

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade De São Paulo

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES PtSn/C E MEMBRANAS NAFION-SiO₂ EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO EM ELEVADAS
TEMPERATURAS**

MAURO ANDRÉ DRESCH

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Elisabete Inacio Santiago**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2014

Dedico este trabalho as mulheres da minha vida, que são muitas: minha mãe Elvini, minha irmã Julia, minhas sobrinhas Ana e Elisa e minha esposa Viviane.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha orientadora Dra. Elisabete Inácio Santiago pela dedicação, confiança, amizade e compreensão ao longo do meu mestrado e doutorado, sendo um exemplo a ser seguido;

Ao meu co-orientador Dr. Fabio Coral Fonseca pela ajuda em minha orientação, disponibilidade de equipamentos, confiança e ajuda na interpretação de resultados, além do espelho a ser seguido por mim como profissional;

Ao Dr. Marcelo Carmo, meu orientador durante meu estágio sanduíche no Jülich Forschungszentrum em Jülich – Alemanha, pela amizade, orientação e companheirismo;

Agradeço também, enormemente, a minha colega de mestrado/doutorado Me. Roberta Alvarenga Isidoro, e ao agora Dr. Bruno Ribeiro de Matos, pelo companheirismo, alegria, caráter, proporcionando um ótimo ambiente para todos;

Ao Dr. Marcelo Linardi pela liderança e manutenção da infra-estrutura do Centro de Células a Combustível e Hidrogênio do IPEN, garantindo a todos as condições laborativas necessárias, além de ser um exemplo a ser seguido;

Aos amigos do CCCH, pelo bom convívio nas horas dos cafés, pela amizade e companheirismo durante todo o tempo de realização deste trabalho, seja no laboratório, nos corredores, ou em qualquer lugar que estivéssemos, fora ou dentro do IPEN/USP;

A minha amada esposa Viviane, que amo muito, uma pessoa que veio para tornar minha vida mais completa;

A Capes e ao IPEN, pela bolsa de doutorado e doutorado sanduíche (Programa PDSE) e apoio financeiro;

A minha família, meus pais Eliseu Dresch (*In Memoriam*) e Elveni Teresa Dresch, meus irmãos Marcio Amauri Dresch (*In Memoriam*) e Julia Sinara Dresch pela minha formação pessoal e maravilhosa família que formamos.

Aplicação de catalisadores PtSn/C e membranas Nafion-SiO₂ em células a combustível de etanol direto em elevadas temperaturas

Mauro André Dresch

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a combinação de ânodos e eletrólitos otimizados, para a formação de células a combustível de etanol direto (DEFC), operantes em elevadas temperaturas (130 °C). Como materiais de ânodo, foram produzidos eletrocatalisadores baseados em PtSn/C, com diversas razões atômicas Pt:Sn, preparados pelo método do poliol modificado, essa metodologia possibilita a produção de eletrocatalisadores auto-organizados com estreita distribuição de tamanhos de partículas e elevado grau de liga. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por DRX e stripping de CO. Os resultados mostraram que esses materiais apresentaram elevado grau de liga e Eonset de oxidação de CO em potenciais menores do que os materiais comerciais. Como eletrólito, foram sintetizados híbridos Nafion-SiO₂ com a incorporação do óxido diretamente nos agregados iônicos de diversos tipos de membranas Nafion. Os parâmetros de síntese, tais como o solvente em meio sol-gel, a espessura da membrana, e a concentração do precursor de sílica foram avaliados em termos do percentual de sílica incorporada e da estabilidade mecânica do híbrido. Por fim, ânodos e eletrólitos otimizados foram avaliados em DEFCs nas temperaturas de 80 e 130 °C. Os resultados mostraram um significativo incremento no desempenho de polarização (122 mW cm⁻²), resultado da aceleração na taxa de oxidação de etanol devido ao material de ânodo otimizado e do aumento de temperatura de operação, uma vez que o uso de eletrólitos híbridos possibilita o aumento da temperatura sem perdas de condutividade. Nesse sentido, a combinação de eletrodos e eletrólitos otimizados é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de tais dispositivos.

Application of PtSn/C catalysts and Nafion-SiO₂ membranes in direct ethanol fuel cell at high temperatures

Mauro André Dresch

ABSTRACT

This work has as objective to evaluate anodes and electrolytes in direct ethanol fuel cells (DEFC) operating at high temperature (130 °C). As anode materials, electrocatalysts based on PtSn/C were prepared by Modified Polyol Method with various Pt:Sn atomic ratios. Such methodology promotes self-organized electrocatalysts production with narrow particle size distribution and high alloying degree. The electrocatalysts were characterized by XRD, and CO stripping. The results showed that these materials presented high alloying degree and Eonset CO oxidation at lower potential as commercial materials. As electrolyte, Nafion-SiO₂ hybrids were synthesized by sol-gel reaction, by the incorporation of oxide directly into the ionic aggregates of various kinds of Nafion membranes. The synthesis parameter, such sol-gel solvent, membrane thickness and silicon precursor concentration were studied in terms of silica incorporation degree and hybrid mechanical stability. Finally, the optimized anodes and electrolytes were evaluated in DEFC operating at 80 – 130 °C temperature range. The results showed a significant improvement of the DEFC performance (122 mW cm⁻²), resulted from the acceleration of ethanol oxidation reaction rate due to anode material optimization and high temperature operation once the use of hybrids possibilities the increase of temperature without a significant conductivity loses. In this sense, the combination of optimized electrodes and electrolytes are a promising alternative for the development of these devices.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC).....	18
3.2 Eletrólitos perfluorados ácidos.....	21
3.2.1 Eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂	25
3.3 Eletrocatalisadores para oxidação de etanol	27
3.3.1 Método do poliol	29
4. METODOLOGIA	31
4.1 Síntese e caracterização de eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂	31
4.1.1 Gravimetria.....	33
4.1.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	34
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica por emissão de campo (FE-SEM)	34
4.1.4 Condutividade iônica	35
4.1.5 Espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS)	37
4.2 Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores de PtSn/C pelo método do poliol modificado	38
4.2.1 Difração de raios X (DRX)	39
4.2.2 Oxidação de CO (<i>Stripping</i>).....	39
4.3 Montagem das células a combustível e medidas de polarização.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Caracterização dos eletrocatalisadores PtSn/C obtidos pelo método do poliol modificado	41
5.2 Caracterização dos eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂	46
5.2.1 Análises gravimétricas.....	46
5.2.2 Caracterização físico-química dos eletrólitos Nafion-SiO ₂	49
5.2.3 Condutividade iônica	60
5.3 Curvas de Polarização.....	71
5.3.1 Curvas de polarização de DEFC que utilizam Nafion não modificado como eletrólito e eletrocatalisadores comerciais de PtSn/C.....	71
5.3.2 Curvas de polarização de DEFC que utilizam Nafion-SiO ₂ como eletrólito e eletrocatalisadores comerciais de PtSn/C	75

5.3.3	Curvas de polarização de DEFC que utilizam eletrocatalisadores PtSn/C obtidos pelo método do poliol modificado e eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂	82
6.	CONCLUSÕES	89
7.	APÊNDICES	91
7.1	APÊNDICE A – Curvas de polarização de DEFC que utilizam híbridos Nafion 115-SiO ₂ como eletrólitos e eletrocatalisadores PtSn/C comerciais	91
7.2	APÊNDICE B – Curvas de polarização de DEFC que utilizam híbridos Nafion 117-SiO ₂ como eletrólitos e eletrocatalisadores PtSn/C comerciais	95
7.3	APÊNDICE C – Curvas de polarização de DEFC que utilizam híbridos Nafion Casting-SiO ₂ como eletrólitos e eletrocatalisadores PtSn/C comerciais..	100
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula DEFC	19
Figura 2: Estrutura do ionômero do Nafion.	22
Figura 3: Representação morfológica do Nafion segundo o modelo de micelas invertidas.	23
Figura 4: Esquema das reações de oxidação do etanol (a) via 4 elétrons, gerando ácido acético como sub-produto e; (b) via 12 elétrons.	28
Figura 5: Esquema de síntese de híbridos Nafion-SiO ₂	32
Figura 6: Detalhe do porta amostra utilizado para as medidas de impedância eletroquímica.	36
Figura 7: Visão da linha SANS do Paul Scherer Institute	37
Figura 8: Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C-Basf, PtSn/C – 75:25-Basf e PtSn/C – 70:30 sintetizado pelo método do poliol modificado.	42
Figura 9: Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido.....	44
Figura 10: Imagens da seção transversal das membranas não modificadas: (a) Nafion 115; (b) Nafion 117; (c) Nafion <i>Casting</i>	50
Figura 11: Curvas de DSC obtidas em estado úmido para membranas Nafion 115 e seus híbridos sintetizadas em meio de metanol.	52
Figura 12: Imagens obtidas por FE- SEM da face interna de uma amostra do híbrido N115_0,4Met.	53
Figura 13: a) Imagem obtida por FE-SEM de uma face interna da amostra N115_6,5Iso exibindo os particulados de sílica e; b) Histograma do tamanho médio dos nanoparticulados de silício presentes no interior do híbrido.....	54
Figura 14: Espalhamentos de SANS de membranas Nafion 115 não modificadas em estado úmido e diferentes razões deutério:água.	56
Figura 15: Espalhamentos de SANS para o Nafion 115 não modificado e híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em metanol e iso-propanol em estado seco. ...	58
Figura 16: Espalhamentos de SANS para os híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas de Nafion 115 em meio de metanol (a); e em meio de iso-propanol (b).	59
Figura 17: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o Nafion 115 e híbridos em função do solvente e percentual de SiO ₂	62
Figura 18: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o Nafion <i>casting</i> e seus híbridos em função do solvente e percentual de SiO ₂	64
Figura 19: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura, em meio de etanol (2,0 mol L ⁻¹), para o Nafion 115 e híbridos em função do solvente e percentual de SiO ₂	68

Figura 20: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura, em meio de etanol (2,0 mol L ⁻¹), para o Nafion <i>Casting</i> e seus híbridos em função do solvente e percentual de SiO ₂	70
Figura 21: Comparação de desempenho de polarização e potência, entre células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf (1 mg cm ⁻²) utilizando como eletrólitos membranas Nafion 115 (a, b), Nafion 117 (c,d) e Nafion <i>Casting</i> (e,f) em função da temperatura de operação e fluxo de etanol combustível.	72
Figura 22: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion115-SiO ₂ preparado em meio de iso-propanol.	76
Figura 23: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion117-SiO ₂ preparado em meio de metanol.	79
Figura 24: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos NCast-SiO ₂ preparado em meio de etanol.	81
Figura 25: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o catalisador PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do polioliol para um MEA composto por Membrana Nafion 115 como eletrólito.	83
Figura 26: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o MEA composto pelo catalisador de ânodo PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do polioliol modificado e eletrólito híbrido N115_6,5Iso.	84
Figura 27: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o MEA composto pelo catalisador de ânodo PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do polioliol modificado e eletrólito híbrido N117_13Et.....	85
Figura 28: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o MEA composto pelo catalisador de ânodo PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do polioliol modificado e eletrólito híbrido NCast_15Et.	86
Figura 29: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion-SiO ₂ preparado em meio de metanol.	92
Figura 30: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion115-SiO ₂ preparado em meio de etanol.	94
Figura 31: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion117-SiO ₂ preparado em meio de etanol.	96
Figura 32: Curvas de polarização e potência em função da temperatura para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion117-SiO ₂ preparado em meio de iso-propanol.	98
Figura 33: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos NCast-SiO ₂ preparado em meio de metanol.	101

Figura 34: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos NCast-SiO₂ preparado em meio de iso-propanol. 104

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1: Percentual de SiO ₂ e graus de absorção de água e etanol 2,0 mol L ⁻¹ para membranas Nafion 115, Nafion 117, Nafion <i>Casting</i> e seus híbridos em função do solvente e concentração de SiO ₂	46
Tabela 2: Valores de condutividade para o Nafion e híbridos a 40 e 130 °C obtidos por medidas de impedância eletroquímica e valores de energia de ativação obtidos a partir das inclinações nas regiões predominantes dos mecanismos de Arrhenius e VTF	65
Tabela 3: Valores de potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para os protótipos de DEFCs com diferentes tipos de membranas Nafion como eletrólito	73
Tabela 4: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion 115 em meio de iso-propanol	77
Tabela 5: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion 117 em meio de metanol	80
Tabela 6: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion <i>casting</i> em meio de etanol.....	82
Tabela 7: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos Nafion-SiO ₂ e catalisadores PtSn/C – 70:30 obtidos pelo método do poliálcool modificado.....	87
Tabela 8: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion 115 em meio de metanol	93
Tabela 9: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion 115 em meio de etanol	95
Tabela 10: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion 117 em meio de etanol	97
Tabela 11: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion 117 em meio de iso-propanol	99
Tabela 12: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion <i>casting</i> em meio de metanol.....	102
Tabela 13: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO ₂ sintetizados em membranas Nafion <i>casting</i> em meio de iso-propanol.....	105

LISTA DE ABREVIações

AFM	Atomic Force Microscopy
DAFC	Direct Alcohol Fuel Cell
DEDMS	Dietoxidimetilsilano
DEFC	Direct Ethanol Fuel Cell
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Eoc	Potencial de Circuito Aberto
Eonset	Potencial de início de oxidação
ERH	Eletrodo de Referência de Hidrogênio
FE-SEM	Field Emission Microscopy – Scanning Electron Microscopy
MEA	Membrane Electrode Assembly
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PE	Peso Equivalente
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PSI	Paul Scherer Institute
PTFE	Politetrafluoretileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ROE	Reação Oxidação do Etanol
ROH	Reação Oxidação do Hidrogênio
RRO	Reação de Redução do Oxigênio
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
TEOS	Tetraetilortosilicato
TFE	Tetrafluoretileno
THF	Tetraidrofurano
UR	Umidade Relativa
USAXS	Ultra Small-Angle X-Ray Scattering
VTF	Vogel, Tamman e Fulcher

1. INTRODUÇÃO

Células a combustível são conversores de energia química em energia elétrica e térmica de forma direta. Estes dispositivos se apresentam como candidatos ao suprimento de parte da demanda do consumo de energia em dispositivos estacionários, móveis (veiculares) e portáteis, uma vez que apresentam alta eficiência energética, elevada densidade de potência e ambientalmente amigáveis quando comparado as atuais fontes energéticas^[1].

Dentre os diferentes tipos, as Células a Combustível PEMFC (do inglês – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), ou simplesmente células a combustível PEM, se destacam pela facilidade de operação, robustez, alta estabilidade e densidade de potência, além da versatilidade dos possíveis combustíveis a serem utilizados^[2,3].

O dispositivo básico de uma célula a combustível PEM é o conjunto eletrodos-membrana, conhecido como MEA (do Inglês – *Membrane Electrode Assembly*), composto por 2 (dois) eletrodos, ânodo e cátodo, separados por um eletrólito polimérico trocador de prótons^[4]. Os eletrodos são responsáveis pelas reações eletrocatalíticas da célula, sendo que os materiais que compõem os eletrocatalisadores são empregados em função do tipo de combustível e oxidante, podendo ser baseados em nanoestruturas de metais nobres, geralmente platina (Pt), e suas ligas ou co-catalisadores formados por fases segregadas de Pt e metais oxofílicos^[5].

O eletrólito de uma célula PEM atua como condutor iônico (prótons) e como barreira física, cuja finalidade é evitar o contato direto entre o combustível e o oxigênio (O₂)^[6]. Dentre os eletrólitos trocadores de prótons disponíveis, as membranas de Nafion são as mais utilizadas e se destacam por oferecer alta estabilidade química e mecânica, além de alta condutividade protônica quando hidratadas^[7,8].

O funcionamento de células PEM ocorre a partir da alimentação externa e contínua de um combustível, usualmente hidrogênio (H₂), e um oxidante (O₂) em

temperaturas em torno de 80 °C. No ânodo ocorre a oxidação do combustível, gerando prótons e elétrons. Os elétrons são transportados por um circuito externo do ânodo para o cátodo, enquanto os prótons são transportados até o cátodo através do eletrólito polimérico. No cátodo ocorre a reação de redução do oxigênio, e juntamente com os prótons e elétrons provenientes do ânodo, forma-se a água. Ambas as reações, oxidação do hidrogênio (ROH) e redução do oxigênio (RRO) são reações exotérmicas que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito^[2], e a reação global de formação de água apresenta potencial padrão de 1,23V.

O desempenho de células a combustível PEM é determinado em função de perdas por polarização ou irreversibilidades. Basicamente ocorrem 3 (três) processos distintos de perdas de polarização: Polarização por Ativação, Polarização por Queda Ôhmica e Polarização por Limitação de Transporte de Massa ou Difusão. A Polarização por Ativação está relacionada à limitação cinética das reações de eletrodo, principalmente ao que se refere à lenta reação de redução de oxigênio (RRO). A RRO é considerada a etapa limitante de velocidade dentre as reações de eletrodo, podendo apresentar, em condições normais de operação (~80 °C), sobrepotenciais na ordem de 0,3 – 0,4 V^[9,10]. A Polarização por Queda Ôhmica ocorre em função das resistências impostas pelos componentes da célula, majoritariamente é atribuída ao eletrólito polimérico. Tal polarização recebe este nome uma vez que a mesma é governada pela lei de Ohm. A Polarização por Transporte de Massa é resultante do esgotamento dos gases reagentes na interface eletrodo/eletrólito em elevadas densidades de correntes^[2], e está limitada pela difusão dos reagentes (combustível e oxidante) até a camada eletrocatalítica dos eletrodos de difusão gasosa.

O hidrogênio, principal combustível utilizado em células PEM, pode ser obtido por diferentes formas, desde a reforma a vapor de hidrocarbonetos à eletrólise da água. A eletrólise produz hidrogênio com alta pureza, entretanto, apresenta como principal desvantagem o seu elevado custo. Por outro lado, o hidrogênio oriundo da reforma de combustíveis carbonáceos possui atrativos comerciais, contudo, apresenta impurezas, tais como o monóxido de carbono (CO), que não são toleradas em células PEM. Isso ocorre uma vez que o CO adsorve fortemente nos sítios catalíticos da Pt, bloqueando-os e impedindo a adsorção e oxidação de hidrogênio. Este fenômeno está também relacionado à

baixa temperatura de operação das células PEM (~80 °C) que desfavorece a oxidação do CO a CO₂ (dióxido de carbono) da superfície dos eletrocatalisadores, resultando em uma drástica diminuição do desempenho destes dispositivos^[11,12]. Além desses fatores, problemas associados à distribuição e armazenamento inviabilizam ainda a utilização de H₂ como combustível nas atuais células PEM^[13].

Nesse sentido, as células PEM que empregam álcoois de forma direta como combustível se apresentam como uma alternativa promissora às atuais células, que utilizam H₂ como combustível. As células DAFC (do inglês – *Direct Alcohol Fuel Cell*) possuem tecnologia semelhante às células PEM, porém, apresentam como principal vantagem a utilização de forma direta de álcoois como combustível, sem necessidade de purificações prévias. O etanol, como combustível em células DEFC (do inglês – *Direct Ethanol Fuel Cell*) tem sido considerado promissor devido à: *i*) baixa toxicidade; *ii*) renovabilidade; *iii*) elevada densidade de potência teórica e; *iv*) ser amigável ao meio-ambiente. Particularmente, o etanol é um combustível estratégico para o Brasil, uma vez que o país detém o conhecimento e infraestrutura para a sua produção, armazenamento e distribuição em todo o território nacional. Uma demonstração da importância desse combustível é a crescente participação do etanol na matriz energética nos últimos anos^[14], especialmente no Brasil^[15]. No entanto, problemas relacionados ao baixo desempenho resultante da incompleta oxidação dos álcoois, bem como a contaminação catódica por álcoois que permeiam a membrana polimérica inviabilizam, ainda, a aplicação comercial destes dispositivos.

Diferentemente do H₂, a oxidação da molécula de etanol apresenta complexas etapas intermediárias, tornando o emprego de eletrocatalisadores de Pt na oxidação desse combustível ineficiente devido a dificuldade de quebra da ligação C-C do etanol. Além disso, o elevado cruzamento de etanol do ânodo para o cátodo (*crossover*), decorrente da alta permeabilidade do etanol pelo Nafion, favorece a adsorção de combustível e seus intermediários, parcialmente oxidados, na superfície dos eletrocatalisadores de cátodo, o que gera um potencial misto e uma competição entre a RRO e a ROE no cátodo. Ambos os aspectos contribuem significativamente para a perda de desempenho energético global em DEFCs.

A temperatura de operação de células PEM é limitada em 80 °C pelos atuais eletrólitos de Nafion. O limite de temperatura de operação imposto pelo Nafion ocorre uma vez que o transporte protônico no polímero é fortemente dependente da água retida pela membrana. Com o aumento da temperatura (acima de 100 °C), a pressão de vapor da água aumenta significativamente, o que resulta na diminuição da condutividade protônica do eletrólito por falta de veículos transportadores^[8]. Por outro lado, o aumento da temperatura de operação de uma célula DEFC é desejado, uma vez que as reações de eletro-oxidação são processos termoativados^[16 , 17], contribuindo para o aumento global no desempenho destes dispositivos^[18,19].

Nesse sentido, para o desenvolvimento de células DEFCs com elevado desempenho de operação, se faz necessário o desenvolvimento de eletrólitos alternativos as Nafion, menos permeáveis ao etanol e operantes em elevadas temperaturas (130 °C) com intuito tanto de diminuir a contaminação catódica pelo cruzamento de combustível, quanto de acelerar as reações eletródicas, como resultado do aumento da temperatura de operação.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese de eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ e eletrocatalisadores anódicos PtSn/C, produzidas pelo método do poliol modificado para a aplicação combinada em células a combustível de oxidação direta de etanol (DEFC) operantes em elevadas temperaturas (130 °C).

2.1 Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar híbridos Nafion-SiO₂ em função do percentual de sílica inserido à matriz de Nafion, utilizando diversos solventes em ambiente sol-gel e em diferentes tipos de membranas de Nafion como matriz polimérica. Como solventes, serão avaliados os álcoois metanol, etanol e iso-propanol. Como matrizes poliméricas serão avaliadas as membranas comerciais Nafion 115, produzida por extrusão com espessura média de 127 nm; Nafion 117, também produzida por extrusão, porém com espessura média de 183 nm e; membranas conformadas por “*casting*” com espessura média de 90 nm.

Sintetizar eletrocatalisadores de ânodo bimetálicos a base de PtSn/C, pelo método do poliol modificado, em diversas razões molares entre Pt:Sn, bem como caracterizar estes materiais por diversas técnicas morfológicas e eletroquímicas, onde o material com melhor desempenho será avaliado como protótipo de células a combustível de etanol direto (DEFC) em função da temperatura de operação e fluxo de entrada de etanol combustível.

Por fim, a presente tese de doutorado tem como objetivo avaliar o desempenho de polarização de protótipos de células a combustível DEFC compostos por conjuntos eletrodos-membrana (MEA) otimizados, ou seja, com os materiais de ânodo e os eletrólitos que apresentaram melhores desempenhos individuais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Células a Combustível de Etanol Direto (DEFC)

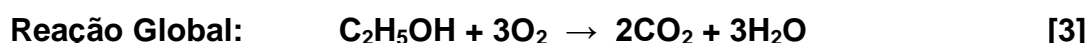
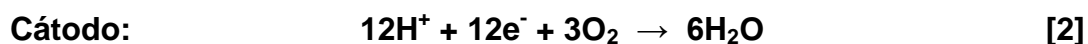
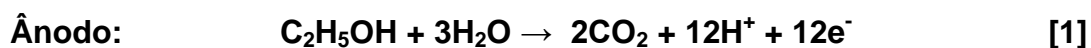
Conforme comentado anteriormente, as células a combustível que empregam álcoois de forma direta como combustível (DAFC) são um subgrupo das células a combustível de membrana polimérica (PEMFC – do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), sendo as células DAFC que utilizam como combustível o etanol são conhecidas pela sigla DEFC (do inglês – *Direct Ethanol Fuel Cell*). A tecnologia deste tipo de célula a combustível foi adaptada das células PEM que empregam hidrogênio, inclusive na construção do MEA^[20].

As primeiras células a combustível que utilizaram álcoois como eletrólito foram as DMFC (do inglês – *Direct Methanol Fuel Cell*), sendo que até hoje tais dispositivos apresentam maiores densidades de potências e estão em um estado de desenvolvimento tecnológico mais avançado. Entretanto, problemas relacionados ao uso do metanol, tais como a elevada toxicidade bem como ao fato da produção de metanol ser primordialmente derivada do petróleo (fonte não renovável) fez com que o uso do etanol como combustível se tornasse atrativo^[20].

Em termos de densidade de potência, as DEFCs que operam em meio alcalino apresentam melhores desempenho em relação às que operam em meio ácido^[21,22], além disso, a cinética de redução de oxigênio em meio básico é favorável, podendo inclusive utilizar metais eletrocatalíticos menos nobres, tais como Fe, Co e Ni^[23,24,25,26,27]. Entretanto, problemas relacionados à corrosão dos componentes da célula, bem como a necessidade de desenvolvimento de eletrólitos mais eficientes em meio alcalino e a carbonatação do eletrólito, dificultam a aplicação comercial desta tecnologia^[22].

Nesse sentido, as células DEFC em meio ácido vêm atraindo atenção, aliado ainda às características renováveis e não tóxicas do etanol, bem como a tecnologia de produção e distribuição de etanol já estarem consolidadas e desenvolvidas.

De maneira teórica, a reação completa de uma DEFC ocorre com a formação de 3 moléculas de água, 2 moléculas de CO₂ e fornece ao circuito elétrico 12 elétrons com potencial padrão de 1,145 V^[28]. As semirreações de ânodo e cátodo, bem como a reação global de uma DEFC, estão apresentadas abaixo:



A Figura 1 apresenta um esquema de funcionamento teórico de uma DEFC, que melhor visualiza o seu funcionamento. Como pode ser verificada, a produção de CO₂ em uma DEFC, quando em funcionamento, ocorre no compartimento anódico, enquanto que no cátodo é produzido água devido a reação de redução de oxigênio.

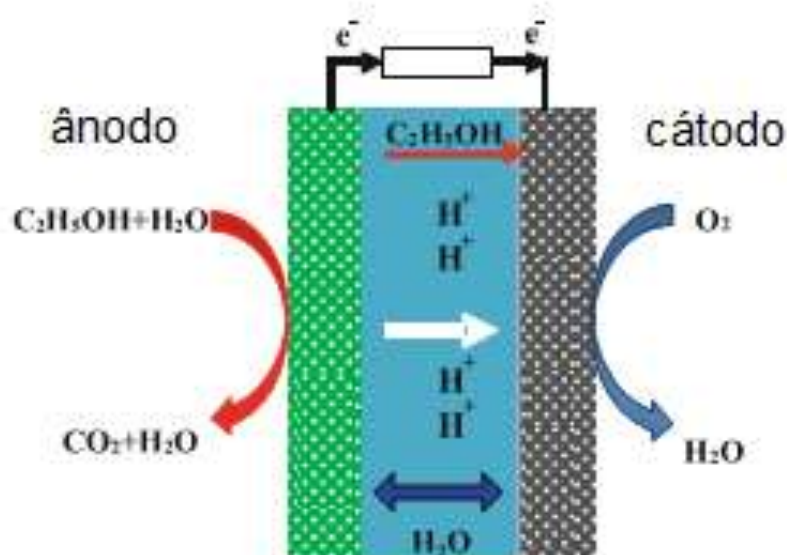


Figura 1: Esquema de funcionamento de uma célula DEFC^[21]
(Adaptada de Brouzgou et al., 2013)

As células DEFCs apresentam elevada densidade teórica de energia, e, aliado ao fato do etanol ser proveniente da biomassa, esta tecnologia é uma alternativa promissora para o desenvolvimento energético de forma sustentável. Entretanto, grandes desafios tecnológicos são ainda necessários para a inserção

comercial destes dispositivos, principalmente no desenvolvimento de eletrocatalisadores mais ativos frente a reação de oxidação de etanol, bem como a otimização dos eletrólitos. Além disso, desafios econômicos também são um entrave à inserção comercial de tais dispositivos. Nesse sentido, pesquisas tem se dedicado a diminuir a carga de metais nobres nos MEAs, bem em otimizar a utilização dos metais eletrocatalíticos^[29,30].

Quanto ao desenvolvimento de catalisadores para DEFCs, as principais pesquisas dedicam-se aos materiais de ânodo, onde Pt e suas ligas são comumente utilizados tanto em meio ácido quanto alcalino, sendo as combinações binárias a base de PtRu/C e PtSn/C as mais utilizadas, e os materiais binários com estanho são os que apresentam os melhores desempenhos energéticos até o presente momento, apesar da baixa eficiência na conversão do etanol a CO₂^[31,32,33]. Por outro lado, pesquisas mostraram que materiais ternários a base de PtRhSnO₂ apresentaram resultados promissores, podendo levar para a oxidação de EtOH a CO₂^[34,35]. Além disso, estudos mostraram que a substituição do suporte eletrocatalítico comumente utilizado (carbono), pode aumentar a taxa de conversão de etanol à dióxido de carbono^[36]. Estudos mostraram ainda que, em elevadas temperaturas de operação (150 °C), a platina é o metal que melhor apresenta conversão do etanol a CO₂^[37,38,39], entretanto, devido à lenta cinética dessa conversão, estes dispositivos apresentam baixos desempenhos energéticos, além do fato da necessidade da substituição do eletrólito de Nafion para operações acima de 100 °C.

No que se refere ao eletrólito utilizado em DEFCs, as membranas de Nafion são os atuais eletrólitos padrões destes dispositivos, sendo que o principal desafio para a otimização dos eletrólitos é o controle do cruzamento de combustível do ânodo ao cátodo (*crossover*). Diversos estudos avaliaram o efeito do *crossover* de etanol e o consequente potencial misto formado, bem como, avaliaram a queda da condutividade iônica do eletrólito polimérico em meio de etanol e a influência do etanol nas propriedades de condução protonica do Nafion^[40,41,42,43,44]. Além disso, foi demonstrado que o oxigênio também atravessa o eletrólito polimérico até o ânodo, reagindo e oxidando quimicamente etanol inferindo perdas de desempenhos energéticos^[45,46].

Quanto ao desempenho de polarização, fatores operacionais tais como a concentração e fluxo da solução de etanol utilizada como combustível e a

temperatura de operação da célula são fatores que interferem diretamente o desempenho destes dispositivos^[47].

Os melhores desempenhos de polarização (em termos de densidade de potência) para DEFCs operantes em meio ácido foram obtidos com MEAs confeccionados utilizando elevadas cargas de platina em ambos os eletrodos, e os melhores resultados obtidos reportam 110 mW cm^{-2} de potência máxima com temperatura de operação de $145 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[48].

Nesse sentido, o aprimoramento das células DEFCs que operam em meio ácido passam, necessariamente, pelo desenvolvimento de novos eletrodos e a otimização dos atuais eletrólitos.

3.2 Eletrólitos perfluorados ácidos

Ionômeros perfluorados são os principais materiais utilizados como eletrólitos em células a combustível do tipo PEM. Atualmente, diversas companhias produzem ionômeros perfluorados sob diversas marcas registradas como o Nafion (Dupont), o Flemion (Asahi Glass), a Aciplex (AsahiKasei), o Dow (Dow Chemicals) e o Hyflon (Solvay Solexis), visando aplicações destes ionômeros como eletrólitos em processos eletroquímicos^[49]. Os diferentes eletrólitos diferem quanto a sua composição, densidade específica e grupamentos laterais, entretanto, todos possuem como característica uma segregação entre as fases hidrofílicas e hidrofóbicas. Dentre os ionômeros perfluorados utilizados como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, destacam-se as membranas Nafion produzidas pela DuPont, sendo até o presente momento, o eletrólito padrão em células a combustível do tipo PEM.

O Nafion é um polímero da classe dos ionômeros que foi desenvolvido pela DuPont no final da década de 1960, tendo como principal objetivo ser utilizado como eletrólito na indústria de Cloro/Soda^[8]. Entretanto, devido as suas excelentes propriedades de condução iônica, estabilidade tanto em meio oxidante quanto em meio redutor, sua utilização foi estendida para aplicações em células PEM^[8].

O Nafion é um copolímero produzido a partir do tetrafluoretileno (TFE), onde grupos laterais de éter-vinila perfluorados com grupos sulfônicos ácidos terminais são incorporados à matriz de politetrafluoretileno (PTFE), conforme

apresentado na Figura 2. Devido à sua composição, apresenta duas regiões distintas: uma região hidrofóbica inerente à estrutura apolar do polímero, composta de grupamentos de PTFE e, uma região hidrofílica inerente aos grupos laterais sulfonados, responsável pela alta absorção de água e também pela condução protônica. Os estados de umidificação alteram significativamente suas propriedades de condução protônica e resistência mecânica^[50].

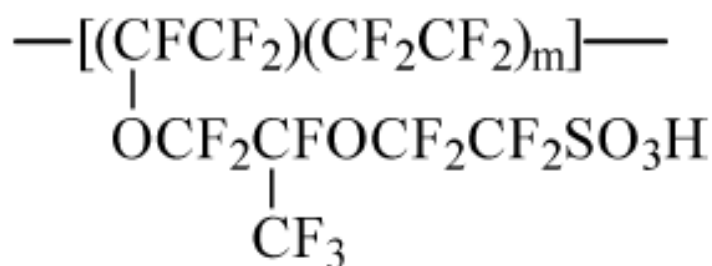


Figura 2: Estrutura do ionômero do Nafion^[5].

