorre um fluxo de densidade de corrente muito alto, a quantidade de água aumenta excessivamente e conseqüentemente aumenta também o consumo de reagentes que é compensado com a maior fluência de caudal de ar e hidrogênio, provocando grandes diferenças de pressão nos canais da membrana.

Quando existe limitação da velocidade dos reagentes ou então a remoção da água nos eletrodos não é feita satisfatoriamente, a queda de tensão é visível nas células. Isso porque essas condições afetam o transporte de massa, tornando-o insuficiente para manter a tensão da célula. A equação que descreve o transporte de massa é descrito pela lei de difusão de *Fick*.

$$j = \frac{n_e F D (C_g - C_s)}{\delta} \quad (17)$$

Em que D é o coeficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), δ é a espessura da camada de difusão gasosa (m) C_s é a concentração do reagente na superfície do catalisador ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$) C_g a concentração do reagente no meio gasoso adjacente ao catalisador.

Quando a corrente chega ao seu limite, ou seja, quando atinge seu valor máximo o reagente passa a ser insuficiente fazendo com que a tensão diminua até ser nula.

$$jL = \frac{n_e FDC_g}{\delta} \quad (18)$$

De uma forma geral, pode-se dizer então que a concentração de reagentes varia linearmente com a densidade de corrente até que está atinja seu ponto limite e anule a tensão da célula. Utilizando a equação de *Nernst*, podemos então calcular a sobretensão de concentração:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha n_e F} \ln \left[1 - \frac{j}{j_L} \right] \quad (19)$$

O primeiro quociente da função acima depende da reação eletroquímica em estudo, o n_e varia entre 2 catodos e 4 anodos, da diluição do reagente (impurezas, materiais inertes, diminuição da percentagem de oxigênio no ar) e das propriedades do reagente.

A sobretensão de concentração pode também ser calculada com a seguinte equação empírica:

$$\eta_{conc} = m \exp(qj) \quad (20)$$

Em que $m = 3 \times 10^{-5} \text{ V}$ e $q = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{A}^{-1}$. São empíricos para células do tipo PEM [73, 74].

Os fenômenos que influenciam a sobretensão de concentração são: a distribuição dos reagentes na fase gasosa, a inundação das células proveniente do aumento de corrente, o aumento de materiais não reagentes junto do catalisador, o oxigênio diluído com materiais não reagentes apresentando concentrações mais baixas.

A sobretensão é dominante do lado do catodo, visto que é sempre o condicionante devido a lenta difusão do oxigênio face à velocidade de difusão do hidrogênio.

E. Eficiência

Existem vários parâmetros que vão interferir na eficiência de uma célula a combustível, de forma que a avaliação dessas é importante para garantir que a célula está funcionando corretamente:

i. Eficiência termodinâmica

A energia livre de *Gibbs* está relacionada com a tensão reversível, ou seja, da célula, teoricamente ideal.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (21)$$

A diferença de entalpia de reação, ΔH , é igual a combustão da energia que transforma toda a energia química do hidrogênio em energia elétrica.

$$E_H = -\frac{\Delta H}{nF} \quad (22)$$

Dessa forma, a eficiência pode ser calculada por:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E_{rev}}{E_H} \quad (23)$$

ii. Eficiência de tensão

A célula quando sujeita a uma solicitação de corrente, origina uma queda de tensão devido às irreversibilidades e sobretensões.

A eficiência de tensão é assim dada como o desvio entre a tensão da célula e a tensão reversível:

$$\eta_V = \frac{u}{E_{rev}} \quad (24)$$

No caso da célula a combustível é necessário multiplicar pelas células que compõem o conjunto:

$$\eta_V = \frac{u}{n_{R_{rev}}} \quad (25)$$

iii. Eficiência de corrente

A eficiência de corrente representa a conversão da reação eletroquímica para energia elétrica. Pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\eta_F = \frac{i}{nFv} \quad (26)$$

Sendo n o número de elétrons trocados na reação eletroquímica, F a constante de *Faraday* e v a velocidade de consumo dos reagentes (moles.s^{-1}). Assim o denominador é a corrente teórica produzida se a reação for consumida na totalidade. No entanto, uma parte do hidrogênio será perdida ao atravessar a membrana sem reagir e outra parte do gás é perdida através de purgas. Para obter o detalhe de parte da reação que é efetivamente consumida, multiplica-se a eficiência de *Faraday* pelo fator de consumo:

$$\mu_F = \frac{\text{combustivelconsumido}}{\text{combustivelfornecido}} \quad (27)$$

A eficiência de corrente também é denominada por eficiência de conversão e combustível, dessa forma a eficiência de corrente pode ser:

$$\eta_i = \eta_F \mu_F \quad (28)$$

iv. Eficiência total

A eficiência total ou eletroquímica representa o produto das eficiências descritas nos capítulos anteriores:

$$\eta_{EE} = \eta_{th} \eta_v \eta_i \quad (29)$$

F. Controle da água

O desempenho das células a combustível depende fortemente da hidratação da membrana de troca iônica. As máximas potências são alcançadas mediante o controle de água nas células a combustível. Tanto a inundação dos canais, devido

acumulação de água, como a desidratação da membrana afetam a camada catalítica e a camada de difusão gasosa. Isso gera um estudo maior nas PEMFC a fim de que esses problemas sejam minimizados, alcançando o máximo de eficiência da célula.

A inundação da zona catalítica e de difusão gasosa quebra a difusão de massa, diminuindo a reação do hidrogênio com o oxigênio [75]. Embora a condutividade ao longo da membrana dependa fortemente do nível de umidificação, tem que se haver um controle dessa umidade para que problemas devido ao excesso de água não venham a interferir na eficiência da célula.

O transporte de água pode ser realizado do catodo para o anodo ou vice versa por difusão de água. A direção do fluxo de difusão de água depende da atividade entre anodo e catodo. Por outro lado, a água é transportada do anodo para o catodo via arrastamento eletro osmótico, pelo que a água é arrastada pelos prótons. O fluxo de água é então dependente da umidificação dos reagentes ou da densidade de corrente que como produto gera a água.

A densidade de corrente é proporcional a água produzida no catodo pela reação eletroquímica. Assim a água que começa a se concentrar no lado do catodo origina difusão para o anodo. A consequência do aumento de corrente é devido a maior migração de prótons para o catodo o que arrasta mais água para o catodo com arrastamento eletro osmótico.

A gestão da água é o parâmetro mais difícil de controlar nas células, pois, se por um lado a umidade nos reagentes aumenta a taxa de reação eletroquímica e melhora o desempenho, por outro lado, essa quantidade de água não pode ser excessiva, porque com isso ocorre a inundação dos canais, que impossibilita as reações eletroquímicas na camada de difusão gasosa. O ar sai justamente por esses canais, e quando o mesmo se encontra inundado a saída fica prejudicada, o que faz com que a pressão do oxigênio seja reduzida levando a um menor arrastamento da água pela força eletro osmótica [76], que por fim causará um pior desempenho na célula.

G. Transferência de calor

A produção de potência elétrica por parte da célula de hidrogênio apresenta uma perda de energia para o exterior por temperatura. A operação da célula, mesmo em condições reversíveis (tensão de 1,23 Volts), apresenta energia química para térmica.

A célula de combustível perde calor quando ocorrer evaporação de água no interior da célula, devido ao ar que circula dentro da célula, por convecção natural para o ambiente, por radiação para o ambiente ou pelo líquido refrigerante para o banho termostaticado.

No interior da célula é formada água líquida através da reação eletroquímica da produção de corrente, calculado através do calor latente:

$$Q_{ar} = m_{ar} C_{p,ar} (T_{out} - T_{in})_{ar} \quad (W) \quad (30)$$

O balanço térmico ao ar é calculado pela quantidade de ar (Kg.s^{-1}) multiplicado pelo calor específico ($\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$), pela diferença de temperatura (K) de saída com a de entrada.

Para transferência de calor por convecção, a área exterior encontra-se em contato com ar em repouso. O cálculo do coeficiente de convecção é realizado por número de *Rayleigh* inferior a 10^9 , devido ao escoamento laminar do ar junto à célula. Dessa forma, o coeficiente de convecção e o número de *Rayleigh* podem ser calculados iterativamente.

$$Q_{conv} = h_n A_s (T_s - T_{amb}) \quad [W] \quad (31)$$

Para calcular a transferência de convecção, o coeficiente de convecção ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) é multiplicado pela superfície da célula (m^2) e pela diferença de temperaturas (K) entre a superfície e o ambiente.

A radiação não influencia muito no balanço global, devido às células a combustível tipo PEMFC não ultrapassarem a temperatura de 100 °C.

O calor por radiação é calculado pela multiplicação da respectiva emissividade, pela respectiva área de superfície (m^2), pela diferença das temperaturas (K) individualmente a quarta potência e pela constante de *Stefan-Boltzmann*, σ ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

O sistema de refrigeração através de água deionizada representa a maior perda de calor. De forma que o calor recebido pelo sistema de refrigeração é obtido multiplicando o caudal de refrigeração de água deionizada (Kg.s^{-1}) pelo calor específico da água deionizada ($\text{J.Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) e pelas diferenças de temperaturas (K) situadas na entrada e saída da célula a combustível.

A potência fornecida pelo hidrogênio é despendida pela célula de combustível por duas vias: Dissipação de calor e potência útil, ou seja, potência elétrica.

A potência é calculada pela multiplicação do poder calorífico superior com o caudal de hidrogênio fornecido ao sistema, sendo igual ao somatório das potências dissipadas e útil.

H. Combustível

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo. Composto 90% das moléculas existentes ele não pode ser encontrado em sua forma elementar, ou seja, ele está sempre combinado com outros elementos formando as moléculas, como por exemplo, H_2O .

Em condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro, insípido e bem mais leve que o ar. No estado líquido seu volume é por volta de 700 vezes menor que no estado gasoso, mas para isso é preciso armazená-lo sob temperatura de $-253\text{ }^\circ\text{C}$. Ainda pode-se diminuir seu volume comprimindo-o na forma de gás [42].

O hidrogênio possui alto grau de energia por massa – cerca de 2,4 vezes maior que a energia do gás natural por unidade de massa e 1100 vezes mais que uma bateria ácida. Mesmo assim, ele precisa ser utilizado sob altas taxas de compressão já que em pressão ambiente sua expansão é relativamente alta [77]. Tem excelentes propriedades tanto como combustível como transmissor de energia.

O hidrogênio pode ser obtido por eletrólise, reforma a vapor, gaseificação de biomassa, etc.

O processo de eletrólise é o método mais conhecido de produção do hidrogênio, e o menos poluente. Porém, devido ao custo operacional de sua produção, não é o método mais viável. Estima-se que por volta de 2% do hidrogênio produzido se dá

através da eletrólise [78]. A obtenção do hidrogênio se dá pela quebra da molécula da água por meio de uma corrente elétrica que passa por dois eletrodos atravessando uma solução aquosa. Para quebrar essa molécula é necessário aplicar uma tensão de 1,5 volts entre os eletrodos da solução e cloreto de sódio [42].

Na reforma a vapor é utilizado o processo térmico o qual envolve a reação de um combustível - que pode ser fóssil ou biocombustível – com vapor de água, produzindo o hidrogênio. É um processo que envolve queima de parte do combustível utilizado para aquecer o tanque, o que o torna um processo mais poluente que o processo de eletrólise.

Outras formas de obtenção de hidrogênio são a partir do biogás de lixões e esgotos ou então a partir de bactérias.

No lixo orgânico urbano é encontrado metano (CH_4) em grande quantidade, além de outros gases, como nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, etc. O hidrogênio extraído do metano desse lixão é um gás que contém muita impureza, e por isso necessita ser filtrado quando se pensa em utilizá-lo em células a combustível [37].

2 Materiais e métodos

A escolha dos materiais e equipamentos são elementos essenciais para o bom entendimento da metodologia aplicada, dessa forma, serão descritos primeiramente todos os materiais e equipamentos empregados neste estudo, desde os ensaios preliminares até os materiais utilizados nos testes de atividade eletroquímica para em seguida serem mostradas as metodologias aplicadas em todas as etapas.

2.1 Materiais

2.1.1 Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram nanopartículas de platina e nanoestruturas de carbono, produzidos por técnicas assistidas a plasma e depositados diretamente sobre membrana polimérica. Para cada catalisador os parâmetros foram ajustados, de modo que a área útil da célula pudesse ser completamente preenchida sem que a membrana sofresse degradação devido aos efeitos da formação do plasma.

As nanopartículas foram obtidas de um fio de platina com diâmetro de 0,25 mm e pureza de 99,998%. Esse fio foi montado dentro do reator de plasma, utilizando o mesmo potencial do eletrodo ou a diferença de potencial entre o catodo e o anodo. O fio de platina foi configurado em diversas situações: utilizando o filamento em forma dos eletrodos (anodo e catodo), fio de platina como alvo para os eletrodos de grafite, bobina de platina e grade de platina. O objetivo dessas configurações foi aumentar a taxa de deposição e cobrir toda a área útil da célula.

O suporte de carbono foi obtido primeiramente através do uso de eletrodos de grafite e em seguida utilizando plasma de metano (99, 995% de pureza) e acetileno industrial.

2.1.2 Gases

Foram utilizados nestes experimentos gases oxigênio, argônio, metano e acetileno, sendo em algumas etapas utilizados mistura de argônio e metano e argônio e acetileno. Os detalhes serão descritos em cada etapa a seguir.

2.1.2.1 Geração do plasma

As nanopartículas de platina foram obtidas em etapas diferentes para comparação de eficiência de plasmas distintos. Assim foram utilizados em cada etapa oxigênio (99,99% de pureza) e argônio (99,999% de pureza).

Para obtenção da camada de carbono foram utilizados Metano (99,995% de pureza) e acetileno industrial.

2.1.2.2 Abertura e fechamento da câmara de plasma

O gás utilizado para abrir e fechar a câmara do reator de plasma, bem como manter a pressão dentro da câmara maior que a pressão externa, evitando contaminação ao trocar as amostras, foi nitrogênio com grau de pureza de 99,9%

2.1.2.3 Teste de atividade eletroquímica

Para os testes em célula, foram utilizado hidrogênio 4.5 (99,995% de pureza) como gás combustível e oxigênio (99,99%) como gás oxidante.

2.1.3 Cobertura da área de trabalho

A fim de que a deposição cobrisse somente a área útil de trabalho da célula, foi montado um molde de alumínio medindo 100 mm x 100 mm com uma abertura na sua área central medindo 30 mm x 30 mm, figura 10.

Figura 10 Molde de alumínio correspondendo a área de trabalho da célula a combustível

2.1.4 Célula a combustível

As células a combustível utilizadas para os testes são células comerciais da Parker e da marca TDM Fuel Cell tipo Flex-stack do tipo stack, figura 11, ambas com carcaça de acrílico, com placas de grafite. Ambas as células com um conjunto de 5 células, tensão de 1,2 volts e 5 watts. Os conjuntos foram desmontados sendo remontados com apenas uma célula para testes de atividade eletroquímica, sendo usada como referência para os testes realizados sobre as membranas processadas por plasma.

Figura 11 Células a combustível tipo stack.

As placas difusoras utilizadas nas células foram do tipo serpentina com 3 mm de espessura, medindo 52 x 52 mm de área total, com canais de 1 mm de largura e 1 mm de profundidade, figura 12. A região da serpentina corresponde a área útil de trabalho da célula, medindo 30 mm x 30 mm.

Figura 12 Placa difusora tipo serpentina

A membrana polimérica utilizada para deposição dos catalisadores é fabricada com *Nafion*[®] com 0,2 mm de espessura, medindo 52 mm x 52 mm, de modo a preencher o espaço entre as placas difusoras abrangendo os canais de escoamento dos

gases. As vedações para evitar vazamentos e conseqüentemente perda de eficiência da célula foram feitas com teflon, sendo os apertos realizados por torquímetro, mini 753-11 da *Gedore*, com um torque de 2Nm. Com isso as placas ficaram fechadas homogeneamente, evitando possíveis vazamentos e/ou quebra da carcaça devido a torque inadequado.

2.1.5 Substratos

Antes de iniciar as deposições sobre as membranas poliméricas, foram utilizados neste estudo lâminas de silício e lamínulas de vidro medindo 10 mm x 10 mm e espessura de 1mm. Com isso foi possível definir os parâmetros a serem aplicados para conseguir nanopartículas de platina com tamanhos e formatos homogêneos semelhantes ao observado na célula comercial de modo que esses parâmetros não degradassem a membrana polimérica, e, portanto podendo ser aplicados diretamente em membranas poliméricas de *Nafion*[®].

2.1.6 Ativação da membrana polimérica

As membranas de *Nafion*[®] foram ativadas em banho químico. Os produtos utilizados nessa etapa foram: Acido sulfúrico (H₂SO₄) grau *MOS* da *Baker*, Peróxido de hidrogênio (H₂O₂), grau *MOS* da *Baker* e água deionizada (18 Mohms.cm).

2.1.7 Equipamentos

2.1.7.1 Sistema de plasma

Para obtenção das nanopartículas foi utilizado um sistema de plasma tipo *RIE* (*Reactive Ion Etching*), com placas paralelas e eletrodo a base de cobre, com canais internos para circulação de água de refrigeração. A temperatura do eletrodo foi mantida próxima a 10 °C. O objetivo foi de manter a temperatura de processo próxima a temperatura ambiente. A câmara do reator utilizada foi construída em aço inoxidável 316 com um volume de aproximadamente 3,5 litros com janelas laterais para inspeção visual do processo. A fim de manter um fluxo homogêneo de gases, foi instalada uma placa perfurada entre o eletrodo de cobre e a saída da tubulação

de vácuo. A tampa do reator constituída de um sistema de distribuição pelo qual os gases foram distribuídos homogeneamente dentro da câmara do reator.

