



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO
DE CARBONO FUNCIONALIZADO PARA
APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO
PEM**

Marcelo do Carmo

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Linardi

Co-orientador:

Prof. Dr. João G. Rocha Poço

São Paulo
2008

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Sílvio e Lia pelo amor e carinho, a minha esposa Rose pelo amor incondicional, e aos meus irmãos Leandro e Juninho, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Linardi do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e co-orientador Dr. João Guilherme Rocha Poço do Instituto de Pesquisas Tecnológicas pela amizade, confiança, e apoio ao longo de todo este trabalho.

Aos orientadores Profa. Dra. Christina Roth e Prof. Dr. Hartmut Fuess da Technische Universität Darmstadt – Alemanha e ao Dr. Thorsten Röpkens, Marlis Pietzak, Burkrat Dobratz e Sthephan Möller do Hydrogen Institute for Applied Technology – Alemanha.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - programa Novos Talentos, á Coordenadoria de Aperfeiçoamento Pessoal – CAPES, ao Deutscher Akademischer Austauschdienst – DAAD, e ao PRÓH₂-Rede PEM/FINEP pelo apoio financeiro concedido.

Ao Dr. Almir Oliveira Neto, Dr. Estevam Spinacé, Dra. Elisabete Santiago e Dr. Fabio Fonseca do IPEN pelo apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Silas Derenzo, Dr. Modesto Danese, Dra. Maria Inês Ré do IPT pelo apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Á todos os professores, pesquisadores, funcionários, técnicos, alunos e amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, da Universidade de São Paulo, do Hydrogen Institute for Applied Technology e da Technische Universität Darmstadt.

Ao Prof. Dr. Amilton M. dos Santos e ao Dr. Adriano M. dos Santos da FENQUIL-USP.

Á Dra. Eliana Aricó pelas medidas de FTIR e á Dra. Marisa Zucolo pelas medidas de TG e DSC.

Á todos os meus parentes e amigos de Limeira e Artur Nogueira pela amizade sempre presente.

Á minha família, Mãe, Pai, Lê, Ju, minha esposa Rô, e meus sogros Gê e Tião por cada momento de felicidade e amor.

E principalmente a Deus pelo dom da vida e pela presença sempre constante ao meu lado me dando forças e proteção durante cada momento de minha vida.

“DAquele que tudo criou emanam vida, luz e alegria por todos os domínios do espaço infinito. Desde o minúsculo átomo até o maior dos mundos, todas as coisas, animadas e inanimadas, em sua serena beleza e perfeito gozo, declaram que Deus é amor.”

Ellen G. White - O Grande Conflito

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 ELETROCATÁLISE.....	6
2.2 MODIFICAÇÃO DO SUPORTE DO ELETROCATALISADOR	10
2.3 FUNCIONALIZAÇÃO DE CARBONO.....	11
2.3.1 Funcionalização por agentes oxidantes	13
2.3.2 Funcionalização com cadeias poliméricas.....	17
2.4 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES	18
3 OBJETIVOS	20
4 EXPERIMENTAL	21
4.1 MÉTODO DE FUNCIONALIZAÇÃO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	21
4.2 MÉTODO DE FUNCIONALIZAÇÃO POR INSERÇÃO DE CADEIAS POLIMÉRICAS DO TIPO POLIESTIRENO SULFONADO	21
4.3 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES – MÉTODO DE REDUÇÃO POR ÁLCOOL	24
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS	24
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	26
4.6 EXPERIMENTOS EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL UNITÁRIAS	28
4.6.1 Fabricação do conjunto eletrodo membrana eletrodo (MEA)	28
4.6.2 Condições de operação das células a combustível unitárias.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 ESTUDOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DO CARBONO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	30
5.1.1 Caracterização físico-química do Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio	30
5.1.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio	43
5.1.3 Estudo eletroquímico dos eletrocatalisadores.....	50
5.2 ESTUDOS DE FUNCIONALIZAÇÃO DO CARBONO COM POLIESTIRENO SULFONADO	56
5.2.1 Caracterização físico-química do Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado.....	59
5.2.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono funcionalizado com poliestireno sulfonado.	77
5.2.3 Estudo eletroquímico dos eletrocatalisadores.	81
6 CONCLUSÕES	88
PROPOSTAS DE TRABALHOS	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETROCATALISADORES SUPOSTADOS EM CARBONO FUNCIONALIZADO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