O peso equivalente (PE) do Nafion é definido em função da massa do polímero por mol de grupos sulfônicos. A expressão que representa seu peso equivalente, com a unidade monomérica variável, é a seguinte:

$$\text{PE} = 100m + 446 \quad (\text{Eq. 1})$$

sendo, m a quantidade de carbonos entre os grupos laterais do TFE, cujos valores podem variar entre 6 e 14. Exemplificando, para m igual a 6,5, o peso equivalente deste polímero é de aproximadamente 1100 g mol^{-1} , como, em geral, é especificado pelo fabricante^[51].

A estrutura das membranas Nafion possui como particularidade o fato dos grupamentos terminais iônicos se agregarem, originando uma segregação entre as fases hidrofóbica e hidrofílica do ionômero, sendo a característica primária da sua estrutura. Entretanto, a sua estrutura ainda é tema de diversas reflexões e muitas controvérsias.

Os modelos estruturais do Nafion foram propostos a partir de combinações entre análises de absorção de água, espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS, do inglês - *Small Angle X-ray Scattering*) e espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS, do inglês - *Small Angle Neutron Scattering*). De uma

maneira geral, os trabalhos relatam que a morfologia do Nafion é formada pela matriz polimérica de PTFE (*backbone*), com os grupamentos polares sulfônicos dispostos na forma de agregados iônicos (*clusters polares*) ou canais hidrofílicos dispersos pela matriz hidrofóbica do PTFE, mas diferem quanto à interpretação de como estes agregados estão conectados.

O primeiro modelo estrutura do Nafion foi proposto por Gierke *et al.*^[51], que relata a morfologia do Nafion como sendo composta por uma rede de micelas invertidas polares, com os grupos sulfônicos formando agregados iônicos interligados por canais de difusão (Figura 3a). Estas redes micelares formariam, segundo este modelo, uma rede tridimensional de agregados iônicos percolados (Figura 3b) que explicaria a alta condutividade apresentada por este polímero.

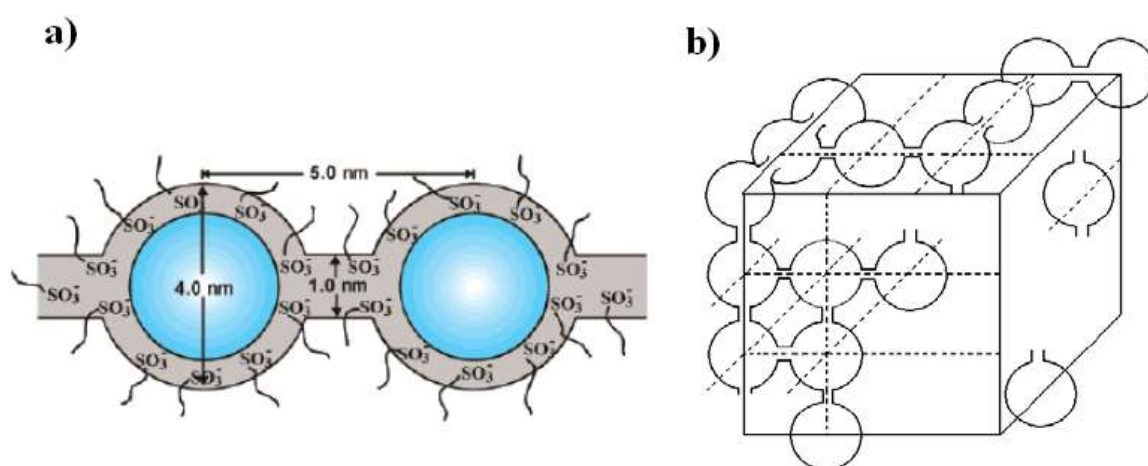


Figura 3: Representação morfológica do Nafion segundo o modelo de micelas invertidas: a) clusters iônicos micelares e; b) rede tridimensional dos clusters polares no interior da matriz de Nafion^[51].

(Adaptada de Gierke *et al.*, 1983)

O diâmetro médio dos agregados, segundo este modelo, foi estimado com base na deformação elástica do material e valores de condutividade iônica em função do grau de hidratação. Nessa proposta, os agregados iônicos apresentam diâmetros médios de 4 nm, interconectados por canais de difusão de 1 nm de diâmetro.

O modelo de Gierke ainda é referência, mas bastante controverso^[8,52,54], principalmente no que se refere à formação da rede tridimensional dos agregados iônicos. Estas divergências ocorrem, principalmente, devido à anisotropia observada para o Nafion produzido pelo processo de extrusão. A deformação anisotrópica do Nafion sugere sua morfologia como sendo do tipo *core-shell* e,

apesar dos avanços quanto à interpretação da sua morfologia, não há consenso sobre o assunto^[52,53,54].

Estudos mostram que o método de conformação do ionômero na formação de membranas de Nafion está diretamente associada ao direcionamento dos canais hidrofílicos^[55]. Membranas obtidas por extrusão apresentam-se isotrópicas, enquanto que membranas conformadas por moldagem (*casting*) apresentam uma tendência anisotrópica^[56,57]. Além disso, os canais hidrofílicos em membranas conformadas por extrusão apresentam direcionamento no sentido da produção do filme (radial a sua espessura), enquanto que membranas conformadas por moldagem (*casting*) apresentam a orientação preferencial dos canais hidrofílicos no sentido perpendicular a sua espessura devido ao processo de evaporação dos solventes, durante a formação do filme polimérico.

Por outro lado, o método de conformação utilizado na produção de membranas de Nafion pode conferir ao polímero características estruturais distintas, onde a rede tridimensional hidrofílica proposta por Gierke^[7] apresenta falhas. Cabe ressaltar que o direcionamento dos canais hidrofílicos do Nafion altera significativamente as propriedades de condução protônica das membranas, tendo efeitos diretos em resultados de polarização de células a combustível.

Estudos recentes, combinando técnicas de caracterização como: microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (AFM), ressonância magnética nuclear (RMN), e espalhamentos de raios X e nêutrons a baixos ângulos (SAXS e SANS) comprovaram a presença de estruturas alongadas com dimensões nanométricas no interior de membranas Nafion^[58, 59, 60]. Medidas de SAXS e SANS em soluções diluídas de Nafion sugeriram a presença de nanoparticulados cilíndricos com raios de ~2,5 nm e comprimento de ~100 nm^[61,62]. Tais resultados indicam que os agregados iônicos do Nafion, ou canais hidrofílicos, formados pelas terminações sulfônicas dos grupamentos laterais do ionômero, apresentam formatos alongados cilíndricos e estariam dispersos aleatoriamente sobre a região hidrofóbica (PTFE). Em geral, o diâmetro médio dos agregados é 2,5 nm quando secos e de 4 nm quando hidratados, mas podem sofrer variações devido a quantidade de água e/ou solvente absorvido pelo polímero, e podem ser direcionados de acordo com o método de conformação da membrana^[57,55,63].

3.2.1 Eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂

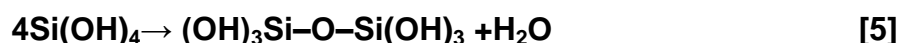
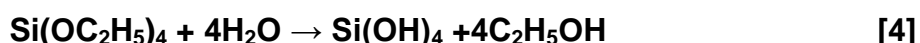
Atualmente são utilizadas membranas Nafion como eletrólitos padrão em células DEFC. Entretanto, conforme comentado anteriormente, estes eletrólitos apresentam limitações no que se refere à temperatura de operação e à alta permeabilidade de combustíveis líquidos. Nesse sentido, a busca por membranas iônicas que permitam o funcionamento, de forma estável, em células a combustível a temperaturas mais elevadas (~130 °C) é necessária para a viabilidade desta tecnologia, sendo necessário pesquisas aplicadas em novos materiais poliméricos ou a otimização das propriedades das membranas já existentes para tal uso^[64,65].

Como proposta de otimização das atuais membranas Nafion apresentam-se as membranas orgânico-inorgânicas, que são eletrólitos formados a partir da inserção de uma fase inorgânica, geralmente óxidos higroscópicos, tais como TiO₂^[66,67,68], SiO₂^[69,70,71] e ZrO₂^[72] no interior de uma matriz polimérica (Nafion).

A componente inorgânica inserida na formação dos eletrólitos orgânico-inorgânico possibilita o aumento na temperatura de operação destes dispositivos, uma vez que atua na manutenção (retenção) de água em altas temperaturas de operação (>100 °C). O aumento da temperatura de operação de células DEFCs é desejado, uma vez que os processos eletroquímicos, incluindo a ROE e RRO, são cineticamente favorecidos em temperaturas elevadas^[73] por se tratarem de processos termicamente ativados. O aumento da temperatura de operação atua de forma direta nas propriedades intrínsecas dos catalisadores, auxiliando as reações eletrocatalíticas de interface, beneficiando os processos de eletrodo^[74]. Além disso, a inserção da fase inorgânica atua como uma barreira física, bloqueando os canais hidrofílicos da matriz de Nafion, impedindo fisicamente o cruzamento do álcool combustível até o cátodo, diminuindo os efeitos de potencial misto catódico, com consequente melhora no desempenho de células DEFC.

Dentre os óxidos estudados para a formação de membranas orgânico-inorgânica, as membranas contendo dióxido de silício (SiO₂) conciliam uma alta capacidade de absorção de água com a possibilidade de síntese em escala nanométrica da partícula inorgânica, coerente com os *clusters* hidrofílicos do Nafion (~4 nm). A síntese de membranas híbridas Nafion-SiO₂ por rota sol-gel foi inicialmente proposta e amplamente estudada por Mauritz *et al.*^[75,76,77,78]. Este

processo é baseado na imersão de membranas comerciais de Nafion em precursores alcoólicos de silício, tais como o Tetraetilortosilicato (TEOS) e o Dietoxidimetilsilano (DEDMS), os quais possibilitam a síntese de géis de sílica com distribuição homogênea das partículas óxidas ao longo da espessura da matriz polimérica^[70]. As reações de hidrólise e condensação são promovidas pela adição de água ou soluções ácidas ou básicas (catalisadores), conforme as reações [4] e [5].



Embora a formação dos nanoparticulados ocorra preferencialmente nos agregados hidrofílicos da matriz polimérica, devido ao fato da reação [4] ocorrer em meio aquoso, a estabilidade da fase inorgânica sintetizada em baixas temperaturas é comprometida. A presença de fases hidróxiladas, tais como Si(OH)_4 , resultantes da incompleta reação de condensação (reação 5), são passíveis de lixiviação. Estudos de estabilidade dos híbridos Nafion- SiO_2 preparados pela metodologia proposta por Mauritz foram realizados por imersão das membranas em água quente. A lixiviação de particulados superficiais foi evidenciada, entretanto, grande percentual de sílica em seu interior foi mantido, indicando que a fase inorgânica estável está fortemente ligada a matriz polimérica^[79].

Watanabe *et al.*^[67,69] prepararam híbridos baseados em Nafion- TiO_2 e Nafion- SiO_2 pela metodologia proposta por Mauritz e observaram que os nanoparticulados lixiviam da membrana quando submetidos a tratamentos em meio ácido, justamente devido à presença de fases hidróxiladas no interior do híbrido. Os autores observaram ainda que o percentual da fase hidróxilada é significativamente reduzida quando a síntese dos particulados ocorre na presença de catalisadores das reações sol-gel e com o aumento da temperatura ($\sim 70^\circ\text{C}$), pois favorecem as reações de condensação dos precursores de SiO_2 .

Resultados obtidos por AFM demonstraram que as membranas de Nafion apresentam características distintas quando imersos em diferentes álcoois,

apresentando topografia mais rugosa quando na presença de metanol e mais lisa em iso-propanol. Tal observação sugere que a incorporação de sílica em membranas de Nafion é dependente do solvente (álcool) utilizado no ambiente sol-gel^[80,81].

Considerando que os vários parâmetros de síntese na rota sol-gel são determinantes para a formação de sílica com propriedades morfológicas específicas, é de se esperar que esses parâmetros também influenciem a síntese dos híbridos Nafion-SiO₂ e, conseqüentemente, a resposta em células a combustível em elevadas temperaturas de operação. Nesse contexto, a avaliação dos parâmetros de síntese dos híbridos Nafion-SiO₂ são fatores determinantes na síntese de híbridos estáveis e ativos como eletrólitos de células PEM em elevadas temperaturas de operação.

3.3 Eletrocatalisadores para oxidação de etanol

Como citado anteriormente, a reação de oxidação de etanol (ROE) é de grande interesse técnico-científico no desenvolvimento de DEFCs. A reação de eletro-oxidação do etanol ainda não está completamente elucidada, entretanto, existe um consenso da existência de, pelo menos, 2 (duas) diferentes rotas de oxidação eletroquímica^[82]. A Figura 4 apresenta um esquema das duas rotas reacionais propostas, sendo denominada rota via 4 elétrons (Figura 4a) a reação que envolve a oxidação parcial do etanol a acetaldeído e/ou ácido acético, e a rota via 12 elétrons (Figura 4b) a reação de oxidação completa de etanol a CO₂. Em baixas temperaturas (~80 °C), a reação de oxidação ocorre majoritariamente via 4 elétrons, alcançando somente as etapas de formação de acetaldeído e ácido acético. Essa limitação se deve pela dificuldade dos atuais eletrocatalisadores de atuarem na clivagem da ligação C-C, presente na molécula do etanol, para a formação do CO₂.

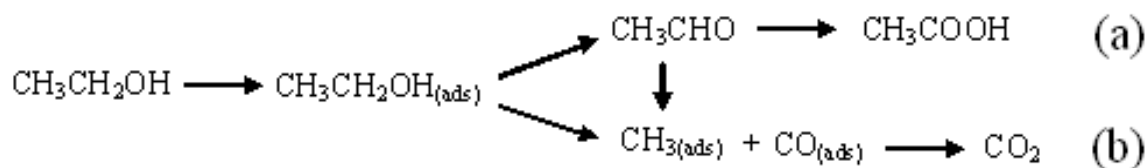


Figura 4: Esquema das reações de oxidação do etanol (a) via 4 elétrons, gerando ácido acético como sub-produto e; (b) via 12 elétrons, levando a formação de CO_2 ^[82].

(Adaptada de Anjos et al., 2007)

O desenvolvimento de eletrocatalisadores binários para DEFC a base de Pt e elementos oxofílicos (elementos com afinidade por oxigênio) tem se mostrado eficiente no sentido de minimizar os efeitos de envenenamento por subprodutos da oxidação de etanol (espécies *CO-like*), aumentando a eficiência eletrocatalítica global de uma célula DEFCs comparativamente em relação aos catalisadores de Pt pura^[83,84,85].

A adição do segundo metal atua na atividade eletrocatalítica da reação, basicamente, por 2 mecanismos^[82, 86, 87]: *i*) mecanismo bifuncional, no qual o elemento oxofílico fornece espécies oxigenadas para a oxidação de CO a CO_2 em sobrepotenciais mais negativos que a Pt, ou *ii*) efeito eletrônico, que devido à forte interação entre os elementos Pt-M, observada em ligas, leva ao enfraquecimento das ligações Pt-CO, favorecendo assim a dessorção de CO. Ambos os mecanismos são dependentes das características físico-químicas dos eletrocatalisadores, tais como morfologia, tamanho de partícula e dispersão dos metais, sendo estes aspectos fortemente dependentes da metodologia de preparação^[88,89,90].

Dentre os catalisadores binários mais efetivos na oxidação de etanol destacam-se os baseados em Platina-Estanho suportados em carbono (PtSn/C)^[84,91,92,93,94]. Entretanto, apesar dos avanços na eletrocatalise de etanol, em baixas temperaturas, a oxidação completa de etanol a CO_2 ainda não é observada, o que acarreta na produção de dispositivos com baixo desempenho e, conseqüentemente, limitada aplicação.

3.3.1 Método do poliol

A escolha do método de preparação dos catalisadores influencia diretamente o tamanho e a dispersão das partículas, que por sua vez desempenha um papel de grande importância em termos de atividade eletrocatalítica e, por esse motivo, deve ser avaliado adequadamente^[95,96,97].

Uma das metodologias de síntese mais tradicionais de preparo de eletrocatalisadores binários é a deposição do precursor do segundo metal sobre Pt/C, seguida de tratamento térmico em elevadas temperaturas (700 °C) para a formação de ligas, também chamado de impregnação. Esta metodologia pode perfeitamente ser utilizada no preparo de nanoligas bimetálicas, entretanto, a exposição em elevadas temperaturas tem relação direta com propriedades finas dos materiais, tais como o crescimento de partícula. Como alternativa ao uso de elevadas temperaturas no processo de síntese de nanopartículas, diferentes propostas têm sido empregadas, tais como a deposição simultânea de precursores metálicos em baixas temperaturas, síntese com agentes redutores, e o uso de complexos coloidais como em microemulsões ou pelo método de poliol^[94,98,99].

A presente tese destaca o preparo de eletrocatalisadores binários pelo método do poliol. Esta rota de síntese foi inicialmente desenvolvida por Fièvet *et al.*^[100] onde um diol ou poliálcool era utilizado como solvente e agente redutor simultaneamente para a preparação de ligas de FePt (Ferro-Platina) para aplicação em mídias eletromagnéticas. A proposta sintética de Fievet consiste na dissolução do precursor metálico no poliálcool, seguida da redução do metal em solução. Dessa maneira o álcool atua no meio reacional como um solvente e agente redutor simultaneamente. Essa rota sintética promove a formação de ligas metálicas nanoparticuladas auto-organizadas com estreita distribuição de tamanhos de partículas^[100].

Uma interessante variação desta metodologia foi introduzida por Sun *et al.*^[101]. Os autores substituíram o álcool de cadeia curta (etilenoglicol) por um diol de cadeia longa (hexadecanodiol) que atua como solvente e agente redutor na síntese de FePt, com concomitante adição de ácido oléico e oleilamina, utilizados como estabilizantes e inibidores de crescimento das nanopartículas formadas. Posteriormente, outra etapa foi incorporada à síntese com a adição de um super-

hidreto (triethylborohidreto de lítio – $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$) como agente redutor adicional^[102]. O uso de estabilizadores leva a um melhor controle do processo de nucleação e crescimento de partículas, o que resulta na obtenção de nanopartículas altamente monodispersas. Por outro lado, a adição do super-hidreto promove a redução quase imediata dos íons metálicos em meio reacional, promovendo uma nucleação de forma desordenada com difícil controle no tamanho médio das nanopartículas. Neste sentido, o uso de estabilizantes e inibidores de crescimento tem papel fundamental, evitando que ocorra a nucleação com concomitante redução de partículas uma sobre as outras. Esta variação da metodologia tradicional do poliol foi chamada de método do poliol modificado.

O emprego de eletrocatalisadores produzidos pelo método do poliol, e utilizados em células PEM, é descrito por Santiago *et al.*^[103], onde os autores relatam a preparação de nanopartículas de PtCo/C com uma estreita distribuição de tamanho de partículas ($1,9 \text{ nm} \pm 0,2$). Nanocatalisadores bimetálicos a base de PtFe/C foram estudados por Malheiro *et al.*^[104,105] utilizando a metodologia de preparo por poliol. Os resultados mostraram que os materiais obtidos apresentaram superfície rica em platina com atividade catalítica superior, frente a RRO, quando comparados a eletrocatalisadores baseados em platina pura na ausência de metanol.

A síntese de catalisadores bimetálicos pelo método do poliol, baseados em PtRu/C e PtSn/C para serem empregados como ânodos em células DEFC é relatada na literatura, entretanto, estes trabalhos relatam a metodologia tradicional do poliol, utilizando etilenoglicol como o poliálcool redutor e sem o uso do superhidreto^[106,107,108].

Uma comparação direta entre catalisadores efetivos frente na oxidação do etanol mostrou que dentre as diferentes combinações Pt-M preparados pela metodologia do poliol convencional, o PtSn/C é mais ativo em relação ao PtRu/C^[109]. Este resultado é explicado em função da oxidação de etanol ocorrer preferencialmente via efeito eletrônico em PtSn/C, uma vez que os materiais produzidos pelo método de poliol possuem elevados graus de liga. Contrariamente, catalisadores baseados em PtRu/C atuam preferencialmente via mecanismo bifuncional, uma vez que o rutênio apresenta fortes características de formação de óxidos^[110,111].

4. METODOLOGIA

4.1 Síntese e caracterização de eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂

Os híbridos Nafion-SiO₂ foram sintetizados utilizando como matrizes poliméricas membranas comerciais 115 e 117 (127 e 183 μm de espessura respectivamente) bem como membranas Nafion produzidas por moldagem^[112] (*casting*) com espessura de $\sim 90 \mu\text{m}$.

O preparo de membranas Nafion por *casting* consiste na formação de filmes poliméricos a partir da evaporação dos solventes de uma solução de Nafion. Para a formação de membranas estáveis é necessária a utilização de solventes com alto ponto de ebulição, como o dimetilsulfóxido (DMSO)^[113,114], onde o solvente atua como plastificante e possibilita o processamento do filme em alta temperatura, fornecendo energia térmica suficiente para obter uma estrutura morfológica semelhante às membranas comerciais extrudadas^[115]. Para a preparação das membranas Nafion *casting*, adotou-se a seguinte metodologia: a solução comercial de Nafion 5% em massa (DuPont) foi re-solubilizada em dimetilsulfóxido (DMSO – Aldrich). Para tanto, a solução de Nafion foi evaporada a 80 °C até se obter um resíduo viscoso, que foi redissolvido em DMSO, obtendo novamente uma solução com concentração de 5% em massa de Nafion, que foi mantida sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Esta solução foi utilizada na confecção dos filmes poliméricos de Nafion. A conformação dos filmes foi realizada pela deposição das dispersões de Nafion em um molde de PTFE com a evaporação do solvente (DMSO) em um forno resistivo. A evaporação foi realizada a 160 °C por 5 horas com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O controle da espessura do filme polimérico ocorreu pela quantidade de solução de Nafion redissolvida em DMSO vertida no molde.

Todas as membranas foram previamente tratadas com peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - 3%) a 80 °C, com o objetivo de eliminar possíveis impurezas orgânicas provenientes dos processos de produção das membranas, seguido de

uma série de banhos em água ultra-pura a 80 °C, para eliminar os traços de H₂O₂. Posteriormente, as membranas de Nafion foram submetidas a um tratamento em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄ - 0,5 mol L⁻¹) a 80 °C por 1 hora para a obtenção da forma ácida do polímero, sendo em seguida, lavadas exaustivamente com água ultra-pura 80 °C para eliminação dos resíduos ácidos.

As variáveis utilizadas na síntese dos híbridos Nafion-SiO₂ foram otimizadas em estudos prévios^[116] em membranas Nafion 115 e adotadas no presente trabalho. Como já citado, os híbridos Nafion-SiO₂ foram produzidos pela incorporação “*in-situ*” de SiO₂ por meio de reações sol-gel em matriz polimérica de Nafion. Como solvente, foram utilizados metanol, etanol e iso-propanol, e 2 concentrações de TEOS (0,7 e 2,0 mol L⁻¹) para cada solvente analisado, com o intuito de se obter diferentes percentuais de SiO₂ no híbrido formado. A Figura 5 mostra o esquema adotado para a síntese dos híbridos Nafion-SiO₂.

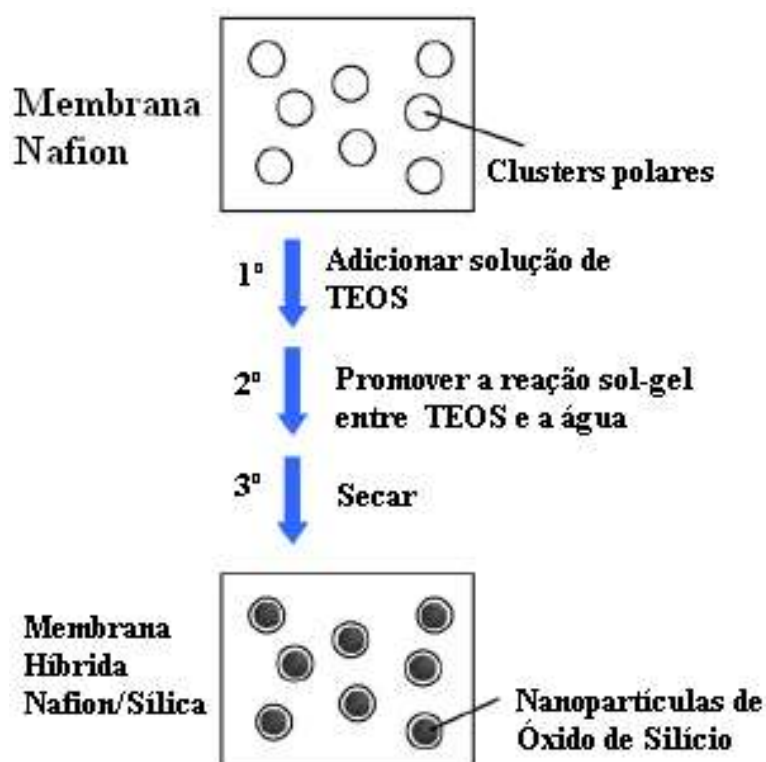


Figura 5: Esquema de síntese de híbridos Nafion-SiO₂^[117].
(Adaptado de XI, J. et. al., 2007)

Previamente à incorporação da sílica, as membranas foram secas em estufa a vácuo a 105 °C durante 24 horas para a determinação de sua massa seca. Em seguida, as membranas foram mantidas no solvente por 30 minutos

para seu intumescimento, posteriormente, foi adicionado o precursor de silício (TEOS). Essa etapa de intumescimento é feita para favorecer a incorporação do precursor inorgânico no interior da membrana. A mistura TEOS-Solvente-Membrana foi mantida por 30 minutos em frasco hermeticamente fechado. A seguir, foi promovida a reação de hidrólise do TEOS via catálise ácida pela adição de ácido nítrico (HNO_3 - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Os híbridos sintetizados foram tratados termicamente a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para promover a reação de condensação dos hidróxidos de silício e, conseqüentemente, a estabilização da fase inorgânica (SiO_2).

Após a incorporação da sílica, os híbridos foram novamente tratados em solução de H_2SO_4 - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, seguido de sucessivos banhos de água ultra-pura com o intuito de eliminar partículas superficiais e fases hidróxidas passíveis de lixiviação, bem como manter o híbrido formado na forma ácida (H^+).

A nomenclatura dos híbridos foi atribuída em função da membrana utilizada como matriz polimérica; do percentual de SiO_2 inserido à matriz de Nafion e; do solvente utilizado em meio sol-gel. Assim os híbridos sintetizados com membranas Nafion 115 tiveram a nomenclatura iniciada com o prefixo "N115", seguidos por um afixo indicando o percentual em massa de sílica inserido no híbrido, e pelo sufixo com as iniciais do solvente. Exemplificando, o híbrido sintetizado usando a matriz polimérica de Nafion 117, com percentual de silício de 3% no híbrido, sintetizado em meio de Metanol foram chamados de "N117_03Met".

4.1.1 Gravimetria

O percentual de incorporação de SiO_2 nos híbridos foi analisado por gravimetria. Para tanto, as membranas Nafion foram previamente tratadas a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo por 24 horas e sua massa inicial foi obtida em balança analítica (Kern 770). Após a incorporação da sílica, os híbridos foram novamente secos e a sua massa determinada. O percentual de incorporação de SiO_2 foi obtido pela diferença entre a massa inicial e a final, dividido pela massa da membrana inicial, de acordo com a equação abaixo:

$$\%_{SiO_2} = \frac{M_F - M_i}{M_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo, $\%_{SiO_2}$ o percentual de sílica incorporada no híbrido; M_F a massa final do híbrido Nafion-SiO₂ e M_i a massa inicial da membrana de Nafion seca.

Os coeficientes de absorção de água e etanol (2,0 mol L⁻¹) foram estimados pela razão entre a diferença das massas úmidas e secas com a massa seca, de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta M = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo, ΔM o coeficiente de absorção de água/etanol; M_u a massa da amostra úmida e; M_s a massa da amostra seca.

A massa seca das amostras foi obtida após tratamento térmico a 105 °C por 24 horas sob vácuo, e a massa úmida foi obtida após imersão em água/etanol por 1 hora em temperatura ambiente.

4.1.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea tanto do Nafion quanto dos híbridos Nafion-SiO₂ foi determinada por análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC). A taxa de aquecimento das análises foi de 20 °C min⁻¹ variando a temperatura de -50 °C a 220 °C em atmosfera de nitrogênio em um equipamento DSC 822 Mettler–Toledo.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica por emissão de campo (FE-SEM)

A morfologia das membranas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por emissão de campo (FE-SEM), e por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-6510LV, equipado com um espectrômetro OXFORD com detector de estado sólido Si(Li), enquanto que as imagens obtidas por emissão de campo foram realizadas utilizando um

equipamento JEOL – modelo JSM-6701F, equipado com um detector de EDX – Thermo Scientific, modelo NORAN.

Para as análises de MEV, as amostras foram preparadas pelo cisalhamento da sua seção transversal em nitrogênio líquido, e posteriormente recobertas com carbono e posicionadas de maneira a se observar a seção transversal dos híbridos, ou seja, a sua espessura, enquanto que para as análises de emissão de campo, o interior das amostras foi exposto por meio de um corte na membrana utilizando uma lâmina diamantada, onde os filetes obtidos foram fixados no suporte do microscópio com o auxílio de uma fita de carbono de dupla face, sem recobrimento.

4.1.4 Condutividade iônica

A determinação da condutividade iônica dos híbridos Nafion-SiO₂ foi feita por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na direção transversal das amostras, utilizando um analisador de frequência Solartron 1260, com excitação DC de 100 mV em uma faixa de frequência de 100 Hz a 1 MHz. A condutividade foi analisada em equilíbrio de vapor de água e em equilíbrio de vapor de etanol (2,0 mol L⁻¹). As medidas em equilíbrio de vapor de água e etanol foram analisadas em função da temperatura, no intervalo de 40 a 130 °C com umidade relativa de 100%. A realização de medidas em equilíbrio com vapor de solução de etanol 2,0 mol L⁻¹ foi motivada devido ao fato de tais soluções terem sido adotadas como o combustível nas DEFCs estudadas neste trabalho.

Para a realização das medidas, foi utilizado um porta-amostra hermeticamente fechado que possibilitou o condicionamento da amostra tanto em função da temperatura quanto em função da umidade relativa (UR)^[118]. O porta-amostra consiste em um aparato de aço inox dividido em dois compartimentos interligados: *i*) um compartimento inferior que consiste em um reservatório de água e; *ii*) um compartimento superior que consiste no porta amostra. Ambos os compartimentos são dotados de resistências aquecedoras e controladores de temperatura independentes (termopares tipo K) que possibilitou o monitoramento da temperatura, mantendo ou variando o grau de umidificação da amostra por meio da diferença de pressão de vapor de água saturada entre os compartimentos, conforme detalhado na Figura 6.

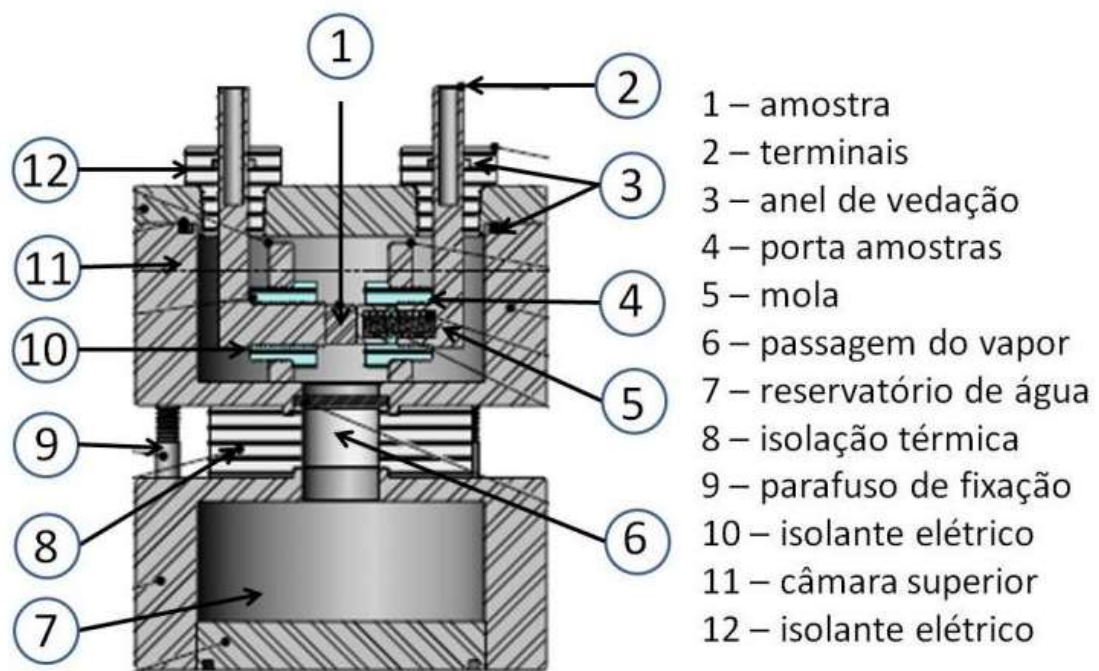


Figura 6: Detalhe do porta amostra utilizado para as medidas de impedância eletroquímica^[118].

As medidas realizadas em umidade relativa de 100% foram obtidas mantendo ambos os compartimentos na mesma temperatura, enquanto que as medidas em baixas URs, o controle de umidade relativa foi obtido por meio da seguinte equação:

$$UR = \frac{pT_i}{PT_s} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo, UR a umidade relativa, p a pressão parcial do vapor saturado, P a pressão de vapor efetivo e, T_i e T_s as temperaturas dos compartimentos inferior e superior respectivamente.

As membranas foram posicionadas entre tecidos de carbono para maximizar o contato elétrico e fixadas no compartimento superior do porta-amostra entre eletrodos de aço inox. A resistência das amostras foi obtida no diagrama de Nyquist no ponto de intersecção do eixo real com o imaginário em altas frequências.