O plasma foi gerado através de um gerador de rádio frequência da marca *Advanced Energy*, modelo RFX-600 com controle automático dos capacitores *shunt* e *série* modelo ATX-600, que opera na frequência de 13,56 MHz. A vantagem do controle automático dos capacitores é que eles se auto-ajustam para manter a potência inserida de acordo com o que foi solicitado evitando grandes perdas no sistema.

O vácuo do sistema foi realizado através de um conjunto de bombas, sendo: bomba mecânica, Modelo E2M80 e bomba seca modelo EH-500, ambas da marca *Edwards*. Esse sistema evita a contaminação do processo.

Para o controle da pressão de trabalho foi utilizado um controlador modelo 252 cuja leitura foi feita por um leitor modelo PDR-C-2C, ambos MKS.

Para controlar a quantidade necessária de gás de processo foram utilizados controladores de fluxo de massa (MFC) modelo 1179, sendo a leitura desses obtida em um readout com 4 canais, modelo 247 C, ambos da MKS,

A temperatura do eletrodo foi mantida próxima a temperatura ambiente por um circulador de água de refrigeração, *Thermolab*.

O sistema foi montado em um rack para melhor controle de todas as operações, figura 13.

Figura 13 – Esquema geral do sistema de plasma

2.1.7.2 Análises físicas e químicas

2.1.7.2.1 Análise química das partículas de platina

A confirmação do material depositado foi feita através de técnica de *EDS* (Energy Dispersive Spectroscopy), *Noran System Six* da *Thermo Electron Corporation*, empregando uma energia de 30 kV sobre a amostra. O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização de materiais metálicos e cerâmicos. Através de técnica EDS é possível destacar os perfis e mapas químicos, em que se podem determinar a variação da composição ao longo de uma linha preestabelecida, através do perfil químico, por exemplo, e quantificar a quantidade de uma área de um mineral exposta ao feixe de elétrons [79].

2.1.7.2.2 Análise por imagem

Imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (SEM-FEG), modelo Nova NanoSEM400, FEI e um MEV 6460-LV da *Jeol* (com EDS). Através das imagens foi possível comparar as nanopartículas de platina produzidas por técnicas assistidas a plasma com as adquiridas comercialmente e assim poder definir as condições de processo para que as nanopartículas ficassem com tamanhos iguais ou menores que as comerciais. Além disso, ainda essa técnica permitiu orientar os processos para homogeneizar esses tamanhos e formatos dessas nanopartículas. O SEM-FEG possui lentes magnéticas de ultra alta resolução que permitem aumentos em altas magnitudes permitindo melhores resoluções sem que seja necessário o uso de altas energias evitando danificar o material analisado. Dessa forma os parâmetros aqui utilizados variaram de 5 a 30 kV sem prejuízo na amostra.

2.1.7.2.3 Análise por raios-X

Foram realizadas análises por difratometria de raios-X a fim de determinar os componentes químicos depositados sobre o substrato utilizando um difratômetro *Empyrean* da *Panalytical* com tubo de cobre. As amostras foram analisadas em ângulos de varredura 2θ entre 2 e 120° com passos de 1° e tempo de 15 segundos por passo numa velocidade de 1° por minuto.

A difração de raios-X ocorre quando um feixe desses raios interage com os elétrons de átomos ou íons de uma estrutura cristalina com distâncias interatômicas da ordem dos comprimentos de onda dos raios-X incidentes. Essas difrações pelas estruturas cristalinas geram um difratograma com picos de intensidade em ângulos de incidência específicos que vão corresponder cada qual às estruturas presentes na amostra, possibilitando então determinar a estrutura da amostra através de tabelas do banco de dados do próprio equipamento.

2.1.7.2.4 Medidas elétricas

Medidas de resistividade elétrica foram feitas na área útil da membrana, com o objetivo de avaliar se o material depositado havia recoberto toda a área útil da célula. Sendo encontrada variação muito elevada ou resistividade significa uma ineficiência da deposição. O equipamento utilizado para este procedimento foi um *Four Point Probe FPP 5000, VEECO*.

2.1.7.2.5 Teste de atividade eletroquímica da célula

A atividade eletroquímica da área de superfície dos eletrodos reflete a superfície catalítica total que tenha o potencial para participar na região da célula a combustível. Dessa forma, a área total geométrica do catalisador estimado pelo tamanho das partículas é uma indicação de quão efetivo é o catalisador utilizado. A variação de atividade eletroquímica entre os eletrodos deve ser mínima, ou seja, as leituras de tensão e corrente devem ser constantes para cada teste realizado, indicando um bom desempenho da célula. Através dos testes de atividade eletroquímica é possível definir além do desempenho da célula, analisar a durabilidade da mesma, que pode ser um tempo maior para célula que perde desempenho gradativamente e tempo menor para célula que perde desempenho muito rapidamente. A perda gradativa de desempenho pode ser causada por desgaste natural da célula, enquanto que a rápida perda de desempenho pode ser originada na produção da membrana polimérica, na construção da célula ou nas aplicações dos parâmetros de injeção de combustível, tais como pressão excessiva, umidade e temperatura por exemplo.

Os gases utilizados nessa etapa foram controlados por controladores de fluxo de massa (MFC) modelo 1179 e suas leituras foram obtidas por um readout 247 C, ambos da MKS.

A pressão foi ajustada através de reguladores de pressão instalados na saída dos cilindros.

A umidade foi realizada por arraste de água destilada, através de dispositivo ligado em série com o cilindro e célula.

As leituras de tensão e corrente foram realizadas por multímetro *Tektronix*, modelo *TEK DMM830*.

Para simular as cargas, foi utilizada uma década resistiva tipo DR4/CDEF da *Danbridge*.

2.2 Metodologia

2.2.1 Geração de plasma

Para geração do plasma e obtenção das nanopartículas de platina e o filme de carbono o sistema foi sempre evacuado até uma pressão de aproximadamente 0,13 pascal. Com a pressão estabilizada, o gás de processo foi injetado ajustando a vazão e a pressão de acordo com o processo para enfim ser aplicada a potência de RF.

Foram testadas diferentes configurações de sistema de plasma, sendo estas realizadas em etapas distintas.

Na etapa 1 foram realizados ensaios utilizando configurações de arco voltaico assistido a plasma no qual foi utilizada a diferença de potencial gerada entre os eletrodos da câmara do plasma para gerar o arco voltaico nos eletrodos. Esta primeira etapa foi dividida em duas partes sendo ambas com o objetivo de avaliar o processo assistido a plasma com auxílio de arco voltaico. Na primeira parte, foram utilizados fios de platina como eletrodos na formação do arco voltaico para obtenção das partículas de platina, de forma que um fio foi aterrado à câmara e outro fio conectado ao eletrodo do reator de plasma e para formação do suporte de carbono foi utilizado pó do respectivo material. Na segunda parte, foram utilizados eletrodos de grafite para formação do arco voltaico e obtenção do suporte de carbono, sendo as partículas de platina obtidas por um fio de platina posicionado entre os eletrodos. Dessa forma esse capítulo foi dividido em duas partes, a saber: a) Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de silício por processo de arco voltaico assistido a plasma, utilizando fio de platina e pó de carbono e b) Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de silício, através de processo de arco voltaico assistido a plasma utilizando eletrodos de grafite e fio de platina

Na etapa 2, as nanopartículas foram obtidas por um processo assistido a plasma de metano sobre um fio de platina o qual foi conectado ao eletrodo, mantendo-se na região da bainha do plasma, utilizando o mesmo potencial, dessa forma o eletrodo de grafite foi substituído pelo metano para formação do suporte de carbono. Ainda nessa etapa foi montada uma bobina de platina para obtenção das nanopartículas, de forma que a região de abrangência das nanopartículas correspondesse a uma área maior de deposição. A fim de melhorar o desempenho das deposições foram utilizados processo assistido a plasma de mistura de gases de argônio com metano e processo assistido a plasma de argônio com acetileno com o objetivo de obter suporte de carbono impregnado com nanopartículas de platina.

A etapa 3 foi dividida em duas partes, utilizando o mesmo sistema da etapa 2, porém feitas as camadas de carbono primeiramente utilizando plasma de metano e em seguida realizado plasma de argônio para obter as nanopartículas de platina, obtendo um filme de carbono com partículas de platina em sua superfície.

Na quarta e última etapa, o sistema foi adaptado para deposição direta sobre membrana polimérica para enfim poderem ser realizados os testes de atividade eletroquímica. Essa última etapa foi dividida em duas partes: Na primeira parte foi utilizado um sistema de bobina de platina e na segunda parte foi utilizada grade de platina com o objetivo de aumentar a área de deposição das nanopartículas de platina.

As etapas de cada processo são descritas a seguir:

A. Etapa 1 – Obtenção da camada catalítica utilizando processo de arco voltaico assistido a plasma.

O objetivo dessa primeira etapa foi avaliar baseado nos trabalhos da literatura, a melhor configuração de plasma para geração de nanopartículas. Para isso foi feita microscopia eletrônica de varredura de uma célula comercial, em que foi coletada imagens, evidenciando as nanopartículas de platina e carbono a fim de poder compará-las com as imagens obtidas após os processos assistidos a plasma e com isso identificar qual o melhor sistema para gerar o material catalítico em quantidade e formato próximas ao observado nas células comerciais para poder adaptar o processo melhorando a taxa de deposição além de homogeneizar tamanho e formato dessas nanopartículas.

I. Obtenção da camada catalítica por processo de arco voltaico assistido a plasma, utilizando fio de platina e pó de carbono.

O trabalho teve como parâmetro inicial o estudo desenvolvido por *Si et al* [80, 81], em que através de mistura de pós de Fe e SiC, eles conseguiram sintetizar nanopartículas magnéticas para formação de nanocápsulas por descarga de arco de plasma. Também esse mesmo grupo em 2005 conseguiu fabricar nanocápsulas com dimensões de 3 a 300 nm e espessura de 1 a 6 nm, utilizando Al_2O_3 , também por processo de descarga por plasma [64].

Com base nesses estudos, a primeira etapa do presente trabalho foi adaptar o processo para obtenção de nanopartículas de platina e carbono. Para isso foi montado no reator de plasma um fio de platina, o qual uma ponta foi aterrada à câmara do reator e a outra direcionada ao eletrodo a uma distância de 5 mm. Admitindo a possibilidade de formação de nanopartículas através do uso de pós por arco de plasma, foi então utilizado pó de carbono dissolvido em água deionizada.

O pó de carbono dissolvido foi colocado sobre substrato de silício, e deixado dentro da capela química para evaporação da água, restando apenas o pó de carbono aderido ao substrato. A lâmina foi então clivada em pedaços de aproximadamente 10 x 10 mm. O substrato de silício foi posicionado entre a ponta do fio de platina e o eletrodo, figura 14, de modo que ao inserir potência de RF no eletrodo, a diferença de potencial gerada entre o eletrodo e o fio associada ao bombardeamento iônico, formasse um arco de plasma suficiente para produzir as nanopartículas de platina e ao mesmo tempo o suporte de carbono através da formação de nanotubos.

Figura 14 Montagem do sistema com fio de platina aterrado à câmara do reator de plasma.

Os parâmetros de pressão, vazão e potência foram sendo variados à medida que as amostras expostas ao processo assistido a plasma eram observadas por SEM e comparadas com a amostra comercial, tabela 1, sendo nessa fase utilizado o oxigênio para formação do plasma.

Tabela 1 Parâmetros de processo aplicados para obtenção do arco de plasma

Potência (watts)	Vazão (sccm)	Pressão (pascal)	Tempo (minutos)	Gás
50	50	13,33	5,15 e 30	Oxigênio
50	100			
50	200			
100	50	13,33	5, 15 e 30	Oxigênio
100	100			
100	200			
200	50			
200	100			
200	200			

II. Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de silício, através de arco voltaico assistido a plasma produzido por eletrodos de grafite e fio de platina.

Essa etapa teve como objetivo melhorar o processo para formação das nanopartículas de platina e carbono, fazendo com que houvesse uma maior quantidade do material depositado além de homogeneizar os tamanhos e formatos, no caso das nanopartículas de platina.

Para atingir tal objetivo, o sistema foi adaptado novamente, sendo dessa vez inserida eletrodos de grafite [34]. Nessa configuração, um eletrodo de grafite foi aterrado à câmara e o outro conectado a base do eletrodo. Os eletrodos ficaram posicionados um em frente ao outro a uma distância de aproximadamente 1 mm. Entre os eletrodos de grafite foi posicionado o fio de platina, figura 15, de modo que ao inserir a potência de RF fosse formado um arco entre os eletrodos diretamente sobre o fio de platina, retirando as partículas do fio e as direcionando ao substrato.

Os parâmetros utilizados nessa etapa foram os mesmos da etapa anterior, tabela 1, e as imagens feitas por SEM das amostras após o processo foram comparadas com amostra de referência. Nessa etapa, os processos foram realizados por amostragem, ou seja, os parâmetros foram sendo variados mediante comparação das imagens de referência com as obtidas nas amostras processadas por plasma.

Figura 15 Montagem do sistema com eletrodos de grafite

B. Etapa 2 – Obtenção da camada catalítica através de processo assistido a plasma utilizando gases: metano, mistura de metano e argônio e mistura de acetileno e argônio.

O objetivo dessa etapa foi obter as nanopartículas de platina sem a utilização de eletrodos de grafite para formação do arco voltaico. Assim foram utilizados gases compostos de carbono para formação do suporte e argônio para formação das nanopartículas de platina. Nessa etapa os processos assistido a plasma foram realizados com metano, argônio e metano, argônio e acetileno.

I. Processo assistido a plasma de metano

Nessa etapa, os eletrodos foram retirados e foi feito plasma de um gás de metano, mantendo a mesma configuração do sistema. O objetivo foi aumentar a quantidade de carbono, visto que na etapa anterior o consumo dos eletrodos interferiu na formação do arco. Dessa forma foi conectado ao eletrodo do reator de plasma, um fio de platina, de forma que se utilizou o mesmo potencial do plasma gerado para formar as nanopartículas de platina, figura 16. Para essa fase, foi estudada também a influência da pressão no processo de obtenção do material catalítico, principalmente na formação do suporte de carbono, o que aumentou o número de processos, tabela 2.

Figura 16 Sistema utilizando fio de platina conectado ao eletrodo do plasma

Tabela 2 Parâmetros de processo para plasma de metano

Potência (watts)	Vazão (sccm)	Pressão (pascal)	Tempo (minutos)	Gás
50	50	13,33	5, 10 e 15	Metano
50	100			
50	200			
100	50			
100	100			
100	200			
200	50			
200	100			
200	200			
50	50			
50	100			
50	200			
100	50			
100	100			
100	200			
200	50			
200	100			
200	200			
50	50			
50	100			
50	200			
100	50			
100	100			
100	200			
200	50			
200	100			
200	200			

II. Processo assistido a plasma de mistura de gases.

Levando-se em conta os resultados obtidos nos processos anteriores, esse processo teve por objetivo aumentar área de deposição de material na amostra, portanto, o fio de platina foi enrolado em cinco voltas, sendo cada volta distanciada

por aproximadamente 5 mm, formando uma bobina de platina. Como na etapa anterior foi possível observar uma quantidade maior de platina, porém em determinado momento essa deposição cessava devido a formação de filme de carbono no fio de platina, nessa etapa foi proposta uma mistura de argônio e metano, com o propósito de que o argônio arrancasse as partículas de platina do fio mantendo-o livre da formação do filme de carbono e ao mesmo tempo formasse o suporte de carbono sobre a amostra na forma de barras de carbono decoradas com nanopartículas de platina. Ainda a mistura de gases de plasma associada à bobina de platina (aumento da área de material), proporcionaria maior quantidade de material depositado em uma área maior. Porém a formação do filme de carbono sobre o fio de platina prejudicava a formação das nanopartículas de platina após alguns processos, com isso era necessária uma limpeza por plasma de argônio após o quinto processo, fazendo com que o fio de platina fosse consumido e desperdiçando material. A fim de evitar esse consumo excessivo de platina, o passo seguinte foi realizar processos em etapas diferentes, ou seja, fazer primeiramente uma deposição de carbono e posteriormente uma deposição das partículas de platina.

C. Etapa 3 – Obtenção da camada catalítica por processo assistido a plasma de metano seguido por processo assistido a plasma de argônio.

Essa etapa teve como objetivo evitar a formação do filme de carbono sobre o fio de platina, reduzindo o consumo do metal devido as limpezas por processo assistido a plasma de argônio. Dessa forma a bobina de platina foi conectada diretamente sobre o eletrodo, posicionando a lamínula de vidro entre o eletrodo e a bobina de platina, figura 17. A distância da bobina à amostra foi de aproximadamente 10 mm. Nessa etapa a vazão de argônio foi variada entre 18 e 45 sccm. Os parâmetros de processo podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros de processo para plasma de mistura de argônio e metano

Potência (watts)		Vazão (sccm)		Pressão (pascal)		Tempo (minutos)		
Argônio	Metano	Argônio	Metano	Argônio	Metano	Argônio	Metano	
100	200	45	5,0	66,66	13,33	0,5	5	
			59					
			72					
			20		39,99	0,5		
			40					
			80					
			100					
			150					
			200

Figura 17 Montagem da bobina de platina no reator de plasma

D. Etapa 4 – Adaptação do sistema para deposição direta sobre membrana polimérica.

Nessa etapa objetivou-se realizar uma adaptação do sistema para realizar a deposição da camada catalítica diretamente sobre membrana polimérica, de modo que pudessem ser aplicados os testes de atividade eletroquímica para avaliação do desempenho da célula produzida por plasma e assim poder comparar com o desempenho da célula comercial. A deposição sobre membrana polimérica seguiu duas etapas de processo sendo uma realizada utilizando bobina de platina e na outra etapa a utilização de uma grade de platina.