Marcelo do Carmo

RESUMO

A tecnologia de células a combustível associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível são, em princípio, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível. Particularmente, o negro de fumo Vulcan XC72 é usualmente empregado como suporte dos eletrocatalisadores, e alguns fatores como uma superfície acessível e área superficial suficientemente grande para uma máxima dispersão dos cristalitos dos eletrocatalisadores, além de tamanho dos poros, distribuição dos poros adequada e a presença de grupos funcionais na superfície do negro de fumo são considerados fundamentais para o desenvolvimento de materiais inovadores. Entretanto, o material denominado Vulcan XC72 ainda revela condições insuficientes para este fim. Este estudo consiste na preparação e caracterização físico-química de carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio e com cadeias poliméricas do tipo poliestireno sulfonado condutoras de prótons, visando sua posterior utilização como suporte de eletrocatalisadores para células a combustível tipo PEMFC e DMFC. Após a funcionalização do carbono, obteve-se uma melhora da dispersibilidade do negro de fumo em solução aquosa, efeito este benéfico para a preparação dos eletrocatalisadores. Observou-se também que os grupos funcionais e as cadeias poliméricas funcionaram como estabilizadores do crescimento dos cristalitos produzindo catalisadores mais homogêneos e com menor diâmetro médio dos cristalitos; e especialmente, no caso da funcionalização com cadeias poliméricas, obteve-se uma diminuição da queda ôhmica do sistema, referente à melhoria da transferência protônica.

**PREPARATION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF
ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON FUNCTIONALIZED CARBON BLACK
FOR POLYMER EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL APPLICATIONS**

Marcelo do Carmo

ABSTRACT

The fuel cell technology associated with the growing exigency of low environmental impact energy became prosperous in the world energy scenery. The fuel cell is basically a device that converts directly the chemical energy of a fuel into electrical and thermal energy with a continuous operation by the constant feed of a fuel. Especially, the carbon black Vulcan XC72 is usually employed as an electrocatalyst support, and some factors as an accessible and high surface area in order to get maximum particles dispersion, pore size, adequate pore distribution and the presence of functional groups in the carbon black surface are considered fundamental characteristics for an innovative materials development. However, the Vulcan XC72 still reveals insufficient conditions for these purposes. This study consists in the preparation and in the physical chemical characterization of functionalized carbon black by hydrogen peroxide and by polymeric chains with proton conduction properties, and its posterior utilization as electrocatalyst support for PEMFC and DMFC application. After the carbon functionalization, an improvement in the carbon black dispersibility in water media was observed, a beneficial effect for electrocatalyst preparation. It was also observed, that the functional groups and the polymeric chains worked as stabilizers in the particle growing, producing much more homogeneous electrocatalysts, exhibiting smaller average particle size. Especially, in the case of polymeric chains functionalization, a decrease in the ohmic drop was observed for this system, attributed to an improvement in the proton transference.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula a combustível unitária.....	2
Figura 2 - Estrutura da membrana Nafion [®] onde $n \approx 5$ a 13; $x \approx 1000$ e $m \approx 1$	3
Figura 3 - Esquema de uma célula a combustível de metanol direto (DMFC)	5
Figura 4 – Esquema da modificação da superfície do carbono com cadeias poliméricas condutoras de prótons, maximizando a tripla fase reacional	11
Figura 5 - Desenho esquemático dos diferentes mecanismos de estabilização	19
Figura 6 – Esquema do procedimento experimental da ativação com ácido nítrico	22
Figura 7 - Esquema do procedimento experimental da ativação com cloreto de tionila	23
Figura 8 - Esquema do eletrodo de camada fina porosa e do método de aplicação dos catalisadores.....	27
Figura 9 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada.....	28
Figura 10 - Modelo da restrição de poros antes e após a funcionalização da superfície do carbono.....	34
Figura 11 - Distribuição do diâmetro médio das partículas por espalhamento por laser para o material Vulcan XC72	35
Figura 12 - Distribuição do diâmetro médio das partículas por espalhamento por laser para o material Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio.....	35
Figura 13 – Difractogramas de raios X para o carbono com e sem funcionalização por peróxido de hidrogênio	38
Figura 14 - Voltametrias Cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para o Material Vulcan XC72	40