4.1.5 Espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS)

Medidas de espalhamento de nêutrons a baixos ângulos foram realizadas em amostras secas, úmidas e em soluções água/deutério no Laboratório de Espalhamento de Nêutrons – SINQ-II do Paul Scherer Institute (PSI) em Villigen – Suíça para membranas Nafion e híbridos Nafion-SiO₂, com o intuito de se avaliar possíveis alterações morfológicas após a incorporação de sílica. A Figura 7 apresenta os detalhes do laboratório de espalhamentos de nêutrons, bem como do amostrador e células de quartzo utilizadas para acondicionar as amostras analisadas.

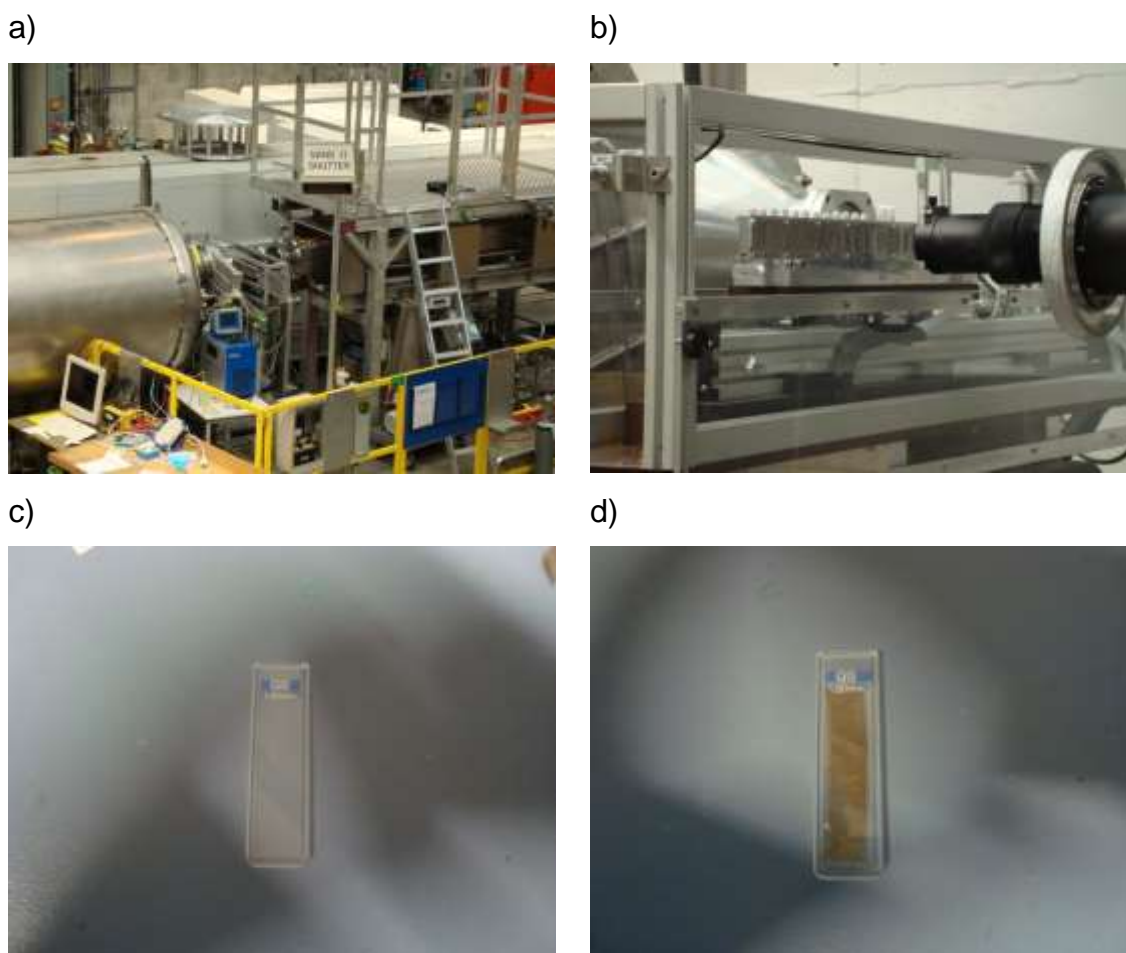


Figura 7: a) Visão da linha SANS do Paul Scherer Institute; b) detalhe do canhão de nêutrons com os amostradores; c) célula de quartzo utilizada para acondicionar as amostras e; d) amostra acondicionada pronta para ser analisada.

Os espalhamentos de SANS foram realizadas utilizando 3 diferentes configurações de distância amostra-detector: 1,2; 3 e 6 metros, com

comprimentos de onda de 0,45; 0,7 e 1,04 nm, respectivamente. As amostras foram mantidas em células de quartzo (invisível ao feixe de nêutrons) em temperatura ambiente. Para variação de contraste, foram utilizadas diferentes misturas de água-deutério com as seguintes razões H₂O – D₂O (vol%-vol%): a) 0-100, b) 24-76, c) 40-60, d) 76-24, e) 100-0. Os dados brutos foram processados de acordo com procedimentos padrões do PSI^[119], onde o espalhamento obtido foi analisado como função de espalhamento do módulo vetorial $q=4\pi.\lambda^{-1}.\text{sen}(\theta/2)$, sendo θ o ângulo de espalhamento, e λ o comprimento de onda, em nanômetros, dos nêutrons.

4.2 Síntese e caracterização dos eletrocatalisadores de PtSn/C pelo método do polioli modificado

A síntese dos materiais eletrocatalíticos, utilizados neste trabalho, foi realizada no departamento de físico-química do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP/Araraquara. Os eletrocatalisadores baseados em ligas bimetálicas PtSn/C foram sintetizados pelo método de polioli modificado^[120], com diferentes razões atômicas Pt:Sn.

Para tanto, soluções precursoras de platina (acetilacetato de platina) e estanho (acetato de estanho) foram misturadas em um balão de 3 bocas juntamente com os dióis de cadeia longa (1,2 hexadecanodiol e dioctil éter) e mantidas a 110 °C por 10 minutos sob agitação em atmosfera de N₂. Em seguida foram adicionados os agentes protetores e estabilizantes (ácido oleico e oleilamina) e mantidos na mesma temperatura por 10 minutos. Posteriormente, a mistura foi aquecida a 220 °C onde foi adicionado trietilborohidreto de lítio em tetraidrofurano (THF) na razão molar metais:redutor 1:4, e aquecida a 298 °C onde foi mantida sob refluxo por 30 minutos, sendo resfriada após esse procedimento.

As nanopartículas formadas foram separadas por centrifugação, sendo em seguida ancoradas em carbono (Vulcan XC-72, Cabot), mantendo a relação de 20% de massa de metal. Depois de ancorado, o catalisador foi filtrado, lavado em etanol e seco a 65 °C.

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) dos eletrocatalisadores de PtSn/C, preparados pelo método do poliol, foram realizadas com objetivo de obter informações acerca da estrutura cristalina dos materiais sintetizados, bem como estimar o tamanho médio das nanopartículas. As medidas foram realizadas em um difratômetro *Rigaku Multiflex* com radiação CuK α no intervalo 2θ de 20° a 90° e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. As amostras foram preparadas pela compactação do pó eletrocatalítico em suportes de vidro com o auxílio de graxa de silicone.

A estimativa do tamanho médio das nanopartículas foi obtida a partir da equação de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 5})$$

sendo, d o diâmetro médio das partículas (Å); K a constante de forma dos cristalitos (foi considerado $K = 0,9$ para cristalitos esféricos); λ o comprimento de onda utilizado (1,54056 Å); β a largura em meia altura do pico utilizado (pico 220 da platina) e; θ o ângulo de Bragg para o pico 220 da platina.

4.2.2 Oxidação de CO (*Stripping*)

Foram realizados experimentos de oxidação de varredura linear de monóxido de carbono (CO) adsorvido (*stripping* de CO). Estas medidas foram realizadas utilizando eletrodos de difusão de gás, em células a combustível configuradas como células de 3 eletrodos. Para isso, ânodos baseados em Pt/C e PtSn/C foram utilizados como eletrodos de trabalho, enquanto que cátodos baseados em Pt/C comercial (BASF) com alimentação contínua de hidrogênio foram considerados eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e contraeletrodo simultaneamente.

Previamente às medidas, o eletrodo de trabalho foi desoxigenado com N₂, e um voltamograma, na ausência de CO, foi obtido no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9 V em relação ao ERH, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. A

monocamada de CO foi então adsorvida ao eletrodo de trabalho por uma mistura H₂/CO (1000 ppm) polarizado em 0,15 V por 15 minutos. Para retirada do excesso de CO, foi realizada purga sob polarização com N₂ por 20 minutos. A oxidação linear (*stripping*) do CO foi então realizada no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9 V em relação ao ERH com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

4.3 Montagem das células a combustível e medidas de polarização

Eletrodos de difusão gasosa foram formados por camada difusora e camada catalisadora independentes. A camada difusora foi preparada pela deposição por filtração em ambas as faces de um substrato de tecido de carbono (Panex 30, PW03 – Zoltek) de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e emulsão de PTFE com proporção mássica 85:15, com posterior tratamento térmico a 280 e 330 °C por 30 minutos. A camada catalisadora foi formada pela deposição quantitativa (pintura) de uma mistura de eletrocatalisador e solução de Nafion sobre uma das faces da camada difusora para a formação dos eletrodos (ânodos e cátodos). Foram utilizados eletrocatalisadores baseados em PtSn/C ou Pt/C (20% em massa), e soluções de Nafion (5% em volume DuPont), a relação de metal eletrocatalítico e Nafion foi mantida em 65:35 em massa, com carga de Pt de 1,0 mg cm⁻² para ambos eletrodos.

Os conjuntos eletrodos-membrana, com área geométrica de 5,0 cm², foram preparados por meio de prensagem a quente do ânodo e cátodo aos eletrólitos a temperatura de 125 °C e 1000 kgf cm⁻².

Medidas de curvas de polarização dos MEAs produzidos foram realizadas em células a combustível unitárias alimentadas com soluções de etanol (2,0 mol L⁻¹) no ânodo, e oxigênio no cátodo. As células a combustível unitárias foram avaliadas quanto à reação de oxidação direta de etanol, sendo utilizados três fluxos de etanol (2, 5 e 10 mL min⁻¹) no intervalo de temperatura de 80 – 130 °C com pressão de cátodo mantida em 3 atm. Previamente as curvas de polarização, os MEAs foram ativados utilizando hidrogênio puro como combustível a 80 °C com pressão constante de 3 atm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos eletrocatalisadores PtSn/C obtidos pelo método do poliol modificado

Os padrões de difração de raios X para os eletrocatalisadores Pt/C – Basf, PtSn/C – Basf (razão atômica 75:25) bem como para o eletrocatalisador PtSn/C, obtido pelo método do poliol modificado, com razão atômica 70:30, são apresentados na Figura 8. É observado um halo em $2\theta \sim 25^\circ$ associado ao suporte de carbono para todos os eletrocatalisadores analisados, bem como os picos em $2\theta \sim 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , referentes respectivamente aos planos (111), (200), (220) e (311), característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) da platina (JCPDS 4-802). Não foram observados os picos característicos de estanho ($2\theta \sim 34^\circ$ e 51°) para nenhum dos materiais bimetálicos analisados. Por outro lado, ambos os materiais binários apresentam deslocamentos para menores valores de 2θ em relação à platina, sugerindo a formação de ligas metálicas.

A partir do pico (220) da platina ($2\theta \sim 67^\circ$) foi estimado, por meio da equação de Scherrer, o tamanho médio dos cristalitos para o catalisador PtSn/C-70:30, obtendo o valor médio de 2,4 nm, enquanto que os materiais comerciais apresentam tamanho médio de cristalito de 5 nm.

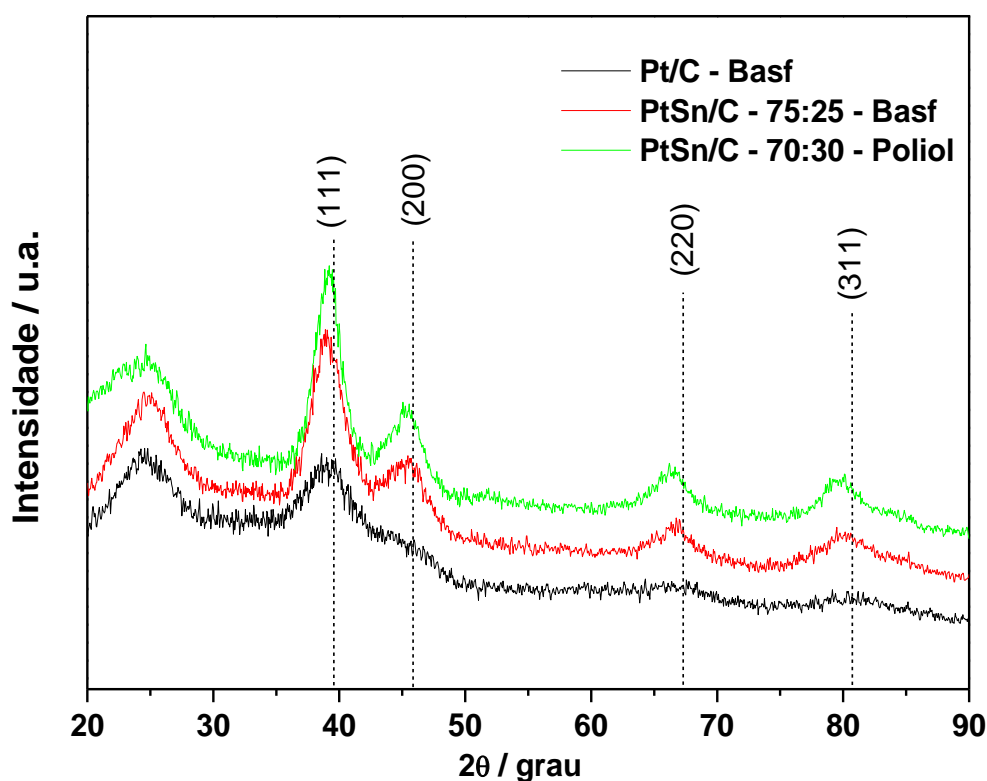


Figura 8: Difratogramas de raios X dos eletrocatalisadores Pt/C-Basf, PtSn/C – 75:25-Basf e PtSn/C – 70:30 sintetizado pelo método do poliol modificado – $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$; velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

Os valores de grau de liga, estimados pela lei de Vegard, para o catalisador PtSn/C – 70:30, produzido pelo método do poliol modificado, previamente apresentados por Godoi et. al.^[120], mostraram que aproximadamente 50% do estanho presente neste eletrocatalisador está na forma de liga metálica, enquanto que os materiais comerciais (PtSn/C – 75:25, Basf) apresentam aproximadamente 40% do estanho na forma de liga, sendo o restante do estanho formado por fases segregadas de PtSnO_2 .

Entretanto, o mecanismo de oxidação, bem como a cinética da ROE, não são influenciados apenas pelo grau de liga dos eletrocatalisadores, mas também pela composição superficial dos eletrocatalisadores. Godoi et. al.^[120] realizaram análises de XPS para os catalisadores PtSn/C produzidos pelo método do poliol modificado onde constatou que a superfície destes materiais é rica em óxido de estanho (SnO_2), enquanto que os materiais comerciais apresentam a superfície mais rica em platina. Tais diferenças superficiais são resultados diretos do método de síntese adotado. Os materiais comerciais são produzidos com a deposição do precursor de estanho sobre a platina, seguida de tratamento térmico em elevadas

temperaturas (700 °C), para a formação de ligas, com subsequente tratamento do material produzido em moinhos, com o objetivo de diminuir os tamanhos médios das partículas. Tal metodologia tem como vantagem um maior controle da composição e homogeneidade dos materiais formados, ao passo que em métodos coloidais de redução de partículas metálicas, tais como o método do poliol e do poliol modificado, a adição do agente redutor no meio reacional pode promover a redução das espécies presentes no meio reacional em velocidades diferentes e, no caso específico da síntese de PtSn, a platina, por ser mais nobre e mais facilmente reduzida, pode ter sido reduzida primeiro e o estanho em seguida, formando assim materiais bimetálicos com a superfície rica em estanho e o *bulk* rico em platina.

A Figura 9 apresenta as curvas de oxidação de CO adsorvido (*stripping*), bem como a varredura obtida imediatamente após a oxidação de CO para as amostras de PtSn/C, obtidas pelo método do poliol modificado, com todas as razões Pt:Sn sintetizadas, bem como para os catalisadores comerciais PtSn/C e Pt/C (BASF), utilizadas como referência. Os voltamogramas foram obtidos no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9 V vs ERH, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Cabe ressaltar que, as amostras não foram normalizadas em termos de área geométrica ou área ativa, uma vez que o objetivo principal era a visualização de possíveis deslocamentos nos potenciais de oxidação da espécie. As curvas em preto e vermelho correspondem, respectivamente, aos voltamogramas obtidos na ausência e presença de CO.

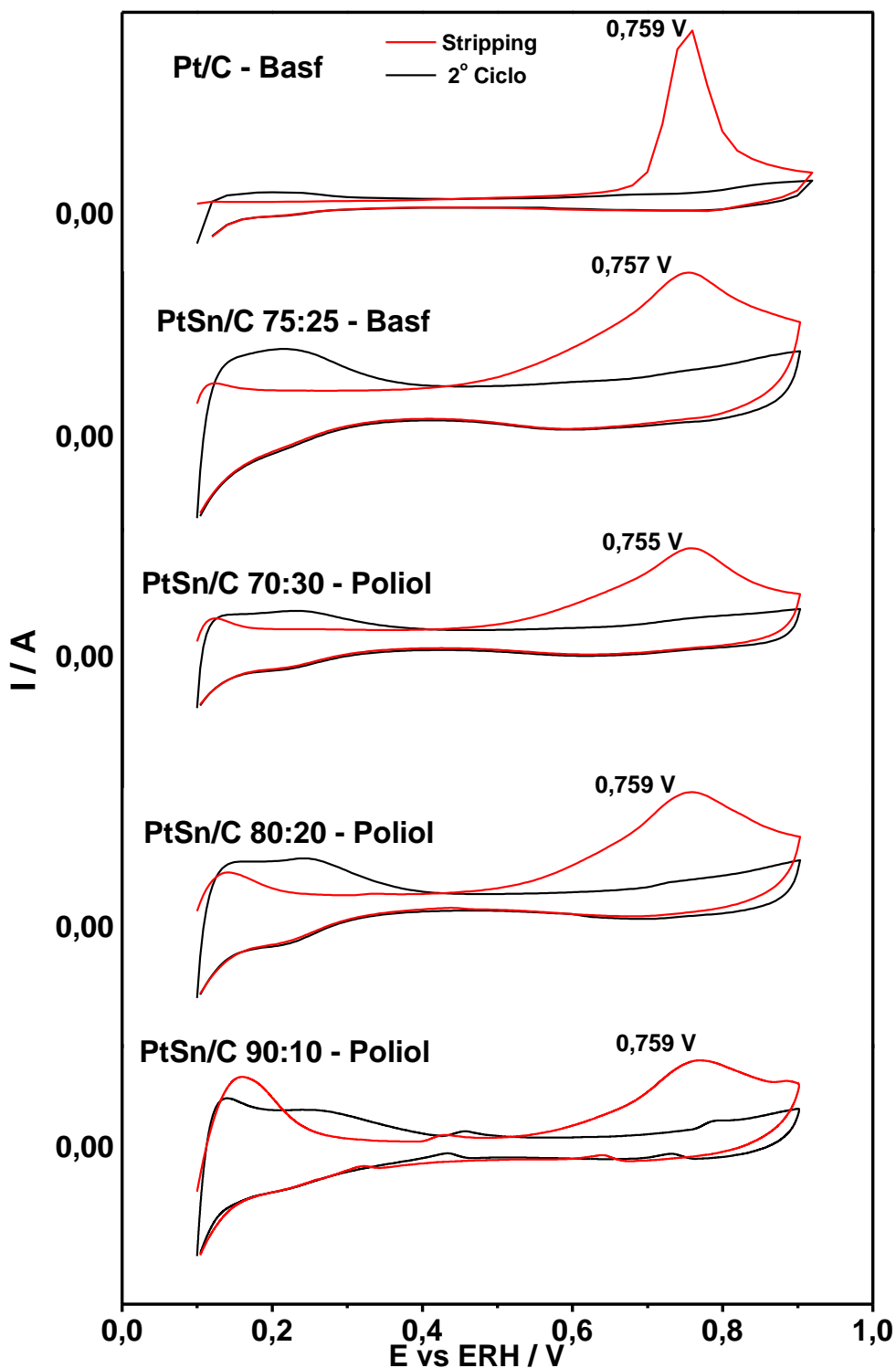


Figura 9: Curvas corrente-potencial de oxidação de CO adsorvido, obtidas a 20 mV s^{-1} no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9 V.

Para a curva de oxidação de CO do eletrocatalisador Pt/C, é observado o pico de oxidação a 0,759 V. Esse potencial é condizente com os encontrados na literatura^[121] e está associado à oxidação de uma monocamada de CO adsorvida na superfície de platina. O eletrocatalisador de PtSn/C 75:25 – Basf apresenta

praticamente o mesmo potencial de oxidação de CO (0,757 V). Contudo, o potencial inicial de oxidação (*E_{onset}*) para este eletrocatalisador é observado a 0,430 V, um considerável deslocamento em relação aos eletrocatalisadores comerciais, que pode ser atribuído à superfície deste eletrocatalisador apresentar elevado percentual de estanho, auxiliando assim a oxidação bem como a dessorção de espécies parcialmente oxidadas (*CO-Like*) da superfície do eletrocatalisador.

No que se refere aos eletrocatalisadores produzidos pelo método do poliol modificado, não foram observados grandes deslocamentos nos potenciais de pico em relação aos materiais de referência, com os valores de *E_{onset}* parecidos (-0,40 V). Além disso, é observada uma baixa definição dos picos de oxidação de CO com o aumento da proporção de Sn. Este resultado é atribuído à baixa adsorção do CO, devido tanto ao enriquecimento superficial com espécies oxigenadas de Sn, quanto à presença de ligas entre os metais eletrocatalíticos^[120].

Com base nos potenciais de pico das curvas de oxidação de CO, é possível inferir que a presença do Sn auxilia na oxidação do CO, fracamente adsorvido na superfície do catalisador, uma vez que foram observados menores potenciais de início de oxidação de CO, entretanto, não foram observados significativos deslocamentos nos potenciais de pico. Por outro lado, as espécies de CO fortemente adsorvidas são as responsáveis pelo maior envenenamento, e consequente desativação, das superfícies de Pt. Nesse sentido, pode-se afirmar que os eletrocatalisadores de PtSn/C obtidos pelo método do poliol modificado, podem ser considerados materiais pouco tolerantes à presença de CO e/ou moléculas parcialmente oxidadas, particularmente quando comparados a materiais de referência como PtRu/C e PtMo/C^[122,123].

Estudos prévios^[120] de cronoamperometria na presença de etanol, utilizando estes catalisadores, em diversas razões Pt:Sn (90:10; 80:20 e 70:30) mostraram que a atividade do eletrocatalisador com maior percentual de Sn, apresentou maiores densidades de corrente em todo intervalo de tempo analisado (2 horas). Dessa forma, este material foi adotado para os estudos de polarização em protótipos de DEFC que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ neste trabalho.

5.2 Caracterização dos eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂

5.2.1 Análises gravimétricas

A Tabela 1 apresenta os percentuais de incorporação de SiO₂, de água e solução de etanol (2,0 mol L⁻¹) para os híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 115 (127 μm, H⁺), Nafion 117 (183 μm, H⁺) e Nafion *casting* (~90 μm, H⁺). Para efeito de comparação, os percentuais de absorção de etanol e água são apresentados também para o Nafion puro.

Tabela 1: Percentual de SiO₂ e graus de absorção de água e etanol 2,0 mol L⁻¹ para membranas Nafion 115, Nafion 117, Nafion *Casting* e seus híbridos em função do solvente e concentração de SiO₂

Amostra	SiO ₂ (%)	Absorção de água (%)	Absorção de Etanol (2 mol L ⁻¹)
Nafion 115	--	30 (2)	41(3)
N115_04Met	4,0 (2)	38 (3)	42 (3)
N115_12Met	12,0 (2)	38 (2)	53 (4)
N115_03Et	3,0 (2)	45 (4)	44 (2)
N115_12Et	12,0 (3)	44 (4)	49 (4)
N115_6,5Iso	6,5 (3)	38 (3)	50 (4)
N115_13Iso	13,0 (3)	40 (2)	55 (3)
Nafion 117	--	30 (3)	43
N117_04Met	4,0 (2)	39 (4)	44 (4)
N117_08Met	8,0 (3)	47 (3)	52 (4)
N117_05Et	5,0 (3)	43 (2)	48 (3)
N117_13Et	13,0 (3)	52 (3)	60 (5)
N117_05Iso	5,0 (2)	36 (3)	44 (4)
N117_13Iso	13,0 (4)	44 (4)	48 (4)
Nafion <i>Casting</i>	--	41 (3)	52 (4)
NCast_4,5Met	4,5 (2)	63 (3)	70 (3)
NCast_13Met	13,0 (3)	66 (4)	74 (5)
NCast_06Et	6,0 (3)	60 (3)	65 (2)
NCast_15Et	15,0 (3)	65 (3)	72 (3)
NCast_07Iso	7,0 (2)	62 (2)	66 (2)
NCast_15Iso	15,0 (4)	66 (4)	80 (2)

Os dados da Tabela 1 mostram que, dependentemente do álcool utilizado no ambiente sol-gel e concentração de TEOS, é possível obter membranas híbridas Nafio-SiO₂ com graus de incorporação de SiO₂ de 3 a 15% para as membranas de Nafion com diferentes espessuras. Também pode ser observado

que o percentual de incorporação de sílica tem uma relação direta com a concentração de TEOS, ou seja, membranas híbridas com maiores percentuais de sílica são produzidas em ambiente sol-gel com maiores concentrações do precursor.

Os maiores percentuais de sílica apresentaram uma tendência de obtenção em meio de etanol e iso-propanol, independente da matriz de Nafion utilizada. O menor percentual de incorporação de sílica obtido para as amostras sintetizadas em metanol. Estes resultados podem ser explicados em termos do grau de intumescimento do Nafion pelos solventes adotados na síntese. O Nafion absorve elevados percentuais de iso-propanol e etanol (97 e 92% em massa, respectivamente), enquanto o percentual de absorção de metanol é de 73%^[116], o que justifica a diferença nos percentuais de sílica obtidos para os híbridos sintetizados em meio de metanol e mesma concentração de TEOS. Além disso, estudos prévios^[80] revelaram que diferentes tipos de álcoois têm interações distintas tanto com o esqueleto de PTFE quanto com os *clusters* iônicos das membranas. Dessa forma, é possível inferir que o meio alcoólico usado na síntese dos híbridos interfere diretamente no percentual e localização das partículas inorgânicas na matriz polimérica.

Por outro lado, o iso-propanol tem como característica permear o esqueleto perfluorado (PTFE) do Nafion^[80] e, nesse sentido, o uso deste solvente pode promover a incorporação de sílica nessas regiões. Além disso, o contato por longos períodos do Nafion com essas soluções alcoólicas pode promover rupturas ou fadigas em seu esqueleto perfluorado, comprometendo, assim, a estabilidade mecânica da matriz polimérica. A incorporação de elevados percentuais de sílica também pode contribuir para a fragilização da membrana polimérica, o que, com a concomitante presença de sílica na região hidrofóbica, que não contribui para a condução protônica, podem gerar membranas com diminuída aplicabilidade.

As membranas comerciais extrusadas (Nafion 115 e Nafion 117) apresentaram valores de muito próximos de absorção tanto de água quanto de etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que o eletrólito sintetizado por *casting* apresentou aumento significativo em seu percentual de incorporação de ambos solventes. Este comportamento pode ser explicado pelo processo de formação das membranas *casting* em relação às extrusadas. No processo de *casting*, o Nafion, na forma de solução, é diluído em solventes de elevado ponto de ebulição, tal

como o Dimetilsulfóxido (DMSO), e acondicionado em um molde. Os solventes são então evaporados em um forno resistivo, com uma taxa de aquecimento constante, por um determinado tempo. Este processo confere ao Nafion características próprias quanto à orientação de seus canais hidrofílicos, no diâmetro dos *clusters* iônicos, na quantidade de cristalitos, bem como no grau de liberdade dos grupamentos laterais do Nafion. Em contraste, do processo de extrusão (Nafion 115 e 117) onde a membrana polimérica apresenta uma conformação definida previamente, produzindo assim, membranas anisotrópicas. Tais diferenças são refletidas diretamente nas propriedades de condução de íons e absorção de água ^[124].

Em geral, os híbridos Nafion-SiO₂ apresentam maiores percentuais de absorção de água e etanol 2,0 mol L⁻¹ quando comparadas às amostras não modificadas, sendo que os maiores percentuais de absorção destes solventes foram observados para os híbridos produzidos em membranas de Nafion *casting*.

Analisando os valores de absorção de água e etanol dos híbridos sintetizados em membranas Nafion 115, pode-se verificar que híbridos sintetizados em diferentes solventes e elevados percentuais de sílica (concentração de TEOS de 2,0 mol L⁻¹) não apresentaram grandes variações nos percentuais de absorção de água e etanol em comparação com os híbridos com baixos percentuais de SiO₂. Além disso, os maiores coeficientes de absorção de água foram obtidos para os híbridos sintetizados em meio de etanol, que não apresentam os maiores percentuais de sílica, mostrando que não há uma correlação linear entre o percentual de sílica e a absorção de água. Este resultado indica que a localização das nanopartículas de SiO₂ na matriz de Nafion, bem como sua morfologia, são fatores mais importantes, no que se refere às características de absorção de água e etanol, do que o percentual inorgânico inserido.

Para o Nafion 117 e seus os híbridos, não foram observadas diferenças significativas tanto no que se refere aos percentuais de incorporação de sílica quanto aos percentuais de absorção de água e etanol em relação ao Nafion 115 e seus híbridos. Esse fato ocorre uma vez que as membranas Nafion 115 e Nafion 117 são muito parecidas. Ambas são disponíveis comercialmente, apresentando a mesma massa molecular (1100 g mol⁻¹) e são conformadas pelo mesmo processo industrial (extrusão), tendo como única variação na sua espessura

(Nafion 115 – 127 μm e Nafion 117 – 183 μm), e devido à isso, as similaridades nos percentuais de incorporação de sílica, e absorção de água e etanol foram observados.

Para o Nafion *casting* e seus híbridos, significativas variações, tanto nos percentuais de incorporação de silício quanto nos percentuais de incorporação de água e etanol, foram observadas em relação aos híbridos sintetizados em membranas extrusadas Nafion 115 e Nafion 117. A membrana de Nafion *casting* apresentou percentual de 41% de absorção de água, 36% superior aos percentuais de absorção verificados para as membranas Nafion 115 e 117 (30%). No que se refere aos percentuais de absorção de etanol 2,0 mol L⁻¹, o Nafion *casting* também apresenta um percentual de absorção superior as membranas comerciais, obtendo 52% de absorção de etanol, frente aos 41% para o Nafion 115 e 43% para o Nafion 117. Este resultado é um reflexo direto do método de conformação do filme polimérico, uma vez que os grupamentos laterais sulfônicos para membranas Nafion preparadas por *casting* apresentam maior grau de liberdade e a menor quantidade de cristalitos, o que permite uma maior compressão da cadeia perfluorada do Nafion, possibilitando assim uma maior absorção de água e/ou outro solvente pela membrana.

Os híbridos sintetizados em Nafion *casting* apresentaram a mesma tendência de aumento de incorporação de sílica em função do precursor de silício, e, de maneira correlata à membrana Nafion *casting*, também foram verificados maiores percentuais de absorção de água e etanol 2,0 mol L⁻¹ em relação às membranas extrusadas e seus híbridos, sendo este resultado, um claro efeito da matriz polimérica utilizada, tendo destaque para o híbrido NCast_15Iso, que absorveu 66% de água e 80% de solução de etanol.

5.2.2 Caracterização físico-química dos eletrólitos Nafion-SiO₂

A Figura 10 apresenta imagens obtidas por MEV da seção transversal das membranas não modificadas Nafion 115, Nafion 117 e Nafion *casting*. São verificadas ranhuras em todas as imagens apresentadas que foram ocasionadas durante o cisalhamento da seção transversal das membranas em nitrogênio líquido. Entretanto, pode-se observar que todos os eletrólitos apresentados são homogêneos ao longo da sua seção transversal.