I. Utilização de bobina de platina.

O procedimento adotado nesta etapa foi fazer as deposições das camadas de catalisadores separadamente. Como ainda objetivou-se fazer as deposições diretamente sobre membrana polimérica foi utilizado o suporte de alumínio, figura 10, para que a região de trabalho da célula ficasse preenchida com o material catalítico, e a bobina de platina foi conectada nesse suporte. Os processos ocorreram da seguinte forma: para cada parâmetro de processo de plasma, tabela 3, foi colocada sobre o eletrodo uma membrana de *nafion*[®] e sobre a membrana o suporte moldado de alumínio com a bobina de platina, figura 18. A distância da bobina até a amostra foi de aproximadamente 10 mm. Os parâmetros de pressão, potência, tempo e vazão foram mantidos como na etapa anterior, tabela 3.

Figura 18 Configuração do sistema de plasma com bobina de platina acoplada em molde de alumínio.

II. Utilização de grade de platina.

Para essa etapa o suporte de alumínio foi adaptado para receber fios de platina entrelaçados de forma a formar uma grade, figura 19. O objetivo dessa grade foi preencher a área de trabalho da célula com as nanopartículas de platina em menor tempo de processo e menor potência, melhorando a eficiência da deposição e agredindo muito menos a membrana de Nafion.

Figura 19 Suporte de alumínio com fios de platina formando uma grade.

A montagem do sistema seguiu a mesma orientação da montagem anterior, com a diferença de que com a retirada da bobina, a membrana ficou a uma distância de aproximadamente 5 mm da grade, figura 20.

Figura 20 Montagem do sistema de plasma com grade de platina

Para essa configuração os parâmetros de processo foram modificados, visando uma maior deposição em menos tempo com inserção de menor potência de RF, tabela 3.

2.3 Preparação da célula a combustível para testes de atividade eletroquímica.

A. Ativação da membrana de Nafion.

Após serem processadas por processos assistido a plasmas, as membranas foram ativadas quimicamente em banho de solução ácida, água e peróxido de hidrogênio para que pudessem ser aplicados os testes eletroquímicos de avaliação das células. Os banhos químicos para ativação da membrana obedeceram a seguinte ordem: água deionizada, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 volume, água deionizada, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 N, água deionizada, sendo que o tempo de cada banho foi de uma hora e a temperatura do banho mantida em 80 °C [82].

Depois de realizada a ativação da membrana, essa seguiu para a montagem na célula, para testes eletroquímicos.

B. Montagem da célula a combustível.

A montagem da célula se deu da seguinte forma: as placas difusoras com os eletrodos foram colocadas nas meias células e sobre cada placa foi colocado o material vedante. Em seguida a membrana foi montada sobre uma das meias células e posicionada de modo que a área útil ficasse centralizada na célula cobrindo os canais completamente, figura 21. Após o posicionamento correto da membrana, a célula foi fechada com a sua respectiva outra meia célula. O aperto foi feito em sistema de cruz, com torque regulado através de um torquímetro.

Figura 21 Montagem da membrana em cada metade das células

Com a célula montada, foi realizado teste de vazamento através de borbulhamento. Para realização desse teste a célula foi imersa em água, e em uma das entradas foi inserida uma pressão de nitrogênio sendo o restante das saídas fechadas. Com isso observou-se se ocorria borbulhamento na água, de modo que não ocorrendo esse borbulhamento a célula estava vedada corretamente.

a. Teste de atividade eletroquímica.

O sistema para testar a célula foi montado da seguinte maneira:

Nas saídas dos cilindros de gás foram instalados reguladores de pressão e os reguladores conectados aos seus respectivos controladores de fluxo de massa (MFC). As saídas dos MFC foram conectadas a entrada do dispositivo de arraste, figura 22, contendo água deionizada e a saída do dispositivo de arraste foi conectada na célula, dessa forma vapor de água foi arrastado com o gás e injetado dentro da célula, mantendo o gás com certa umidade além de hidratar a membrana, figura 22.

Figura 22 Suporte de arraste de água

O medidor de tensão foi conectado em paralelo na célula e o medidor de corrente em série com a carga e a célula. A configuração do sistema é mostrada na figura 23. A empresa TDM, fabricante da célula Flex-stack, recomenda uma vazão de hidrogênio de 50 sccm, de forma que esse foi mantido para avaliar a eficiência das células, tanto a comercial como as preparadas por técnicas assistidas a plasmas. A pressão foi mantida em 35×10^4 pascal. A fim de conseguir uma melhor eficiência nas células foi utilizado oxigênio ao invés de ar atmosférico, mantendo a pressão em 10×10^4 pascal e com vazão de 25 sccm. Quanto à vazão d'água para manter a

umidade dos gases e hidratação da membrana, essa teve grande variação devido ao difícil controle, ficando por volta de 1,5 L/h.

Após a montagem do sistema conforme, figura 23, as válvulas dos cilindros de gás foram abertas e a pressão para ambos os gases foi regulada. Em seguida foram abertos os MFC e regulada a vazão dos gases. Os gases foram umidificados pelo dispositivo de arraste e injetados na célula reagindo quimicamente e produzindo energia elétrica. Para avaliar a eficiência da célula foram ajustadas cargas que variaram de 10 ohms a 100k Ω tornando possível traçar curvas de corrente, tensão e potência para as células em estudo.

Figura 23 Montagem do sistema para execução dos testes eletroquímicos.

3 Resultados e discussões.

Neste capítulo são descritos os resultados obtidos neste estudo, desde os ensaios preliminares no qual foram realizadas as adaptações do sistema para melhor homogeneidade de partículas depositadas até a configuração final, em que foram realizadas as deposições das nanopartículas diretamente sobre a membrana polimérica e montagem das células a combustível realizando, por fim, as comparações das atividades eletroquímicas das células produzidas com as células comerciais.

A. Etapa 1 – Obtenção da camada catalítica utilizando processo de arco voltaico assistido a plasma.

Os ensaios preliminares tiveram como objetivo principal realizar as deposições de platina e carbono de modo a avaliar a formação das nanopartículas quanto a seu tamanho e forma, dessa maneira pode-se regular e adaptar os parâmetros de processo até o ponto em que as nanopartículas atingissem tamanhos e formatos homogêneos além de que tais parâmetros pudessem ser aplicados sobre membranas poliméricas sem que a mesma sofresse degradação. Para efeito de comparação foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura sobre uma membrana comercial, na qual foi possível observar a distribuição de tamanho e forma das nanopartículas de platina sobre o polímero bem como o suporte de carbono.

Estes ensaios foram baseados em resultados de artigos [64, 80, 81] e adaptados para o presente trabalho, a fim de aperfeiçoar o processo de deposição das nanopartículas fazendo com que sua distribuição sobre a área útil da membrana seja de forma mais uniforme aumentando as reações eletroquímicas na interface entre a camada de difusão gasosa (GDL) e a membrana de troca iônica.

A primeira etapa foi iniciada com a escolha dos gases de processo e dos possíveis parâmetros a serem aplicados, sendo as amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura após cada processo e comparadas com as nanopartículas de platina e o suporte de carbono da membrana comercial, figura 24 A e B respectivamente.

As nanopartículas obtidas por processos assistidos a plasma foram observadas quanto a sua forma e tamanho a cada processo, de modo que as combinações de parâmetros foram sendo reduzidas mediante os resultados alcançados.

Os gases escolhidos neste estudo para formação de nanopartículas foram baseados em sua eficiência e energia cinética, de modo que além de não contaminar o material, possui um bombardeamento iônico eficiente conseguindo arrancar átomos do filamento de platina sem exigir altas tensões de auto-polarização. Para formação do suporte de carbono foram escolhidos gases ricos em carbono de forma que quando ionizados ocorre a quebra da molécula e o carbono é liberado e depositado sobre a amostra formando um filme contendo partículas ou barras de carbono. Os resultados do estudo das técnicas assistidas a plasma foram então divididos em etapas, correspondendo cada etapa ao tipo de gás ou mistura utilizado para formação do plasma.

Os sistemas utilizados nos ensaios preliminares foram baseados em dados obtidos na literatura de modo que foram feitas adaptações tanto no sistema como nos parâmetros de processo, sendo assim a primeira etapa desses ensaios consistiu em analisar a variação dos parâmetros para os sistemas de arco de assistidos a plasma.

Figura 24 Membrana polimérica comercial (TDM Fuel cell). A) Visão aproximada das Nanopartículas de platina, B) Visão geral das fibras de carbono com camada de nanopartículas.

I. Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de Silício por arco voltaico assistido a plasma, utilizando fio de platina e pó de carbono.

O trabalho desenvolvido por *Si et al* [80, 81] consistia de uma câmara de plasma com uma fonte de tensão externa para produzir o arco assistido a plasma, que arrancava partículas de fio de metal direcionando-os a um substrato. Essa técnica produzia nanopartículas magnéticas que se aglomeravam formando nanocápsulas magnéticas. Pensando então nessa formação das nanopartículas foi montado um sistema semelhante ao dos pesquisadores citados acima, com a diferença de que o arco assistido a plasma foi gerado pela diferença de potencial entre o eletrodo do sistema e o fio de platina, figura 14, retirando átomos do fio e direcionando-os ao substrato. Ainda baseando no sistema de *Si et al* foi utilizado pó de carbono para obtenção do suporte catalítico. Um problema com arco assistido a plasma é a sua aplicação direta sobre a membrana polimérica, de forma que a alta temperatura poderia alterar a morfologia da membrana criando fissuras que diminuiriam sua durabilidade ou ainda abrir furos na membrana, fazendo com que mais combustível cruzasse a membrana causando queda de tensão e até combustão dentro da célula [64]. Nessa primeira etapa era esperado que a diferença entre o potencial de plasma e a amostra criasse o arco voltaico acelerando os íons da superfície do fio de platina para a amostra. Além disso, o bombardeamento iônico sobre a superfície contendo o pó de grafite criaria um processo de pulverização fazendo com que fossem criadas as nanopartículas de platina com carbono. Porém esse processo de pulverização fez com o material contendo carbono e platina se direcionasse às paredes do reator, sendo uma quantidade muito baixa desse material depositada sobre o substrato.

II. Obtenção da camada catalítica sobre lâminas de Si, através de arco voltaico assistido a plasma produzido por eletrodos de grafite e fio de platina.

Trabalhos publicados com essa tecnologia [34] conseguiram gerar nanotubos de carbono na parede da câmara do reator de plasma através da formação do arco por uma fonte externa acoplada aos eletrodos. Os eletrodos são colocados a uma

distância de 1 mm e dentro da câmara é injetado um gás inerte. Quando os eletrodos são energizados por essa fonte, e a corrente que passa por eles cria um arco que excita o gás gerando o plasma.

Levando em conta que o plasma por si só já seria uma fonte capaz de arrancar partículas do fio de platina, a intenção desse ensaio foi aumentar a ação do plasma, assim o sistema foi montado com cilindros de grafite distanciados em 1mm e entre eles foi colocado um fio de platina, sendo um eletrodo conectado na parede do reator e outro no eletrodo. Dessa forma, ao gerar o plasma a diferença de potencial gerada pela formação do plasma geraria uma corrente nos eletrodos criando o arco voltaico entre eles aumentando o efeito do plasma sobre o fio de platina conseguindo arrancar mais partículas ao mesmo tempo em que a sublimação do grafite criaria nanotubos de carbono, fazendo com que nanopartículas ficassem aderidas a esses nanotubos e consequentemente aumentando o efeito nas interfaces catalíticas. Essa etapa teve por objetivo então gerar maior quantidade de nanopartículas e ao mesmo tempo o suporte de carbono em forma de nanotubos ou barras, formando assim a camada catalítica de carbono decorado com nanopartículas de platina.

Os sistemas descritos nos itens A e B foram avaliados quanto ao gás ou mistura de gases utilizados para geração das nanopartículas bem como aos parâmetros aplicados em cada processo, sendo descritos a seguir.

i. Processos assistidos a plasmas de Oxigênio.

Os parâmetros de processo utilizados para obter o plasma de oxigênio foram variados em cada etapa, sendo sempre um parâmetro por vez. Os tempos de processo foram mantidos em 5, 15 e 30 minutos e, assim, pode-se avaliar além do tamanho e formato a quantidade de partículas depositada sobre a amostra, mostrando a área de cobertura dessas nanopartículas.

Através de análise por microscopia eletrônica de varredura foi possível comparar as mudanças no formato e tamanho das nanopartículas mediante essa variação dos parâmetros.

Nos primeiros ensaios com plasma de oxigênio a pressão foi mantida em 13,3 pascal e a potência em 50 watts, variando a vazão em 50, 100 e 200 sccm.

Através de análise microscópica pode-se observar que para a vazão de 50 sccm de oxigênio as partículas formadas apresentaram tamanhos por volta de 500 nm de comprimento para os primeiros 5 minutos de processo e formato heterogêneo, figura 25 A. Na medida em que foi aumentado o tempo de processo, essas partículas começaram a apresentar formato mais definido e homogêneo, além de reduzir de tamanho e aumentar a quantidade de partículas.

Em 15 minutos de processo os tamanhos das partículas alcançaram média de 50 nm, figura 25 B chegando a aproximadamente 30 nm em 30 minutos de processo, figura 25 C.

Figura 25 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 Watts, e 50 sccm com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos.

O mesmo foi observado ao aumentar a vazão do gás para 100 sccm, sendo encontradas nanopartículas maiores em tempos de 5 minutos. Com o tempo de processo maior esse tamanho foi reduzido, porém, comparando com o resultado anterior, o que se nota é que para a vazão maior as partículas tenderam a ser maiores também, sendo encontradas partículas próximas a 1 μm para tempo de 5 minutos, figura 26 A. Com tempo de 15 minutos obtém-se um tamanho médio de 300 nm, figura 26 B e com tempo de 30 minutos esse tamanho é reduzido para uma média de 80 nm, figura 26 C. Pela imagem é possível observar também que a quantidade de platina depositada na amostra é reduzida também.

Figura 26 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 Watts, e 100 sccm com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos

Aumentando a vazão para 200 sccm e com tempo de 5 minutos de processo, as partículas formadas apresentaram formatos mais homogêneos e tamanhos de 100 nm, figura 27 A. Aumentando o tempo para 15 minutos, o que se observou foi um pequeno aumento em relação ao tamanho das nanopartículas se comparado com o tempo de 5 minutos, porém quanto ao formato, a diferença foi significativa. Enquanto o tamanho médio foi aumentado para aproximadamente 130 nm, o formato passou de forma esférica para grãos com formatos não homogêneos, figura 27 B. Com o aumento do tempo para 30 minutos o formato mudou para partículas em forma de barras e o tamanho foi reduzido para 100 nm de comprimento e 20 nm de largura em média, figura 27 C.

Figura 27 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 Watts, e 200 sccm com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos.

Por análise das imagens foi possível então definir que o aumento da vazão de oxigênio define o formato das nanopartículas enquanto o tempo define o tamanho,

de forma que para tempos maiores obtêm-se partículas menores e para tempos menores obtêm-se partículas maiores, figura 28. A quantidade de platina depositada foi inversamente proporcional ao tempo, nessa etapa em que foi observada uma pequena quantidade de metal depositado para tempos de 30 minutos. Isso provavelmente se deve ao fato de que o bombardeamento iônico do plasma de oxigênio sobre o fio de platina ficava prejudicado devido a área do fio. Os tamanhos maiores, para tempos de 5 minutos, ainda podem ser explicados pelo fato de que nos primeiros minutos foi possível obter o arco voltaico entre o fio e os eletrodos, liberando partículas para a amostra e, após esse período, a distância entre o fio e os eletrodos aumentou devido ao desgaste iônico e com isso perdeu-se o arco voltaico restando no processo somente o bombardeamento iônico.

Figura 28 Gráfico do tamanho das nanopartículas de platina em função do tempo de deposição por plasma auxiliado por arco voltaico para processos com 13,3 pascal, 50 watts.

Pela figura acima, figura 28 pode-se observar nitidamente o comportamento das partículas em função da vazão e do tempo. Nota-se uma queda acentuada no tamanho das partículas para as vazões de 50 e 100 sccm e estabilidade para a vazão de 200 sccm. Isso se deve ao fato de que a quantidade de gás dentro da câmara foi ionizada em maior quantidade nos dois primeiros casos, o que fez com que o bombardeamento iônico fossem removidas mais partículas do metal, tornando-as menores. Para vazão de 200 sccm isso não ocorreu devido ao fato de

que a potência aplicada de 50 watts não foi capaz de ionizar uma boa parte desse gás. Dessa forma, nem todas as moléculas de oxigênio foram quebradas e, portanto, foram criados menos íons e a amostra foi menos atacada por bombardeamento iônico, o que mostrou ser um processo mais controlado, pois com tempos de 5 minutos já se pôde observar partículas de platina com formatos e tamanhos mais uniformes que os casos anteriores e conforme se aumentou o tempo de processo, embora tenham mudado o formato, os tamanhos continuaram próximos, bem como a homogeneidade das partículas.

A segunda variável testada neste experimento utilizando processos assistido a plasma de oxigênio foi a potência. Nesta etapa manteve-se fixa a pressão em 13,3 pascal, a vazão em 50 sccm e a potência foi variada em 100 e 200 watts.