Figura 15 - Voltametrias Cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para o Material Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio	40
Figura 16 - I_c vs. v para Vulcan XC72 sem e com funcionalização, obtidos dos seus respectivos voltamogramas, figuras 11 e 12 em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para a determinação da capacitância de cada material	41
Figura 17 - Potencial zeta vs. pH para Vulcan XC72 e após funcionalização por peróxido de hidrogênio	42
Figura 18 - Curvas de TG para os materiais Vulcan XC72 e Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio	44
Figura 19 - Difractogramas de Raios – X para os eletrocatalisadores obtidos.....	45
Figura 20 - Micrografia Eletrônica de Transmissão para o material comercial PtRu/C ETEK 20 %.....	48
Figura 21 - Micrografia Eletrônica de Transmissão para o material PtRu/C HISPEC 20 % ...	49
Figura 22 - Micrografia Eletrônica de Transmissão para o material PtRu/C 20 %	49
Figura 23 - Micrografia Eletrônica de Transmissão para o material PtRu/C- H_2O_2 20 %	50
Figura 24 - Histograma de distribuição dos cristalitos para os materiais PtRu/C ETEK 20 %, PtRu/C HISPEC 20 %, PtRu/C 20 % e PtRu/C- H_2O_2 20%.....	50
Figura 25 - Voltametrias Cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} vs. ERH para os eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização por peróxido de hidrogênio e para o material comercial da E-TEK	52
Figura 26 - Varreduras anódicas para oxidação de metanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} para os eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização por peróxido de hidrogênio e para o material comercial da E-TEK.....	52

Figura 27 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo=0,6 mgPtRucm ⁻² , carga cátodo = 1,5 mgPtc ⁻² , T _{celula} =75 °C, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, torque: 1 Nmm ⁻² , ar: 2,5 NLmin ⁻¹ (100 % umidificação), H ₂ : 0,8 NLmin ⁻¹ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	54
Figura 28 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm ⁻² , carga cátodo = 1,5 mgPtc ⁻² , T _{celula} =75 °C, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm ⁻² , ar: 2,5 NLmin ⁻¹ (100 % umidificação), H ₂ : 0,8 NLmin ⁻¹ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	54
Figura 29 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm ⁻² , carga cátodo = 1,5 mgPtc ⁻² , T _{celula} =75 °C, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm ⁻² , ar: 2,5 NLmin ⁻¹ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin ⁻¹ , GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	55
Figura 30 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm ⁻² , carga cátodo = 1,5 mgPtc ⁻² , T _{celula} =75 °C, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm ⁻² , ar: 2,5 NLmin ⁻¹ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin ⁻¹ , GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	55
Figura 31 - Modelo da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos aplicados a oxidação da superfície do carbono	58
Figura 32 – Espectros FTIR dos materiais Vulcan XC72, C-HNO ₃ , C-SOCl ₂ , C-PSSH e C-AZO	63
Figura 33 - Espectros FTIR dos materiais C-PSSH e Membrana PSSH.....	63
Figura 34 - Distribuição do diâmetro médio das partículas de carbono por espalhamento por laser para o material comercial Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado.....	65

Figura 35 – Fotografia da suspensão coloidal do carbono em água após quatro meses para o carbono a) sem funcionalização e b) com funcionalização	66
Figura 36 – Modelo do efeito da estabilização das partículas de carbono após funcionalização na preparação dos eletrocatalisadores.....	67
Figura 37 - Curvas de TG para os materiais Vulcan XC72 e Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado.....	67
Figura 38 - Curvas de DSC para o material Vulcan XC72.....	69
Figura 40 - Difratomogramas de raios X para o carbono funcionalizado e não funcionalizado ...	70
Figura 41 - Voltametrias Cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para o Material Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado	73
Figura 42 - Curvas de corrente capacitiva (I_c) <i>versus</i> velocidade de carredura (v) para Vulcan XC72 sem e com funcionalização, obtidos dos seus respectivos voltamogramas, figuras 11 e 36, em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$	73
Figura 43 - Potencial zeta vs. pH para Vulcan XC72 como obtido e após funcionalização com poliestireno sulfonado.....	74
Figura 44 - Micrografia eletrônica de transmissão para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas sem marcador de bário	75
Figura 45 - Micrografia eletrônica de transmissão para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas com marcador de bário.....	76
Figura 46 - Micrografia eletrônica de transmissão para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas com marcador de bário (outra amostra)	77
Figura 47 - Difratomogramas de Raios – X para os eletrocatalisadores PtRu/C 20 % preparados	80
Figura 48 - Micrografia Eletrônica de Transmissão para o material PtRu/C PSSH 20 %	81
Figura 49 - Micrografia Eletrônica de Transmissão para o material PtRu/C PSSH 20 %	81