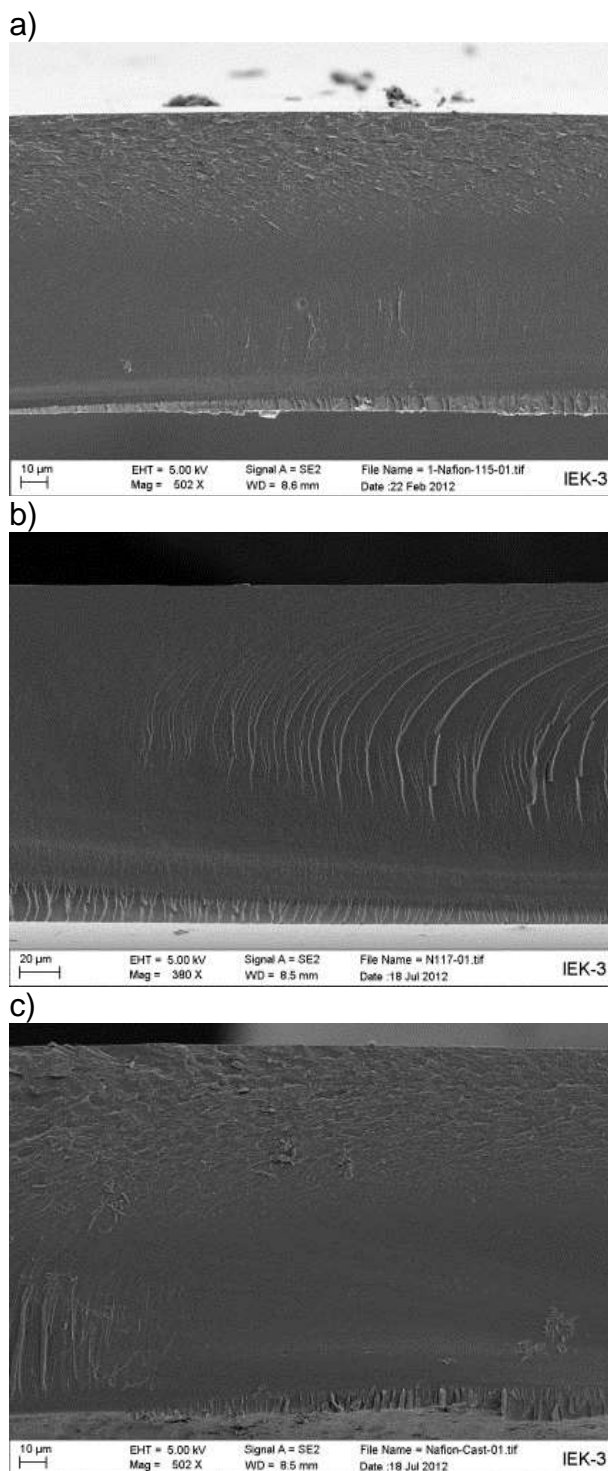


Figura 10: Imagens da seção transversal das membranas não modificadas: (a) Nafion 115; (b) Nafion 117; (c) Nafion *Casting*.

Maiores detalhes morfológicos, bem como maior magnificação nas imagens das amostras de membranas Nafion não são possíveis de serem realizadas por MEV. Esse resultado ocorre, devido a necessidade de um considerável aumento no fluxo de elétrons nas amostras, o que geraria um elevado calor pontual onde o Nafion, por se tratar de um polímero fluorado com

baixa estabilidade térmica, sofreria deterioração com possível liberação de ácido fluorídrico (HF).

Por outro lado, a inserção de nanoparticulados de SiO₂ em matrizes de Nafion, acarreta no aumento na temperatura de transição vítrea (Tg) deste polímero. A Tg de um material polimérico, tal como o Nafion, é conceituada como a temperatura na qual as cadeias poliméricas ganham mobilidade e o polímero passa de uma característica mais rígida para uma característica mais plástica ou “borrachosa”^[125]. O aumento da Tg do Nafion indica um menor grau de liberdade das cadeias de PTFE, ocasionada pela compressão de suas cadeias polimérica devido às interações entre os grupamentos sulfônicos da matriz polimérica com a sílica inserida ao polímero^[19]. Conseqüentemente, o aumento da Tg confere nos híbridos Nafion-SiO₂ maior estabilidade mecânica e térmica frente ao Nafion não modificado^[19], permitindo um maior aumento em técnicas de microscopia eletrônica.

Nesse sentido, as temperaturas de transição vítrea (Tg) dos híbridos e do Nafion foram determinadas por meio de análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A Figura 11 apresenta curvas de DSC para o Nafion 115 e híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em meio de metanol. O Nafion, assim como os híbridos, apresenta um pico endotérmico bem definido, cuja temperatura do mínimo desse pico é atribuída a sua temperatura de transição vítrea. O valor de Tg encontrado para o Nafion foi de 85 °C, sendo relativamente menor em relação aos valores descritos na literatura devido às condições experimentais. Neste estudo, as análises de DSC foram obtidas em amostras úmidas, o que faz com que os valores de Tg fossem menores em relação aos valores relatados na literatura devido ao aumento no grau de liberdade dos grupamentos laterais do Nafion.

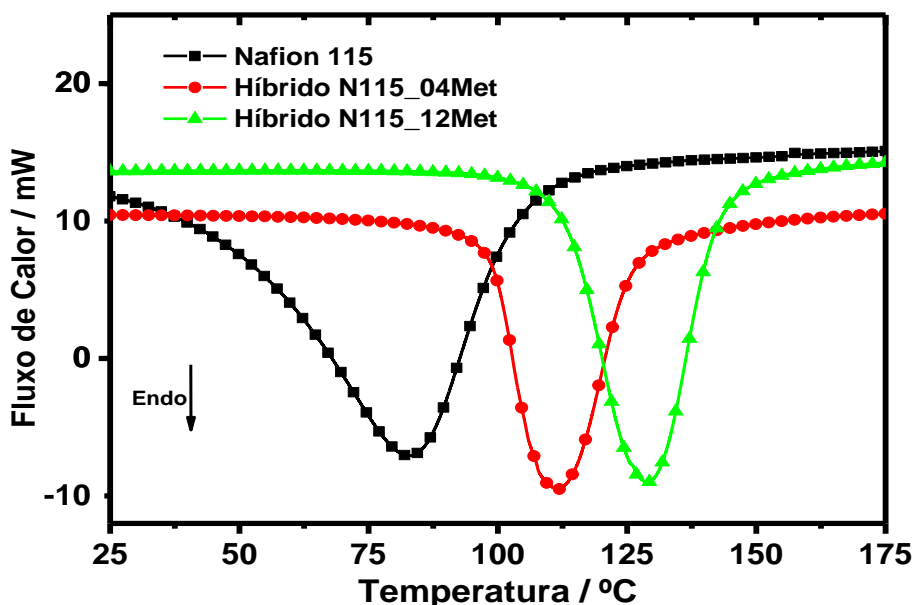


Figura 11: Curvas de DSC obtidas em estado úmido para membranas Nafion 115 e seus híbridos sintetizadas em meio de metanol.

Os híbridos apresentaram valores de T_g maiores que o Nafion, sendo o aumento da temperatura de transição vítrea proporcional à sílica inserida ao Nafion. O híbrido N115_04Met apresentou T_g em 112 °C, enquanto que o híbrido N115_12Met apresentou T_g em 129 °C.

O aumento nas temperaturas de transição vítrea, além de inferir maior estabilidade térmica aos materiais híbridos formados, possibilitou realização de imagens de microscopia com maior aumento. Dessa forma, foi possível a obtenção de imagens com elevada ampliação, desde que utilizando baixa tensão (5 kV), sem que ocorresse a degradação da amostra. Nesse sentido, foram realizadas imagens de FE-SEM nos híbridos Nafion-SiO₂. Cabe ressaltar que as imagens foram obtidas em amostras sem recobrimento, o que, apesar de melhorar a qualidade das imagens, poderia ocasionar erros na quantificação dos elementos das amostras por EDX.

A Figura 12 apresenta imagens obtidas por FE-SEM, bem como o respectivo mapeamento por EDX para o silício de uma amostra do híbrido N115_04Met. A Figura 12a apresenta o interior exposto do híbrido em baixa amplitude (5000x) onde ranhuras provenientes do processo de corte da membrana para expor seu interior, bem como pequenos aglomerados de silício podem ser observados. Por outro lado, as partículas de sílica estão dispersas aleatoriamente por toda a extensão da imagem obtida.

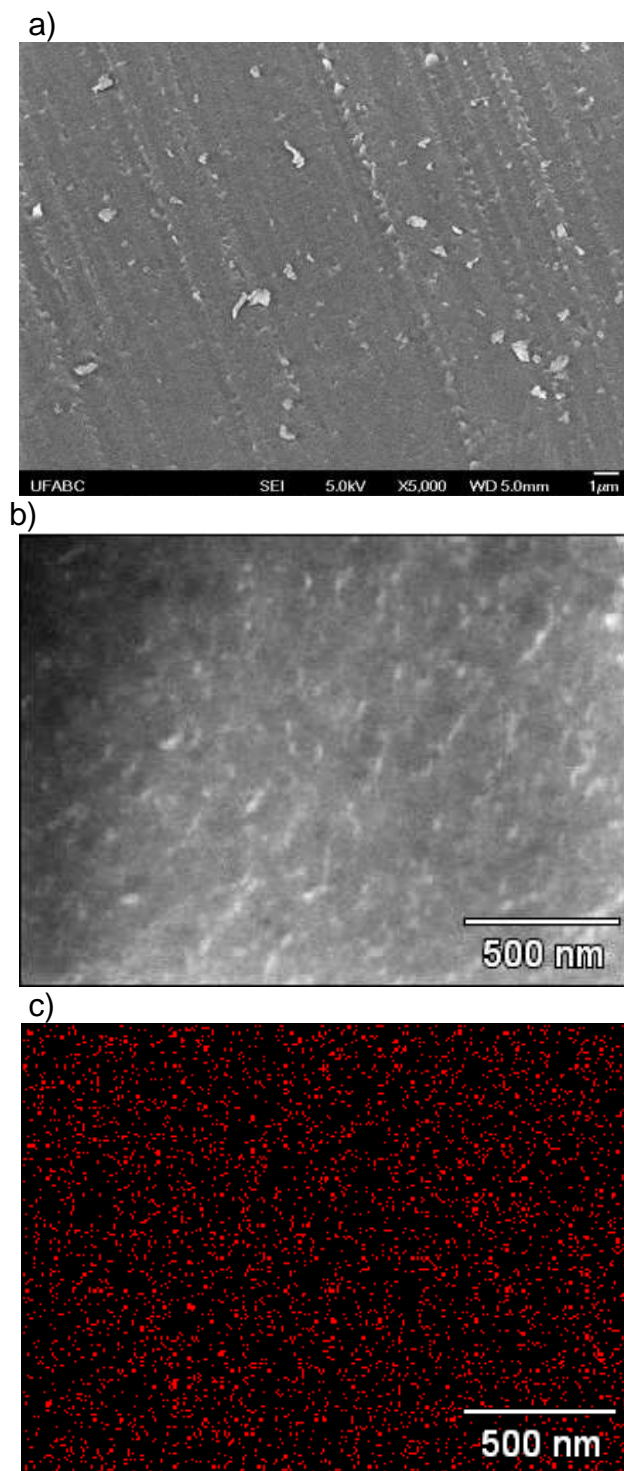


Figura 12: (a, b) Imagens obtidas por FE- SEM da face interna de uma amostra do híbrido N115_0,4Met e; (c) mapeamento de silício obtido por EDX correspondente a imagem b.

A Figura 12b apresenta um maior aumento na amostra, apresentando detalhes de sua morfologia, onde também são verificados aglomerados de sílica. Por outro lado, o mapeamento de silício obtido por EDX (Figura 12c), confirma que a distribuição de sílica no interior da amostra ocorre de forma homogênea.

Na imagem de SEM para a região interna do híbrido (Figura 13a), podem ser observados particulados de sílica com uma grande distribuição de tamanhos médios, que foram calculados com o auxílio do *software* LINCE, e então calculado o histograma com a distribuição dos tamanhos médios das partículas, conforme apresentado na Figura 13b.

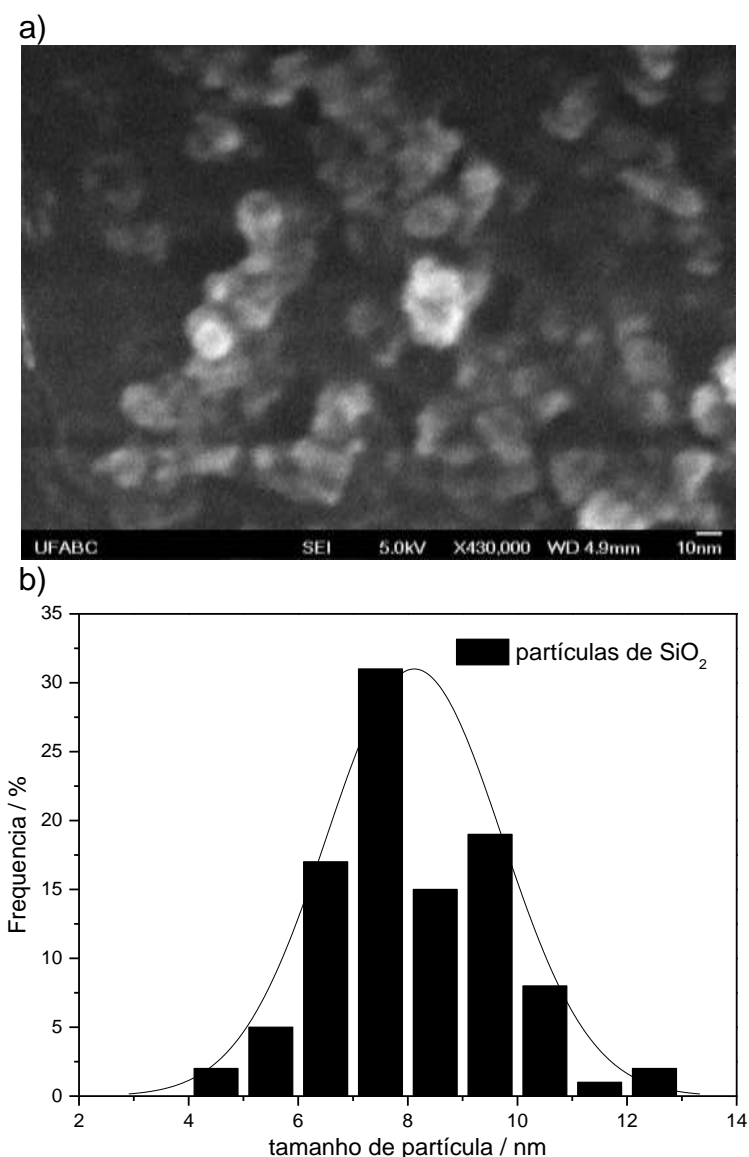


Figura 13: a) Imagem obtida por FE-SEM de uma face interna da amostra N115_6,5Iso exibindo os particulados de sílica e; b) Histograma do tamanho médio dos nanoparticulados de silício presentes no interior do híbrido.

Este resultado mostra que a sílica inserida na matriz polimérica de Nafion apresenta intervalo de tamanhos de partículas entre 4-13 nm, com maior incidência de partículas entre 6 e 9 nm. Considerando que os grupamentos iônicos apresentam diâmetros médios de 5 nm^[126,127], é razoável afirmar que parte

das nanopartículas de sílica está localizada no interior dos *clusters* iônicos do Nafion.

Por outro lado, há indícios que parte da sílica encontra-se na região hidrofóbica do Nafion, principalmente em híbridos com elevadas frações de sílica e produzidos em álcoois que são altamente absorvidos pelo Nafion. Nesse contexto é importante salientar que a distribuição dos agregados iônicos ocorre de maneira aleatória em membranas Nafion, e que membranas híbridas Nafion-SiO₂ obtidas a partir de reações do tipo sol-gel, apesar de apresentarem uma distribuição relativamente homogênea da componente inorgânica, apresenta pequenos aglomerados de SiO₂ em seu interior.

A caracterização morfológica dos híbridos Nafion-SiO₂ por SANS foi proposta para avaliar possíveis alterações morfológicas na matriz polimérica dos híbridos em relação à membrana de Nafion não modificada. Tais alterações morfológicas seriam resultantes da incorporação da fase inorgânica no interior dos agregados iônicos dilatados, o que geraria uma compressão da região cristalina do Nafion (PTFE). Além disso, devido a elevada absorção de solventes utilizados durante a produção dos híbridos, pode ocorrer a formação de SiO₂ na região cristalina e hidrofóbica, o que comprometeria o esqueleto de PTFE do Nafion.

Espalhamentos típicos de SANS para membranas de Nafion apresentam 2 máximos: um primeiro a menores ângulos ($q = \sim 2 \text{ nm}^{-1}$) associado à fase amorfa, ou seja, correspondente aos agregados iônicos do Nafion, e um segundo máximo ($q = \sim 0,2 \text{ nm}^{-1}$) associado à heterogeneidade da fase cristalina da matriz polimérica (PTFE)^[55].

Para as análises de SANS, em estado úmido, do Nafion não modificado e seus híbridos, foram utilizadas diferentes misturas de deutério e água para cobrir todos os espalhamentos da sílica e Nafion de forma independente. As misturas de deutério e água foram utilizadas uma vez que o hidrogênio, presente na água, apresenta elevada seção de choque a nêutrons, enquanto que o deutério é praticamente invisível ao feixe de nêutrons, o que forma um contraste entre água e o deutério.

Na Figura 14 são apresentados as curvas de espalhamentos de SANS para o Nafion 115 em estado úmido nas diferentes razões D₂O:H₂O. As variações de contraste D₂O:H₂O para o Nafion, evidenciam que tanto a amplitude quanto as

formas das dispersões apresentam interdependência, e as diferenças dos espalhamentos obtidos para o Nafion em 100% de água e 100% de deutério sugerem que os agregados iônicos estão interconectados de forma randômica na matriz do PTFE. Tais resultados revelam que o Nafion tem estrutura mais complexa do que o sistema bifásico tridimensional micelar proposto por Gierke^[128].

Estudos prévios obtidos USAXS (do inglês - *Ultra Small-Angle X-Ray Scattering*) em membranas Nafion e em soluções ionoméricas, em diversos estágios de saturação em água (graus de hidratação), sugerem que os canais hidrofílicos se encontram na forma cilíndrica ou alongada, com um direcionamento dos canais que ocorre em função do método de conformação das membranas, bem como em função do estágio de saturação dos eletrólitos em água^[54]. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos neste trabalho.

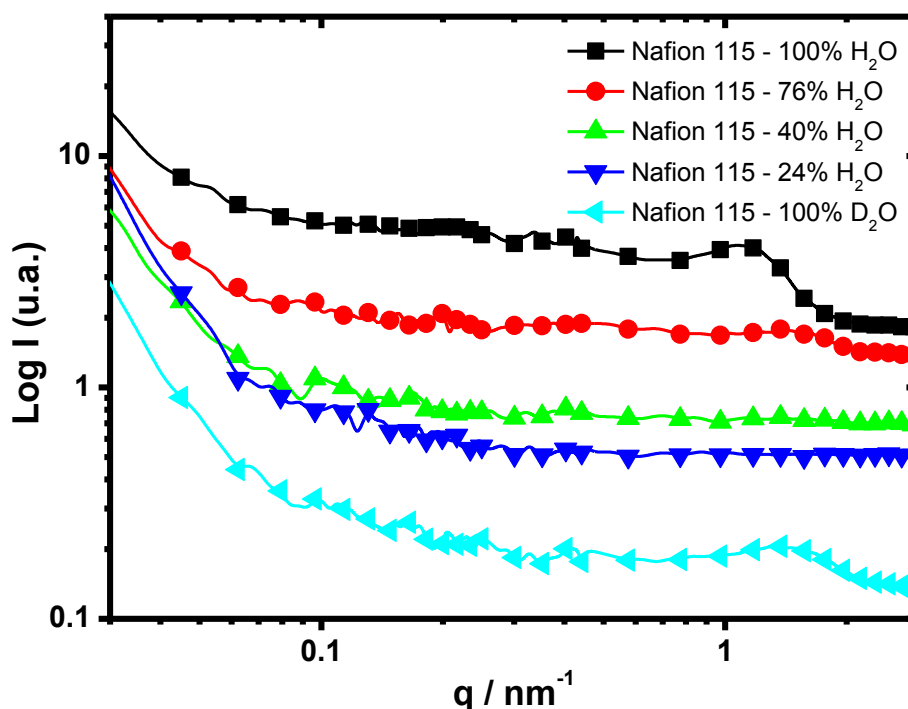


Figura 14: Espalhamentos de SANS de membranas Nafion 115 não modificadas em estado úmido e diferentes razões deutério:água.

Os espalhamentos de SANS para os híbridos saturados, tanto em água quanto em deutério, apresentam o pico ionomérico de forma nítida. A melhor definição desse pico ocorre, uma vez que, ao absorver água, os *clusters* iônicos dos eletrólitos incham e, por consequência, o pico do ionômero se torna mais

proeminente^[56]. Entretanto, o pico ionomérico para os híbridos é mais pronunciado do que para o Nafion puro (Figura 14), o que sugere que a sílica está intimamente associada aos aglomerados iônicos e, devido à sua natureza higroscópica, propicia um aumento no percentual de absorção de água por parte dos eletrólitos híbridos, justificando sua expansão. Esse fenômeno pode ser correlacionado com os elevados valores de absorção de água, observados por gravimetria (Tabela 1).

Os espalhamentos de SANS para o Nafion e os híbridos N115_04Met, N115_12Met, N115_6,5Iso e N115_13Iso, em estado seco, são apresentados na Figura 15. Em estado seco, o pico ionomérico não foi observado para nenhum dos eletrólitos estudados. Isto ocorre devido ao fato dos agregados iônicos não estarem entumescidos por um solvente, bem como à amplitude do vetor de espalhamento utilizado diluir o ombro correspondente aos agregados iônicos. O espalhamento mais acentuado, em baixos valores de q , foi verificado para o híbrido N115_13Iso, indicando a existência de aglomerados altamente dispersos com tamanhos heterogêneos na região cristalina do Nafion, ou seja, a presença de SiO_2 na região perfluorada do Nafion. Cabe ressaltar que a formação de particulados de SiO_2 na região cristalina não contribui para o aumento da condutividade em elevadas temperaturas, uma vez que a água necessária para o transporte de H^+ deve estar presente nos aglomerados iônicos.

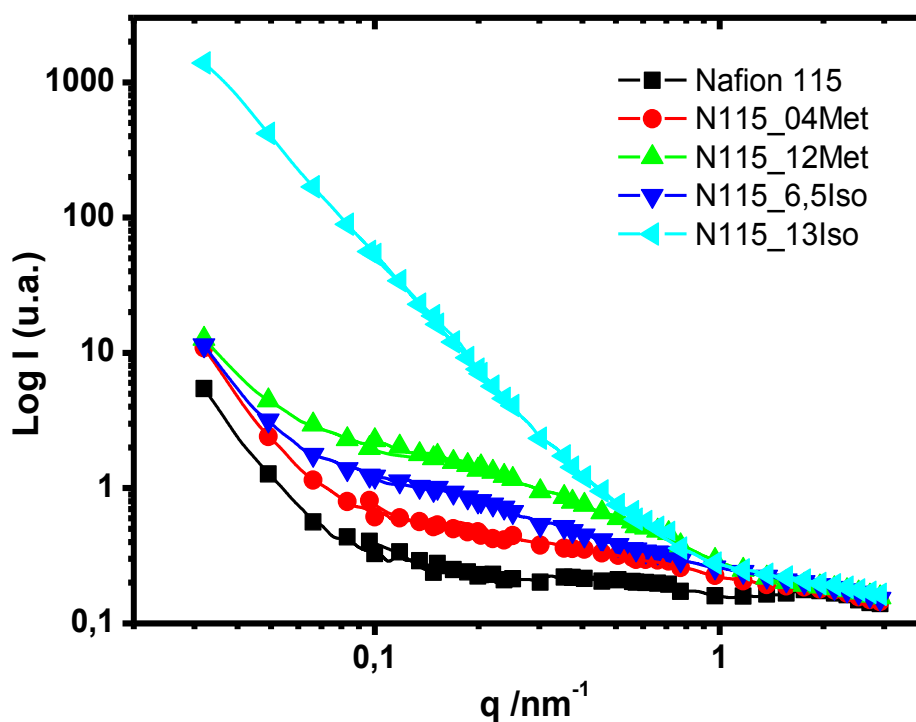


Figura 15: Espalhamentos de SANS para o Nafion 115 não modificado e híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em metanol e iso-propanol em estado seco.

Os demais eletrólitos não apresentam espalhamentos adicionais notáveis, mantendo o mesmo padrão em relação ao Nafion. Estes resultados sugerem que a estrutura cristalina do Nafion é preservada após a incorporação da sílica, em concordância com resultados de SAXS previamente obtidos^[116].

Os espalhamentos de SANS para as amostras sintetizadas em metanol são apresentados na Figura 16a, e apresentaram, basicamente, o mesmo padrão de espalhamento observado para o Nafion, independentemente do percentual de sílica inserido à matriz polimérica, indicando que a síntese de híbridos Nafion-SiO₂ em meio de metanol não modificou, de forma significativa, a estrutura do Nafion.

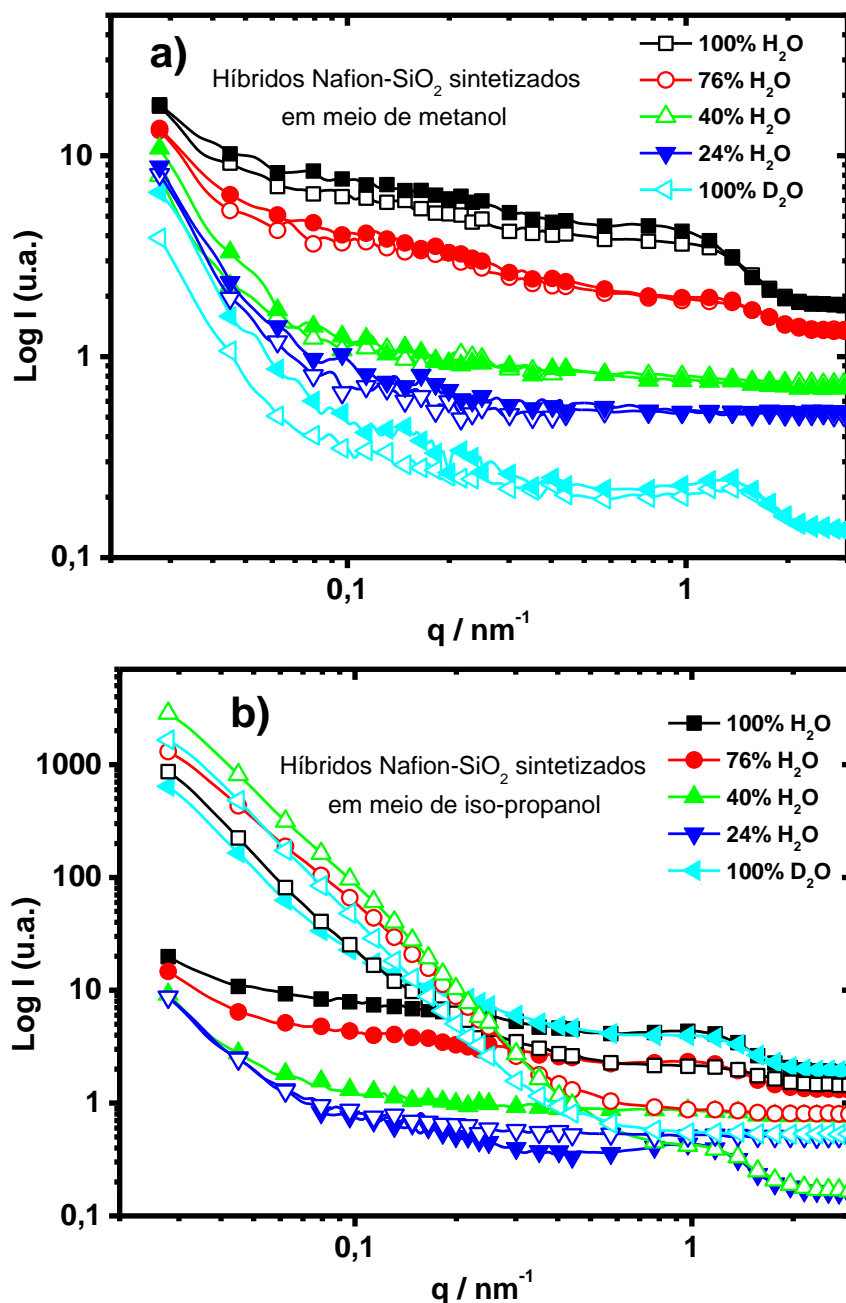


Figura 16: Espalhamentos de SANS para os híbridos Nafion- SiO_2 sintetizados em membranas de Nafion 115 em meio de metanol (a), e em meio de iso-propanol (b) – ambas amostras estavam em estado úmido, com diferentes razões deutério:água. As curvas com símbolos abertos correspondem aos híbridos com baixo percentual de sílica enquanto que as curvas com símbolos fechados correspondem aos híbridos com elevado percentual de sílica.

Os espalhamentos de SANS com variação de contraste $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ para os híbridos sintetizados em iso-propanol são apresentados na Figura 16b. Os espalhamentos para as amostras sintetizadas com baixo percentual de SiO_2 apresentam, de maneira análoga aos híbridos em metanol, o mesmo comportamento em relação aos espalhamentos do Nafion, indicando que a

inserção de nanoparticulados de silício não comprometeu a estrutura do Nafion. O híbrido com elevado percentual de sílica apresenta maior espalhamento na região cristalina do Nafion, para todos os contrastes analisados, com início do espalhamento na região do máximo ionomérico para as amostras com grande proporção de deutério. Esse resultado indica que ocorreu um rompimento da separação das regiões hidrofílico/hidrofóbica devido, provavelmente, ao crescimento de nanoparticulados de SiO_2 na região cristalina do Nafion.

Dessa forma pode-se concluir que o ambiente sol-gel pode influenciar tanto a localização dos nanoparticulados inorgânicos em membranas Nafion- SiO_2 quanto propiciar alterações na estrutura da matriz do Nafion.

5.2.3 Condutividade Iônica

A evolução da condutividade iônica em função da temperatura para as membranas Nafion e híbridos Nafion- SiO_2 foi analisada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em equilíbrio com vapores de água e etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Tais experimentos são de extremo interesse no estudo de eletrólitos modificados, uma vez que fornecem informações importantes acerca das características de condução iônica do eletrólito estudado, bem como as modificações nas propriedades de condução ocasionada pela modificação do eletrólito.

5.2.3.1 Medidas de condutividade realizadas em equilíbrio com vapor de água

A Figura 17 apresenta o logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o Nafion 115 e seus híbridos. É possível observar a existência de duas inclinações para o Nafion e todos os híbridos, independentemente do solvente e percentual de sílica. Esse resultado sugere a existência de dois mecanismos de condução protônica para o Nafion, um em menores temperaturas e outro em temperaturas mais elevadas.

É bem conhecido que a condução iônica no Nafion, em baixas temperaturas, ocorre predominantemente pelo mecanismo de Grotthus^[129], e segue um comportamento linear de aumento da condutividade em função da

temperatura. Entretanto, com o aumento da temperatura, a nova inclinação observada para os eletrólitos pode indicar que um maior favorecimento do mecanismo veicular, uma vez que é bem conhecido que o mecanismo veicular e Grotthus coexistem^[130,131]. Devido a maior mobilidade da água no interior do eletrólito, é provável que o mecanismo veicular seja predominante em maiores temperaturas. Tais desvios nos perfis de condutividade em função da temperatura podem também serem interpretados a variações na viscosidade de matrizes poliméricas (Nafion), quando expostas acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g)^[132]. Este comportamento pode ser ajustado em uma variação da equação de Arrhenius, denominada equação de Vogel, Tamman e Fulcher (VTF), descrita abaixo:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{R(T-T_0)}} \quad (\text{Eq. 6})$$

sendo, Ae uma constante exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases, T a temperatura absoluta, T_0 a temperatura de transição vítrea ideal.

Dados da literatura mostram que a segunda inclinação, observada em temperaturas elevadas (Região II) é associada ao mecanismo de condução do tipo VTF, que está também relacionada ao aumento nos graus de liberdade dos grupamentos laterais sulfonados^[132].

Os 2 ajustes teóricos (Arrhenius e VTF), também representados na Figura 17, mostram que o perfil de condutividade iônica para o Nafion e seus híbridos segue um comportamento do tipo Arrhenius até ~ 75 °C (Região I), e acima desta temperatura, a segunda inclinação (Região II) é observada, com boa concordância à equação de VTF (ver Tabela 2 abaixo).

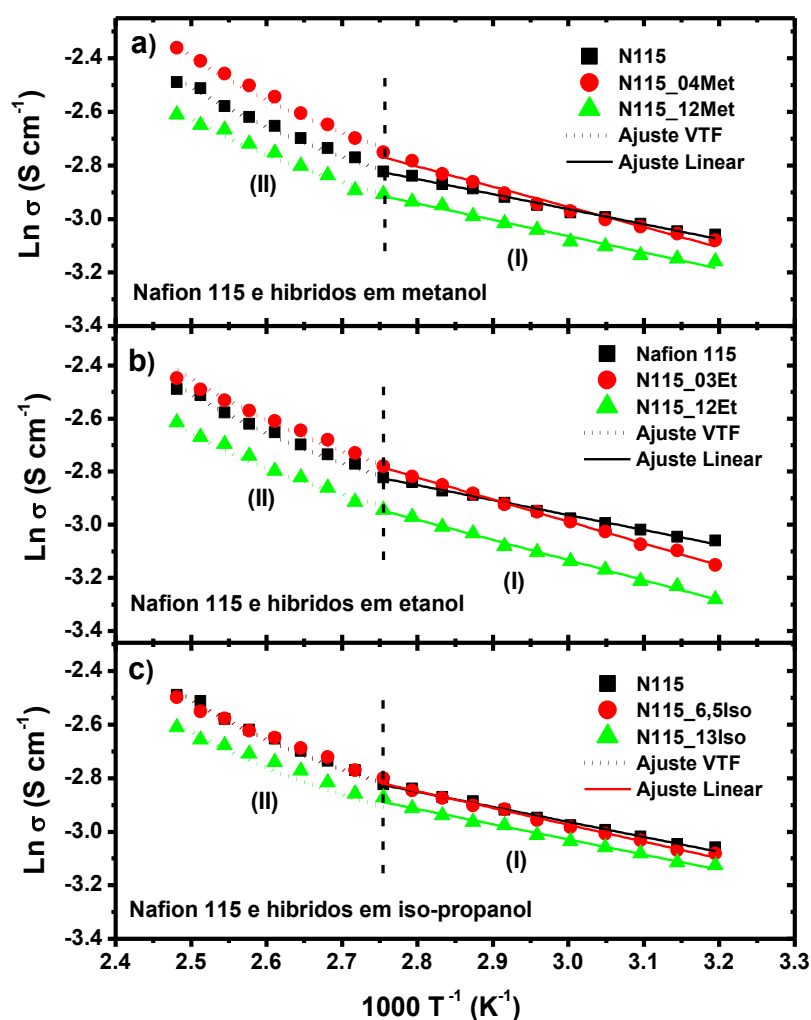


Figura 17: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o Nafion 115 e híbridos em função do solvente e percentual de SiO_2 .