Para potência de 100 watts, o que se notou foi uma formação de partículas de platina semelhantes a barras e conforme foi aumentando o tempo de processo, as barras foram ficando maiores.

Pode-se observar pelas imagens que para os primeiros 5 minutos de processo as partículas apresentam um tamanho por volta de 300 nm, figura 29 A, e para tempos de 15 e 30 minutos o tamanho aumenta significativamente, figuras 29 B e C sendo cinco vezes maior, ou seja, com uma média de 1,5 μm e largura de 500 nm, porém o tempo de processo não interfere nos processos seguintes, mantendo a mesma forma e tamanho médio.

Figura 29 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 sccm, e 100 watts, com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos.

O mesmo comportamento não foi observado para potência de 200 watts. Nestes processos foram encontradas partículas com formatos tendendo a esféricos e com

tamanhos por volta de 50 nm, figura 30 A, obtidas com tempo de 5 minutos. Ao aumentar o tempo para 15 minutos, foi observada uma quantidade muito pequena de partículas em forma de bastão e com tamanhos bem maiores que 1 μm , figura 30 B, finalmente para 30 minutos de processo foram observadas partículas com tamanhos por volta de 500 nm, figura 30 C.

Figura 30 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 50 sccm, e 200 watts, com tempos de (A) 5 minutos, (B) 15 minutos e (C) 30 minutos.

Pelas imagens acima, figura 30, é possível observar que os comportamentos para esses parâmetros de plasma foram completamente diferentes mediante o tempo de exposição ao plasma. Para essas condições a temperatura de processo aumenta devido a tensão de auto-polarização do gás, essa alta temperatura associada ao bombardeamento iônico podem ser os responsáveis pela não reprodutibilidade do processo para tempos diferentes.

Para melhor averiguar essas condições, os testes seguintes foram realizados variando a vazão de oxigênio em 100 e 200 sccm, mantendo a potência de RF em 200 Watts. A pressão foi mantida em 13,3 pascal. Com isso o que se observou foi que para vazão de 100 sccm com tempo de 5 minutos foi possível obter uma grande quantidade de partículas de platina com tamanhos por volta de 15 nm, figura 31 A, porém ao aumentar o tempo de processo foi observado um conjunto de partículas formando um aglomerado com tamanho de aproximadamente 500 nm, figura 31 B, e para tempo de 30 minutos não foi possível observar nenhuma formação de partículas na amostra.

Figura 31 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 100 sccm, e 200 Watts, com tempos de (A) 5 minutos e (B) 15 minutos.

Aumentando a vazão do oxigênio para 200 sccm foi possível obter nanopartículas apenas para os dois primeiros tempos também, sendo que para essa vazão as nanopartículas obtidas foram mais uniformes quanto a tamanho e formato tanto para o tempo de 5 minutos como para o tempo de 15 minutos. Para o primeiro tempo foram alcançados tamanhos de até 50 nm, porém em quantidades muito reduzidas na amostra, figura 32 A, para tempo de 15 minutos essa quantidade de partículas aumentou significativamente e o tamanho dessas nanopartículas diminuiu para cerca de 10 nm, figura 32 B.

Figura 32 Eletromicrografia mostrando a formação de nanopartículas de platina por plasma de oxigênio auxiliado por sistema de arco voltaico com eletrodos de grafite em condições de 13,3 pascal, 200 sccm, e 200 watts, com tempos de (A) 5 minutos e (B) 15 minutos.

Na figura 33, são mostradas as comparações entre os processos realizados nessa etapa. Pode-se observar que as partículas vão ficando cada vez menores conforme a potência e a vazão são aumentadas, chegando a valores próximos de 10 nm com a aplicação da maior potência e vazão estabelecida neste estudo.

O que se observou nesses processos é que para tempos superiores a 15 minutos para potências de 200 watts e vazões de 100 e 200 sccm não foi possível encontrar nanopartículas depositadas sobre a amostra. Isso acontece devido ao reator de plasma ser configurado para sistema de corrosão o que propicia corrosão maior para tempos longos.

Figura 33 Gráfico do tamanho das nanopartículas de platina em função do tempo de deposição por plasma auxiliado por arco voltaico para uma pressão de 13,3 pascal.

Pela figura acima, figura 33, ainda pode-se observar que foi possível obter nanopartículas com tempos curtos de processo, o que significa menor tempo de exposição ao plasma e consequentemente menor temperatura sobre a amostra, possibilitando a aplicação direta sobre suporte polimérico. Porém, não foi possível, por plasma de oxigênio, manter uma boa homogeneidade de tamanho e formato das partículas obtidas. Além disso, a quantidade de material depositado ainda era insuficiente para abranger uma área compatível com a de uma membrana polimérica de célula a combustível.

Pensando na temperatura sobre a amostra durante o processo assistido a plasma, o gás gerador foi trocado por argônio, que tem maior ataque iônico, assim o potencial de auto-polarização foi menor causando menos aquecimento sobre a amostra

durante o processo. Assim foram realizados testes com combinações de parâmetros baseando-se nas condições obtidas no plasma de oxigênio.

ii. Processos assistidos a plasma de Argônio

Nessa etapa foram avaliadas as pressões de processo em relação as combinações de potência e vazão utilizadas na última fase da etapa anterior. Dessa forma, a potência foi mantida em 200 watts, a vazão foi de 100 e 200 sccm, adicionalmente foi realizada também uma variação de 25 sccm. Foram utilizados nessa etapa tempos de 5 e 15 minutos, pois como observado na etapa anterior esse tempo é suficiente para obtenção de nanopartículas. A pressão foi o parâmetro estudado nessa etapa, sendo variada em 6,66; 13,33; 66,66 e 133,32 pascal.

O primeiro teste visou repetir um dos processos realizados para o processo assistido a plasma de oxigênio. Assim os parâmetros utilizados nesse ensaio foram 13,3 pascal de pressão, 200 watts de potência e 100 sccm de vazão de argônio, com tempos de 5 e 15 minutos.

Com a aplicação desses parâmetros para geração do plasma de argônio, foi possível obter nanopartículas de platina e barras de carbono, figura 34. Pelas imagens é possível observar barras que correspondem ao carbono, perfeitamente uniformes e com comprimentos maiores que 5 μm , figuras 34 A,B,C. Ainda é possível observar também na mesma amostra, partículas de platina com tamanhos médios de 300 nm, porém com formatos não homogêneos, figura 34 D,E,F.

Figura 34 Eletromicrografia de amostra exposta ao plasma com parâmetros de 200 watts, 13,3 pascal, 100 sccm e 5 minutos.

Esse material, embora não tenha sido depositado homogeneamente por todo o substrato, nem em quantidade suficiente para abranger a área útil da célula, representou um bom resultado, pois a obtenção das barras com partículas de platina indicam que um refinamento dos parâmetros de processo poderia melhorar a deposição das partículas além de homogeneizar os tamanhos e formatos das mesmas.

Comparando os resultados do processo assistido a plasma de oxigênio com os do processo assistido a plasma de argônio observam-se grandes diferenças. No primeiro, são encontradas pequenas partículas de platina sobre a amostra para as mesmas condições de processo, figura 31, enquanto no segundo são observados várias partículas de platina além de barras de carbono, figura 34, o que sugere que a energia cinética do argônio consegue ser mais eficaz para o bombardeamento iônico fazendo com que maior quantidade de partículas seja retirada dos materiais dentro do reator sem que essas sofram processo por corrosão. O oxigênio por ser uma molécula diatômica, sofre dissociação na formação do plasma, gerando radicais livres. Esses radicais associados ao bombardeamento iônico podem ser os principais responsáveis pela não homogeneidade das partículas além da não formação das nanobarras de carbono.

Figura 35 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 13,3 pascal, 100 sccm durante 15 minutos.

Com o aumento do tempo de exposição, ainda foi possível observar barras de carbono além de nanopartículas de platina, figura 35, porém o tamanho das barras obtidas foi em média de 1 μm , figura 35 A, enquanto para o processo de 5 minutos o tamanho foi maior que 5 μm , figura 34 B.

Por outro lado as partículas de platina apresentaram tamanho por volta de 50 nm, figura 35 B, e formatos esféricos e homogêneos enquanto para o processo de 5 minutos o tamanho médio foi de 300 nm e sem formato definido, figura 34 D.

Esses primeiros resultados utilizando processos assistidos a plasma de argônio se mostraram mais próximos do objetivo do trabalho, visto que a formação do suporte de carbono é um fator importante para o bom desempenho de uma célula a combustível. Assim, os testes seguintes foram realizados a fim de determinar parâmetros de forma que fosse possível obter barras de carbono decoradas com nanopartículas de platina além de diminuir e homogeneizar os tamanhos das nanopartículas de platina, já que para esse processo o tamanho das mesmas ficou por volta de 200 nm. Para isso, os parâmetros de vazão, potência e tempo foram mantidos, variando-se somente a pressão do processo de plasma.

O primeiro teste foi realizado com pressão de 6,67 pascal, para o qual foi observado para o tempo de 5 minutos de processo, a formação de barras de carbono com tamanho médio de 1 μm , figura 36 C, e largura por volta de 200 nm, figura 36 A e B, porém, não foram observadas nanopartículas de platina aderidas a essas barras e nem nas imediações conforme o processo com 13,3 pascal de pressão.

Figura 36 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 6,67 pascal, 100 sccm durante 5 minutos.

Com tempo de 15 minutos de processo foi observado um aumento no tamanho das barras de carbono, sendo esses superiores a 5 μm e com largura média de 150 nm. Sobre as barras de carbono foi observada deposição de nanopartículas de platina com tamanho médio de 20 nm, figura 37.

Figura 37 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 6,67 pascal, 100 sccm durante 15 minutos.

Observa-se pelas imagens que as barras de carbono sobre o suporte ficaram distribuídas como fibras, porém sem se entrelaçarem. Essa configuração pode favorecer o melhor desempenho da célula de combustível, visto que os reagentes

fluem com maior facilidade por entre os catalisadores produzindo mais corrente elétrica.

Através dessas imagens pode-se constatar que a pressão influencia diretamente o tamanho das nanopartículas e a vazão influencia no formato, assim os testes seguintes visaram produzir nanopartículas de tamanhos e formatos homogêneos de forma a poderem ser empregados em membrana polimérica diretamente. Para isso o tempo de processo foi reduzido para 5 minutos, assim a temperatura que a amostra sofre devido a ação do plasma não afetaria a membrana polimérica. A pressão foi aumentada para 66,66 pascal e a vazão foi reduzida para 25 sccm sendo a potência mantida em 200 Watts.

O processo assistido a plasma de argônio nessas condições formou nanopartículas de platina com tamanhos por volta de 300 nm, figura 38 A e barras de carbono com tamanhos por volta de 1 μm

Figura 38 Eletromicrografia de amostra exposta ao processo de plasma a 200 watts, 66,66 pascal, 25 sccm durante 5 minutos.

As partículas observadas nas imagens embora apresentem um tamanho relativamente grande para o proposto neste trabalho, visto que a célula comercial possui partículas por volta de 50 nm, começaram a apresentar formatos mais arredondados, figura 38 A, e o canto das barras encontradas na amostra apresentavam aspectos arredondados também, figuras 38 B e C. Isso começou a indicar uma tendência a reduzir o tamanho dessas partículas além de manter o formato homogeneamente esférico ajustando os parâmetros de pressão e vazão do gás de processo. Dessa forma, o passo seguinte foi aumentar a pressão do processo, mantendo os outros parâmetros fixos. O resultado disso foi a obtenção homogênea de partículas esféricas e de tamanhos médios de 50 nm, figura 39,

evidenciando ainda mais a influência da pressão na formação das nanopartículas de platina. Porém, para essa pressão não foram observadas barras de carbono.

Figura 39 Eletromicrografia de amostra exposta a processo de plasma a 200 watts, 133,32 pascal, 25 sccm durante 5 minutos.

Pode-se observar pelas imagens que houve uma deposição maior e mais uniforme de partículas de platina sobre o suporte e embora não tenham sido formadas barras de carbono, a homogeneidade das partículas de platina observadas nessa etapa, direcionam o estudo para aplicação desses parâmetros priorizando a formação das nanopartículas.

A formação das partículas mediante a variação dos parâmetros aqui estudados pode ser melhor observadas na tabela 4.

Tabela 4 Tamanho médio das nanopartículas de platina mediante variação de parâmetros de pressão e vazão do plasma de argônio utilizando sistema com eletrodos de grafite.

Pressão (pascal)	Potência (watts)	Vazão (sccm)	Tempo (minutos)	Tamanho médio das nanopartículas (nanômetros)
13,33	200	100	5	300
13,33	200	100	15	50
66,66	200	25	5	300
133,33	200	25	5	50

Na tabela 4 são mostrados somente os processos em que foi possível observar a formação de nanopartículas de platina isoladas, desconsiderando os processos que ocorreram a formação das barras decoradas. Dessa forma, o que se observa é que a obtenção de nanopartículas de platina com tamanhos menores em curto intervalo

de tempo, só ocorre para altas pressões de processo aliada a baixa vazão do gás. Essas condições fazem com que o argônio permaneça mais tempo dentro do reator e com isso uma maior quantidade de gás é ionizada aumentando o bombardeamento iônico sobre o fio de platina. Para as pressões mais baixas e vazões mais altas, ocorre o inverso, ou seja, existe uma maior quantidade de gás que entra na câmara, porém como a pressão dentro da câmara é menor, uma boa parte desse gás é bombeada para fora do reator sem sofrer auto-polarização e, portanto, não interagindo com o alvo de platina completamente sendo necessário um tempo maior para atingir o mesmo tamanho de partículas alcançado para pressões mais altas. Por outro lado as pressões mais baixas proporcionam a formação de barras de carbono decorado, tabela 5, que podem variar de tamanho mediante o tempo de exposição ao processo de plasma.

Tabela 5 Tamanho médio das barras de carbono mediante variação de parâmetros de pressão e vazão do plasma de argônio utilizando sistema com eletrodos de grafite.

Pressão (pascal)	Potência (watts)	Vazão (sccm)	Tempo (minutos)	Tamanho médio das nanopartículas (nanômetros)
13,33	200	100	5	5000
13,33	200	100	15	1000
6,66	200	100	5	1000
6,66	200	100	15	5000

Assim, o que se pode notar é que dentro desses parâmetros de pressão e vazão, as condições na qual o gás permanece mais tempo dentro da câmara, ou seja, para uma maior pressão, as barras de carbono apresentam grandes comprimentos em cinco minutos de processo, e vão se tornando menores na medida em que continua a exposição. Já para pressão mais baixa ocorre o inverso, sendo formadas barras com menor comprimento nos primeiros cinco minutos e aumentado durante o processo assistido a plasma. Isso pode ser explicado pelo fato do bombardeamento iônico ser maior no primeiro caso de forma a atacar a estrutura da barra de carbono. No segundo caso o bombardeamento é menor, devido ao tempo de permanência do gás no interior da câmara fazendo com que a estrutura se forme mais lentamente. Como observado nas imagens por microscopia eletrônica, a aplicação desses parâmetros proporcionou a formação de nanopartículas de platina em formato esférico e tamanhos por volta de 50 nm, as quais foram depositadas sobre um filme

de carbono. Porém, devido a sublimação do eletrodo de grafite, uma grande parte do material contendo carbono foi depositada nas paredes do reator o que pode ter prejudicado a deposição em uma área maior do substrato.

Nas imagens são observadas nanopartículas com tamanhos por volta de 50 nm e formatos uniformes (semelhante ao material de referência), porém a região coberta com a camada catalítica foi por volta de 5 mm², enquanto o desejado era que fosse recoberto um área de 900 mm², correspondente a área em que ocorre a atividade eletroquímica, ou seja, a área de trabalho da célula, a qual deve ser preenchida completamente com o material catalítico a fim de promover um bom contato iônico [76]. Além disso, o aquecimento do substrato é muito alto devido ao potencial do plasma, que varia com a potência de RF aplicada, tabela 6.

Tabela 6 valores de tensão de auto-polarização, mediante a potência de RF e a tensão aplicada.

Potência (Watts)	Pressão (pascal)	Tensão de auto- polarização (volts)
50	13,33	366
100	13,33	456
200	13,33	570

A fim de aperfeiçoar o processo, os eletrodos de grafite foram substituídos por um gás contendo carbono, e, portanto o sistema passou a funcionar como um sistema híbrido CVD/*sputtering*. Assim o plasma gerado produz um bombardeamento iônico atingindo o fio de platina em toda sua extensão. Dessa forma, o processo de pulverização catódica faz com que os átomos presentes na superfície da amostra vão em direção ao substrato. Como o gás é composto de carbono o processo deveria produzir barras de carbono decoradas com as nanopartículas de platina, o que em tese aumenta o efeito nas reações químicas que ocorrem nas interfaces.

Dessa forma, baseado nas informações obtidas na etapa anterior, o passo seguinte foi realizar processos assistidos a plasma de metano e argônio com metano/acetileno.

B. Etapa 2 – Obtenção da camada catalítica através de processo assistido a plasma de: metano, mistura de metano e argônio e mistura de acetileno e argônio.

I. Processos assistidos a plasma de metano

Para essa etapa os parâmetros utilizados foram baseados inicialmente nos parâmetros da etapa anterior, porém foi observada durante os processos a ocorrência de formação de filme de carbono sobre o fio de platina, fazendo com que após algumas etapas o processo se tornasse ineficiente. Os principais parâmetros utilizados nessa etapa foram potência de 100 W e vazão de 50 sccm. Ainda levando-se em conta o potencial de auto-polarização, o resultado também foi promissor, pois mantém o potencial de auto-polarização baixo, e consequentemente a temperatura sobre a amostra, além de gerar nanopartículas impregnadas com carbono, figura 40.