Os perfis de condutividade para o Nafion 117 e híbridos seguiram o mesmo comportamento em relação ao Nafion 115 e híbridos, não apresentando desvios significativos tanto nos valores de condutividade, quanto na presença dos dois mecanismos de condução protônica.

A Figura 18 apresenta o inverso da condutividade iônica em função temperatura para o Nafion *casting* e seus híbridos. De maneira correlata ao observado pelos híbridos em membranas extrusadas, também são observadas as duas inclinações, tanto para o Nafion *casting* não modificado quanto para seus híbridos, onde também estão representados os ajustes teóricos das equações de Arrhenius e VTF. Estes resultados reforçam a existência dos dois mecanismos de condução protônica para todos os eletrólitos baseados em membranas de Nafion, e sugerem que o método de conformação do filme polimérico (extrusão ou

casting) não interfere de forma significativa nas propriedades de condução protônica.

Apesar de não se verificar importantes variações nos perfis de condutividade e, por consequência, nos mecanismos de condução protônica, em termos de conformação do filme polimérico, algumas diferenças foram observadas para as membranas híbridas e não modificadas em Nafion *casting*, onde os valores de condutividade são altamente influenciados pela incorporação da sílica. O híbrido Ncast_4,5Met (Figura 18a) apresenta, em baixas temperaturas, basicamente o mesmo perfil de condutividade em relação tanto aos híbridos obtidos em membranas Nafion 115 em meio de metanol quanto ao Nafion *casting* não modificado. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas (acima de 75 °C), a membrana não modificada (Nafion *casting*) apresenta valores de condutividade significativamente maiores que seus híbridos.

Os híbridos sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de etanol (Figura 18b) apresentam valores de condutividade distintos. O híbrido com baixo percentual de sílica (6% em massa) apresenta maior condutividade protônica que o Nafion não modificado em baixas temperaturas. Por outro lado, com o aumento da temperatura, o híbrido perde o bom desempenho de condução protônica, e o Nafion não modificado passa a obter melhores resultados. Quanto ao híbrido obtido com elevado percentual de SiO₂ (15% em massa), este híbrido apresenta condutividade protônica similar ao Nafion não modificado até 50 °C, e com o aumento da temperatura, apresenta comportamento mais resistivo, em concordância com o observado para os híbridos com elevados percentuais de sílica.

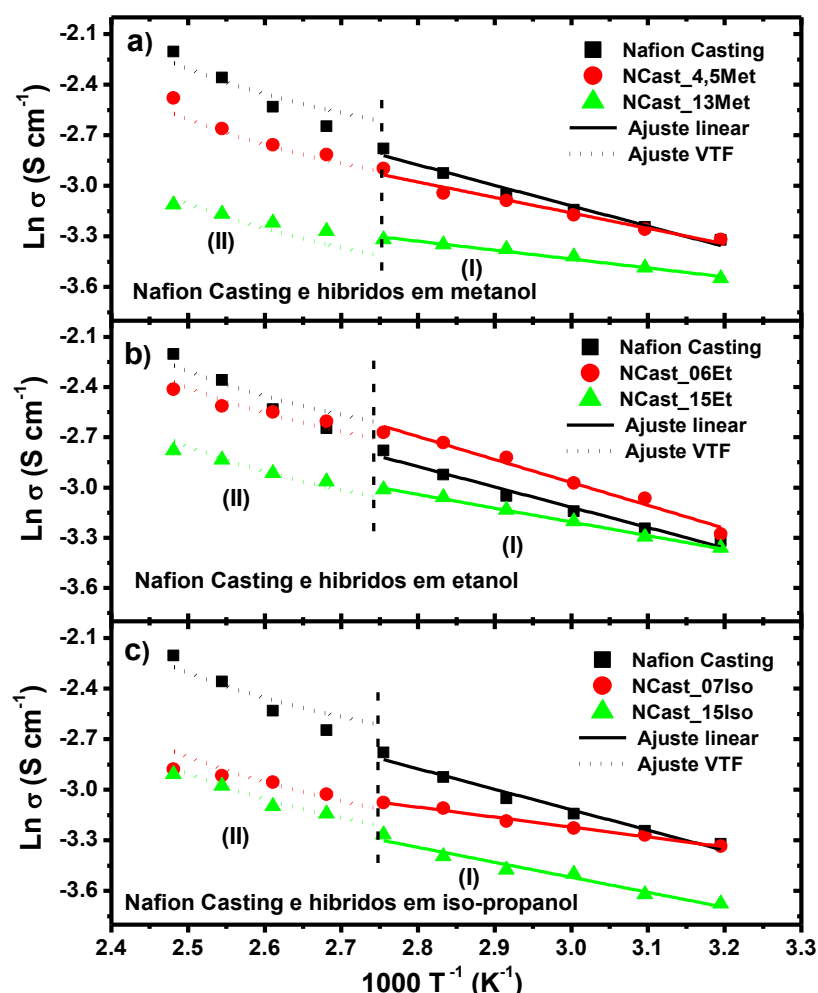


Figura 18: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o Nafion *casting* e seus híbridos em função do solvente e percentual de SiO₂.

O fato dos híbridos Nafion *casting* sintetizados em meio de etanol apresentar, em baixas temperaturas, condutividade iônica superior ao Nafion *casting* não modificado pode ser explicado em função dos maiores percentuais de absorção de água obtidos para estes eletrólitos. Por outro lado, a perda de condutividade protônica em elevadas temperaturas sugere que a água absorvida por estes eletrólitos encontra-se, majoritariamente, na forma livre, ou em regiões não condutoras do Nafion.

Quanto aos híbridos sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de iso-propanol (Figura 18c), estes híbridos apresentaram os perfis mais resistivos dentre todos os analisados, apesar de apresentarem coeficientes de absorção de água significativos (Tabela 1). Estes resultados mostram que a melhoria nas propriedades de condução protônica em eletrólitos a base de Nafion não ocorre

apenas em função do aumento no percentual de absorção de água, mas também da localização das partículas inorgânicas na matriz polimérica.

Essa discussão pode ser melhor embasada pela análise dos valores de condutividade, apresentados na Tabela 2, onde são apresentados os valores de condutividade a 40 e 130 °C, bem como os valores de energia de ativação obtidos a partir dos ajustes das equações de Arrhenius e VTF para as membranas de Nafion 115, Nafion 117 e Nafion *casting*, bem como para seus híbridos. Em uma comparação direta entre os eletrólitos não modificados, pode-se afirmar que as membranas conformadas pelo processo de extrusão são mais condutoras do que as preparadas por *casting*, independente da temperatura, embora as membranas preparadas por *casting* apresentem maiores percentuais de absorção de água (Tabela 1), indicando que não existe uma correlação linear entre percentual de absorção de água e condutividade iônica.

Tabela 2: Valores de condutividade para o Nafion e híbridos a 40 e 130 °C obtidos por medidas de impedância eletroquímica e valores de energia de ativação obtidos a partir das inclinações nas regiões predominantes dos mecanismos de Arrhenius e VTF

Amostra	Energia de ativação (eV)		Condutividade (S cm ⁻¹)	
	Arrhenius	VTF	40 °C	130 °C
Nafion 115	0,10	0,015	0,047	0,083
N115_02Met	0,06	0,016	0,046	0,095
N115_12Met	0,05	0,015	0,042	0,073
N115_03Et	0,07	0,015	0,043	0,087
N115_12Et	0,06	0,015	0,037	0,073
N115_6,5Iso	0,06	0,015	0,046	0,083
N115_13Iso	0,05	0,015	0,044	0,073
Nafion 117	0,09	0,015	0,043	0,081
N117_04Met	0,09	0,014	0,044	0,086
N117_08Met	0,08	0,015	0,033	0,074
N117_05Et	0,07	0,014	0,044	0,082
N117_13Et	0,06	0,014	0,040	0,072
N117_05Iso	0,07	0,016	0,046	0,082
N117_13Iso	0,05	0,015	0,039	0,069
Nafion <i>Casting</i>	0,10	0,016	0,035	0,074
NCast_4,5Met	0,08	0,015	0,035	0,069
NCast_13Met	0,05	0,015	0,028	0,055
NCast_06Et	0,12	0,016	0,037	0,072
NCast_15Et	0,07	0,015	0,034	0,059
NCast_07Iso	0,05	0,013	0,035	0,058
NCast_15Iso	0,08	0,014	0,027	0,057

É possível observar que os híbridos com baixos graus de incorporação de SiO_2 apresentam valores de condutividade levemente maiores que o Nafion não modificado, independentemente da temperatura, enquanto que as membranas com elevados graus de incorporação de sílica apresentam uma diminuição nos valores de condutividade. A diminuição da condutividade nos híbridos com alta incorporação de sílica é esperada e pode ser justificada pela adição de SiO_2 , que notoriamente é uma fase isolante. Os dados sugerem ainda, que híbridos com baixas frações de sílica não influenciam, significativamente, a condutividade protônica do Nafion.

Os valores de energia de ativação variam de acordo com a região da curva, (Regiões I e II). É nítido que os valores de energia de ativação, na região das curvas que obedece à equação de VTF (Região II), são muito menores dos que observados para a região das curvas que obedece a equação de Arrhenius (Região I). Esse fato é atribuído ao maior grau de liberdade das cadeias laterais perfluoradas da matriz de Nafion, quando exposto em temperaturas elevadas, bem como à menor viscosidade que o polímero apresenta em elevadas temperaturas, que passa a ter um comportamento mais fluído^[132]. Analisando somente a região das curvas que obedecem a equação de Arrhenius, as amostras de Nafion não modificados apresentam valores de energia de ativação próximos aos valores descritos na literatura^[133,134].

Os híbridos Nafion- SiO_2 apresentam menores valores de energia de ativação em relação ao Nafion, mesmo para os eletrólitos com elevado percentual de SiO_2 (amostras mais resistentes), o que sugere que, apesar das amostras serem mais resistivas, o transporte iônico é favorecido em membranas híbridas. De acordo com Shukla e colaboradores^[135], a sílica pode atuar, quando presente em baixas proporções, como um condutor protônico, particularmente se estiver protonada ou nas formas de óxido-hidróxido. Além disso, o aumento da capacidade de absorção de água pela membrana com sílica incorporada também pode ser considerado um efeito adicional que contribui para a condução protônica.

5.2.3.2 Medidas de condutividade realizadas em equilíbrio com vapor de etanol 2,0 mol L⁻¹

A Figura 19 apresenta os perfis de condutividade em função da temperatura para o Nafion 115 e seus híbridos em equilíbrio com vapor de etanol 2,0 mol L⁻¹. Os valores de condutividade em equilíbrio observados para etanol são menores do que os apresentados em equilíbrio em vapor de água. Esse efeito está associado à absorção competitiva do etanol e água pelo eletrólito. Tal efeito ocorre uma vez que o etanol, que apresenta um elevado grau de absorção pelo Nafion (Tabela 1), ocupa sítios de adsorção nos agregados iônicos, diminuindo assim, a adsorção da água, que é o principal transportador de prótons nessas membranas. Contudo, observa-se que a condutividade dos híbridos em meio de etanol, é maior do que o Nafion não modificado em todo o intervalo de temperatura analisado, com exceção do híbrido N115_6,5Iso o que sugere que a fase inorgânica, de alguma forma, atua como uma barreira ao etanol.

As amostras apresentaram comportamentos distintos em relação às medidas realizadas em equilíbrio com vapor de água. Nenhuma amostra apresentou a segunda inclinação, atribuída ao mecanismo de VTF, conforme observado para as medidas realizadas em equilíbrio com vapor de água. Entretanto, tanto as amostras híbridas quanto o Nafion não modificado apresentaram aumento da condutividade em função da temperatura, comportamento típico para polímeros de Arrhenius, indicando que o mecanismo de Grotthuss é predominante em tais eletrólitos, quando em equilíbrio com vapor de solução de etanol.

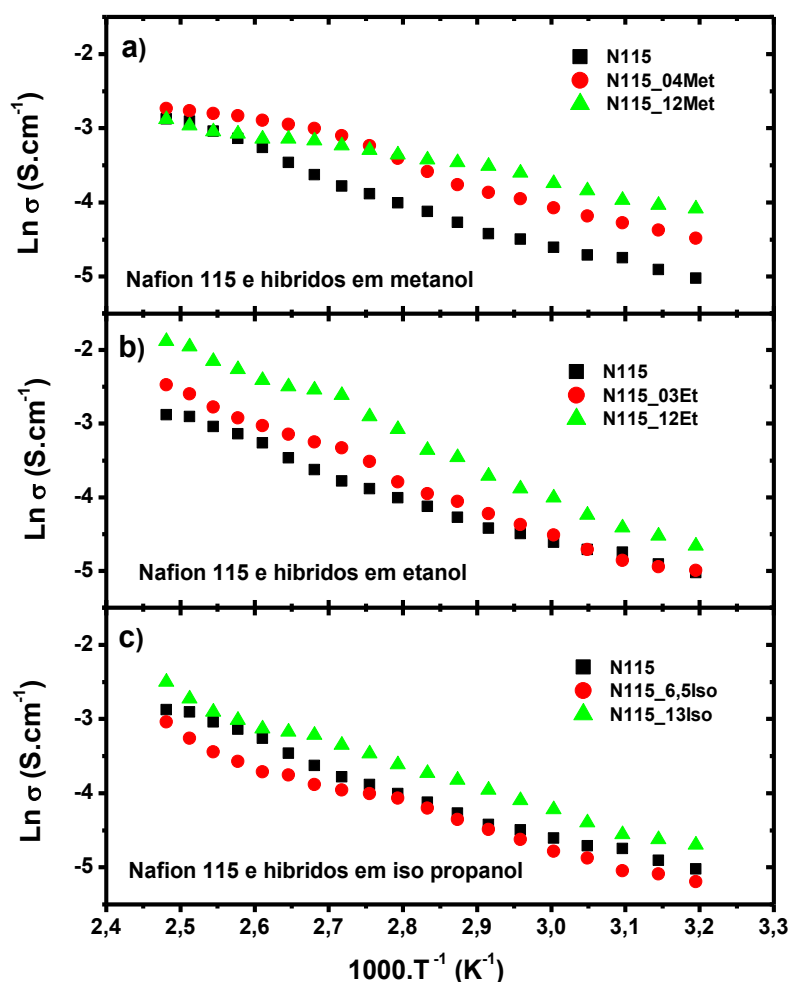


Figura 19: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura, em meio de etanol ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$), para o Nafion 115 e híbridos em função do solvente e percentual de SiO_2 .

Os híbridos sintetizados em Nafion 115 em meio de metanol apresentaram um perfil de condutividade singular. No intervalo de temperatura entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ – $90 \text{ }^\circ\text{C}$, o híbrido N115_12Met, ou seja, com maior fração de sílica, é mais condutor que o híbrido N115_04Met. A partir de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, o híbrido com baixo percentual de sílica demonstra um aumento significativo na condutividade iônica, passando a se apresentar como a amostra mais condutora. Entretanto, o fato das membranas híbridas apresentarem uma queda de condutividade em elevadas temperaturas, pode indicar que a água/etanol absorvida por este híbrido é composta por espécies livres^[136,137], sem interação com a matriz de Nafion e com os nanoparticulados de sílica, ou seja, grande parte desta água/etanol absorvida não tem participação efetiva no processo de condução iônica. Dessa maneira, a partir de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, o elevado percentual de sílica incorporado ao híbrido N115_12Met, passa a se apresentar como uma componente isolante à condução

protônica, tendo o híbrido com baixa incorporação de SiO₂ melhores desempenhos de condutividade em elevadas temperaturas.

Os híbridos sintetizados em etanol e iso-propanol apresentam basicamente os mesmos perfis de condutividade em função da temperatura apresentados para o Nafion. Entretanto, os elevados percentuais de sílica inserida aos eletrólitos híbridos, independentemente do solvente utilizado na síntese, não atuam como uma componente resistiva à condução iônica, diferentemente do observado para as medidas realizadas em equilíbrio com vapor de água. Neste caso, as amostras com elevados percentuais de sílica se apresentam como as mais condutoras, muito provavelmente devido à natureza higroscópica da sílica, que proporcionaria um aumento na absorção de água em relação ao etanol nos híbridos.

De maneira análoga ao observado nas análises de condutividade em equilíbrio com vapor de água, os perfis de condutividade para o Nafion 117 e seus híbridos em equilíbrio com vapor de etanol apresentaram, basicamente, o mesmo comportamento em relação ao Nafion 115, ou seja, independentemente da espessura da matriz polimérica. Dessa forma, é possível inferir que o uso de eletrólitos com diferentes espessuras em células a combustível do tipo PEM, desde que conformados pela mesma metodologia (nesse caso específico, a extrusão), não induz a diferentes comportamentos de condução protônica. Dessa forma, a escolha por eletrólitos mais espessos pode resultar em dispositivos mais robustos e com maior tempo de vida útil, sem a perda da condutividade.

A Figura 20 apresenta o logaritmo da condutividade iônica em função do inverso da temperatura para o Nafion *casting* e seus híbridos em equilíbrio com vapor de etanol 2,0 mol L⁻¹. Contrariamente ao observado para os híbridos sintetizados em membranas extrusadas, os híbridos que utilizam em Nafion *casting* como matriz polimérica são menos condutores que o Nafion *casting* não modificado, independentemente do solvente utilizado em sua síntese.

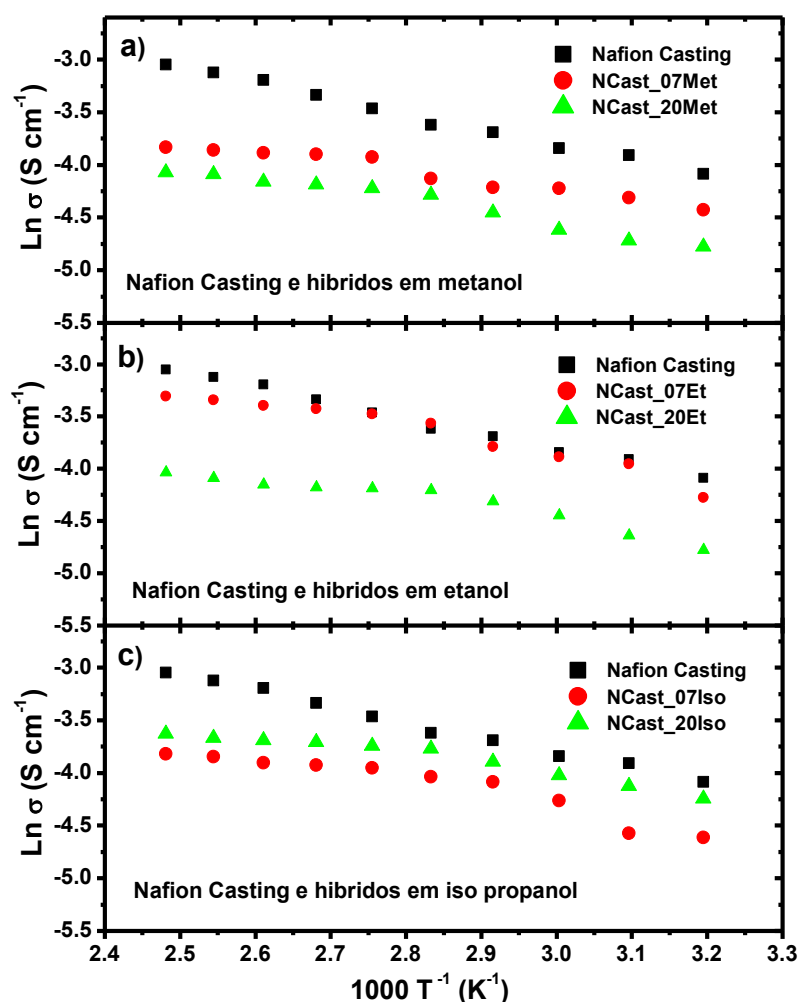


Figura 20: Condutividade iônica em função do inverso da temperatura, em meio de etanol ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$), para o Nafion *Casting* e seus híbridos em função do solvente e percentual de SiO_2 .

Para os híbridos sintetizados em meio de metanol (Figura 20a), o híbrido com elevado percentual de sílica apresenta-se menos condutor em todo intervalo de temperatura analisado, o que demonstra o caráter resistivo da sílica quanto à condução protônica em relação à matriz de Nafion. O híbrido Ncast_06Et (Figura 20b) apresenta com condutividade iônica similar ao Nafion *casting* não modificado até $100 \text{ }^\circ\text{C}$, onde o Nafion não modificado se torna mais condutor. De maneira análoga ao observado aos demais eletrólitos, o híbrido com elevado percentual de sílica também apresenta uma característica mais resistiva.

Os híbridos sintetizados em meio de iso-propanol apresentam um comportamento diferente dos demais. O híbrido com elevado percentual de sílica se apresenta mais condutor em relação ao híbrido com baixo percentual de sílica em todo intervalo de temperatura analisado, embora ele ainda apresente um perfil

mais resistivo em relação ao Nafion *casting* não modificado. Esse resultado indica que não existe uma correlação direta entre o percentual de sílica inserido ao Nafion e a sua condutividade iônica.

É importante salientar que as análises de condutividade podem não traduzir, de maneira exata, o comportamento destes materiais em ambientes de células a combustível, principalmente no caso de células a combustível de etanol direto, uma vez que a sílica, presente no eletrólito híbrido, atua também como barreira ao cruzamento de etanol, o que certamente, interfere no perfil de polarização de células DEFC.

5.3 Curvas de Polarização

5.3.1 Curvas de polarização de DEFC que utilizam Nafion não modificado como eletrólito e eletrocatalisadores comerciais de PtSn/C

Como etapa prévia à avaliação do desempenho dos híbridos Nafion-SiO₂ como eletrólitos em células DEFCs, foram realizados experimentos de polarização das membranas Nafion não modificadas como eletrólitos, variando tanto a espessura da membrana, quanto o método de conformação do filme polimérico. Nesse sentido, foram adotadas membranas comerciais de Nafion 115 (127 μm), Nafion 117 (183 μm) e membranas de Nafion conformadas por *casting*, com espessura de aproximadamente 95 μm, todas na forma ácida (H⁺ - Nafion H⁺).

Nesses experimentos, foram utilizados eletrocatalisador comercial de PtSn/C (75:25 – Basf) e eletrocatalisadores de Pt/C (Basf) como ânodo e cátodo respectivamente, com cargas de Pt de 1 mg cm⁻² em ambos eletrodos. A escolha deste eletrocatalisador de ânodo foi motivada, uma vez que estes materiais apresentam os maiores desempenhos na oxidação de etanol em DEFCs^[138,139,140]. Os conjuntos eletrodos-membrana (MEA) foram avaliados em função da temperatura de operação (80 e 130 °C) e em função do fluxo da solução de etanol (2 mol L⁻¹).

A Figura 21 apresenta uma comparação de desempenho de polarização de MEAs compostos por Nafion 115, Nafion 117 e Nafion *casting* como eletrólito, em função do fluxo de alimentação do combustível e da temperatura de operação. De maneira geral, é verificado um aumento de desempenho em função do fluxo de

etanol, em ambas as temperaturas de operação, para o MEA que utiliza Nafion 115 como eletrólito, enquanto que os MEAs que utilizam Nafion 117 e Nafion *casting* com eletrólito apresentam uma tendência de manutenção do desempenho de polarização em função do fluxo de etanol a 80 °C e aumento de desempenho a 130 °C.

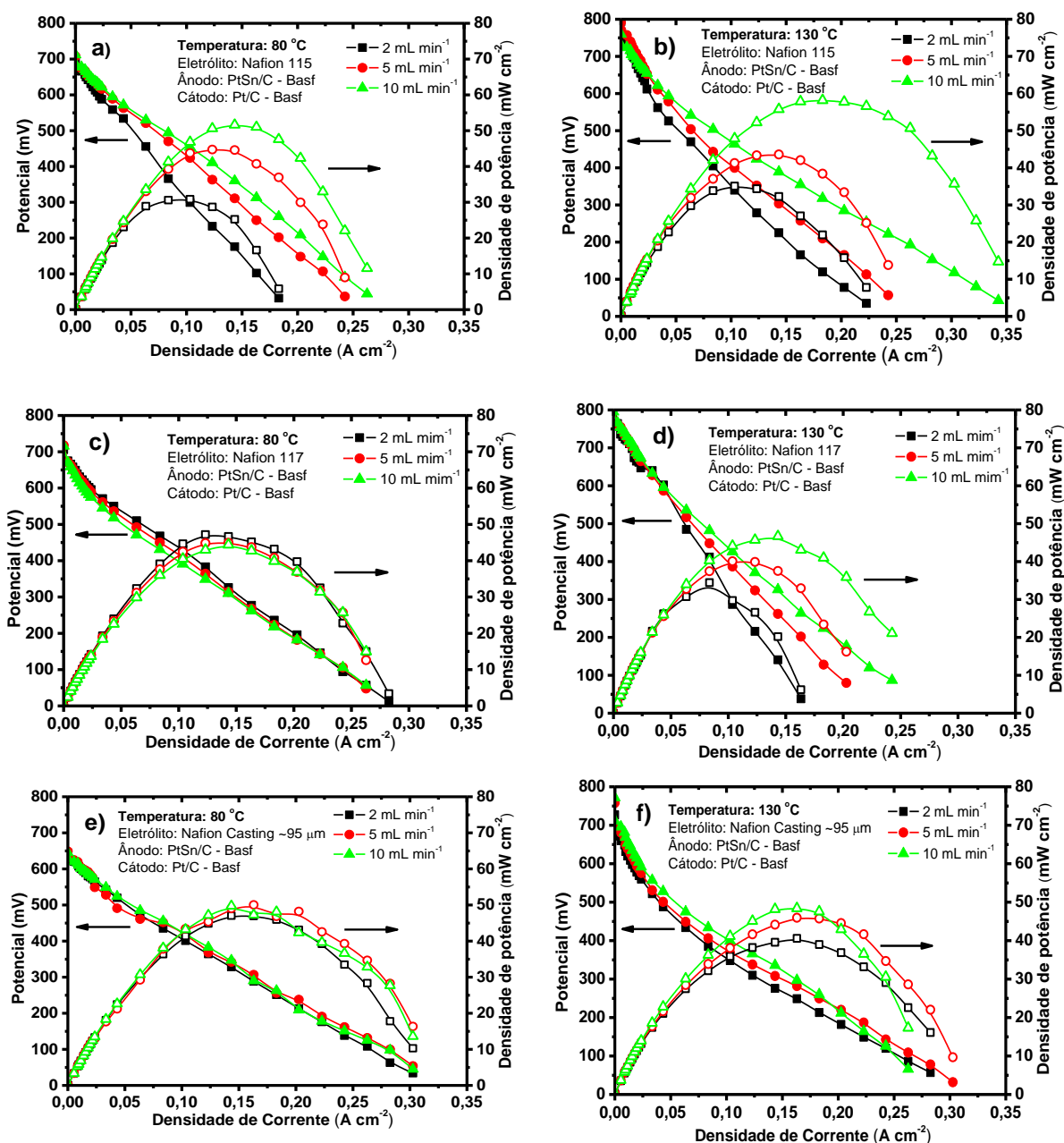


Figura 21: Comparação de desempenho de polarização e potência, entre células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf (1 mg cm⁻²) utilizando como eletrólitos membranas Nafion 115 (a, b), Nafion 117 (c,d) e Nafion *Casting* (e,f) em função da temperatura de operação e fluxo de etanol combustível.

Os valores de potenciais de circuito aberto e densidades de potência máxima para as curvas de polarização, em função da temperatura e fluxo de etanol, dos protótipos de DEFCs representados na Figura 21 estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para os protótipos de DEFCs com diferentes tipos de membranas Nafion como eletrólito

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
Nafion 115	80	2	30	700
		5	45	708
		10	51	712
	130	2	35	793
		5	44	791
		10	58	760
Nafion 117	80	2	47	706
		5	45	718
		10	44	716
	130	2	34	820
		5	40	807
		10	46	795
Nafion <i>Casting</i>	80	2	47	645
		5	50	649
		10	49	645
	130	2	40	727
		5	46	758
		10	48	772

Em baixas temperaturas, o desempenho de DEFCs ocorre em função de 2 efeitos: *i*) cruzamento direto de combustível (*crossover*) e *ii*) incompleta oxidação de etanol, com adsorção de intermediários contaminantes, tais como acetaldeído e/ou ácido acético^[43]. Os efeitos do cruzamento de combustível podem ser identificados a partir dos valores de potenciais de circuito aberto (E_{oc}). De fato, o uso de eletrólitos mais espessos acarretou em um pequeno aumento no potencial de circuito aberto das células analisadas. A 80 °C, o Nafion 117, eletrólito mais espesso, apresentou média nos valores de E_{oc} de 713 mV para os fluxos analisados, enquanto que o Nafion 115, eletrólito com espessura intermediária dentre os analisados, apresentou média nos valores de E_{oc} de 706 mV e o Nafion *casting*, eletrólito menos espesso dentre todos, apresentou média nos valores de

Eoc de 646 mV (Tabela 3). Por outro lado, os valores de Eoc pouco variaram em função do fluxo de etanol para as membranas de Nafion 117 e Nafion *casting*, sugerindo que a permeação do etanol por membranas de Nafion ocorre rapidamente, de modo que o aumento no fluxo pouco influencia a capacidade de permeação da membrana.

Uma exceção à relação de desempenho e fluxo da solução de etanol foi observada para as membranas Nafion 115, cujo desempenho tende a aumentar com o fluxo de etanol. Uma justificativa para esse aumento no desempenho em função do fluxo seria que parte das moléculas de etanol adsorvidas e parcialmente oxidadas (intermediários) na superfície anódica são arrastadas (lixiviadas) devido ao elevado fluxo de combustível, dando lugar a novas moléculas de etanol.

Outro efeito pouco discutido, mas importante na avaliação de eletrólitos ioméricos em DEFC é a influência do etanol na condutividade e morfologia de membranas Nafion sob polarização. Affoune et al^[80] mostraram que a condutividade iônica de membranas de Nafion decresce significativamente quando imersas em solução de etanol, fato esse justificado pela alteração na morfologia dos eletrólitos devido ao elevado percentual de absorção de etanol, que substituiriam a água (transportadores de H⁺) nos clusters iônicos.

Apesar da necessidade de dados mais consistentes, é provável que o efeito do etanol na morfologia e/ou condutividade dos eletrólitos, quando em contato com etanol, sejam mais relevantes do que os efeitos do cruzamento de combustível, principalmente em medidas dinâmicas, tais como as curvas de polarização. Nesse sentido, a manutenção do desempenho de polarização apresentado pelo Nafion *casting* em função do fluxo a 80 °C pode estar associada aos diferentes arranjos dos canais hidrofílicos desta membrana em relação às membranas extrusadas.

O aumento no desempenho de polarização das células a 130 °C, em relação às medidas realizadas a 80 °C, está diretamente relacionado à atividade dos eletrocatalisadores frente à ROE com a temperatura de operação, uma vez que a eletro-oxidação do etanol é um processo termoativado^[16,17]. No que se refere ao potencial de circuito aberto, todos os MEAs apresentam maiores potenciais de circuito aberto a 130 °C em relação às curvas a 80 °C, independentemente do fluxo de etanol. Este resultado indica o menor efeito do

cruzamento de combustível nesta temperatura, já que o etanol encontra-se, majoritariamente, na forma de vapor. A membrana de Nafion 117 apresenta um E_{oc} de 820 mV a 130 °C, ou seja, o maior potencial de circuito aberto dentre as membranas puras estudadas.

A maior densidade de potência foi obtida para a célula que utiliza como eletrólito uma membrana de Nafion 115, a 130 °C, com fluxo de etanol de 10 mL min⁻¹, com valor de 58 mW cm⁻² de potência máxima. Estes resultados mostram que para a obtenção de dispositivos com elevada eficiência energética, é necessário um ajuste entre a espessura do eletrólito, permitindo um controle no cruzamento de combustível e conseqüente contaminação catódica, sem comprometer sua condutividade.

Quanto à célula que utiliza o Nafion *casting* como eletrólito, foi verificado que o aumento nos valores de E_{oc} proporcionado pelo aumento na temperatura de operação, não é convertido em aumento de eficiência energética, uma vez que os valores densidade de potência nos dois intervalos de temperaturas são basicamente constantes.

5.3.2 Curvas de polarização de DEFC que utilizam Nafion-SiO₂ como eletrólito e eletrocatalisadores comerciais de PtSn/C

Os melhores resultados, em termos de densidade de potência, para os protótipos de DEFC's que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂, sintetizados nos diversos tipos de membrana de Nafion como matriz polimérica, estão apresentados neste subcapítulo. Os demais resultados de polarização e potência para os eletrólitos híbridos avaliados, bem como a discussão de seus resultados, estão apresentados nos apêndices A, B e C desta tese.

A Figura 22 apresenta as curvas de polarização e potência de DEFCs que utilizam eletrólitos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas de Nafion 115 em meio de iso-propanol a 80 e 130 °C e fluxo de etanol de 2 mL min⁻¹. Os valores de densidade de potência e potencial de circuito aberto em função do fluxo de etanol são apresentados na Tabela 4. Os resultados de polarização para o híbrido N115_6,5Iso a 80 °C apresentaram os mesmos desempenhos em função do fluxo de etanol, reforçando o indicativo de que, diferentemente do Nafion não modificado, os híbridos Nafion-SiO₂ não apresentam significativas variações de

desempenho de polarização em função do fluxo de combustível, independentemente do solvente utilizado na síntese. O potencial de circuito aberto apresentado pelo híbrido N115_6,5Iso é de 685 mV e a potência máxima verificada foi de 41 mW cm⁻² para as medidas realizadas a 80 °C.

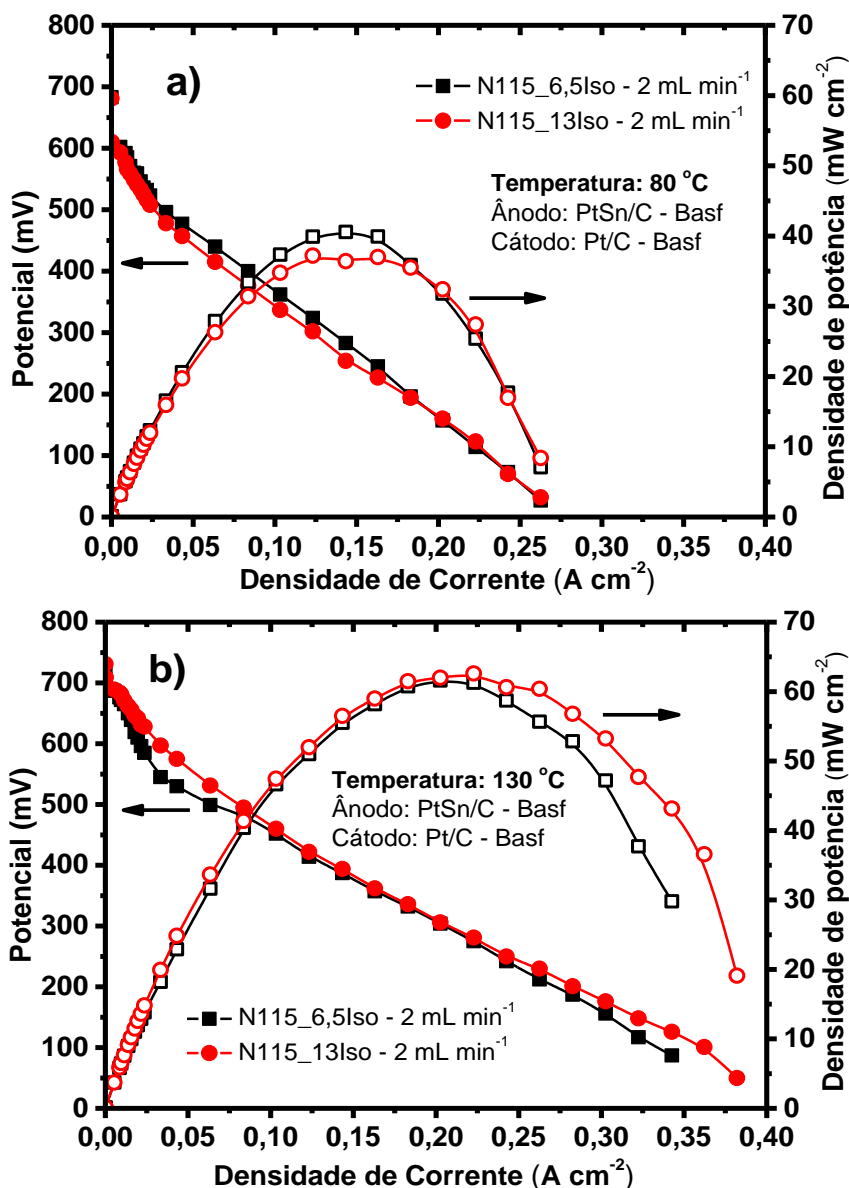


Figura 22: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion115-SiO₂ preparado em meio de iso-propanol.

Para as curvas de polarização do híbrido N115_6,5Iso a 130 °C também é verificada uma tendência de estabilidade de polarização em função do fluxo. Entretanto, foi verificado um aumento de potencial de circuito aberto em relação às medidas realizadas a 80 °C, com consequente melhora no desempenho de

polarização, obtendo o valor de potência máxima de 62 mW cm^{-2} . Por outro lado, foi verificada uma tendência de diminuição do potencial de circuito aberto com o aumento do fluxo para ambas as membranas, com menor e maior fração de sílica.

Tabela 4: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 115 em meio de iso-propanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N115_6,5Iso	80	2	40	683
		5	40	683
		10	42	687
	130	2	61	772
		5	60	683
		10	64	659
N115_13Iso	80	2	36	681
		5	36	678
		10	37	680
	130	2	61	769
		5	61	755
		10	62	731

Para as membranas híbridas N115_6,5Iso e N115_13Iso, verificou-se que o potencial de circuito aberto, em medidas realizadas a 80 °C, tende a ser constante independentemente do fluxo de etanol empregado. Por outro lado, em medidas a 130 °C, os valores de E_{oc} tendem a diminuir com o aumento do fluxo de etanol.

Como esperado, os valores de E_{oc} em medidas a 130 °C são relativamente maiores quando comparados aos dados obtidos a 80 °C. Essa constatação sugere que o efeito do cruzamento de combustível é menor em temperaturas maiores, já que o combustível encontra-se, majoritariamente, na forma de vapor e/ou há um menor sobrepotencial de ativação catódico, devido à aceleração da reação de descontaminação de etanol no cátodo.

Por outro lado, os valores de densidade de potência máxima mostram que o desempenho de polarização não é afetado pelo maior cruzamento de combustível, já que esses valores se mantiveram constantes, independentemente do fluxo de combustível. Os melhores desempenhos de polarização, em termos de densidade de potência, foram obtidos para as curvas realizadas a 130 °C,

onde se destaca o híbrido N115_6,5Iso, que apresentou densidade de potência máxima de 64 mW cm^{-2} .

De uma maneira geral, a inserção de elevados percentuais de sílica, na formação dos híbridos Nafion-SiO₂, quando utilizado Nafion 115 como matriz polimérica, não resultou em uma importante perda de condutividade iônica. Esse resultado está em concordância com os resultados de condutividade iônica em equilíbrio com vapor de etanol (Figura 19).

A Figura 23 apresenta os melhores resultados de polarização, em termos de densidade de potência, para protótipos de DEFCs que utilizam híbridos Nafion-SiO₂ produzidos em membranas de Nafion 117 e em meio de metanol. Os dados de Eoc e densidades de potência máxima em função da temperatura e fluxo de etanol são apresentados na Tabela 5.

Assim como a membrana Nafion 117 pura, os correspondentes híbridos apresentam valores de Eoc maiores em relação as demais membranas, particularmente a 80 °C. Esse fato se deve a maior espessura da membrana, que dificulta o cruzamento de combustível. A 80 °C, ambas as membranas híbridas (N117_04Met e N117_08Met) apresentaram valores de Eoc constantes, independentemente do fluxo de entrada de etanol. O mesmo comportamento não é evidenciado para as medidas a 130 °C, onde foi verificada uma grande queda nos valores de Eoc. Por outro lado, diferentemente do observado para os híbridos das membranas Nafion 115, não foi verificado o aumento de desempenho em função da temperatura de operação, apesar dos resultados a 130 °C apresentarem maiores potenciais de circuito aberto.

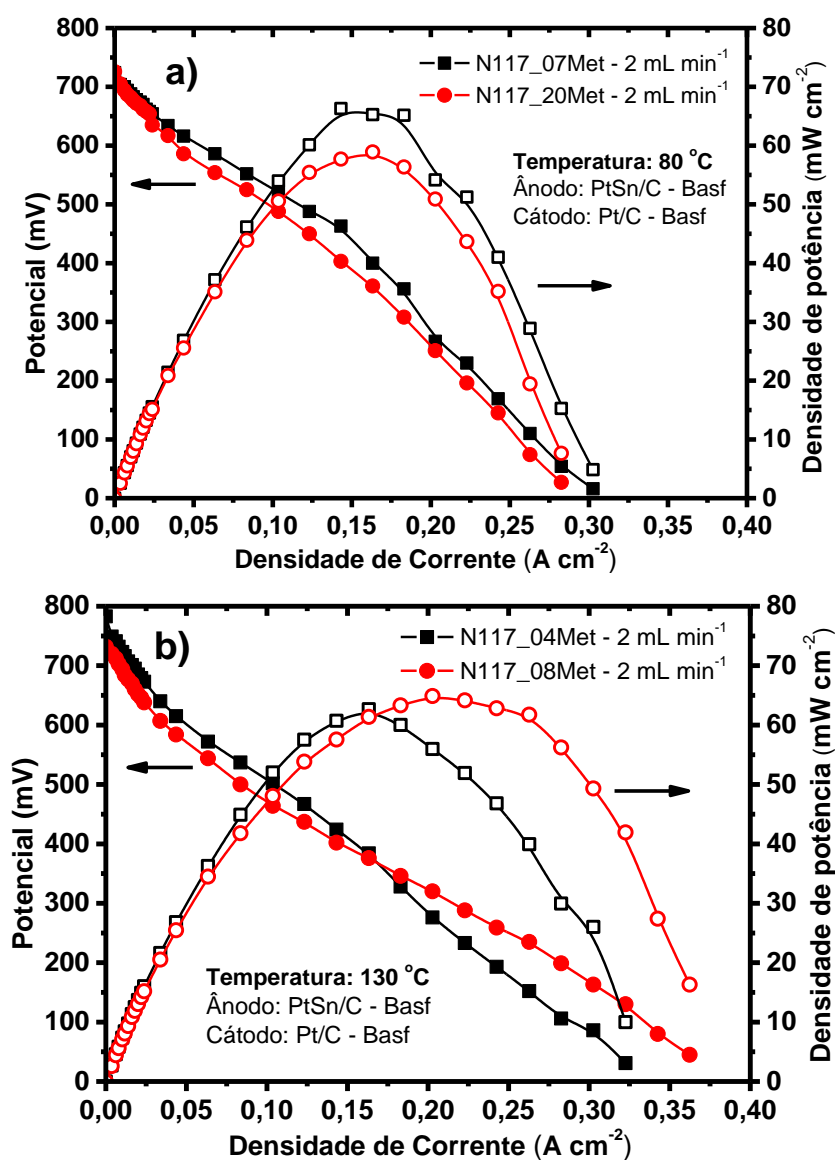


Figura 23: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion117-SiO₂ preparado em meio de metanol.

Em geral, as membranas híbridas apresentam densidades de potência maiores que as correspondentes membranas puras. Contudo, o efeito do aumento do desempenho pelo aumento da temperatura (de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) não foi observado. Considerando que os valores de E_{oc} são relativamente altos para os híbridos baseados em Nafion 117, pode-se sugerir que a potência e o desempenho da célula não estão somente limitados pela membrana, mas sim pela eletrocatalise.

Tabela 5: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 117 em meio de metanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N117_04Met	80	2	66	724
		5	67	720
		10	63	723
	130	2	62	783
		5	52	736
		10	47	684
N117_08Met	80	2	58	726
		5	65	726
		10	49	724
	130	2	65	732
		5	47	670
		10	44	581

As melhores curvas de polarização e potência, dos MEAs confeccionados utilizando híbridos sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de etanol, estão representados na Figura 24. Os dados de E_{oc} e densidade de potência máxima estão sumarizados na Tabela 6.

O MEA preparado com o híbrido com baixo percentual de sílica (NCast_06Et) apresentou, basicamente, o mesmo perfil de polarização nas duas temperaturas analisadas, com uma pequena queda no potencial de circuito aberto em função do fluxo de etanol. Esse resultado é similar ao apresentado para o MEA que utiliza o híbrido sintetizado em meio de metanol (ver Figura 33 – Apêndice C), sugerindo a existência de elevados cruzamentos de combustível com o aumento do fluxo de etanol para os eletrólitos híbridos sintetizados em membranas Nafion *casting*. Por outro lado, as potências máximas obtidas foram similares para os 3 fluxos de etanol utilizadas (Tabela 6), para cada temperatura de operação. Este resultado indica que, o aumento do fluxo de etanol, apesar de levar a obtenção de potenciais de circuito aberto menores, pode promover um aumento na atividade eletrocatalítica anódica, por promover a lixiviação de moléculas de etanol parcialmente oxidadas e adsorvidas aos sítios eletrocatalíticos do ânodo. Nesse sentido, o desempenho de polarização permaneceu constante para as medidas realizadas com elevados fluxos de etanol.

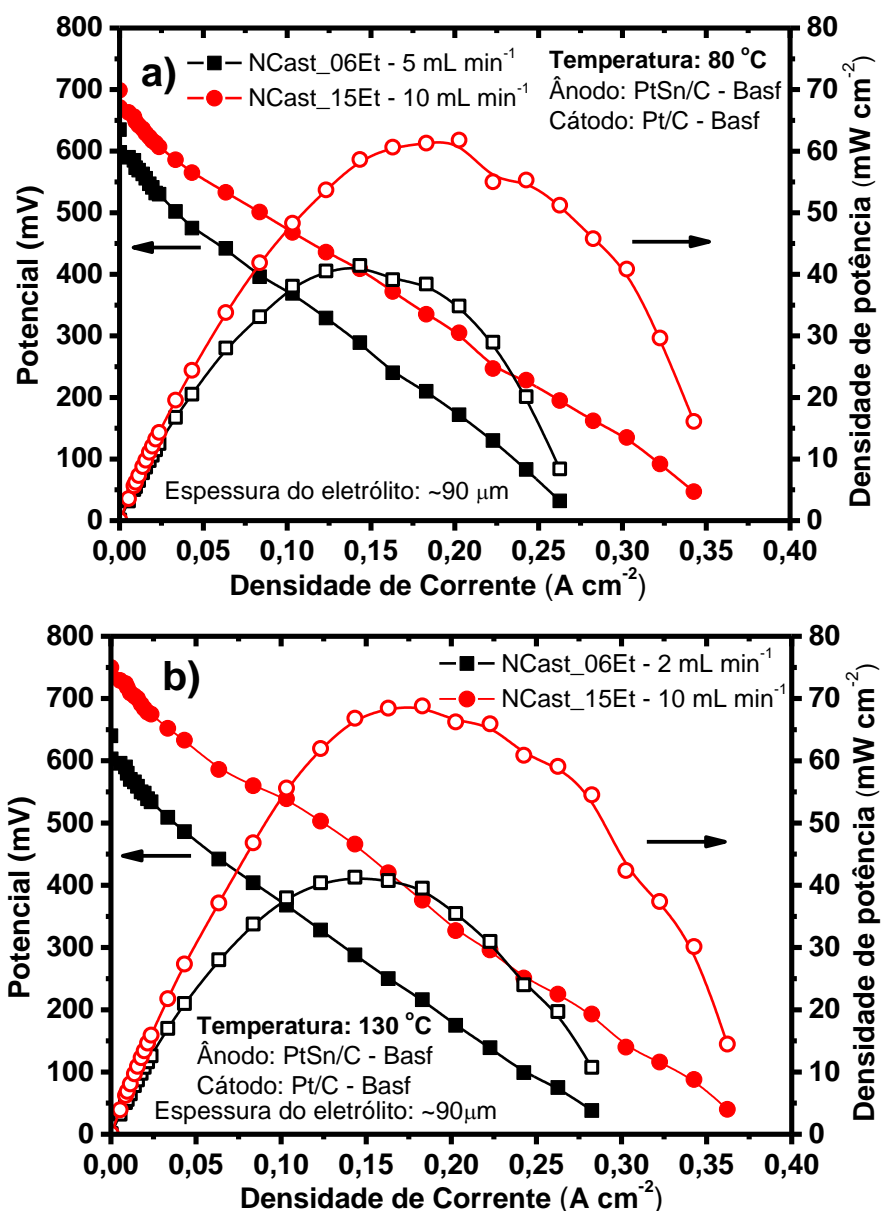


Figura 24: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos NCast-SiO₂ preparado em meio de etanol.

Para as curvas realizadas com o MEA que utiliza o híbrido NCast_15Et, um comportamento distinto foi observado, com invariância nos valores de Eoc em função do fluxo de etanol, para ambas as temperaturas analisadas, e aumento de desempenho em função da temperatura de operação. A manutenção do potencial de circuito aberto para todos os fluxos analisados (700 mV a 80 °C e 750 mV a 130 °C), e os valores de potências máximas obtidas (64 mW cm⁻² a 80 °C e 69 mW cm⁻² a 130 °C) indica que a sílica inserida à membrana de Nafion em elevados percentuais atuou como uma barreira ao cruzamento de combustível sem comprometer a condutividade iônica do híbrido formado.

Tabela 6: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de etanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
NCast_06Et	80	2	41	742
		5	44	645
		10	42	645
	130	2	41	697
		5	38	672
		10	33	640
NCast_15Et	80	2	52	692
		5	61	694
		10	61	699
	130	2	68	750
		5	65	738
		10	64	725

5.3.3 Curvas de polarização de DEFC que utilizam eletrocatalisadores PtSn/C obtidos pelo método do poliol modificado e eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂

Para efeito de comparação, o catalisador PtSn/C – 70:30 obtido pelo método do poliol modificado foi analisado em um protótipo de DEFC que utilizou uma membrana de Nafion 115 como eletrólito, como apresentados na Figura 25. Não foram observadas diferenças importantes nas curvas de polarização em função do fluxo de entrada de etanol (dados não apresentados). Em termos de desempenho de polarização, o eletrocatalisador se mostrou bastante ativo tanto na temperatura de 80 °C quanto a 130 °C. A 80 °C e fluxo de etanol de 2 mL min⁻¹ foi obtido 70 mW cm⁻² de potência máxima, enquanto que, para as curvas realizadas a 130 °C, também com fluxo de etanol de 2 mL min⁻¹ foi observado potência máxima de 97 mW cm⁻². Estes resultados são superiores aos obtidos para os catalisadores PtSn/C comerciais (BASF) analisados nas mesmas condições experimentais (Figura 21), mostrando que os eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método do poliol modificado apresentam elevada atividade eletrocatalítica frente a reação de eletro-oxidação de etanol.

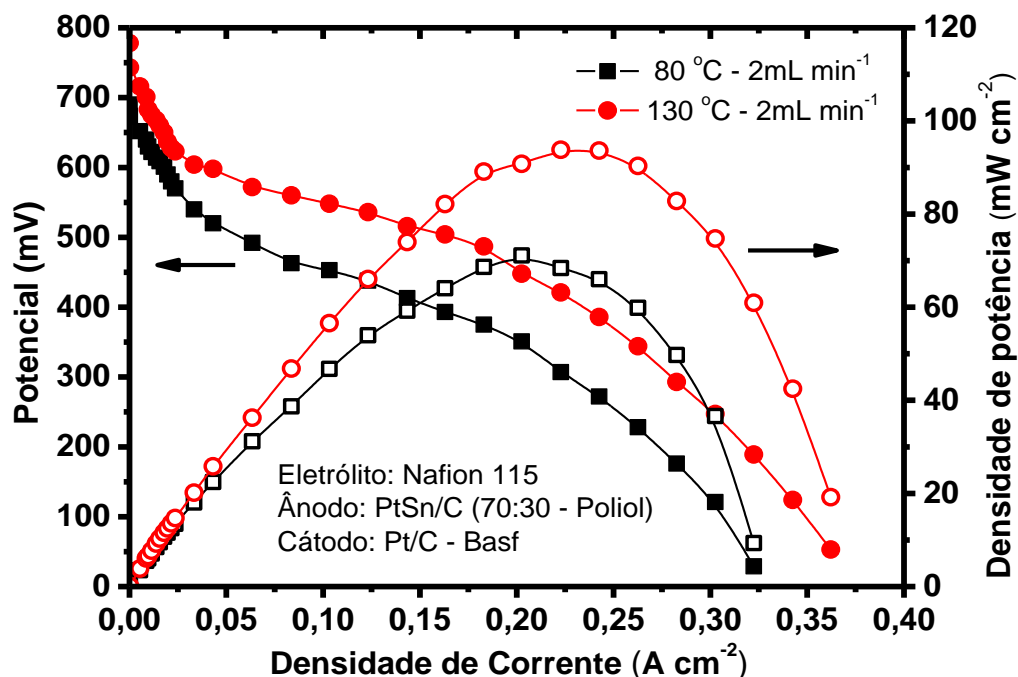


Figura 25: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o catalisador PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do poliol para um MEA composto por Membrana Nafion 115 como eletrólito.

Os potenciais de circuito aberto encontrados para as curvas de polarização exibidas na Figura 25 (690 mV a 80 °C e 778 mV a 130 °C), são menores do que os obtidos para as curvas de polarização da DEFC que utiliza eletrocatalisador PtSn/C – Basf e membrana de Nafion 115 não modificada (700 mV a 80 °C e 793 mV a 130 °C – Tabela 3). Além disso, pode-se observar uma sensível queda de potencial em baixas correntes (polarização por ativação), para ambas as temperaturas analisadas. Estes resultados estão diretamente associados ao enriquecimento superficial por estanho do eletrocatalisador preparado pelo método do poliol modificado. Por outro lado, o desempenho energético da DEFC apresentada na Figura 25 é melhor do que o desempenho apresentado pela DEFC que utiliza os catalisadores comerciais e membrana Nafion 115 não modificada (Figura 21a, b).

A Figura 26 apresenta as curvas de polarização e potência de DEFC para um MEA composto por PtSn/C (70:30), obtido pelo método do poliol modificado, e híbrido N115_6,5Iso como eletrocatalisador anódico e eletrólito, respectivamente. As curvas de polarização foram realizadas em função da temperatura e do fluxo de etanol e, de maneira correlata ao apresentado pelo protótipo que utiliza este híbrido com catalisador comercial (Figura 22), não apresentaram diferenças

significativas nos resultados de polarização em função do fluxo de etanol para ambas as temperaturas.

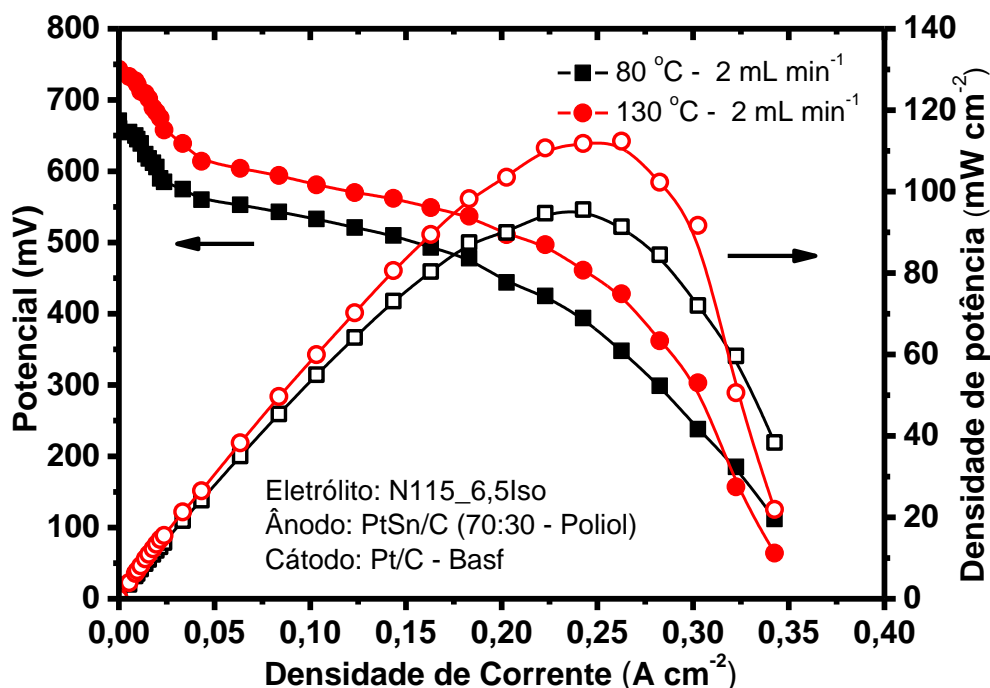


Figura 26: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o MEA composto pelo catalisador de ânodo PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do poliol modificado e eletrólito híbrido N115_6,5Iso.

O aumento de temperatura de operação inferiu melhorias de desempenho de polarização, tanto no que se refere aos potenciais de circuito aberto quanto às potências máximas obtidas. Para a curva realizada a 80 °C, foi obtido potencial de circuito aberto de 671 mV e 95 mW cm⁻² de potência máxima, enquanto que, para a curva realizada a 130 °C, a potência máxima obtida foi de 110 mW cm⁻², com potencial de circuito aberto de 743 mV. Estes resultados são superiores aos apresentados para os protótipos que utilizam de forma separada o eletrólito híbrido e o catalisador obtido pelo método do poliol modificado. Cabe ressaltar que dados os anteriores apresentados mostram que grande parte da contribuição nos valores de densidade de potência é dada pelo eletrocatalisador. De fato, a otimização da membrana é realizada com o intuito de minimizar os efeitos de degradação mecânica e perda de condutividade para DEFCs que operam em temperaturas superiores a 100 °C. Devido a isso, não é observado um ganho de desempenho linear direto, isto é, a soma das contribuições individuais do eletrocatalisador de ânodo e da membrana.

A Figura 27 apresenta as curvas de polarização e potência, em função da temperatura, para um MEA confeccionado utilizando o eletrólito híbrido N117_13Et com catalisador de ânodo PtSn/C 70:30 obtido pelo método do polioliol modificado. Assim como observado para a membrana N115_6,5Iso, (Figura 26), não foram observadas diferenças relevantes nos resultados de polarização em função do fluxo de etanol aplicado (dados não apresentados). Por outro lado, o aumento da temperatura mostrou reflexos positivos no desempenho de polarização deste protótipo de DEFC, ao contrário do observado para o dispositivo que utiliza o híbrido N117_13Et com catalisador comercial (PtSn – Basf), que apresentou melhor desempenho de polarização a 80 °C (ver Figura 31 – Apêndice B).

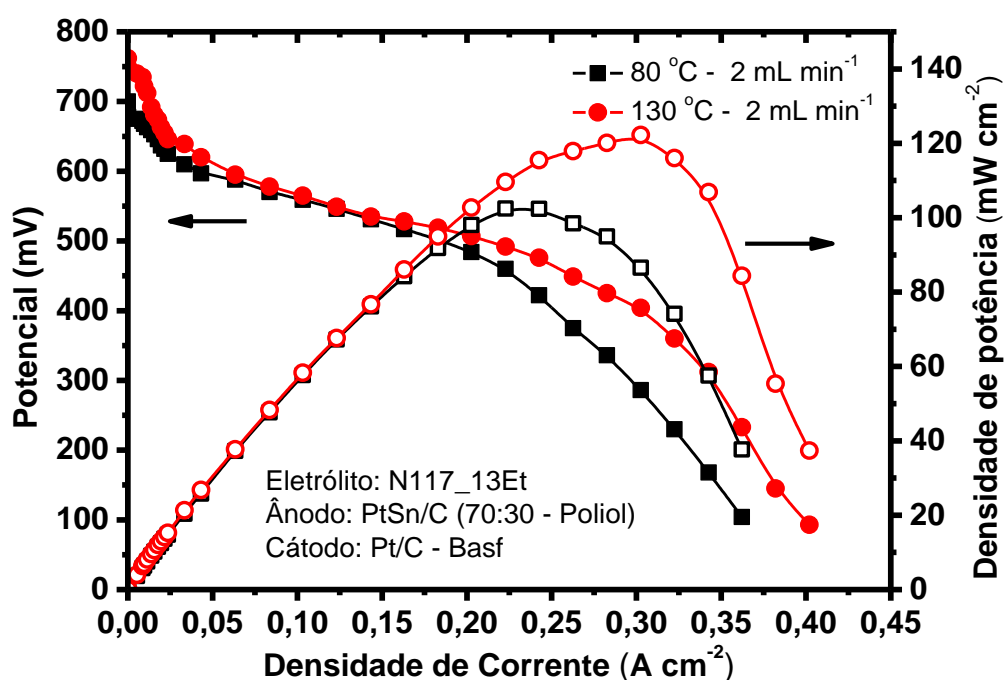


Figura 27: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o MEA composto pelo catalisador de ânodo PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do polioliol modificado e eletrólito híbrido N117_13Et.

Foi verificado um aumento nos valores de Eoc em função da temperatura de operação, além da manutenção da condutividade em maiores densidades de corrente, que resultou no melhor desempenho energético para a curva realizada a 130 °C, com potência máxima de 122 mW cm⁻², frente aos 102 mW cm⁻² de potência máxima obtidos a 80 °C. Analisando estes resultados, conclui-se que o desempenho de polarização do protótipo de DEFC, que utiliza os híbridos Nafion-

SiO₂ é limitado pela eficiência do eletrocatalisador anódico, onde, utilizando catalisadores mais eficientes, as boas propriedades de condução protônica do eletrólito híbrido se tornam aparentes, resultando em dispositivos com elevados desempenhos energéticos.

A potência máxima obtida para a curva realizada a 130 °C (122 mW cm⁻²) é 159% superior em relação à DEFC, que utiliza Nafion 117 não modificado como eletrólito e catalisador PtSn/C – Basf como ânodo. Além disso, são resultados significativamente superiores aos apresentados pelos protótipos de DEFC que utilizam, de forma separada, o eletrólito híbrido e o catalisador de ânodo otimizado, indicando que o elevado desempenho de polarização apresentado é consequência de uma combinação de resultados da otimização dos componentes do MEA, resultando em ganhos energéticos significativos.

Por fim, a Figura 28 apresenta os resultados de polarização e potência do protótipo de DEFC otimizado, que utiliza como eletrólito o híbrido NCast_15Et e como catalisador de ânodo PtSn/C – 70:30 obtido pelo método do polioli modificado.

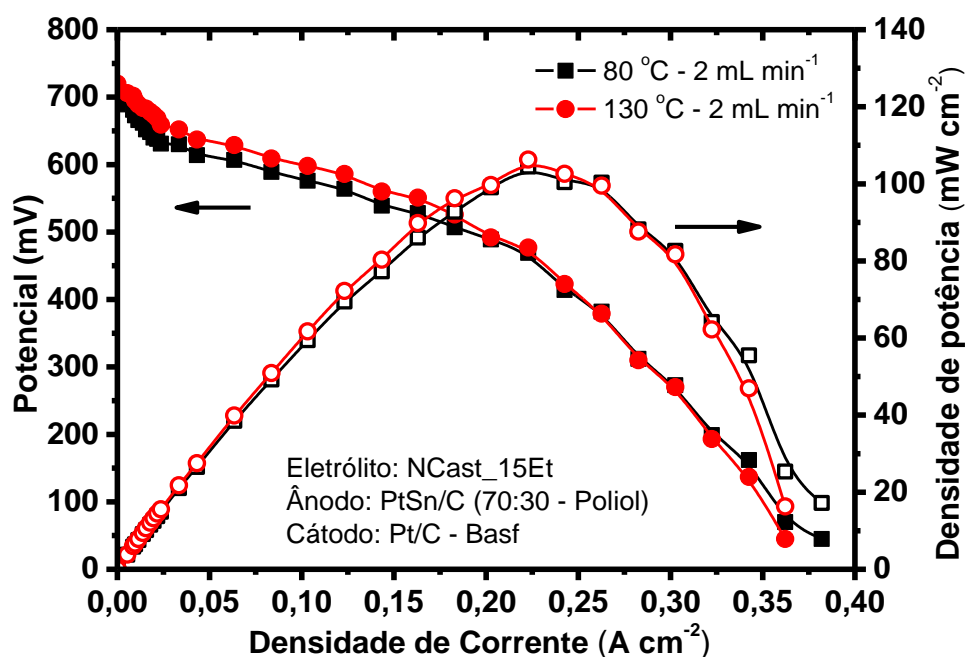


Figura 28: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para o MEA composto pelo catalisador de ânodo PtSn/C-70:30 sintetizado pelo método do polioli modificado e eletrólito híbrido NCast_15Et.

O aumento da temperatura de operação teve efeito positivo no potencial de circuito aberto, que se manteve constante para todos os fluxos de etanol analisados. Por outro lado, as potências máximas obtidas a 80 e 130 °C foram basicamente constantes para as 2 temperaturas analisadas (104 mW cm⁻² a 80 °C, e 106 mW cm⁻² a 130 °C). As potências máximas obtidas para este protótipo são as menores obtidas dentre os protótipos otimizados, entretanto, são significativamente superiores em relação aos dispositivos que utilizam de forma separada, eletrólitos híbridos e catalisadores otimizados.

A Tabela 7 detalha os potenciais de circuito aberto e densidade de potência máxima para as curvas de polarização em função da temperatura e fluxo de etanol, dos protótipos de DEFCs otimizados (eletrólitos híbridos e catalisadores PtSn/C – 70:30). Como pode ser verificado, tanto os valores de Eoc quanto as potências máximas apresentaram-se constantes em função do fluxo de etanol aplicado, indicando novamente que o eletrólito híbrido exerce controle sobre o cruzamento de combustível à célula formada.

Tabela 7: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos Nafion-SiO₂ e catalisadores PtSn/C – 70:30 obtidos pelo método do poliálcool modificado

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N115_6,5Iso	80	2	95	671
		5	95	675
		10	94	672
	130	2	111	743
		5	109	743
		10	110	740
N117_13Et	80	2	102	700
		5	105	706
		10	99	701
	130	2	122	762
		5	118	762
		10	120	755
NCast_15Et	80	2	104	696
		5	103	690
		10	104	692
	130	2	106	720
		5	104	727
		10	102	715

De maneira correlata aos potenciais de circuito aberto, as potências máximas obtidas são constantes em função do fluxo de etanol, e os melhores desempenhos energéticos foram obtidos a 130 °C, demonstrando que o aumento da temperatura de operação destes dispositivos, resulta em melhora cinética da DEFC, ou seja, na atividade eletrocatalítica de ambos os eletrodos (ânodo e cátodo) e, provavelmente, contribui para o menor envenenamento do cátodo por intermediários da ROE, que são transportados através da membrana no sentido catódico. Cabe ressaltar que os processos eletrocatalíticos envolvidos em células a combustível, são termicamente ativados.

6. CONCLUSÕES

A síntese dos eletrocatalisadores PtSn/C pelo método do poliol modificado mostrou-se reprodutiva, com a formação de nanoparticulados com elevado grau de liga e estreita distribuição de tamanhos médios de partícula.