Figura 40 Formação de nanopartículas de platina após exposição por processo assistido a plasma a uma pressão de 13,3 pascal, potência 100 watts, vazão de 50 sccm e tempo de 30 minutos.

O potencial de auto-polarização varia com os parâmetros de pressão e potência aplicados, assim quanto maior o potencial de auto-polarização, maior a temperatura sobre a amostra, de modo que é fundamental controlar os parâmetros a fim de obter uma boa deposição com o menor potencial de auto-polarização possível e assim poder aplicar diretamente sobre membrana polimérica. Portanto, foi realizado nessa etapa processos com parâmetros de pressão, potência e vazão diferentes, tabela 7, a fim de avaliar a influência desses potenciais e poder definir qual parâmetro a ser utilizado nos processos de obtenção da camada catalítica na membrana polimérica.

Tabela 7 Média dos potenciais de auto-polarização nos processo assistido a plasma de metano mediante a pressões e potências aplicadas.

Potência (watts)	Pressão (pascal)	Potencial de auto- polarização (volts)
50	13,33	375
	39,99	250
	66,66	141
	133,33	-
100	13,33	500
	39,99	350
	66,66	200
	133,33	-
200	13,33	700
	39,99	560
	66,66	450
	133,33	243

Na tabela são mostradas as medidas de potencial de auto-polarização do plasma em que pode ser observado que quanto maior a pressão de processo, menor é a tensão de auto-polarização. Isso seria uma alternativa para formar filmes com nanopartículas de platina sobre membrana polimérica, porém para pressões muito altas (66,66 ou 133,32 pascal) a quantidade de carbono formada é muito alta e

atinge toda a extensão da câmara inclusive sobre o fio de platina, de modo que cria um filme sobre este, impedindo que as partículas de platina sejam liberadas. Os parâmetros aplicados nessa etapa indicaram uma formação de nanopartículas de platina com aspecto semelhante ao modelo referência, porém alguns ajustes ainda eram necessários a fim de aumentar a área de deposição e evitar a formação de filme de carbono sobre o fio de platina. Alguns estudos na área de nanotecnologia voltada para a produção de nanopartículas indicam que ao adicionar um gás inerte (geralmente argônio) ao plasma de metano, a taxa de deposição aumenta. Além disso, o plasma de argônio manteria o fio de platina mais livre evitando a alta deposição de carbono sobre ele, podendo formar nanotubos ou nanobarras de carbono decorada com nanopartículas de platina.

II. Processo assistido a plasma de mistura de metano e argônio

Estudos desenvolvido por Ferreira *et al* [1] mostraram que a inserção de argônio nos processos assistido a plasma de metano aumenta a eficiência do mesmo, fazendo com que aumente a taxa de deposição de nanopartículas. Adicionalmente a inserção de argônio, foi aumentada também a área do fio de platina, através da montagem de uma bobina de platina, como descrito no capítulo metodologia, 2.2. Com isso os resultados obtidos ficaram muito semelhantes a amostra de referência, figura 41.

Figura 41 Nanopartículas de platina obtidas por processo assistido a plasma de argônio e metano a 200 watts, 66,66 pascal, 5 minutos, 18 sccm de argônio e 100 sccm de metano

O processo utilizado nessa etapa mostra que os íons de argônio criados pela diferença de potencial são acelerados para a bobina de platina bombardeando uma superfície maior que o fio usado anteriormente e, portanto retirando mais material, ou seja, fazendo com que mais átomos da superfície saiam em direção a amostra posicionada imediatamente abaixo do alvo de platina.

Por essa configuração houve formação de plasma com densidade diferente dentro da bobina. Esse plasma foi gerado devido ao confinamento dos elétrons na parede da cavidade da bobina de platina fazendo com que o impacto com as partículas neutras do gás executassem um maior número de colisões ionizantes causando um efeito conhecido como “pendulum effect”. Esses íons acelerados no interior da bobina causaram um grande aquecimento na bobina que por sua vez aqueceram a amostra o que fez limitar o tempo de exposição em no máximo cinco minutos para que não danificasse a amostra polimérica. Esse efeito foi notado para uma configuração específica da bobina, sendo que uma diferença nessa configuração, ou posicionamento fora da bainha do plasma fazia com que não fosse mais observado o plasma no interior da bobina. Esse efeito de confinamento de elétrons dentro da cavidade, aquecimento da bobina e posicionamento dentro da bainha do plasma são conhecidos como “Efeitos de catodo oco” [83]. Dessa forma, para o processo utilizando bobina de platina, foi mantida sempre a mesma configuração de montagem da bobina e posicionamento da mesma dentro do reator de plasma para que o efeito de catodo oco fosse sempre observado e a deposição se mantivesse sempre reprodutível.

Pela imagem da figura 41, pode-se observar que houve um aumento na deposição das nanopartículas de platina, além de estarem bem distribuídas e com formato esférico homogêneo. Ainda pode-se observar o tamanho que ficou por volta de 50 nm. Comparando essas condições com a amostra comercial nota-se que a obtenção do material nanoestruturado por plasma é mais homogênea que no material comercial. O processo basicamente ocorre pela liberação das partículas do fio de platina que se deposita sobre o substrato de vidro, que devido a sua tensão superficial faz com que elas ocupem a menor área possível da superfície, fazendo com que essas nanopartículas tenham o formato esférico.

Para esse processo, as imagens observadas por microscopia eletrônica de varredura foram bem promissoras, porém o processo ainda apresentava o problema de formação de filme de carbono sobre a bobina de platina, de modo que após cada processo, havia a necessidade de limpar a bobina. Essa limpeza haveria de ser feita por plasma de argônio a fim de evitar a contaminação e a mudança de configuração da bobina. Levando-se em consideração o tempo gasto para limpeza a cada processo e o consumo do material, pois o bombardeamento do plasma ataca também a bobina de platina juntamente com a remoção da camada de carbono. A fim de evitar esse gasto de material e tempo, a opção foi realizar os processos de deposição de platina e carbono separadamente.

O processo realizado separadamente garantiu tempo menor de processo para deposição de nanopartículas de platina por plasma de argônio. Isso porque os íons de argônio que são acelerados bombardeiam a amostra com uma energia cinética média de 100 eV enquanto a energia cinética para o plasma de metano não ultrapassa 50 eV. Essa maior energia significa que mais átomos da superfície da platina são arrancados aumentando a taxa de deposição e diminuindo o tempo de processo.

III. Processo assistido a plasma da mistura de gases Argônio e Acetileno

Sabendo que para gerar nanopartículas esféricas e de tamanho por volta de 50 nm é necessário manter o gás mais tempo dentro da câmara, foram utilizadas pressões de 39,99 e 66,66 pascal com vazões 10 sccm de acetileno e 25 sccm de argônio, mantendo fixa a potência de RF em 200 watts e o tempo de processo em 5 minutos. Dessa maneira o processo anterior foi repetido com o adicional do acetileno para formar o suporte de carbono. Ainda pensando em melhor distribuição das partículas sobre o substrato, o eletrodo de grafite foi substituído por uma bobina de platina, com isso a área de bombardeamento iônico aumentou; o que fez com que uma maior área do substrato ficasse preenchida com material nanoestruturado. O primeiro teste foi utilizando pressão de 39,99 pascal e o resultado da deposição pode ser observado nas imagens por SEM, nas quais nota-se uma formação das partículas de platina sobre um filme de carbono, figura 42.

Figura 42 Eletromicrografia de amostra exposta a processo assistido a plasma de mistura de gases com 200 watts, 39,99 pascal, 10 sccm de acetileno, 25 sccm de argônio durante 5 minutos.

Comparando o processo assistido a plasma de argônio com o processo assistido a plasma de mistura de argônio com acetileno, nota-se que houve reprodutibilidade nos resultados, pois as partículas apresentam o mesmo aspecto quanto a tamanho e formato. A diferença pode ser observada no filme de carbono, e na quantidade de partículas depositadas, de forma que no processo assistido a plasma de argônio notam-se as partículas diretamente sobre o substrato, Figura 43 A enquanto no processo assistido a plasma de mistura de gases observa-se que as partículas estão aderidas ao filme de carbono, figura 43 B.

Figura 43 Comparação entre processos assistidos a plasma de argônio (A) e processo assistido a plasma de mistura de argônio com acetileno (B).

Pode-se observar que no processo de argônio, figura 43 A, as partículas de platina estão espalhadas no substrato, de forma que o filme de carbono formado não foi o suficiente para que as partículas aderissem ao mesmo, ao passo que para o processo assistido a plasma de mistura de gases, figura 43 B, notam-se as partículas de platina envoltas pelo filme, formando um material nanoestruturado.

Com o aumento da pressão não foram observadas grandes alterações quanto a tamanho e/ou formato das nanopartículas, bem como na formação do filme de carbono, figura 44.

Figura 44 Eletromicrografia de amostra exposta a processo assistido a plasma de mistura de gases com 200 watts, 66,66 pascal, 10 sccm de acetileno, 25 sccm de argônio durante 5 minutos.

Para os processos assistidos por plasma com mistura de gases as nanopartículas formadas apresentaram uma boa uniformidade, bem como uma boa homogeneidade sobre o substrato.

C. Etapa 3 - Obtenção da camada catalítica por processo assistido a plasma de metano seguido por processo assistido a plasma de argônio.

Visando uma melhor abrangência da área depositada além de evitar a formação da camada de carbono sobre a bobina de platina, foram realizados processos em etapas diferentes. Os processos para formação de MEAs comercial, geralmente consiste em depositar platina sobre um suporte de carbono, sendo posteriormente esse material prensado termicamente na membrana polimérica. O que se propôs nessa etapa foi reproduzir esse processo pela técnica assistida a plasma, ou seja, foram realizadas deposições utilizando metano para formação do suporte de carbono e posteriormente foram realizados processos assistidos a plasmas de

argônio para deposição das nanopartículas de platina. Os parâmetros utilizados para os processos assistidos a plasma de argônio foram: tempo de 5 minutos, potência de RF de 200 watts, pressão de 66,66 pascal e vazão de argônio de 45 sccm, figura 45. Esse processo fez com que ocorresse uma deposição de metal muito grande no substrato, como já era de se esperar, devido ao bombardeamento iônico do argônio, conforme mencionado anteriormente.

Figura 45 Nanopartículas de platina em suporte de carbono após processo assistidos a plasma de metano seguido de plasma de argônio.

As nanopartículas observadas na imagem acima foram obtidas por processos assistidos por plasma com os seguintes parâmetros: 200 Watts de potência de RF e tempo de 5 minutos para ambos os gases. Vazão de 45 sccm para argônio e 72 sccm para metano e pressão de 66,66 pascal para argônio e 39,99 pascal para metano.

O que se observa na imagem são as nanopartículas de platina com formato esférico distribuídas no substrato e sobre o filme de carbono ao fundo.

Esses primeiros ensaios auxiliados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura possibilitaram a definição de quais parâmetros poderiam ser aplicados diretamente sobre membrana polimérica, pois foi possível comparar as amostras processadas com amostra comercial. Além disso, a técnica de microscopia com o auxílio da técnica EDS foi possível comprovar que as nanopartículas observadas

nas imagens correspondiam ao metal em estudo. Dessa forma, como objetivo principal do estudo foi a formação das nanopartículas de platina, foram realizados processos assistidos a plasma de argônio sobre lâminas de vidro, a fim de obter somente as nanopartículas de platina. Como o tamanho e formato das nanopartículas estavam de acordo com o esperado, os parâmetros de processo foram reduzidos. Lembrando que o aumento de potência implica em um aumento do bombardeamento iônico e conseqüentemente na temperatura sobre o substrato, foram realizados alguns testes alterando somente a vazão do gás, com isso pode ser observado o efeito da vazão na quantidade de material depositado. A análise por EDS mostra uma pequena diferença na quantidade de platina em função da vazão, figuras 46, 47 e 48, mantendo a pressão em 66,66 pascal e potência em 200 watts. Com essas informações de imagem associada a análise por EDS, foi possível estabelecer os parâmetros a serem aplicados nos processos assistidos por plasma diretamente sobre membrana polimérica sem que a mesma sofresse danos relativos aos efeitos do plasma.

Figura 46 Análise por EDS de amostra exposta a processo assistidos a plasma de argônio a uma pressão de 66,66 pascal, potência de 200 watts, vazão de 45 sccm e tempo de 5 minutos.

Figura 47 Análise por EDS de amostra exposta a processo assistidos a plasma de argônio a uma pressão de 66,66 pascal, potência de 100 watts, vazão de 200 sccm e tempo de 5 minutos.

Figura 48 Análise por EDS de amostra exposta a processo assistidos a plasma de argônio a uma pressão de 66,66 pascal, potência de 200 watts, vazão de 200 sccm e tempo de 5 minutos.

As contagens de platina podem ser comparadas na tabela 8, de forma que pode ser observado que enquanto a contagem de platina para o processo utilizando a vazão de 45 sccm foi de 4479, aumentando para a vazão de 100 sccm a contagem cai drasticamente para 1387. Dobrando de 100 sccm para 200 sccm, a diferença não foi observada, o que pode ser entendido como limite do processo. Isso pode ser explicado pelo fato de que ao aumentar a quantidade de gás na câmara, mantendo os outros parâmetros fixos, a potência aplicada não é suficiente para conseguir ionizar todo o gás dentro da câmara, sendo uma boa parte dele evacuado pelo sistema. Dessa forma, a vazão a ser aplicada na deposição das nanopartículas de platina tem que ser necessariamente 45 sccm, o que corresponde ao encontrado na literatura sobre tecnologia de deposição de nanopartículas por processos assistidos por plasma.

Tabela 8 Número de contagens de platina em função da vazão aplicada no processo assistidos a plasma

Elemento	Vazão de argônio (sccm)	Contagem
PT	45	4479
	100	1387
	200	1258

D. Etapa 4 - Adaptação do sistema para deposição direta da camada catalítica sobre membrana polimérica.

Com a definição dos parâmetros de processo a serem empregados na deposição de platina e carbono, o passo seguinte foi fazer a deposição da camada catalítica diretamente sobre membrana de *Nafion*[®]. Diferentemente das etapas anteriores em que foram utilizados vidro e silício como substrato, e que não se deslocavam ao injetar nitrogênio para quebra de vácuo da câmara, nessa etapa foi inserido um molde de alumínio, figura 10, dentro da câmara, o qual teve por objetivo além de moldar a área a ser depositada manter a membrana sobre o eletrodo durante o

processo assistidos por plasma, visto que ao ser evacuado o sistema, ela se deslocaria e se deformaria devido a retirada de umidade da mesma. Então, o molde de alumínio fez com que a amostra permanecesse na mesma posição sem sofrer deformação e com isso pode-se fazer as deposições nos dois lados da membrana, a qual apresentou semelhança comparada com a célula comercial, figura 49.

Figura 49 Membrana de Nafion (a) amostra comercial, (b) amostra produzida por processo assistidos a plasma.

Admitindo-se o tempo de 5 minutos, para processo assistidos a plasma de argônio, como ideal para obter uma camada de nanopartículas suficiente para manter uma célula a combustível. Os demais parâmetros foram mantidos sendo para plasma de argônio: potência de 200 watts, vazão de 45 sccm e pressão de 66,66 pascal. Para processos assistidos a plasma de metano os parâmetros foram mantidos, em pressão de 39,99 pascal, tempo em 5 minutos, potência em 200 watts e vazão variada de 5 a 200 sccm. Com esses parâmetros de processo a temperatura do plasma sobre o eletrodo não causaria fissuras ou furos na membrana, mantendo sua durabilidade e evitando combustão dentro da célula, além disso, essa variação de vazão de gás causaria uma variação da camada de carbono sobre a membrana, aumentando o fluxo eletro osmótico na camada catalítica.

I. Sistema utilizando bobina de platina.

O processo assistido a plasma utilizando bobina de platina se mostrou bastante eficaz, o qual foi possível obter nanopartículas de platina em toda a região de trabalho da célula, mostrando boa condutividade elétrica, fato essencial para o bom

contato das interfaces e responsável pelo bom desempenho da célula. Essa condutividade foi observada ao analisar as membranas por microscopia eletrônica de varredura, técnica que exige uma deposição de material condutor para obter boas imagens. Por essas imagens puderam ser observadas nanopartículas com boa distribuição na amostra além de possuírem formatos e tamanhos uniformes, figura 50. Porém, esses tamanhos foram maiores do que os obtidos nos processos em lâminulas de vidro e obviamente maiores que a amostra de referência. Essa diferença nos tamanhos pode ser explicada devido ao tipo de substrato. Como dito anteriormente a tensão superficial do vidro e do *Nafion* diferem de tal forma que sobre a lâminula de vidro as nanopartículas se deslocam livremente e ocupam a menor superfície, para as membranas o que ocorre é que as nanopartículas não conseguem fazer esse deslocamento livremente e vão se formando umas sobre as outras gerando partículas maiores que as obtidas no vidro.

Figura 50 Nanopartículas de platina em suporte de carbono sobre membrana de *Nafion*[®] utilizando processos assistidos a plasmas de: argônio a 200 watts, vazão de 45 sccm e pressão de 66,66 pascal, e metano a 200 watts, vazão de 72 sccm, e pressão 39,99 pascal tempo de 5 minutos.