A metodologia de produção de membranas híbridas, com subsequente processo de tratamento térmico, apresentou-se adequado e reprodutível quanto a preparação de membranas de Nafion-SiO₂. O solvente em ambiente sol-gel utilizado durante a síntese dos híbridos Nafion-SiO₂ mostrou ser um parâmetro importante, que delimita a quantidade de óxido incorporado (fração de sílica), assim como a sua localização na matriz polimérica.

Os híbridos Nafion-SiO₂ apresentaram elevados percentuais de absorção de água e etanol 2 mol L⁻¹, onde os híbridos sintetizados em membranas Nafion *casting* apresentaram os maiores percentuais de absorção destes solventes.

Os padrões de espalhamentos de SANS mostraram que a incorporação da sílica, na formação dos híbridos, não inferiu alterações na matriz do Nafion, e que os nanoparticulados de SiO₂ estão localizados, majoritariamente, nos agregados iônicos da matriz de Nafion, em concordância com os resultados de FE-SEM. Entretanto, o híbrido N115_13Iso apresentou grande espalhamento da região iônica ocasionado pela presença de nanoparticulados de sílica na região do Teflon, que ocorreu tanto pela elevada permeabilidade do solvente utilizado (isopropanol) nas regiões hidrofóbicas do Nafion, quanto pelo elevado percentual de sílica inserido (13%), ocasionando uma ruptura na segregação das regiões hidrofílica/hidrofóbica do Nafion, comprometendo assim a estrutura do Nafion.

Os resultados de condutividade protônica em vapor de água para os híbridos Nafion-SiO₂ mostraram a existência de 2 regiões distintas de condutividade para o Nafion e híbridos, que obedecem as equações de Arrhenius e VFT respectivamente. A condutividade protônica dos híbridos com baixos graus de incorporação não foi comprometida, por outro lado, a sílica atua, quando em grandes proporções, como uma componente resistiva à condutividade iônica. Os

resultados de condutividade em vapor de etanol mostraram que os híbridos apresentam perfis de condutividade distintos em relação ao Nafion. Além disso, o solvente utilizado exerce influência nos perfis de condutividade dos híbridos e, diferentemente do observado para as medidas em vapor de água, os híbridos com elevados graus de incorporação não apresentam, necessariamente, menor condutividade protônica.

A avaliação dos híbridos Nafion-SiO₂, em protótipos de DEFCs que utilizam catalisadores de ânodo comerciais, mostrou uma tendência de aumento de desempenho de polarização em função da temperatura de operação, e estabilidade de desempenho em função do fluxo de etanol. Além disso, o uso de eletrólitos com diferentes espessuras e métodos de conformação (*extrusão e casting*) não apresentaram significativas diferenças nas respostas de polarização.

A avaliação dos protótipos de DEFCs, que utilizam os eletrocatalisadores obtidos pelo método do poliol modificado e membranas Nafion, apresentaram ganhos de potência significativos, em relação aos eletrocatalisadores comerciais, evidenciando que a metodologia de preparo de ligas metálicas infere características significativas de desempenho em relação à sua atividade eletrocatalítica, mais precisamente, frente a reação de oxidação de etanol.

Por fim, a combinação entre os eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ com os eletrocatalisadores PtSn/C obtidos pelo método do poliol mostrou ser uma alternativa promissora para o desenvolvimento de DEFCs com elevado desempenho energético (122 mW cm⁻²). Nesse sentido, a combinação entre componentes otimizados de um MEA, bem como a otimização dos parâmetros de operação, tais como temperatura, fluxo de combustível e oxidante e pressão aplicada proporcionam uma melhora global de desempenho de polarização, propiciando dispositivos com elevados desempenhos energéticos.

7. APÊNDICES

7.1 APÊNDICE A – Curvas de polarização de DEFC que utilizam híbridos Nafion 115-SiO₂ como eletrólitos e eletrocatalisadores PtSn/C comerciais

Na Figura 29 estão representados os melhores resultados obtidos, em termos de densidade de potência para DEFCs que utilizam como eletrólitos membranas híbridas Nafion-SiO₂, com diferentes percentuais de sílica, sintetizados em meio de metanol e membranas de Nafion 115 como matriz polimérica. Diferentemente do comportamento observado para o Nafion 115 não modificado, as curvas de polarização para os híbridos sintetizados em metanol apresentam basicamente o mesmo desempenho de polarização em função do fluxo de combustível para ambos os intervalos de temperatura analisados.

Em relação à temperatura de operação, ambos os eletrólitos híbridos (N115_04Met e N115_12Met) apresentaram melhores desempenhos em temperaturas elevadas. A 80 °C foram obtidas densidades de potências máximas de 33 mW cm⁻² e 53 mW cm⁻², enquanto que a 130 °C, foram obtidas potências máximas de 46 mW cm⁻² e 55 mW cm⁻² respectivamente.

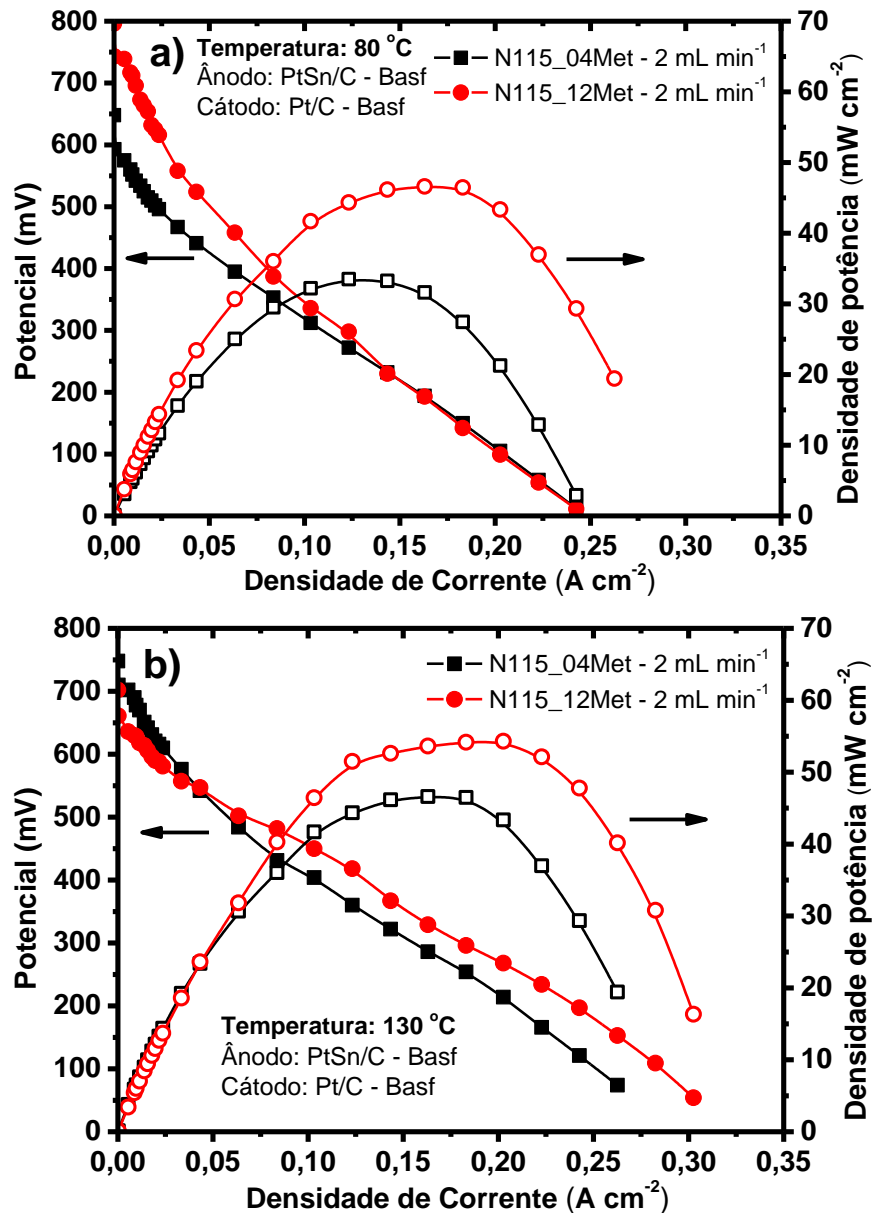


Figura 29: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion-SiO₂ preparado em meio de metanol.

A 80 °C observa-se que a membrana com maior percentual de sílica (N115_12Met) apresenta maior potencial de circuito aberto, com conseqüente melhor desempenho de polarização. Esse dado indica que este eletrólito é menos susceptível ao cruzamento direto de etanol, uma vez que o SiO₂ atua como uma barreira física, diminuindo a permeabilidade do combustível pelo eletrólito, o que contribui significativamente para uma diminuição do sobrepotencial de ativação catódico, devido ao menor efeito do potencial misto. Por outro lado, as curvas obtidas a 130 °C não apresentam valores de Eoc discrepantes entre si, tendo o

híbrido N115_04Met maior E_{oc} (748 mV) em relação ao híbrido N115_12Met (704 mV), o que indica que os efeitos do cruzamento de combustível são menos relevantes em células a combustível PEM de alta temperatura de operação.

Os potenciais de circuito aberto, densidades de potência máxima, em função da temperatura e fluxo de etanol, dos protótipos de DEFCs representados na Figura 29 estão sumarizados na Tabela 8. Os dados mostram uma tendência de estabilidade de desempenho de polarização, em termos de densidade de potência, em função do fluxo de etanol e da temperatura de operação. No que se refere aos valores de E_{oc} , apenas a célula que utiliza o híbrido N115_4,5Met, ou seja, a membrana com menor fração de sílica, na temperatura de operação de 130 °C apresentou significativa variação no potencial de circuito aberto, o que indica que o efeito de *crossover* não é menor em membranas com maiores teores de sílica incorporada.

Tabela 8: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 115 em meio de metanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N115_4,5Met	80	2	33	648
		5	30	648
		10	30	645
	130	2	46	748
		5	45	711
		10	45	688
N115_12Met	80	2	52	706
		5	51	709
		10	53	709
	130	2	54	702
		5	54	702
		10	55	704

A Figura 30 apresenta as curvas de polarização e de densidade de potência a 80 e 130 °C para MEAs compostos por híbridos produzidos com Nafion 115 em meio de etanol. De maneira análoga ao verificado para os híbridos sintetizados em meio de metanol, os híbridos sintetizados em etanol não apresentaram importantes diferenças na resposta de polarização em função do fluxo de combustível, independentemente da temperatura de operação, ainda

podemos observar que a membrana com menor percentual de SiO_2 (3%) apresenta melhor desempenho de polarização tanto a 80 quanto a 130 °C.

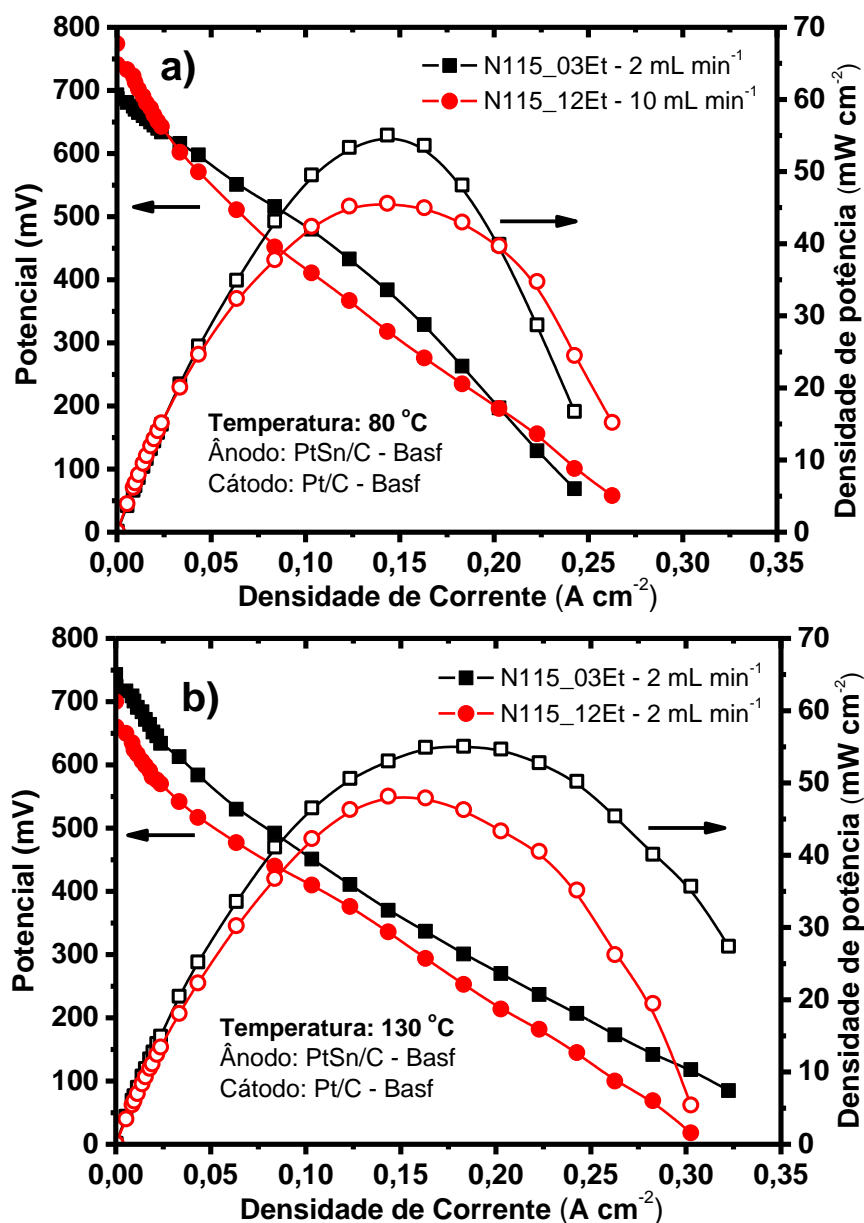


Figura 30: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion115- SiO_2 preparado em meio de etanol.

Esses resultados demonstram que a localização das partículas de sílica parece ser mais importante que a quantidade delas na matriz polimérica. De fato, dados de SANS/SAXS mostram que parte da sílica nos híbridos encontra-se na fase hidrofóbica do Nafion^[141], que não contribui, efetivamente, para a condução protônica. Adicionalmente, observou-se que a quantidade de sílica incorporada

não se traduz, exatamente, em maior supressão do efeito de cruzamento de combustível.

Os valores de densidade de potência e potencial de circuito aberto para as membranas híbridas Naifon-SiO₂ obtidas a partir de Nafion 115 em meio de etanol estão sumarizados na Tabela 9. Em termos de valores de densidade de potência, o maior valor encontrado, dentre os híbridos baseados em Nafion 115 e produzidos em meio de etanol, foi de 55 mW cm⁻² a 130 °C para o híbrido N115_03Et. Este resultado corresponde a um aumento de ~50% no valor de densidade de potência em relação a correspondente membrana não modificada operando nas mesmas condições. Por outro lado, os maiores potenciais de circuito aberto foram apresentados para as curvas realizadas a 80 °C, para o híbrido com elevado percentual de sílica.

Tabela 9: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 115 em meio de etanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N115_03Et	80	2	55	693
		5	50	695
		10	42	697
	130	2	55	743
		5	52	677
		10	44	629
N115_12Et	80	2	33	796
		5	41	784
		10	45	764
	130	2	48	700
		5	47	703
		10	49	710

7.2 APÊNDICE B – Curvas de polarização de DEFC que utilizam híbridos Nafion 117-SiO₂ como eletrólitos e eletrocatalisadores PtSn/C comerciais

As curvas de polarização e densidade de potência, para DEFCs que utilizam híbridos produzidos em membranas de Nafion 117 em meio de etanol, estão apresentadas na Figura 31. Os dados de Eoc e densidade de potência

máxima em função da temperatura de operação e fluxo de entrada de etanol estão sumarizados na Tabela 10. Similarmente aos híbridos produzidos em meio de metanol, os híbridos N117_05Et e N117_13Et, em baixa temperatura, não apresentaram diferenças significativas de polarização em função do fluxo de etanol, enquanto que, a 130 °C foi verificada uma diminuição, tanto nos potenciais de circuito aberto quanto nas densidades de potências máximas obtidas.

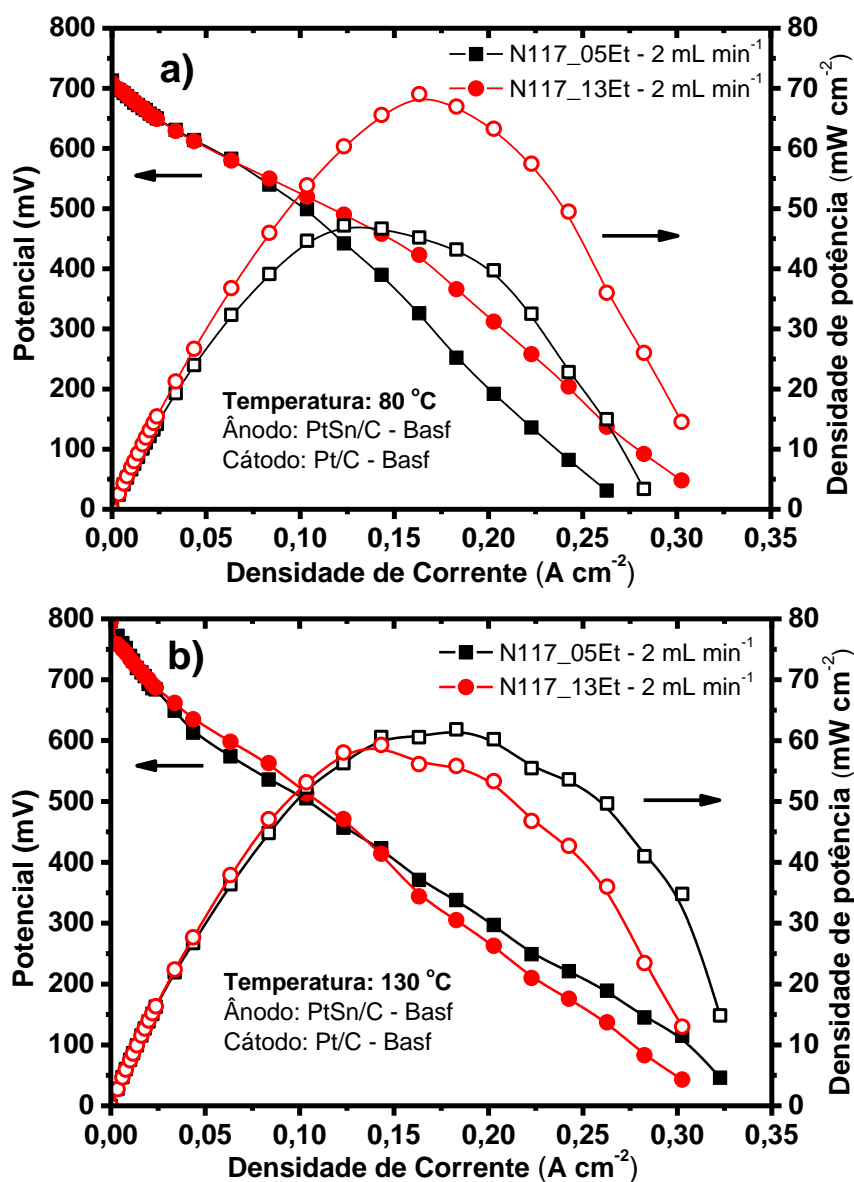


Figura 31: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbrido Nafion117-SiO₂ preparado em meio de etanol.

A 80 °C, o híbrido com elevado percentual de sílica (13%) apresenta melhor desempenho de polarização, com potência máxima de 69 mW cm⁻², o que

representa um aumento de 48% no desempenho da célula, em relação à membrana Nafion 117 pura, que apresentou 47 mW cm⁻² de potência máxima. Em termos de potencial de circuito aberto, ambas as células apresentaram invariância de potencial em função do fluxo de etanol, diferentemente aos híbridos produzidos em metanol. Este resultado indica que a inserção de uma grande quantidade de sílica na matriz polimérica de Nafion não resulta diretamente em um aumento na resistência iônica da membrana. Nesse sentido, aparentemente, o solvente em ambiente sol-gel, que está diretamente relacionado com a localização das partículas, tem uma função muito importante no desempenho do híbrido formado.

Tabela 10: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 117 em meio de etanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N117_05Et	80	2	47	713
		5	45	710
		10	45	710
	130	2	61	797
		5	53	763
		10	52	718
N117_13Et	80	2	69	709
		5	65	710
		10	65	712
	130	2	59	795
		5	55	740
		10	55	729

Para as curvas realizadas a 130 °C, ambos os eletrólitos apresentaram basicamente o mesmo desempenho em termos de potência máxima. Este resultado indica que a boa condutividade iônica, apresentado pelo híbrido com elevado percentual de sílica a 80 °C é reflexo dos elevados percentuais de absorção de água e etanol apresentado pelo eletrólito (Tabela 1), entretanto, com o aumento da temperatura de operação, a água absorvida não é mantida no eletrólito híbrido, diminuindo sua condutividade, o que sugere a presença de água livre, e não adsorvida ao eletrólito.

A Figura 32 apresenta os perfis de polarização e potência, dos MEAs que utilizam híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em meio de iso-propanol e membranas

de Nafion 117 como matriz polimérica. Os valores de Eoc e densidade de potência máxima em função da temperatura de operação e fluxo de etanol estão apresentados na Tabela 11. Em geral, os MEAs produzidos utilizando este solvente foram os que apresentaram os menores valores de potência máxima, dentre os híbridos sintetizados em Nafion 117, e pequenas variações de desempenho de polarização foram verificadas em função do fluxo de etanol.

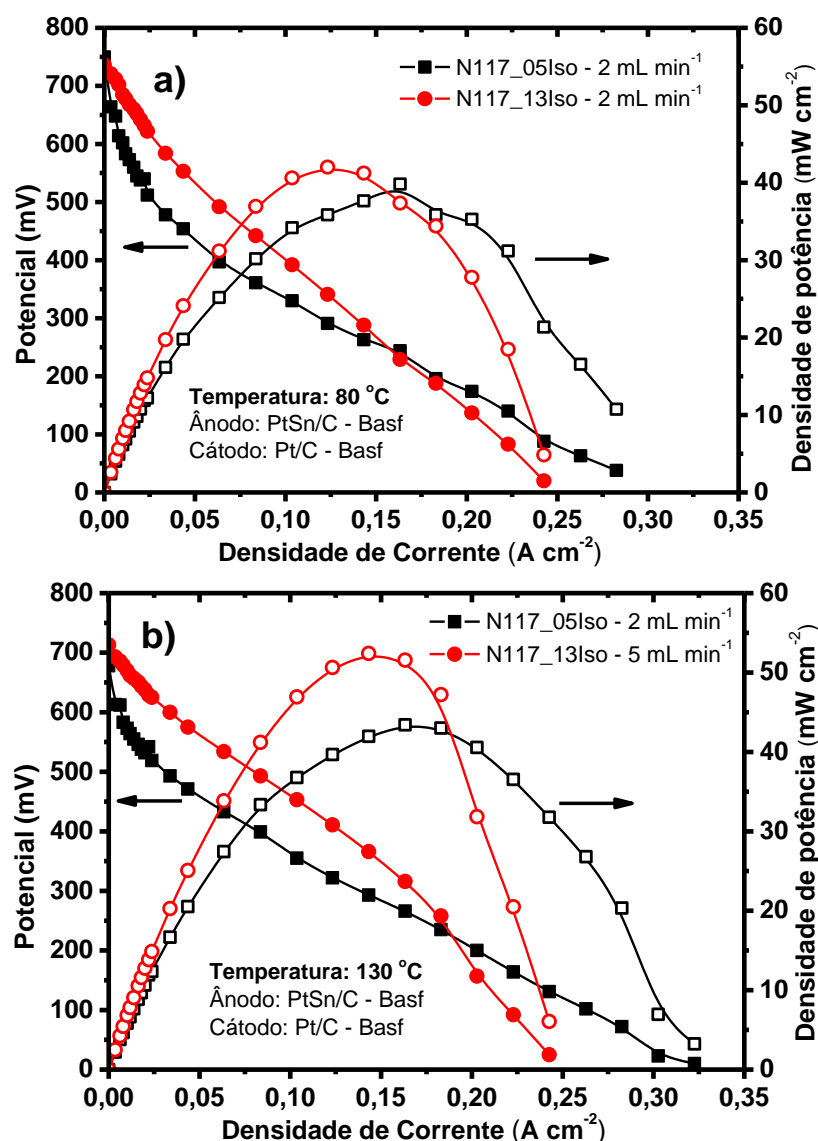


Figura 32: Curvas de polarização e potência em função da temperatura para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos Nafion117-SiO₂ preparado em meio de iso-propanol.

A 80 °C ambos MEAs apresentaram, basicamente, os mesmos resultados de polarização, enquanto que a 130 °C a célula confeccionada com o eletrólito N117_13Iso apresentou maior potência máxima, apesar de apresentar menor

densidade de corrente final. Foi verificada uma pequena queda nos valores de potencial de circuito aberto para as medidas realizadas a 130 °C em relação às medidas realizadas a 80 °C.

Tabela 11: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion 117 em meio de iso-propanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
N117_05Iso	80	2	39	750
		5	33	659
		10	31	657
	130	2	43	678
		5	41	678
		10	37	680
N117_13Iso	80	2	39	789
		5	33	783
		10	29	786
	130	2	47	715
		5	52	713
		10	47	711

O MEA composto pelo eletrólito com elevado percentual de sílica (N117_13Iso) apresenta melhor desempenho que o MEA confeccionado com o eletrólito N117_05Iso em baixas densidades de corrente, independentemente da temperatura de operação. Por outro lado, em maiores correntes é verificado um comportamento mais resistivo da célula, isto é, um maior sobrepotencial por queda ôhmica, indicando que o elevado percentual de sílica, em híbridos sintetizados em iso-propanol, acarreta em eletrólitos mais resistivos.

Para ambos os híbridos, os potenciais de circuito aberto não tiveram variações significativas em função do fluxo de etanol, para ambas as temperaturas de operação, como pode ser verificado na Tabela 11, com exceção da medida realizada a 80 °C com fluxo de etanol de 2 mL min⁻¹ para o híbrido N117_05Iso, que apresentou o maior potencial de circuito aberto, em relação às demais curvas na mesma temperatura.

De maneira correlata ao apresentado para as DEFCs, que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas de Nafion 115, os MEAs que utilizam híbridos sintetizados em membranas Nafion 117,

independentemente do solvente utilizado na síntese do híbrido, apresentaram melhores resultados em termos de densidade de potência a 130 °C, com exceção ao híbrido N117_13Et. Poucas diferenças nos resultados de polarização foram verificadas entre os híbridos com diferentes percentuais de sílica, indicando que o elevado percentual da componente inorgânica, não atua como uma componente resistiva à condução protônica do híbrido em etanol, formado em membranas comerciais extrusadas (Nafion 115 e Nafion 117).

7.3 APÊNDICE C – Curvas de polarização de DEFC que utilizam híbridos Nafion Casting-SiO₂ como eletrólitos e eletrocatalisadores PtSn/C comerciais

Finalizando os dados de curvas de polarização em DEFCs, confeccionadas utilizando eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂, este subcapítulo apresenta as curvas de polarização e potência de protótipos de células a combustível de etanol direto que utilizam híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados utilizando membranas Nafion *casting* como matriz polimérica. Conforme citado anteriormente, as membranas *casting* apresentam diferenças na orientação preferencial de seus canais hidrofílicos, e nos graus de liberdade das cadeias laterais sulfonadas, o que infere diferenças nos percentuais de absorção de água pelo eletrólito, diferença na temperatura de transição vítrea do polímero, além de serem amostras isotrópicas. Dessa forma, diferenças no comportamento de polarização, em células a combustível que utilizam tais eletrólitos, são esperadas em relação às células que utilizam membranas extrusadas como eletrólitos, estendendo-se também aos eletrólitos híbridos que utilizam tais membranas como matrizes poliméricas. Cabe ressaltar que, além da diferença conformacional, essas membranas são relativamente menos espessas que as membranas de Nafion 115 e 117.

A Figura 33 apresenta os melhores resultados das curvas de polarização e potência, em função da temperatura de operação, para os híbridos sintetizados em Nafion *casting* em meio de metanol. De maneira análoga, ao observado pelos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas extrusadas, o aumento na temperatura de operação teve efeito positivo no desempenho de polarização para as células. Por outro lado, o aumento do fluxo de etanol inferiu em menores valores de potencial de circuito aberto para ambas as temperaturas analisadas.

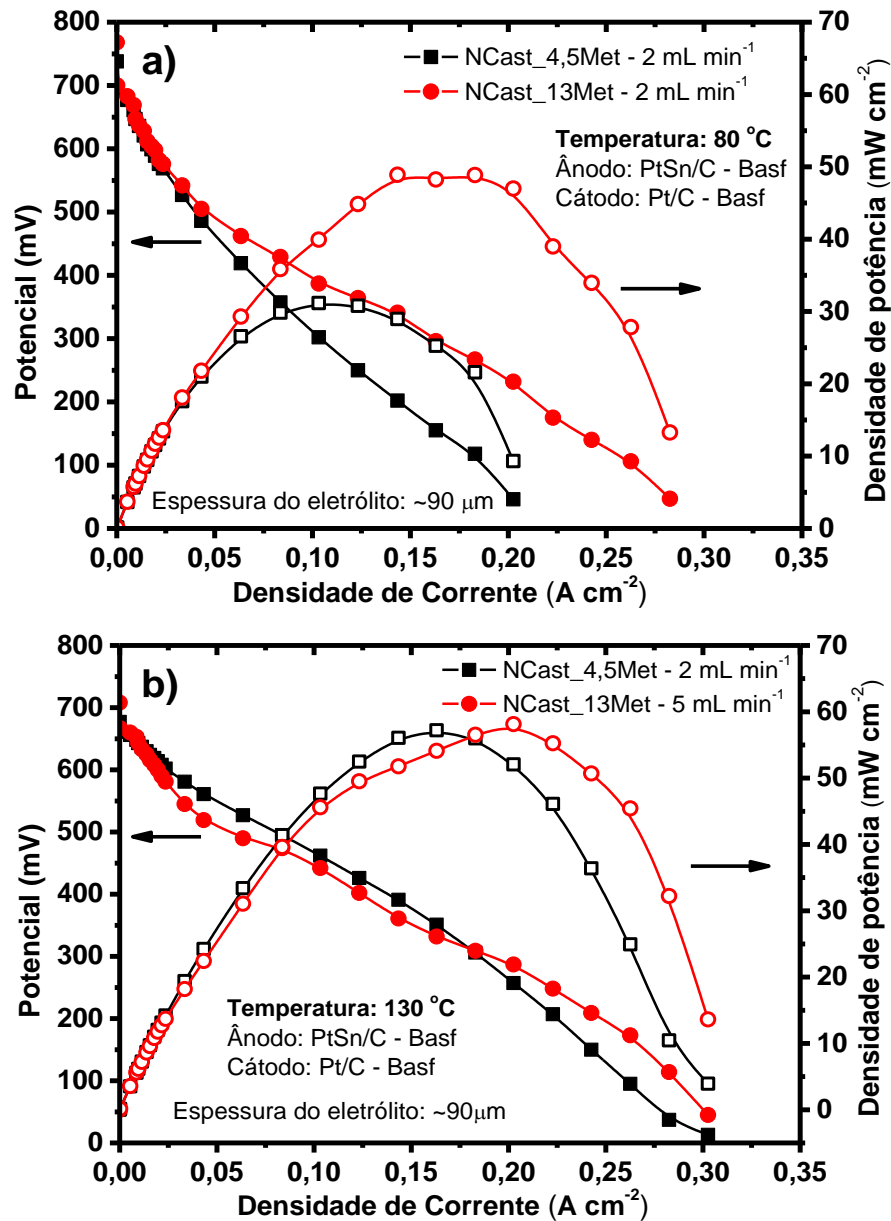


Figura 33: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos NCast-SiO₂ preparado em meio de metanol.

O híbrido NCast_{4,5}Met, a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteve melhor desempenho de polarização com fluxo de etanol de 2 mL min^{-1} alcançando 29 mW cm^{-2} , enquanto que para a curva realizada com fluxo de etanol de 10 mL min^{-1} , também a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi obtido potência máxima de 21 mW cm^{-2} (Tabela 12). Tal resultado é reflexo direto dos potenciais de circuito aberto obtidos com os diferentes fluxos de etanol aplicados, para a curva realizada com fluxo de etanol de 2 mL min^{-1} , o Eoc

verificado foi de 738 mV, enquanto que foi obtido Eoc de 695 mV para a curva de polarização realizada com fluxo de etanol de 10 mL min⁻¹ (Tabela 12).

A curva de polarização para o híbrido NCast_13Met a 80 °C apresentou potência máxima de 48 mW cm⁻² com fluxo de etanol de 2 mL min⁻¹. Para as curvas realizadas a 130 °C foi verificado uma grande influência nos valores de Eoc em função do fluxo de etanol, conforme detalhado na Tabela 12, com consequentes efeitos negativos no desempenho de polarização, ocasionando diminuição nas potências máximas obtidas para este MEA. O melhor resultado de polarização foi obtido com o fluxo de 5 mL min⁻¹ obtendo 58 mW cm⁻² de potência máxima, enquanto que com fluxo de 10 mL min⁻¹ foi obtido potência máxima de 43 mW cm⁻² (Tabela 12).

Comparativamente às membranas *casting* puras, as membranas híbridas se mostraram menos susceptíveis ao cruzamento de etanol (maiores Eoc's), particularmente em baixas temperaturas, fato esse, provavelmente associado à atuação da sílica como barreira física ao cruzamento do combustível.