Na figura 50 são observadas as nanopartículas de platina e ao fundo o filme de carbono, representando a camada catalítica. Comparando essa imagem com a

figura 24, é nítida que por esse processo a quantidade de platina é inferior a célula comercial. Pode-se observar ainda, que o formato permanece esférico e que as partículas grandes são na realidade uma formação de várias nanopartículas de platina e apesar dessas nanopartículas mais representativas serem maiores do que se esperava o formato esférico e homogêneo ainda poderia representar bons resultados de desempenho, devido às propriedades físico-químicas que são modificadas devido a essas condições.

Sendo assim, as amostras foram testadas eletroquimicamente para avaliar o desempenho da célula unitária, sendo essa comparada com o teste realizado com a célula unitária comercial, em que foram obtidas as leituras de tensão e corrente. As montagens das células foram diferentes em relação ao banho químico, pois a membrana comercial já estava ativada quimicamente não necessitando do banho, enquanto a membrana produzida por processos assistidos a plasma teve que passar pelo processo de ativação e hidratação para em seguida ser realizado o teste eletroquímico. A pressão nos canais de hidrogênio e oxigênio foram variáveis importantes no desempenho da célula, pois pressões elevadas poderiam deformar a membrana obstruindo os canais ou até mesmo causar rompimento ocasionando combustão interna na célula devido ao cruzamento dos gases. Dessa forma, a pressão máxima aplicada na membrana foi de 35×10^4 pascal para o hidrogênio e 10×10^4 pascal para o oxigênio.

A umidificação é um fator determinante no desempenho da célula. Uma célula em condições ideais de umidificação possui uma rápida reação cinética de modo que seu desempenho é melhorado. Assim, a célula foi umidificada por arraste propiciando o mecanismo de *Grotthuss* [75].

a. Testes de atividade eletroquímica.

i. Célula comercial.

Os ensaios permitiram determinar a eficiência da célula através da potência efetiva, corrente e tensão de polarização.

O gráfico da tensão em função da carga aplicada pode ser visto na figura 51, em que se observa que a tensão é pouco reduzida mediante a carga aplicada.

A tensão inicial da célula comercial unitária, ou seja, a tensão em circuito aberto medida antes da aplicação de carga foi de 1,2 volts.

Figura 51 Gráfico de tensão em função da carga aplicada para célula comercial unitária tipo flex-sack, operando com hidrogênio a uma vazão de 50 sccm, pressão de 35×10^4 pascal e oxigênio a 15 sccm, 10×10^4 pascal, vazão de água de umidificação de 1,5 L/h a temperatura ambiente.

Pela figura é observado que a tensão se mantém próxima a 1,0 volt mesmo com a inserção de cargas de baixas resistências.

Para o gráfico de corrente em função da carga ocorre o inverso, pois com resistência baixa, a corrente tem de chegar ao seu limite, figura 52.

A temperatura de operação foi próxima a 30 °C de modo que a tensão reversível (E_{rev}) não sofreu variação e com isso a gestão da água e as cinéticas de reação ao longo da membrana não sofreram grandes alterações. A temperatura normal de operação deveria ser por volta de 50 °C. Sabe-se que a baixas temperaturas a viscosidade da água líquida injetada nos canais da célula dificulta a passagem do oxigênio para o catalisador e com isso prejudica o desempenho. Por isso, a quantidade de água injetada foi variada até atingir um ponto máximo de tensão mediante a carga aplicada, assim a membrana foi mantida hidratada e a água injetada não forneceu nenhum tipo de barreira para esse procedimento, fazendo

com que a célula unitária apresentasse seu pico máximo de tensão de 1,24 volts como informado pelo fabricante.

Figura 52 Gráfico da corrente em função da carga aplicada em célula comercial unitária tipo flex-stack, operando com hidrogênio a uma vazão de 50 sccm, pressão de 35×10^4 pascal e oxigênio a 15 sccm, 10×10^4 pascal, vazão de água de umidificação de 1,5 L/h a temperatura ambiente

O desempenho da célula é apresentado no gráfico da tensão em função da corrente, figura 53, através da curva de polarização. Pode ser observado pelo gráfico que a curva de sobretensão de ativação sofre uma queda com a aplicação da carga devido a corrente solicitada permanecendo linear durante a sobretensão ôhmica e caindo acentuadamente na sobretensão de concentração.

Figura 53 Curva de polarização para célula a combustível unitária tipo flex-stack, operando com hidrogênio a uma vazão de 50 sccm, pressão de 35×10^4 pascal e oxigênio a 15 sccm, 10×10^4 pascal, vazão de água de umidificação de 1,5 L/h a temperatura ambiente

A corrente máxima alcançada para a célula comercial foi de 62 mA para uma carga de 10 ohms. Com base nesses dados foi possível traçar o gráfico da eficiência elétrica da célula a qual traduz a conversão da energia química da célula para energia elétrica. Em uma célula a combustível a eficiência máxima é alcançada para valor no qual se obtém 1/3 da potência máxima. A eficiência elétrica pode ser observada na figura 54. Para o cálculo da eficiência total, foram calculadas as eficiências: termodinâmica, elétrica e de corrente. A eficiência termodinâmica foi calculada a partir da relação da tensão reversa com a tensão entrópica de modo que o valor alcançado da energia termodinâmica foi de 0,83 o que corresponde a 83%, equação 23, valor esse mantido como base, visto que a diferença nas tensões reversas não foi significativa. A eficiência elétrica foi calculada a partir da relação das tensões obtidas para cada carga imposta em cada processo pela tensão reversa, equação 24. A eficiência de corrente total, equação 28, foi calculada a partir

das correntes obtidas para cada carga imposta pela corrente teórica, equação 26 multiplicada pela eficiência de *Faraday*, equação 27. Partindo das leituras obtidas para cada tensão e corrente mediante ao ajustes das cargas.

Pela figura pode-se observar que a máxima eficiência para essa célula corresponde a 1/3 da corrente máxima obtida, mantendo-se constante até o pico máximo de corrente. Isso indica que as condições de teste foram favoráveis para um bom rendimento da célula comercial.

Figura 54 – Eficiência elétrica de uma célula comercial unitária.

A potência também foi calculada para avaliar o desempenho da célula e o gráfico obtidos, figura 55, pôde ser comparada com os resultados alcançados para célula produzida por processos assistidos a plasma. Pela figura 55 se observa que a potência aumenta linearmente o que indica que a célula está funcionando adequadamente e os catalisadores respondem de uma maneira satisfatória, ou seja, suportando a carga imposta sem perder potência. As células produzidas por processos assistidos a plasma foram submetidas aos mesmos parâmetros de

análise e, portanto, resultados semelhantes foram esperados para confirmação de eficiência do processo.

Figura 55 Gráfico da potência em função da corrente para célula comercial.

Na tabela 9 podem ser observados alguns dados de tensão e corrente obtidos, os quais serviram de referência para as células processadas por processos assistidos a plasma, fazendo com que o processo de obtenção das mesmas fosse aperfeiçoado para atingirem condições semelhantes de eficiência.

Tabela 9 Dados de tensão e corrente de célula comercial unitária em função da carga aplicada.

Corrente (mA)	Tensão (mV)	Carga (Ohms)
0,01	994	100000
0,019	994	50000
0,883	954	1000
1,8	920	500
8,5	875	100
16,9	872	50
62,9	786	10

Pela tabela pode ser observado que a menor tensão é limitada em 786 mV, enquanto a máxima corrente é limitada próxima a 70 mA.

b. Teste de atividade eletroquímica em membrana de Nafion[®] - sistema de bobina de platina.

As membranas ao serem expostas ao processo por processos assistidos a plasma sofreram desidratação devido ao vácuo dentro da câmara. Além do vácuo, a temperatura de processo, embora não tenha ocasionado danos na amostra, também influenciou na desidratação da membrana, causando algumas fissuras que poderiam vir a comprometer sua durabilidade. O banho químico teve por objetivo re-hidratar a amostra além de ativá-la, a fim de que o desempenho eletroquímico atingisse o melhor resultado possível.

Após o banho químico a célula foi mantida em um tubo com água deionizada até os testes de atividade eletroquímica, sendo retirada uma amostra para análise de difratometria por raios-X a fim de identificar a platina na membrana, figura 56.

Figura 56 Análise por difratometria de raios-X de amostra de membrana de *Nafion* após o processo assistida a plasma.

Essa análise confirmou que as nanopartículas observadas na imagem confirmou a presença de platina na amostra, sendo então realizados os testes de atividade eletroquímica.

Pelos testes utilizando bobina de platina, foi observado que a tensão máxima alcançada foi próxima a tensão da célula comercial, sendo seu valor sem carga em torno de 1 volt. Porém, ao adicionar a carga o que se observou foi uma queda drástica de tensão conforme pode ser observado na tabela 10.

Essa queda drástica de tensão pode ter sido ocasionada pelas fissuras na membrana polimérica devido ao efeito do plasma. Além das fissuras, muito provavelmente foram formados furos também devido a efeitos de temperatura sobre a membrana, e isso pode ter causado cruzamento de gases através desses furos o suficiente para abaixar a tensão.

Tabela 10 Dados de processo assistido a plasma para célula produzida por plasma com vazão de metano de 5 sccm.

Corrente (mA)	Tensão (mV)	Carga (ohms)
0,008	615	100000
0,012	565	50000
0,367	147	1000
0,498	73	500
0,761	16	100
0,976	7	50
1,5	1	10

Apesar desses inconvenientes, o resultado apresentado no teste da amostra com vazão de gás metano de 5 sccm, comparando os gráficos pode ser observado que as curvas tendem a ter o mesmo comportamento, figura 57, significando que a membrana possui suas propriedades físico-químicas sem grandes alterações.

Esses dados foram registrados de modo a obter os valores máximos e mínimos de tensão e corrente quando a célula exposta a diferentes cargas. O que se observa é que embora a tensão obtida tenha sido menor que a tensão de referência, o comportamento da curva corresponde ao modelo, o que indica que a membrana de

Nafion[®] responde de forma satisfatória, indicando que os possíveis efeitos danosos do plasma sobre a membrana não chegaram a afetar suas propriedades físico-químicas.

Figura 57 gráfico comparando as tensões entre a célula comercial e a processada com plasma de metano a 5 sccm de vazão.

A corrente obtida mediante carga foi muito menor que a corrente da célula comercial, porém seu comportamento gráfico foi semelhante, figura 58. De certa forma isso mostra que com um aumento de camada catalítica a corrente aumentaria proporcionalmente. A porosidade da camada de carbono é a responsável pela vazão osmótica e o melhor desempenho da célula, porém o catalisador de platina deve estar bem distribuído sobre esse suporte, de forma que o contato com a membrana seja eficiente fechando assim as três interfaces da célula.

Nas células seguintes, as quais o parâmetro de vazão para o plasma de metano foi variado, foram observados que tanto a tensão como a corrente aumentaram a medida que se aumentava o vazão, estabilizando a partir da inserção de 72 sccm de metano, tabela 11.

Figura 58 Gráfico comparativo de corrente em função da carga aplicada para célula processada por plasma de metano a uma vazão de 5 sccm.

Tabela 11 Variação de tensão e corrente mediante alteração de vazão de metano no processo assistido a plasma para obtenção da camada de carbono.

Vazão de metano (sccm)	Pressão (pascal)	Potência (watts)	Tempo (min)	Tensão (volts)			Corrente (mA)	
				Max (s/carga)	Max (c/carga)	Min (c/carga)	Max	Min
5	39,99	200	5	1	0,615	0,1	1,5	0,008
20				1,1	0,72	0,5	1,7	0,009
40				1,05	0,71	0,1	2	0,01
50				1,2	0,71	0,09	2	0,01
72				1,2	0,80	0,1	2,1	0,01
80				1,2	0,80	0,12	2,1	0,01
100				1,2	0,80	0,12	2	0,01
150				1,2	0,80	0,12	1,9	0,009
200				1,2	0,80	0,12	2	0,09

Pelos resultados observados na tabela 11, o que se pode concluir é que a atividade catalítica do suporte de carbono atinge seu limite quando a vazão atinge 72 sccm,

fazendo com que independente da quantidade de carbono adicionado na membrana a partir de então, não tenha resultados quanto a eficiência da célula. Os gráficos de tensão e corrente mantiveram o mesmo comportamento, mostrando uma aproximação das tensões das células comercial e produzida por processo assistido a plasma, figura 59.

Figura 59 Gráfico da tensão em função da carga comparando a célula comercial e produzida por processo assistido a plasma a vazões de 72 sccm e 5 sccm de metano.

Pela figura acima é possível notar que a quantidade de carbono afeta diretamente a queda de tensão. Isso se dá devido a maior de área de difusão criada pela quantidade de carbono depositada sobre a membrana o que faz com que melhore troca protônica na membrana. Fato esse comprovado também pelo gráfico de corrente, figura 60.

Figura 60 Gráfico da corrente em função da carga comparando a célula comercial com a célula produzida por processo assistido a plasma a uma vazão de 72 sccm de metano.

Pode-se observar pela figura 60 que com cargas de alta resistência a corrente das três células aqui avaliadas estão muito próximas. Isso devido ao fato da célula não estar sendo muito exigida, porém ao reduzir a resistência, ou seja, ao exigir mais corrente as diferenças começam a ser mais observáveis. A diferença de corrente também pode ser notada para o processo com mais carbono. Embora a densidade de corrente não tenha sido tão significativamente maior que para o processo com 5 sccm de metano, os resultados indicam que uma quantidade maior de carbono depositado pode significar maior eficiência. Outro fator que ainda tem que se levar em conta é a umidade e hidratação da membrana. Essas possuem papel fundamental para o bom funcionamento da célula, portanto, esses parâmetros foram controlados exaustivamente e o que pode ser observado foi que mesmo com algumas deficiências do controle desses parâmetros, não foi possível atingir os picos máximos de corrente. Ainda, cabe dizer, que a troca protônica da célula para essa camada catalítica pode ter atingido seu limite de trabalho o que indicaria uma quantidade insuficiente de catalisador para aumentar a eficiência da célula.

Pelo gráfico da tensão em função da corrente para esse processo admitindo 72 sccm como melhor parâmetro, pode ser observado que a curva não obteve o mesmo comportamento da célula comercial, figura 61.

Figura 61 Curva de polarização para célula processada por processo assistido a plasma de argônio e metano utilizando configuração de bobina de platina.

As variações encontradas na curva muito provavelmente foram causadas por vazão irregular de água de umidificação dos gases e umidificação da célula, que embora todos os esforços nem sempre foi possível controlar.

Pelo gráfico da potência em função da corrente pode ser observado que o desempenho da célula mediante carga não foi eficiente, tendo uma queda abrupta ao se aproximar da corrente máxima, figura 62.

Figura 62 Gráfico da potência em função da corrente para célula processada por processo assistido a plasma, utilizando configuração de bobina de platina.

Ao se aproximar de 1,8 mA a carga se torna alta demais para o suporte catalítico, fazendo com que os catalisadores não sejam eficientes para manter a potência. Um fator que pode ter ajudado a contribuir com essa ineficiência da célula pode ter sido a distribuição do catalisador sobre a membrana. O fato de algumas áreas da membrana não serem recobertas com quantidade de catalisador de platina suficiente pode ter feito com que a troca protônica não fosse suficiente para manter a carga. Com o propósito de avaliar a resistência elétrica na região da membrana depositada com o catalisador, foram realizadas medidas de resistência elétrica por equipamento de quatro pontas (FPP), feitas em 5 pontos diferentes da amostra (nas quatro extremidades e centro), as quais indicaram que a resistência elétrica não foi homogênea em todos os pontos da camada catalítica, sendo a região central a que apresentava maior condutividade, ou seja, a menor resistência. Nas extremidades a resistência elétrica observada foi mais elevada o que indica que a deposição de material (principalmente de platina) não foi distribuída homogeneamente, tabela 12.

Tabela 12 Valores de resistência elétrica obtidas na camada catalítica da célula.

vazão (sccm)		Pressão (pascal)		Potência (watts)		Tempo (minutos)		Resistência elétrica (ohms)				
Argônio	Metano	Argônio	Metano	Argônio	Metano	Argônio	Metano	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida Centro
45	5	66,66	39,99	200	200	5	5	50,5	42,9	44,9	51,4	9,9
	20							44,6	52,3	40,4	41,8	6,7
	40							42,4	51,2	39,9	38,7	7,2
	50							43,1	46,5	41,8	51,6	10
	72							44,4	34,6	44,7	47,2	4,9
	80							48,7	49,8	39,3	65,9	11,2
	100							39,8	38,8	29,9	45,4	7,4
	150							48,9	43,1	61,4	36,9	8,4
	200							51,4	34,7	22,8	56,1	6,9
							Média	41,1	43,76	40,56	48,33	8,06

Pela tabela pode ser notado que o valor da resistência no centro da célula é sempre menor que o valor nas extremidades. Os valores obtidos sugerem que o catalisador de platina foi depositado com maior intensidade no centro da célula do que nas extremidades, fato esse que pode ter sido causado pelo formato da bobina, de forma que a tendência dos átomos de platina se dirigirem na região da amostra mais próxima das extremidades da bobina é bem maior do que atingir regiões mais distantes.

A fim de que essa quantidade de catalisador fosse depositada de maneira mais uniforme utilizando os mesmos parâmetros, foi introduzida no lugar da bobina, uma grade de platina de modo que os fios dessa grade entrelaçados abrangessem toda a região de deposição, figura 19.

I. Utilização de sistema de grade de platina.

Levando em consideração que para os parâmetros, principalmente de potência, utilizados na etapa anterior em uma bobina cuja área era de aproximadamente 300 mm², foi possível preencher uma região de 900 mm² com tempo de 5 minutos. Supostamente ao aumentar a área de colisão com os íons liberados do argônio durante o processo assistido a plasma aumentaria essa deposição, caso fosse utilizado o mesmo tempo de processo. Em contrapartida, a membrana estaria muito próxima do metal bombardeado, o que poderia acarretar em queima do mesmo,

além de que o tempo de exposição poderia depositar uma camada muito grande de nanopartículas de platina. Admitindo essa teoria, os processos foram realizados a uma potência de 100 watts, com isso a temperatura sobre o substrato não seria problemática para a membrana de *Nafion*[®]. Como a área a ser bombardeada foi aumentada significativamente, a teoria foi de que a quantidade de átomos liberados do metal seria aumentada proporcionalmente, de forma que cinco minutos de exposição seria um tempo demasiadamente longo e a camada de platina seria muito alta contrariando os propósitos desse estudo. Portanto, o tempo utilizado para os processos seguintes foi de 30 segundos.

Para os processos de deposição de carbono a vazão utilizada foi de 72 sccm e os demais parâmetros mantidos, sendo nessa etapa realizados alguns processos com mais de uma camada de carbono, em que foram obtidos valores de tensão e corrente para cada etapa sendo esses valores demonstrados graficamente.

Por difratometria de raios-X foi possível identificar os picos de platina sobre a membrana garantindo a eficiência da deposição, Figura 63.

Figura 63 Difração de raios-X em membrana de *Nafion*[®].

No gráfico podem ser observados os picos de platina, os quais são mais notáveis comparados com os processos utilizando bobina, demonstrando maior eficiência para esse processo.

A eficiência também foi observada nos testes de atividade eletroquímica. O efeito de camadas do suporte de carbono também foi notado como processo promissor, pois a eficiência foi aumentando gradativamente na medida em que foram acrescentadas camadas de carbono.

i. Testes de atividade eletroquímica em membrana de *Nafion*[®] - sistema grade de platina.

Seguindo o procedimento descrito no capítulo metodologia, etapa 4, foram realizados processos de deposição sobre a membrana de Nafion nos dois lados, formando dessa forma o catodo e o anodo, utilizando como parâmetros de processo para obtenção das nanopartículas de platina: pressão de 66,66 pascal, potência de 100 watts, tempo de 30 segundos e vazão de argônio de 45 sccm. Para avaliar a influência do número de camadas na eficiência da célula, foram realizados 8 processos assistido a plasma de metano em cada lado da membrana, fechando o número máximo de camadas em 8 camadas, sendo os parâmetros de processo: pressão de 39,99 pascal, potência de 200 watts, tempo de 5 minutos e vazão de 72 sccm de metano. Após a ativação química das membranas foram realizadas as medidas de tensão sem carga. As leituras obtidas podem ser vistas na tabela 13.

Tabela 13 Leitura de tensão para membranas de *Nafion*[®] processadas por plasma com diferentes camadas de carbono sem aplicação de carga.

Quantidade de camada de carbono (unidade)	Tensão (volts)
1	1,10
2	1,15
3	1,17
4	1,21
5	1,19
6	1,20
7	1,21
8	1,18

O que pode se concluir pela tabela é que a camada de carbono influi na tensão da célula, de maneira que pode ser observado que a medida que a camada de carbono foi aumentada a tensão da célula subiu, estabilizando após a quarta camada. Isso significa que os catalisadores da camada catalítica atingiram seu limite.

O fato simplesmente de a célula ter se aproximado da tensão teórica (1,24 V) não quer dizer necessariamente que seu desempenho será satisfatório, ou seja, que responderá na mesma proporção, pois manter uma carga exige um consumo de corrente que as vezes o catalisador não corresponde da mesma maneira. Para avaliar a célula foram realizados testes de atividade eletroquímica de forma a testar a eficácia do processo na obtenção das camadas catalíticas. O primeiro teste realizado foi para avaliar a queda de tensão mediante aplicação de cargas. O que se pôde observar foi que as tensões ficaram muito próximas da tensão da célula comercial, porém com quedas acentuadas mediante aplicação de carga, figura 64. As mínimas tensões obtidas nas células foram 323 mV para deposição de 1 camada de carbono e 570 mV para as tensões acima de 5 camadas de deposição de carbono. Para as máximas tensões, os valores obtidos ficaram entre 822 mV, para 1 camada e 920 mV para as deposições de cinco camadas de carbono.

Figura 64 Gráfico da comparação das tensões em função da carga aplicada em células produzida por processo assistido a plasma de metano de camadas diferentes com célula comercial.

O que se observa na figura 64 é que o aumento da camada difusora de carbono permite que o gás difunda-se com mais facilidade pelos eletrodos e com isso tenha mais contato com as nanopartículas de platina. Essa interação torna o processo de catálise mais eficiente, fazendo com que a queda de tensão seja menos acentuada. Conforme a tensão aumenta com a camada de carbono depositada, significa que o combustível que passa pela camada difusora está sofrendo catálise. Na medida em que essa tensão começa a se estabilizar mesmo com aumento da camada de carbono, o que se pode dizer é que ou o combustível é insuficiente ou o catalisador não está sendo eficiente. Como nesse caso, a quantidade de catalisador não variava significativamente em cada deposição, foi injetado mais combustível, porém foi obtido o mesmo comportamento para tensão de carga, mostrando que uma possível deposição de mais platina pode ser necessária para aumentar a eficiência da célula.

Para o teste de corrente, o que se observa são as proximidades dessas com a corrente da célula comercial, figura 65.

Figura 65 Gráfico da comparação de correntes em função da carga aplicada para célula processada por plasma com diferentes camadas de carbono e célula comercial.

No gráfico das curvas de corrente, figura 65, podem ser observados os mesmos comportamentos para todos os processos. Os picos máximos de corrente foram de

aproximadamente 3 mA para uma camada de deposição de carbono e 20 mA para 5 camadas de carbono, se estabilizando a partir de então, de forma que as outras camadas não influíram mais na corrente. Algumas variações de corrente foram observadas durante as medições, o que ocorreu devido a variações na vazão de água de umidificação dos gases. Alguns momentos no qual ocorria a purga do sistema pôde ser observado picos de corrente maiores de 20 mA, indicando que a célula poderia estar encharcada e no alívio de pressão a água fluía para fora da célula aumentando o fluxo eletro-osmótico e por conseguinte a corrente.

Um fator que pode ter contribuído para essas variações de corrente pode ter sido o fato da temperatura da célula estar muito próxima da ambiente, com isso a tendência dos canais ficarem encharcados é maior que para células com temperaturas acima de 50 °C. A baixa temperatura, a água presente nos canais tende a se concentrar, pois não ocorre evaporação, e com isso esses canais ficam inundados aumentando a pressão até o ponto em que a água é empurrada pelo canal, aliviando a pressão e aumentando os picos de corrente. O desempenho da célula, admitindo como melhor processo, a deposição de cinco camadas de carbono é mostrada pela curva de polarização, figura 66.

Figura 66 Curva de polarização para célula processada por plasma com cinco camadas de carbono.

O que se observa é um baixo desempenho da célula mediante a carga imposta. Embora com esse processo tenha havido uma melhora quanto a queda de tensão, essa ainda permanece muito acentuada. Essa queda se torna mais perceptível quando comparada com a curva de polarização da célula comercial, figura 67.

Figura 67 Gráfico comparando as curvas de polarização entre uma célula comercial e processada por plasma de metano com 5 camadas de carbono.

Através da curva da potência em relação a corrente podemos estipular o rendimento da célula, figura 68. Comparando as curvas de potência da célula comercial com a célula processada por plasma, pode-se observar que a potência máxima da amostra processada corresponde a aproximadamente 25% da amostra comercial. Esta baixa potência se explica pelo fato da quantidade do metal depositado ser menor que para célula comercial. Dessa forma fazendo uma comparação entre as duas células em relação a quantidade de nanopartículas observa-se que a quantidade estimada de platina depositada na membrana produzida por processo assistido a plasma, corresponde a aproximadamente 25 mil partículas por mm^2 enquanto na célula comercial o estimado é de 85mil partículas por mm^2 . Dessa forma, a quantidade de platina depositada sobre o suporte de carbono corresponde a aproximadamente 29% de quantidade de platina da célula comercial. Essa mesma taxa foi observada comparando o peso em massa de platina em relação à quantidade média aplicada

nas células comerciais, tabela 14, de forma que o que se observou foi que a quantidade em massa de platina produzida por processo assistido a plasma foi 70% menor que a média aplicada comercialmente.

Tabela 14 Comparação da quantidade em massa de platina depositada comercialmente com a quantidade em massa de platina depositada por processo assistido a plasma.

Massa em gramas de platina depositada			
Membrana			
	Comercial	Bobina de platina	Grade de platina
Massa/cm ²	0,4 mg	0,06 mg	0,12 mg
área ativa da célula (anodo e catodo = 18cm ²)	7,2 mg	1,08 mg	2,16 mg

Além da quantidade de metal depositado, outro fator que acarretou a baixa potência da célula processada por plasma, foi o fato de a camada de carbono ser muito menor que a camada de carbono da célula comercial. Assim, embora o contato elétrico entre a camada trifásica (catalisador - eletrólito – reagente) tenha sido melhor em relação a célula comercial, a difusão gasosa ficou prejudicada devido a espessura do filme de carbono, tabela 15, o que prejudicou o desempenho da célula.

Tabela 15 Espessura da camada de carbono em diferentes tempos de exposição ao plasma.

Quantidade de camadas	Potência (watts)	Pressão (pascal)	Vazão (sccm)	Tempo por camada (min)	Gás	Espessura da camada depositada (nm)
1	200	39,99	72	5	Metano	361,4
2						455,6
3						578,5
4						623,8
5						1435,1
6						1368
7						1249,7
8						1138,8

A espessura da camada de carbono da célula comercial utilizada foi de aproximadamente 130 μm , enquanto a espessura máxima alcançada para o processo assistido a plasma foi de aproximadamente 1,5 μm . Essa baixa espessura na membrana polimérica dificultou a difusão do combustível e dissociação das moléculas de hidrogênio limitando a potência máxima da célula.

Figura 68 Gráfico da potência em função da corrente para amostra processada por plasma de metano com 5 camadas de carbono.

Através do gráfico da eficiência total, figura 69, observa-se que a curva apresenta comportamento das eficiências muito semelhantes. Embora tenha ocorrido um desvio na curva da eficiência para célula produzida por plasma, nota-se a tendência dessas em acompanhar a curva da eficiência da célula comercial, sugerindo que ajustes nos catalisadores tendem a aumentar essa eficiência para célula produzida por processos assistido a plasmas.

Os cálculos das eficiências apresentaram resultados máximos de 25% para célula produzida por processo assistido a plasma e 56% para célula comercial.

A quantidade de catalisador de platina depositada na célula produzida por processo assistido a plasma foi de aproximadamente 2,16 mg, enquanto em uma célula

comercial a média é de 7,2 mg, isso corresponde a 30 % da quantidade de material depositada em uma célula comercial.

Por analogia, se essa redução fosse aplicada em uma célula comercial, a eficiência deveria cair na mesma proporção, ou seja, em 30 %, porém o que se observou pelos dados obtidos, foi que a eficiência para a célula produzida por processo assistida a plasma foi de 45 % da eficiência da célula comercial, ou seja, com 70% menos catalisador a eficiência ainda aumentou em 15 %. Isso mostra uma tendência a melhorar mediante a inserção de uma quantidade maior de catalisador.

Esse aumento da eficiência se deu ao fato de que a deposição de carbono diretamente sobre a membrana polimérica aumentou o contato elétrico entre a membrana o catalisador e a camada difusora, porém, embora tenha melhorado o contato entre a camada trifásica da célula, a espessura dessa camada de carbono foi um fator determinante para limitar a eficiência da célula.

Figura 69- Eficiência total da célula produzida por processo assistido a plasma com cinco camadas de carbono.

Isso acontece devido ao fato de a camada de carbono não difundir os gases com maior eficácia devido à espessura dessa camada depositada ser muito fina, além

disso, as nanopartículas de platina não foram distribuídas linearmente sobre a membrana, como o obtido sobre substrato de vidro e com isso ocorreu formação de aglomerados formando partículas com tamanhos de aproximadamente 300 nm enquanto se esperava partículas de aproximadamente 50 nm.

Essa diferença de tamanho e distribuição implica em diferenças no efeito catalítico da platina, prejudicando um maior rendimento da célula.

Conclusões

1) Nanopartículas de platina

No presente trabalho é mostrado que é possível obter nanopartículas de platina utilizando as diferentes configurações de sistema, sendo que a potência influencia no tempo de deposição e a pressão influencia no tamanho das partículas obtidas. Assim um ajuste adequado da potência e pressão faz com que se obtenham pequenas nanopartículas em intervalos curtos de tempo controlando a quantidade de partículas depositadas através da vazão de argônio inserida dentro do reator.

Os parâmetros de pressão e potência influenciam no potencial de auto-polarização, isto significa dizer que o substrato sofre aquecimento durante o processo assistido a plasma. Dessa forma dependendo dos parâmetros o processo não deve ser aplicado em materiais que não resistam a altas temperaturas.

Apesar de serem estudadas neste trabalho configurações de sistema de plasma assistido por arco voltaico, observou-se que arco teve pouca influência na deposição das nanopartículas de platina sendo as deposições originadas por *sputtering* através do efeito de catodo oco.

A área de deposição das nanopartículas corresponde a área de bombardeamento da amostra, de forma que, quanto maior a área de contato da amostra com os íons acelerados do plasma de argônio, maior é a área depositada.

Devido ao efeito do catodo oco o posicionamento do metal sobre o eletrodo deve ser na área da bainha do plasma, sendo que acima dessa região, a quantidade de nanopartículas depositada é reduzida devido ao fraco bombardeamento iônico sobre o metal.

Comparando os resultados dos processos assistidos a plasma estudados, foi observado que como processo assistido a plasma de oxigênio foi possível obter nanopartículas menores que 50 nm de tamanho, porém, a forma e a quantidade de partículas depositadas foi muito baixa, de forma que sua aplicação ainda cabe ensaios para melhorar o desempenho da deposição.

Devido a energia cinética do argônio foi possível ter maior controle do tamanho e forma das nanopartículas de platina e barras de carbono, provando então ser mais eficiente que o processo assistido a plasma de oxigênio.

Para processo assistido a plasma de metano, a obtenção das nanopartículas não apresentou resultados significativos devido a energia cinética não ser suficiente para

arrancar partículas do metal. Além do mais, filme de carbono se depositou sobre o fio de platina, tornando o processo assistido por plasma de metano ineficiente para obtenção das nanopartículas de platina, já que o filme prejudicava a liberação das partículas de platina após alguns processos assistido a plasma.

Para processos assistido a plasma utilizando mistura de gases, foi possível obter nanopartículas de platina aderidas ao filme de carbono, o que faz com que sua aplicação tenha resultados eficientes quando aplicada diretamente em membrana polimérica, porém uma fina camada de carbono ainda é depositada sobre a platina, prejudicando a eficiência da deposição após alguns processos, sendo que para manter a mesma eficiência é necessário limpar o metal por processo assistido a plasma de argônio, e com isso perde-se um pouco do metal acarretando maior consumo de platina a cada processo.

Embora a eficiência da célula produzida por processo assistido a plasma tenha sido 45% da célula comercial, o resultado se mostrou promissor, visto que a quantidade de platina aplicada foi 70% menor comparada com a célula comercial, mostrando que mediante ajustes de processo para uma distribuição das nanopartículas sobre a membrana o combustível permearia por entre um maior número de partículas aumentando assim seu efeito catalítico e consequentemente o desempenho da célula.

2) Suporte de Carbono

Para o processo utilizando eletrodos de grafite foi possível formar barras de carbono decoradas com nanopartículas de platina. Dessa forma, pelo ajuste da pressão controla-se o tamanho dessas barras e pelo ajuste da potência controla-se o tamanho das nanopartículas de platina.

A utilização do processo assistido a plasma de metano e plasma de acetileno possibilitou a formação do suporte de carbono em camadas sendo a espessura dessas camadas controladas pela vazão e pressão de forma que o ajuste desses parâmetros garante a aderência da camada de carbono ao substrato possibilitando um melhor desempenho da célula, porém devido a configuração do equipamento, após a deposição de 5 camadas de carbono ocorre uma corrosão no filme de carbono, impossibilitando um aumento dessa espessura.

4 Trabalhos futuros

Como trabalhos futuros propõem-se variar as condições de processo para alcançar partículas menores e aplicar em células a combustível de tipos diferentes para avaliar os resultados dessas deposições

Parâmetros de processo ou configurações diferentes de sistema de plasma devem ser testados a fim de aumentar a camada de carbono em membrana polimérica e assim avaliar o desempenho da célula a combustível sem alterar os parâmetros para obtenção das nanopartículas de platina

Deposições de nanopartículas de platina devem ser aplicadas diretamente sobre um tecido ou papel de carbono e assim prensar esse material em membrana polimérica para avaliação do desempenho podendo então comparar mais precisamente em relação à quantidade de metal depositado com a célula comercial.

No processo utilizando eletrodo de grafite, deve-se ajustar o sistema para que as deposições sejam feitas diretamente sobre membrana polimérica, obtendo barras de carbono decorado com nanopartículas de platina e com isso avaliar o desempenho da célula podendo então comparar sistemas diferentes.

Para melhor desempenho da célula, o controle de umidificação dos gases e hidratação da membrana deve ser melhorado, para isso, o sistema de controle deve ser automatizado de forma que o ajuste de pressão, temperatura, vazão de água, umidade seja feito automaticamente, mantendo o desempenho mediante pedidos de corrente.