Tabela 12: Potenciais de circuito aberto (Eoc) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de metanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
NCast_4,5Met	80	2	29	776
		5	29	752
		10	31	738
	130	2	57	667
		5	52	673
		10	60	682
NCast_13Met	80	2	48	768
		5	43	736
		10	41	722
	130	2	49	714
		5	58	708
		10	43	702

No entanto, em temperaturas mais elevadas (130 °C), os valores de Eoc são menores que os respectivos dados obtidos a 80 °C (Tabela 12). Esse resultado pode indicar uma maior fragilização da membrana quando o sistema é aquecido, uma vez que os dados de EIS mostram pouca influencia da sílica na

condutividade iônica dessas membranas, quando em etanol. Além disso, não apenas o aumento na temperatura teve efeitos negativos aos valores de E_{oc} , o aumento do fluxo de entrada de etanol diminuiu os potenciais de circuito aberto para ambos os eletrólitos híbridos, o que também indica uma maior fragilização do eletrólito.

Por fim, a Figura 34 apresenta os melhores desempenhos de polarização, para os diversos fluxos de etanol, dos protótipos de DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂, sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de iso-propanol nas temperaturas de 80 e 130 °C. Ao contrário do observado para os demais híbridos sintetizados em membranas Nafion *casting*, a diferença de desempenho de polarização para os híbridos, com diferentes percentuais de sílica, foi pequena. Este resultado está em concordância ao observado para os demais eletrólitos híbridos sintetizados em meio de iso-propanol, sendo um resultado que evidencia que a inserção de grandes percentuais de sílica, na formação de eletrólitos híbridos utilizados em DEFCs, não acarretam, necessariamente, na formação de eletrólitos mais resistivos, ao contrário do observado em células a combustível alimentadas com hidrogênio (PEMFC)^[116].

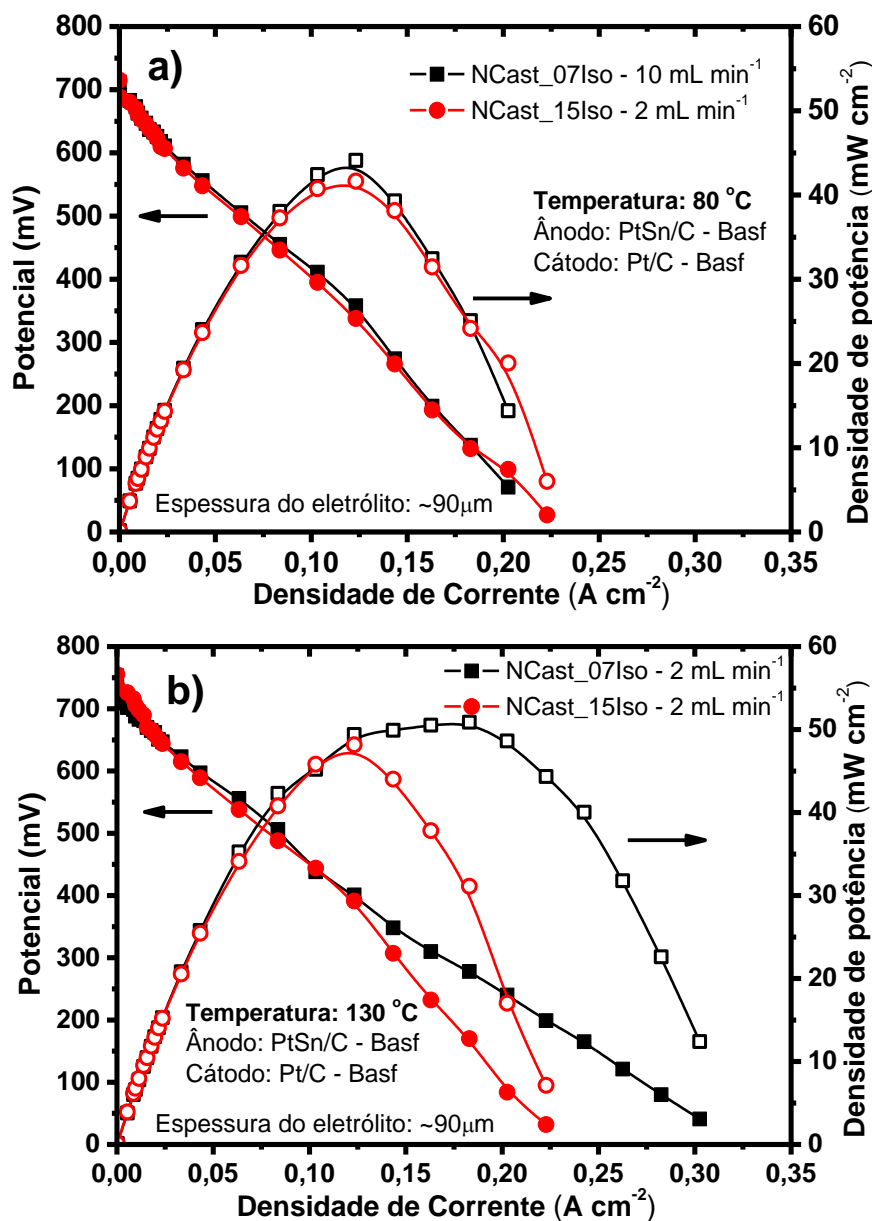


Figura 34: Curvas de polarização e potência em função da temperatura, para células DEFC com ânodos PtSn/C-Basf e eletrólito híbridos NCast-SiO₂ preparado em meio de iso-propanol.

A Tabela 13 apresenta os valores de potenciais de circuito aberto e densidades de corrente máxima, obtidas para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion *casting*, em meio de iso-propanol em função da temperatura de operação e fluxo de etanol.

Tabela 13: Potenciais de circuito aberto (E_{oc}) e potências máximas obtidas em função do fluxo de etanol para DEFCs que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas Nafion *casting* em meio de iso-propanol

Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Fluxo de etanol (mL min ⁻¹)	Potência máxima (mW cm ⁻²)	Potencial de circuito aberto (mV)
NCast_07Iso	80	2	38	720
		5	42	718
		10	44	712
	130	2	50	753
		5	42	709
		10	40	658
NCast_15Iso	80	2	44	715
		5	44	716
		10	41	714
	130	2	48	755
		5	47	747
		10	47	740

Pode-se verificar que, o MEA que utiliza o eletrólito NCast_07Iso, apresenta aumento de potência máxima em função do fluxo de etanol para a medida realizada a 80 °C, obtendo um máximo de potência de 44 mW cm⁻² para medida realizada com fluxo de etanol de 10 mL min⁻¹. Os valores de E_{oc} , a 80 °C, para essa membrana, variaram muito pouco com o aumento do fluxo, ao contrário do observado a 130 °C, onde os E_{oc} 's diminuíram significativamente com o fluxo de etanol. Como citado anteriormente, em elevadas temperaturas é esperado um menor efeito do cruzamento de combustível, já que este se encontra, majoritariamente, na forma de vapor. Contudo, os valores de E_{oc} a 130 °C mostram que, em elevados fluxos, ocorre uma forte tendência do etanol de difundir no sentido do cátodo. Nesse sentido, o efeito do aumento da temperatura pode ser evidente em dados de densidade de potência, uma vez que o efeito de contaminação catódica, e por consequência, o aumento do sobrepotencial de ativação, deve ser menor a 130 °C. Por outro lado, o aumento na temperatura de operação teve efeitos positivos, tanto na obtenção de maiores densidades de potência, quanto nos potenciais de circuito aberto.

Para o MEA que utiliza o eletrólito NCast_15Iso, é verificada uma tendência de manutenção dos valores de potência máxima, independentemente do fluxo etanol, para ambas as temperaturas de operação. Em termos de E_{oc} , verifica-se que os valores mudaram muito pouco, quando mudam, como o fluxo de entrada

de etanol. Nesse caso, pode se inferir que a sílica, quando em elevadas quantidades atua como barreira física ao cruzamento de combustível.

Os melhores desempenhos de polarização dos protótipos de DEFCs, que utilizam eletrólitos híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados em membranas de Nafion *casting*, foram obtidos a 130 °C, em conformidade com os demais resultados de polarização. Especificamente, os melhores resultados foram obtidos para os eletrólitos híbridos sintetizados utilizando os solventes metanol e etanol, destacando-se o MEA que utiliza o eletrólito NCast_15Et, que obteve potência máxima de 68 mW cm⁻² a 130 °C, resultado 41% superior ao obtido para o MEA que utiliza como Nafion *casting* não modificado como eletrólito.

Cabe destacar que as espessuras dos eletrólitos *casting* (híbridos e não modificados) foram controladas em ~95 μm, significativamente menos espessas que os eletrólitos comerciais extrusados (Nafion 115 e Nafion 117), entretanto, não foram observados ganhos de desempenho elétrico, sugerindo que a supressão ao cruzamento de combustível e, por consequência, menor contaminação catódica por etanol é mais importante, em termos de desempenho, que a condutividade da membrana, ou seja, a polarização por ativação ainda é o maior limitante em DEFC's, do que propriamente a queda ôhmica.

Dentre os protótipos de DEFC que utilizam híbridos Nafion-SiO₂ sintetizados nos diversos solventes e membranas de Nafion como eletrólitos, destacaram-se os protótipos que utilizam os híbridos N115_6,5Iso, N117_13Et e NCast_15Et, que obtiveram as maiores densidades de potência, obtendo 64, 69 e 68 mW cm⁻², respectivamente. Neste sentido, estes eletrólitos híbridos foram adotados para atuarem em conjunto com os eletrocatalisadores eficientes de PtSn/C produzidos pelo método do poliálcool modificado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FULLER T.F; PERRY, M.L. Historical perspective of fuel cell technology in the 20th century. *Journal of the Electrochemical Society*. v. 149, p. S59, **2002**.
- [2] TICIANELI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações, 1ª ed., Edusp, **2005**.
- [3] STEELE, B.C.; HEIZEL A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v.41, p. 345-352, **2001**.
- [4] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538, **2000**.
- [5] GROT, W. Discovery and development of nafion perfluorinated membranes. *Chemistry & Industry*. v. 19, p. 647, **1985**.
- [6] APPLEBY A.J.; FOULKES F.R. Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, **1989**.
- [7] GIERKE, T.D.; MUNN, G.E.; WILSON F.C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-angle and small-angle x-ray studies. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v. 19, p. 1687, **1981**.
- [8] MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B. State of understanding of Nafion. *Chemical Reviews*, v. 104, p. 4535, **2004**.
- [9] GASTEIGER, H. A. Handbook Of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, New York: John Wiley, v. 3, p. 593, 2003.
- [10] YEAGER, E. Electrocatalysts for O₂ Reduction. *Electrochimica Acta*, v. 29, p. 1527, **1984**.
- [11] STEELE, B.C.; HEIZEL A. Materials for fuel-cell technologies; *Nature*, v.41, p. 345, **2001**.
- [12] SANTIAGO, E. I., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid Method, *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3527, **2003**.
- [13] FULLER T.F; PERRY, M.L. Historical perspective of fuel cell technology in the 20th century *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, p. S59, **2002**.
- [14] LINARDI, M., Hidrogênio de Células a Combustível, *Economia & Energia*, v. 66, p. 15, **2008**.
- [15] Ministério de Minas e Energia, Balanço Energético Nacional 2012 – Ano base 2011, ed. Grupojam Comunicação e Marketing Ltda, **2012**.
- [16] LI, Q., HE, R., JENSEN, J. O., BJERRUM, N. J., Approaches and Recent

Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. **Chemical Materials**, v. 15, p. 4896, **2003**.

[17] ADJEMIAN, K.T.; LEE, S.J.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.; BOCARSLY, A.B., Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, p. A256, **2002**.

[18] LI, Q., HE, R., JENSEN, J. O. BJERRUM, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C, **Chemical Materials**, v. 15, p. 4896, **2003**.

[19] LI, Q., HE, R., GAO, J., JENSEN, J. O., BJERRUM, N. J. The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. A1599, **2003**.

[20] LINARDI, M. Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível, Artliber, **2010**.

[21] BROUZGOU, A., PODIAS, A. TSIKARAS, P., PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, p. 119, **2013**.

[22] KAMARUDIN, M.Z.F., KAMARUDIN, S.K., MASDAR, M.S., DAUD, W.R.W. Review: Direct Ethanol Fuel Cells, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9438, **2013**.

[23] STAMENKOVIC, V., SCHMIDT, T.J., ROSS, P.N., MARKOVIC, N.M., Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554, p. 191, **2003**.

[24] LIMA, F.H.B, DE CASTRO, J.F.R., TICIANELLI, E.A., Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media. **Journal of Power Sources**, v. 161, p. 806, **2006**.

[25] SUGAWARA. M., OHNO, M., MATSUKI, K. Oxygen reduction catalysis of Mn-Co spinel oxides on a graphite electrode in alkaline solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, p. 833, **1997**.

[26] DUONG, H.T., RIGSBY, M.A., ZHOU, W.P., WIECKOWSKI, A. Oxygen reduction catalysis of the Pt₃Co alloy in alkaline and acidic media studied by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical methods. **Journal of the Physical Chemistry C**, v. 111, p. 13460, **2007**.

[27] CHENG F., SU Y., LIANG J., TAO Z, CHEN J., MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media, **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 898, **2009**.

[28] ZHOU, W.J., SONG, S.Q., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., TSIKARAS, P., Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, **Journal of Power Sources**, v. 140, p. 50, **2005**.

[29] GOTTESFELD, S. Electrocatalysis of oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells: a brief history and a critical examination of present theory and diagnostics. Fuel cell catal. Wiley, New York, **2008**.

- [30] GASTEIGER, H.A., KOCHA, S.S., SOMPALLI, B., WAGNER, F.T., Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, ***Applied Catalysis B***, v. 56, p. 9, **2005**.
- [31] BROUZGOU, A, SONG, S, TSIAKARAS, P. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: current status, challenges and prospects, ***Applied Catalysis B***, v. 127, p. 371, **2012**.
- [32] SONG, S.Q., ZHOU, W.J., ZHOU, Z.H., JIANG, L.H., SUN, G.Q., XIN, Q., LEONTIDIS, V., KONTOU, S., TSIAKARAS, P. Direct ethanol PEM fuel cells: the case of platinum based anodes, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 30, p. 995, **2005**.
- [33] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells, ***Journal of Power Sources***, v. 170, p. 1, **2007**.
- [34] LI, M., KOWAL, A., SASAKI, K., MARINKOVIC, N., SU, D., KORACH, E., LIU, P., ADZIC, R.R. Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios, ***Electrochimica Acta***, v. 55, p. 4331, **2010**.
- [35] KOWAL, A., LI, M., SHAO, M., SASAKI, K., VUKMIROVIC, M.B., ZHANG, J., MARINKOVIC, N.S., LIU, P., FRENKEL, A.I., ADZIC, R.R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂, ***Nature Materials***, v. 8, p. 325, **2009**.
- [36] DE SOUZA, R.F.B., SILVA, J.C.M., SIMÕES, F.C., CALEGARO, M.L., NETO, A.O., SANTOS, M.C. New approaches for the ethanol oxidation reaction of Pt/C on carbon cloth using ATR–FTIR, ***International Journal of the Electrochemical Science***, v. 7, p. 5356, **2012**.
- [37] LAMY, C., BELGSIR, E.M., LÉGER, J.M., Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), ***Journal of Applied Electrochemistry***, v 31, p. 799, **2001**.
- [38] LINARES, J.J., ROCHA, T.A., ZIGNANI, S., PAGANIN, V.A., GONZALEZ, E.R. Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 38, p. 620, **2013**.
- [39] LINARES, J.J., ZIGNANI, S.C., ROCHA, T.A., GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a high temperature PBI-based DEFC using Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C as catalysts, ***Journal of Applied Electrochemistry***, v. 43, p. 147, **2013**.
- [40] ANDREADIS, G.M., PODIAS, A.K.M., TSIAKARAS, P.E. The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation, ***Journal of Power Sources***, v. 181, p. 214, **2008**.
- [41] ANDREADIS, G.M., PODIAS, A.K.M., TSIAKARAS, P.E., A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance, ***Journal of Power Sources***, v 194, p. 397, **2009**.
- [42] MAAB, H., NUNES, S.P., Modified SPEEK membranes for direct ethanol fuel cell, ***Journal of Power Sources***, v. 195, p. 4036, **2010**.
- [43] JAMES, D.D., PICKUP, P, ***Electrochimica Acta***, v. 55, p. 3824, **2010**.
- [44] WAN, C.H., CHEN, C.L., Mitigating ethanol crossover in DEFC: a composite anode with a thin layer of Pt₅₀–Sn₅₀ nano-particles directly deposited into Nafion

membrane surface, *International Journal of the Hydrogen Energy*, v. 34, p. 9515, **2009**.

[45] JABLONSKI, A., KULESZA, P.J., LEWERA, A., Oxygen permeation through Nafion 117 membrane and its impact on efficiency of polymer membrane ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 196, p. 4714–4718, **2011**.

[46] JABLONSKI, A., LEWERA, A., Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt, Pt–Ru and Pt–Sn nanoparticles in polymer electrolyte membrane fuel cell: role of oxygen permeation, *Applied Catalysis B*, v. 115, p. 25, **2012**.

[47] HEYSIATTALAB, S., SHAKERI, M., SAFARI, M., KEIKHA, M.M., Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, p. 727, **2011**.

[48] ARICÒ, A.S., CRETÌ, P., ANTONUCCI, P.L., ANTONUCCI, V., Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid: feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 1, p. 66, **1998**.

[49] KIM, Y.S., PIVOVAR, B.S., Moving Beyond Mass-Based Parameters for Conductivity Analysis of Sulfonated Polymers, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 1, p. 123, **2010**.

[50] DATTA, R., CHOI, P., JALANI, N. H., Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 152, p. E123, **2005**.

[51] GIERKE, T. D., HSU, W. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 13, p. 307, **1983**.

[52] HAUBOLD H.G., VAD TH., JUNGBLUTH H., HILLER P., Nano structure of NAFION: a SAXS study, *Electrochimica Acta*, v. 46; p. 1559; **2001**.

[53] EISENBERG, A., YEAGER, H., Perfluorinated Ionomer Membranes, *ACS Symposium Series*, v. 180. p. 487, **1982**.

[54] TANT, M.R., MAURITZ, K.A., WILKES, G.L., Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications, *Chapman & Hall*, p. 290, **1997**.

[55] ROHR, K. S.; CHEN, Q., Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell Membranes, *Nature*, v. 07 p.75, **2008**.

[56] YOUNG, S. K.; TREVINO, S. F.; BECK, N. C., Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in Nafion membranes induced by swelling with various solvents, *Journal Polymer Science Part B*, v. 40, p. 387, **2002**.

[57] PARK, J.K., LI, J., DIVOUX, G.M., MADSEN, L.A., MOORE, R.B., Oriented morphology and anisotropic transport in uniaxially stretched perfluorosulfonated ionomer membranes, *Macromolecules*, v. 44, p. 5701, **2011**.

[58] O. KWON, S. WU, D-M ZHU, Configuration changes of conducting channel network in Nafion membranes due to thermal annealing, *Journal of the Physic Chemical B*, v. 114, p. 14989, **2010**.

[59] Q. CHEN, K. SCHMIDT-ROHR, Backbone Dynamics of the Nafion Ionomer Studied by ¹⁹F-¹³C Solid-State RMN, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 208, p. 2189, **2007**.

- [60] RUBATAT, L., GEBEL, G., DIAT, O., Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solution, **Macromolecules**, v. 13, p. 198, **1980**.
- [61] LOPPINET, B., GEBEL, G., WILLIAMS, C.E., Small angle scattering study of perfluorosulfonated ionomer solutions, **Journal of the Physic Chemical B**, v. 101, p. 1884, **1997**.
- [62] LOPPINET, B., GEBEL, G., Rodlike structure of short pendant chain perfluorinated ionomer solutions, **Langmir**, v. 14, p. 1977, **1998**.
- [63] MATOS, B.R., DRESCH, M.A., SANTIAGO, E.I., SANTIAGO, E.I., LINARDI, M., DE FLORIO, D.Z., FONSECA, F.C., Nafion β -Relaxation Dependence on Temperature and Relative Humidity Studied by Dielectric Spectroscopy, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, p. F43, **2012**.
- [64] MAURITZ, K.A., MOUNTZ, D.A., REUSCHLE, D.A., BLACKWELL R.I., Self-assembled organic/inorganic hybrids as membrane materials, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 565, **2004**.
- [65] WATANABE, M., HAGIHARA, H., UCHIDA, H., UENO, Y., Self-Humidifying Electrolyte Membranes for Fuel Cells Preparation of Highly Dispersed TiO₂ Particles in Nafion 112, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. A57, **2003**.
- [66] SACCÀ, A., CARBONE, A., PASSALACQUA, E., D'EPIFANIO, A., LICOCCIA, S., TRAVERSA, E., SALA, E., TRAINI, F., ORNELAS, R., Nafion-TiO₂ Hybrid Membranes for Medium Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFCs), **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 16, **2005**.
- [67] UCHIDA, H., UENO, Y., HAGIHARA, H., WATANABE, M., Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells - Preparation of highly dispersed TiO₂ particles in Nafion 112, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. A57, **2003**.
- [68] SANTIAGO, E.I., ISIDORO, R.A., DRESCH, M.A., MATOS, B.R., LINARDI, M., FONSECA, F.C., Nafion-TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature, **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4111, **2009**.
- [69] WATANABE, M., HAGIHARA, H., UCHIDA, H., Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion 112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 3979, **2006**.
- [70] RODGERS, M.P., SHI, Z., HOLDCROFT, S., Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion, **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 346, **2008**.
- [71] YAN, X., MEI, P., MI, Y., GAO, L., QIN, S., Proton exchange membrane with hydrophilic capillaries for elevated temperature PEM fuel cells, **Electrochemical Communications**, v. 11, p. 71, **2009**.
- [72] JALANI, N.H., DUNN, K., DATTA, R., Synthesis and characterization of Nafion (R)-MO₂ (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 553, **2005**.

- [73] LI, Q.; HE, R.; JENSEN, J. O.; BJERRUM, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C, **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4896, **2003**.
- [74] SHAO, Y., YIN, G., WANG, Z., GAO, Y., Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges, **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 235, **2007**.
- [75] SHAO, P.L., MAURITZ, K.A., MOORE, R.B. [PERFLUOROSULFONATE IONOMER] [MIXED INORGANIC OXIDE] nanocomposites via polymer in-situ sol-gel chemistry, **Chemistry of Materials**, v. 07, p. 192, **1995**.
- [76] MAURITZ, K.A., MOUNTZ, D.A., REUSCHLE, D.A., BLACKWELL R.I., Self-assembled organic/inorganic hybrids as membrane materials, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 565, **2004**.
- [77] MAURITZ, K.A., Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides, **Materials Science and Engineering**, v. 6, p. 121, **1998**.
- [78] MAURITZ, K.A., GRESO, A.J., MOORE, R.B., CABLE, K.M., JARRETT, W.L., Chemical modification of a Nafion^(R) sulfonyl fluoride precursor via in situ sol-gel reactions, **Polymer**, v. 38, p. 1345, **1997**.
- [79] MIYAKE, N., WAINRIGHT, J.S., SAVINELL, R.F. Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications I. Proton Conductivity and Water Content, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. A898, **2001**.
- [80] AFFOUNE, A. M., YAMADA, A., UMEDA, M. Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments. **Journal of Power Sources**, v. 148, p. 9, **2005**.
- [81] AFFOUNE, A. M., YAMADA, A., UMEDA, M., Surface Observation of Solvent-Impregnated Nafion Membrane with Atomic Force Microscopy, **Langmuir**, v. 20, p. 6965, **2004**.
- [82] DOS ANJOS, D. M., HAHN, F., LÉGER, J.M., KOKOH, K. B., FILHO, G. T., In situ FTIRS studies of the electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt alloy electrodes, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 1567, **2007**.
- [83] LAMY, C., ROUSSEAU, S., BELGSIR, E.M., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.-M., Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts, **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3901, **2004**.
- [84] SPINACÉ, E.V., LINARDI, M., NETO, A.O., Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts, **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 365, **2005**.
- [85] SANTIAGO, E.I., BATISTA, M.S., ASSAF, E.M., TICIANELLI, E.A., Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, p. A944, **2004**.
- [86] ANTOLINI, E., Formation of carbon-supported PtM alloy for low temperature fuel cells: a review, **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 563, **2003**.
- [87] ZHU, M., SUN, G., XIN, Q., Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the

catalytic behavior for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 1511, **2009**.

[88] ALMEIDA, T. S., PALMA, T. M., LEONELLO, P. H., MORAIS, C., KOKOH, H. B., DE ANDRADE, A. R., An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts, *Journal of Power Sources*, v. 215, p. 53, **2012**.

[89] ANTOLINI, E., GONZALES, E. R., Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium, *Catalysis Today*, v. 160, p. 28, **2011**.

[90] LUHUA, J., HAIXIA, Z., GONGQUAN, S., QIN, X., Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 15, **2006**.

[91] ANTOLINI, E., Catalysts for direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 170, p. 1, **2007**.

[92] ZHOU, W.J., ZHOU, B., LI, W.Z., ZHOU, Z.H., SONG, S.Q., SUN, G.Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., GOULA, M., TSIKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalyst, *Journal of Power Sources*, v. 126, p. 16, **2004**.

[93] LAMY, C., ROUSSEAU, S., BELGSIR, E.M., COUTANCEAU, C., LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3901, **2004**.

[94] NETO, A.O., DIAS, R.R., TUSI, M.M., LINARDI, M., SPINACÉ, E.V., Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process, *Journal Power Sources*, v. 166, p. 87, **2007**.

[95] UCHIDA, M., FUKUOKA, Y., SUGAWARA, Y., OHARA, H., OHTA, A., Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, p. 3708, **1998**.

[96] KUMAR, G.S., RAJA, M., PARTHASARATHY, S., High-Performance Electrodes with very-low platinum loading for polymer electrolyte fuel-cells, *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 285, **1995**.

[97] WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHART, P., The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 261, p. 375, **1989**.

[98] SANTIAGO, E. I., CAMARA, G. A., TICIANELLI, E. A., CO Tolerance on PtMo/C Electrocatalysts Prepared by the Formic Acid Method, *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3527, **2003**.

[99] GODOI, D. R. M., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M., Alloys and oxides on carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Journal of Power Sources*, v. 195, p. 3394, **2010**.

[100] FIÈVET, F.; LAGIER, J.P.; FIGLARZ, M., Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by polyol process, *MRS Bulletin*, v. 14, p. 29, **1989**.

- [101] SUN, S., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, ***Science***, v. 287, p. 1989, **2000**.
- [102] YANO, H., KATAOKA, M., YAMASHITA, H., UCHIDA, H., WATANABE, M., Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M = V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method, ***Langmuir***, v. 23, p. 6438, **2007**.
- [103] SANTIAGO, E. I., VILLULLAS, H. M., VARANDA, L. C., Carbon-Supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for PEM Fuel Cells, ***Journal of Physical Chemistry C***, v. 111, p. 3146, **2007**.
- [104] MALHEIRO, A.R., PEREZ, J., VILLULLAS, H.M., Surface structure and electronic properties of Pt-Fe/C nanocatalysts and their relation with catalytic activity for oxygen reduction, ***Journal of Power Sources***, v. 195, p. 3111, **2010**.
- [105] MALHEIRO, A. R., PEREZ, J., VILLULLAS, H. M., Well-Alloyed PtFe/C Nanocatalysts of Controlled Composition and Same Particles Size: Oxygen Reduction and Methanol Tolerance, ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 156, p. B51, **2009**.
- [106] LIUA, Z., GUOA, B., HONGA, L., LIM, T. H., Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation, ***Electrochemistry Communications***, v. 8, p. 83, **2006**.
- [107] JIANGA, L., SUNA, G., ZHOUC, Z., ZHOUA, W., XINA, Q., Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell, ***Catalysis Today***, v.93, p. 665, **2004**.
- [108] BONESI, A., GARAVENTA, G., TRIACA, W.E., LUNA, A.M.C., Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation, ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 33, p. 3499, **2008**.
- [109] LIA, H.; SUN, G.; CAO, L.; JIANG, L.; XIN, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, ***Electrochimica Acta***, v. 52, p. 6622, **2007**.
- [110] INOUE, H. BRANKOVIC, S.R., WANG, J.X., ADZIC, R.R., Oxygen reduction on bare and Pt monolayer-modified Ru(0001), Ru(1010) and Ru nanostructured surfaces, ***Electrochimica Acta***, v.47, p.3777, **2002**.
- [111] CAMARA, G.A., GIZ, M.J., PAGANIN, V.A., TICIANELLI, E.A., Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEMFC fuel cells, ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v.537, p. 21, **2002**.
- [112] MATOS, B. R. **Preparação e caracterização de eletrólitos compósitos nafion – TiO₂ para aplicação em células a combustível de membrana de troca protônica**, 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [113] MOORE, R.B.; MARTIN, C.R., Procedure for Preparing Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes, ***Analytical Chemistry***, v. 58, p. 2569, **1986**.

- [114] MOORE, R.B.; MARTIN, C.R., Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers, *Macromolecules*, v. 21, p. 1334, **1988**.
- [115] GEBEL, G.; ALDEBERT, P.; PINERI, M., Structure and related properties of solution-cast perfluorosulfonated ionomer films, *Macromolecules*, v. 20, p. 1425, **1987**.
- [116] DRESCH, M. A. **Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafion-SiO₂ para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEM**, 2009, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [117] XI, J., WU, Z., QIU, X., CHEN, L., Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, v. 166, p. 531, **2007**.
- [118] MATOS, B. R. **Relação Morfologia-Propriedades elétricas de Eletrólitos Compósitos de Nafion para Célula a Combustível de Alta Temperatura**, 2012, Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [119] H. BRUMBERGER, Modern aspects of small-angle scattering, Nato Science Series C, Springer, **1993**.
- [120] GODOI, D. R. M. de, **Estudos das reações de oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais**, 2011. Tese (Doutorado) – Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- [121] LEE, S.J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E.A.; MCBREEN, J., Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 3283, **1999**.
- [122] SANTIAGO, E.I.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A., Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC, *Journal of the Electrochemical Society*, v.151, p. A944, **2004**.
- [123] SANTIAGO, E.I.; PAGANIN, V.A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ E.R.; TICIANELLI, E.A., Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, *Journal of Electroanalytical chemistry*, v. 575, p. 53, **2005**.
- [124] GHASSEMZADEH, L., PACE, G, NOTO, V. MÜLLER, K., Effect of SiO₂ on the dynamics of proton conducting [Nafion/(SiO₂)_x] composite membranes: a solid-state ¹⁹F NMR study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. **13**, p. 9327, **2011**.
- [125] HAINES, P.J., Thermal Methods of Analysis, ed. Blackie Academic & Professional, London UK, 1^o edition, 1995.
- [126] GHIELMI, A., VACCARONO, P., TROGLIA, C., ARCELLA, V., Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer, *Journal of Power Sources*, v. 145, p. 108, **2005**.
- [127] SAITO, M., ARIMURA, N., HAYAMIZU, K., OKADA, T., Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells, *Journal of the Physical Chemistry B*, v. 108, p. 1606, **2004**.

-
- [128] GIERKE, T.D., MUNN, G.E., WILSON F.C., *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v.19, p. 1687, **1981**.
- [129] KREUER, K.D., Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chemical Materials*, v. 8, p. 610, **1996**.
- [130] YE, X., WANG, C. Y., Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, p. B676, **2007**.
- [131] ZAWODZINSKI, T.A., DAVEY, J., VALERIO, J., GOTTESFELD, S., The Water Content Dependence Of Electro-Osmotic Drag In Proton-Conducting Polymer Electrolytes, *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 297, **1995**.
- [132] NOTO, V. D., GLIUBIZZI, R., NEGRO, E., PACE, G., Effect of SiO₂ on Relaxation Phenomena and Mechanism of Ion Conductivity of [Nafion/(SiO₂)_x] Composite Membranes, *Journal of the Physical Chemistry B*, v. 110, p. 24972, **2006**.
- [133] POURCELLY, G., GAVACH, C., PAMBOUTZOGLOU, G., NEDYALKOV, M., AC impedance investigation of the kinetics of ion transport in nafion perfluorosulfonic membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 45, p. 37, **1989**.
- [134] KREUER, K.D., On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ionics*, v. 94, p. 1, **1997**.
- [135] SHUKLA, A. K., SAHU A. K., SELVARANI, G., PITCHUMANI, S. SRIDHAR, P., A Sol-Gel Modified Alternative Nafion-Silica Composite Membrane for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, p. B123, **2007**.
- [136] LU, Z., POLIZOS, G., MACDONALD, D.D, MANIAS, E., State of Water in Perfluorosulfonic Ionomer (Nafion 117) Proton Exchange Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, p. B163, **2008**.
- [137] ZHAO, Q., MAJSZTRIK, P., BENZIGER, J., Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion, *Journal of the Physical Chemistry B*, v. 115, p. 2717, **2011**.
- [138] LI, H., SUNA, S., CAO, L., JLANG, L., XIN, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, *Journal of Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6622, **2007**.
- [139] ZHOU, W., ZHOU, Z., SONG, S., LI, W., SUN, G., TSIKARAS, P., XIN, Q., Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B*, v. 46, p. 273, **2003**.
- [140] ZHOU W. J., SONG, S. Q., LI, W. Z., ZHOU, Z. H., SUN, G. Q., XIN, Q., DOUVARTZIDES, S., Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, v. 140, p. 50, **2005**.
- [141] DRESCH, M.A., ISIDORO, R.A, LINARDI, M., REY, J.F.Q., FONSECA, F.C., SANTIAGO, E.I, Influence of sol-gel media on the properties of Nafion-SiO₂ hybrid electrolytes for high performance proton exchange membrane fuel cells operating at high temperature and low humidity, *Electrochimica Acta*, v. 94, p. 353, **2013**.