5 Trabalhos oriundos desta tese

Artigo publicado na Journal of Physics. Conferences Série (online), DOI 10.1088/1742-6596/370/1/012030, 2012, sob o título: Platinum nanoparticle deposition on polymeric membranes for fuel cell applications, de autoria de : Adir José Moreira, Nelson Ordonez, Sergio Lopera e Ronaldo Domingues Mansano.

Artigo enviado para publicação em Novembro de 2012 para Nanomaterials and Nanotechnology com o título: Low Pressure Plasma Study for Platinum Nanoparticle Synthesis, de autoria de Adir José Moreira, Nelson Ordonez e Ronaldo Domingues Mansano,

Apresentação de trabalho em congressos:

Participação do IX Brazilian MRS Meeting em Ouro Preto, MG com o trabalho: Synthesis of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanotubes Through Methane Plasma Process, 2010,

Participação do X Brazilian MRS Meeting em Gramado, RS, com o trabalho: Study of Platinum Nanoparticles Obtention by Low-pressure Plasma processes for in Fuel Cell Application, 2011,

Participação Latin American Wokshop on Plasma Physic, Mar del Plata, Argentina, com o trabalho Platinum Nanoparticle Deposition on Polymeric Membranes, for Fuel Cell Applications, 2011,

Participação do International conference on the Formation of Semiconductor Interfaces, Praga, Republica Tcheca, com o trabalho Low Pressure Plasma Application for Platinum Nanoparticle Synthesizing, 2011,

Participação do XI Brazilian MRS Meeting, Florianópolis, SC, com o trabalho Polymeric Membrane Preparation by Low Pressure Plasma Technique for Fuel Cell application, 2012,

6 Referências bibliográficas

1. FERREIRA, H.S.; RANGEL, M.C.; Nanotechnology: General Aspect and Potencial Application in Catalysis; Química Nova; vol. 32, 7, São Paulo, 2009
2. O'NEIL, L.P.; ANTHONY, F.; HERBERT, F.; STALLARD, C.; DOWLING, D.P.; Investigation of the effects of gas versus liquid deposition in an aerosol-assisted corona deposition process; Plasma Process and polymers, 43-50; 7; 2010.
3. KARVAT, F.; CAMARGO, N.H.A.; SOARES, C.; BELLINI, O.J.; SILVA, R.F.; TOMYAMA, M.; FOLGUEIRAS, M.V.; GEMILLI, E.; Elaboração e caracterização de um biomaterial Compósito a partir de uma matriz fosfato de cálcio / Al_2O_3 – para aplicação como implante e restituição óssea, Revista Matéria, vol. 10, n 1, 43-50, 2005.
4. USKOKOVI, V.; Technology in Society, 29-43, 2007.
5. ZHAO, Q.Q.; BOXMAM, A.; CHOWDHRY, U.; Nanotechnology in the chemical industry – opportunities and challenges; Journal of Nanoparticle research. 5 567-572; 2003.
6. MADOU, M.J.; Fundamentals of Microfabrication; CRS. Press. 2nd edition, Boca Raton, 2002.
7. PITKENTHLY, M.J.; nanomaterials the driving force, Nanotoday, ISSN 1369, 7021; 2004.
8. ROMERO, J.G.V.; LUENGO, C.C.; HUBER, J.V.; ROSOLEN, J.M.; Síntese de nanotubos de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio; Química Nova, 25 (1), 59-61, 2002.
9. TIGGELAAR, R.M.; LOPES, F.B.; HERMES, D.C.; RATHGEN, H.; EGBERINK, R.J.M.; MUGELE, F.G.; REINHOLT, D.N.; BERG,A.V.; VERBOOM, W.; GORDENIERS, H.J,G.E.; Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips Chem. Eng. J.; V. 131; 163-170; 2007.
- 10.ZHANG, Z.D.; Nanocapsules in encyclopedia of nanoscience and nanotechnology; Ed. H.S. Nalwa, American Scientific, 6-77; 2004.

11. BULLIS, K.; Nanohealing – Tiny fibers will save lives by stoping bleeding and aiding recovery from brain injury, says Rutledge Ellis Behnke, Technology Review, 2007.
12. FITZGERALD, M.; Nanobiomechanics – Measuring the tiny forces acting on cells, subra suresh believes, could produce fresh understanding of diseases, Technology Review; 109 (1), 67; 2006.
13. SU, F.; POH, C.K.; TIAN, Z.; HU, Z.; LIN, J.; Electrochemical behavior of Pt nanoparticle supported on meso and microporous carbons for fuel cells; American Chemical, Energy Fuel; vol. 24, 3727 – 3732; 2010.
14. KLABUNDE, K.J.; Nanoscale Materials in Chemistry; Introduction to Nanotechnology, John Willey & Sons Inc.; 2001
15. WANG, H.Z.; GAO, L.; GUI, L.H.; GUO, J.K.; Preparation and properties of intragranular Al_2O_3 - SiC nanocomposites; Nanostructure Materials; vol. 10, º 6; 947-953; 1998.
16. OLIVEIRA, E.M.N.; Trabalho de conclusão de curso; Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006
17. MARCIANO, F.R.; Estudo de crescimento de filmes finos de DLC com nanopartículas de prata para aplicações médicas espaciais; Ministério da Ciência e tecnologia, São José dos Campos, 2008.
18. BOND, G.; THONSON, D.; Catalysis by Gold, Catal. Rev. - Sci. Eng., 41(3&4)-319-388, 1999
19. RICHARDSON, H.H.; HICKMAN, S.N.; GOVOROV, A.O.; THOMAS, A.C.; ZHANG, W.; KORDESH, M.E.; Thermo optical properties of gold nanoparticles embedded in ice: Characterization of heat generation an melting; Nano Letters, vol. 6; 783-788, 2006.
20. WEI, K.; WANG, Y.; LAI, C.; NING, C.; WU, D.; WU, G.; ZHAO, N.; CHEN, X.; YE, L.; Shyntesis and characterization of hidroxyapatite nanobelts and nanoparticles; Materials Letters, 59; 220-225, 2004.
21. TAYLOR; J.M.; New dimensions for manufacturing a UK strategy for nanotechnology – Report of the UK advisory group on nanotechnology

applications submitted to lord Sainsbury Minister for Science and Innovation, 2006.

22. WING, C.E.G.; Las nanopartículas: Pequenas estruturas com gran potencial; El Inin Hoy; Contato Nuclear, 24-29; 2006.
23. BELLINI, O.J.; CAMARGO, N.H.; TOMIYAMA, M.; FOLGUEIRAS, M.V.; KARVAT, F.; SOARES, C.; PONTES, L.V.; SILVA, R.F.E.; GEMELLI, E.; Síntese e Caracterização de vidros bioativos em nanocompósitos com matriz de fosfato de cálcio, SULMAT, 2004.
24. NIESZ, K; GRASS, M.; SOMORJAI, G.A.; Precise control of the Pt nanoparticle size by seeded growth using $\text{EQ}_{13}\text{PO}_{30}\text{EQ}_{13}$ triblock copolymers as protective agents; Nano Letters, vol. 5, nº 11, 2238-2240; 2005.
25. AKOLEKAR, D.B.; BHARGAVA, S.K.; FORAN, G.; TAKAHASHI, M.; Studies on gold nanoparticles supported on iron, cobalt, manganese, and cerium oxide catalytic materials; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 238 (1-2), 78-87, 2005.
26. MEDEIROS, A.M.; Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método Sol-Gel protético; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 2007.
27. THAKUR, S.K.; SRIVATSAN, T.S.; GUPTA, Synthesis and mechanical behavior of carbon nanotube-magnesium composites hybridized with nanoparticles of alumina, M.; Mater Sci. Eng. A. 466, 32-37, 2007
28. ROSSIGNOL, C.; ARRIL, S.; MORFIN, F.; PICOLLO, L.; Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H_2 ; Caps V.; Rousset, J-L; J. Catal.; 230, 476-483; 2005
29. NGOMSIK, A.F.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G.; CABUIL, V.; Magnetic nano and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. Chimie. 8. 963; 2005.
30. MARCINEK, M.; SONG, X.; KOSTECKI, R.; Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of nanocomposite C/PT thin films; Electrochemistry Communications, 1739-1743, 2007.

31. STURROCK, PETER A. Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
32. D'AGOSTINO, R.; ed. Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers: Plasma Etching of Organic Polymers. Boston: Academic Press; 1990.
33. DILLONARDO, E.; MILELA, A.; PALUMBO, F.; CAPITANI, G.; D'AGOSTINO, R.; FRACASSI, F.; One Step Plasma Deposition of Platinum Containing Nanocomposites Coating; Plasma Processes and Polymers, 7, 51-58; 2010.
34. FERREIRA, O.P.; Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização; Monografia, Instituto de Química, Unicamp, 2003.
35. CHOI, Y.I.; SHIN, Y.M.; LEE, Y.H.; LEE, B.S.; PARK, G.S.; CHOI, W.B.; LEE, N.S.; KIM, J.M.; Controlling the diameter, growth rate and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition, Applied Physic Letter; 76, 2367, 2000.
36. PERLEZ, C.E.; Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de *Nafion* para aplicação em células a combustível do tipo PEMFC; Polímeros Ciência e Tecnologia; vol. 18, 4 ; 2008.
37. FILHO, J.G.B.; Células a Combustível de Hidrogênio: Estudo de caso comparativo com um motor a combustão; Monografia Apresentada junto ao Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza; 2008.
38. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de células a combustível; Química Nova; vol. 23; 2000.
39. SOBRINHO, R.G.; Preparação e caracterização de filmes finos de platina metálica preparadas, utilizando o método dos precursores poliméricos; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006.
40. LOPES, T.; GONZALES, E.R.; Efeito dos dióxidos de enxofre e de nitrogênio no desempenho de uma célula a combustível de membrana de intercâmbio de prótons, Química Nova, vol. 31, 3, 551-555; 2008.

41. DIPTI, S.S.; CHUNG, U.C.; CHUNG, W.S.; Carbon supported Pt-Ni nanoparticles as catalysts in direct methanol fuel cells; Materials Science; vol. 27, nº 2, 521-522; Poland, 2009.
42. NETO, E.H.G.; Hidrogênio, Evoluir sem poluir: A era do hidrogênio das energias renováveis e das células a combustível; 1ª edição, Curitiba; 2005.
43. COLLIER A., WANG H., ZIYUAN X., ZHANG X., WILKINSON D., Degradation of polymer electrolyte membranes, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31, 1838-1854
44. http://www.enedis.com.ar/GenDisProdSer/Detail/0,2378,ai_IdnAssoc_10953_ai_IdnLanguage_203,00.html acesso em 25/02/213
45. SANTIS, M.; Investigation of current density in homogeneities in polymer Electrolyte fuel cells, Tese de Doutorado no Swiss Federal Institute of technology, Zurich; 2006
46. REUM, M.; Sub millimeter resolved measurement of current density and membrane resistance in polymer electrolyte fuel cells, Tese de doutoramento no Swiss Federal Institute of technology, Zurich, 2008.
47. LI, W.; LIANG, C.; ZHOU, W.; QIU, J.; ZHOU, Z.; SUN, G.; XIN, Q.; Preparation and Characterization of Multwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells; Journal Physics Chemistry, B 107; 6292-6299, 2003.
48. RUDGE, M.; BÜCHI, F.; Bipolar elements for PE fuel cell stacks based on the mould to size process of carbon polymer mixtures; Proceedings of the first European PEFC forum, (EFCF) 2001, 299-308.
49. JUNIOR, G.M.F.; Caracterização de célula de combustível de hidrogênio e monitorização de célula individual; Dissertação de mestrado, Instituto Superior Técnico, Universidade técnica de Lisboa, 2010
50. LAMINIE, J.; DICKS A.; Fuel cells systems explained; John Wiley & Sons, 2ª ed, 2003

51. STUMPER, J.; CAMPBELL, S.; WIKINSON, D.; JOHNSON, M.; DAVIS, M.; In situ methods for the determination of current distribution in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 3773 – 3783.
52. ZAWODZINSKI T., DEROUIN C., RADZINSKI S., SHERMAN R., SMITH V., SPRINGER T., GOTTFELD S "Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes", *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140, 1041-1047
53. SONE Y., EKDUNGE P., SIMONSSON D., Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method, *Journal of the electrochemical Society*, 1996, 143, 1254-1259
54. BAZYLAK A., Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review", *International Journal of Hydrogen*, 2009, 1–13
55. ECKL R., ZEHTNER W., LEU C., WAGNER U., Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack, *Journal of Power Sources*, 2004, 134, 137-144
56. OWEJAN J., TRABOLD T., GAGLIARDO J. JACOBSON D., CARTER R., HUSSEY D., ARIF M., *Voltage* instability in a simulated fuel cell stack correlated to cathode water accumulation, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, 626-633
57. CHENG X., ZHANG J., TANG Y., SONG C., SHEN J., SONG D., ZHANG J., Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 167, 25-31.
58. MAO L., WANG C-Y., Analysis of cold start in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 2007; 154, B139–46.
59. PERRY M., PATTERSON T., REISER C., System strategies to mitigate carbon corrosion in fuel cells, *ECS Transactions* 2006, 3, 783–95.
60. BATTIROLA, L.C.; Modificação da membrana de Nafion 117, com nanopartículas de PT e PT-Ru, para aplicação em células a combustível, Dissertação de mestrado, Universidade de São Carlos, 2008.
61. http://www.mecadi.com/en/literature_tools/encyclopedia/categorial/Ionomer/Nafion_copolymer_made_from_PTFE_and_perfluorinate/ acesso em 16/01/2013

62. HENRY, C.R.; HEIZ, U.; LENDMAN, U.; EM. Nanocatalysis, Eds. Springer-Verlag, Berlin, 245, 2007
63. SOMORJAI, G.A.; Introduction to surface science chemistry and catalysis, Wiley, New York, 1994.
64. ZHIGANG, Q; Qualification of fuel cell membrane electrode assemblies; Fuel cell research trends pp 3 - 6, 2007.
65. CHEN, H.; CHIEN, C.W.; CHEN, C.Y.; Preparation of Carbon Nanotubes (CNT) Composites by Polymers Functionalized CNT Under Plasma Treatment; Plasma Processes and polymers, vol. 7, 59-63, 2010.
66. DAVID, V.P.; SNCHES, HUING, P.; KOSLOV, M.E.; BAUGHMAN, R.; VIDIC, R.D.; YUN, M.; Carbon nanotube / platinum (Pt) sheet as an improved cathode for microbial fuel cells; American Chemical Society; Energy Fuel, 24, 5897-5902; 2010.
67. SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P.; Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, Appl. Catal. A: General. 253-337; 2003
68. DIC, R.D.; YUN M.; Carbon Nanotube/Platinum (Pt) Sheet as an Improved Cathode for Microbial Fuel Cells, American Chemical Society, Energy Fuel, Vol. 24, 5897-5902; 2010.
69. <http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras.htm>, acessado em 05/09/2012
70. BETHUNE, D.S.; KLANG, C.H.; VRIES, M.S.D.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VASQUEZ, J.; BEYERS, R.; Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single – atomic – layer walls, Nature, 365, 605, 1993
71. OUYANG, M.; HUANG, J.L.; LIEBER, C.M.; Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes, Acc. Chem. Res.; 35, 1018 - 1025, 2002.
72. VASQUES, L.O., Fuel Cells Research Trends, Nova Science Publisher, Inc, New York, 2007

73. KIM J., LEE S-M., SRINIVASAN S., CHAMBERLIN C.E., Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142, 2670–2674.
74. LAURENCELLE F., CHAHINE R., HAMELIN J., FOURNIER M., BOSE T., LAPERRIERE A., Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane stack, *Fuel Cells*, 2001, 1, 66–71.
75. SRIDHAR P., Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell, *Fuel Energy Abstracts*, 2002, 43-262 35.
76. SANTIS, M.; Investigation of current density inhomogeneities in polymer Electrolyte fuel cells, Tese de Doutorado no Swiss Federal Institute of technology, Zurich; 2006
77. ALMEIDA, A.T.; O Hidrogênio como combustível, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2005.
78. MARQUES, A.R.; AUGUSTO, A.F.; MONTEIRO, P.T.; O hidrogênio como valor energético nos transportes; Instituto Superior técnico de Lisboa, 2004
79. DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDI, A.; FISHER, A.C.; ACAUAN, R.B.; Aplicações de Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) e Sistemas de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros, *Pesquisas em Geociências*, 30 (2): 3-15, 2003.
80. SI, P.Z.; ZHANG, Z.D.; YOU, D.Y.; ZHAO, X.G.; ZHANG, W.S.; Synthesis and characteristics of carbon-coated iron and nickel nanocapsules produced by arc discharge in ethanol vapor; *Carbon*, 41 (2), 247-251; 2003.
81. SI, P.Z.; CHOI, C.J.; BRUCK, E.; GENG, D.Y.; ZHANG, Z.D.; Structure and magnetic properties of surface alloyed Fe nanocapsules prepared by arc discharge; *Physica B- Condensed Matter*; 369 (1-4), 215-220; DEC 1 2005.
82. JIANG, R; Power and energy efficiency analysis of direct methanol fuel cell (DMFC) from single cell stack to DMFC system; Sensors and electron devices directorate; U.S Army Research Laboratory 2800, Powder Mill Road, Adelphi MD, 20783-1197, *Fuel cell research trends*, pp. 9-70, 2007.

83. ROTH, J.R.; Industrial Plasma Engineering: principles; Institute of Physics, London, 1995.