Figura 50 - Voltametrias cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} vs. ERH para os electrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização com poliestireno sulfonado e para o material comercial da E-TEK.....	84
Figura 51 - Varreduras anódicas para oxidação de metanol $0,5 \text{ molL}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} vs. ERH para os electrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização com poliestireno sulfonado e para o material comercial da E-TEK.....	84
Figura 52 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = $0,6 \text{ mgPtRu cm}^{-2}$, carga cátodo = $1,5 \text{ mgPt cm}^{-2}$, $T_{\text{célula}}=75 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm^{-2} , ar: $2,5 \text{ NLmin}^{-1}$ (100 % umidificação), H_2 : $0,8 \text{ NLmin}^{-1}$ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	85
Figura 53 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = $0,6 \text{ mgPtRu cm}^{-2}$, carga cátodo = $1,5 \text{ mgPt cm}^{-2}$, $T_{\text{célula}}=75 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm^{-2} , ar: $2,5 \text{ NLmin}^{-1}$ (100 % umidificação), H_2 : $0,8 \text{ NLmin}^{-1}$ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	85
Figura 54 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = $0,6 \text{ mgPtRu cm}^{-2}$, carga cátodo = $1,5 \text{ mgPt cm}^{-2}$, $T_{\text{célula}}=75 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm^{-2} , ar: $2,5 \text{ NLmin}^{-1}$ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin^{-1} , GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC -	86
Figura 55 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = $0,6 \text{ mgPtRu cm}^{-2}$, carga cátodo = $1,5 \text{ mgPt cm}^{-2}$, $T_{\text{célula}}=75 \text{ }^\circ\text{C}$, Nafion [®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm^{-2} , ar: $2,5 \text{ NLmin}^{-1}$ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin^{-1} , GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de área superficial por BET e voltametria cíclica (VC)	31
Tabela 2 – Dados do diâmetro médio das partículas de carbono obtidos por espalhamento por laser	36
Tabela 3 - Valores de composição atômica nominal desejada e composição atômica medida obtida pela técnica de energia dispersiva de raios x - EDX.....	45
Tabela 4 - Dados do diâmetro médio dos cristalitos obtidos por DRX e MET	47
Tabela 5 - Comparações entre os resultados de DMFC obtidos com a funcionalização do carbono e outros da literatura com alguns parâmetros de estudo.....	56
Tabela 6 - Dados de área superficial por BET.....	64
Tabela 7 – Dados do diâmetro médio das partículas de carbono obtidos por espalhamento por laser	65
Tabela 8 - Valores de composição atômica nominal desejada e composição atômica medida obtida pela técnica de energia dispersiva de raios-X	78
Tabela 9 - Dados do diâmetro médio dos cristalitos obtidos por DRX e MET	80
Tabela 10 - Comparações do estado da arte da pesquisa em DMFC no mundo.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS

PEMFC – Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

DMFC – Direct Methanol Fuel Cell

MEA – Membrane Electrode Assembly

PSSH – Poliestireno sulfonado protonado

E_{zc} – Potencial de carga zero

VC – Voltametria cíclica

TGA – Análise termogravimétrica

BET – Brunauer-Emmet-Teller

LS – Espalhamento por laser

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de fourier

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DRX – Difração de raios-X

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

EDX – Energia dispersiva de raios-X

FWHM - Full Width at Half Maximum

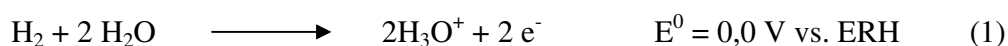
MET-EC – Microscopia eletrônica de transmissão – Emissão de campo

MEV-EC – Microscopia eletrônica de varredura – Emissão de campo

1 INTRODUÇÃO

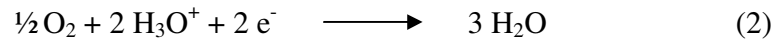
Recentemente, com a crise mundial dos combustíveis fósseis, o princípio de funcionamento das células a combustível, descoberto por Sir William Grove em 1839 passou a ter fundamental importância na geração eficiente de energia elétrica de baixo impacto ambiental ^{1, 2, 3, 4, 5}. Em razão de vários problemas de aplicação, o uso prático de células a combustível deu-se somente na década de 60, no programa espacial norte-americano ⁴. Com o grande desenvolvimento na área de materiais dos últimos anos, a tecnologia de células a combustível associada à crescente exigência de baixo impacto ambiental, tornou-se bastante promissora no cenário mundial de energia. As células a combustível são, em princípio, baterias (pilhas) químicas, ou seja, dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica e térmica, possuindo, entretanto, uma operação contínua, graças à alimentação constante de um combustível. Esta conversão ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais em dois eletrodos de difusão gasosa, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no ânodo e a redução de um oxidante no cátodo ^{1, 5}. Escolhendo-se, por exemplo, hidrogênio e oxigênio como combustíveis têm-se a vantagem de possuir um forte caráter ambiental devido formação de apenas água como produto final e calor, além da liberação de elétrons livres, que podem gerar trabalho elétrico.

O gás hidrogênio é cataliticamente dissociado no ânodo formando os prótons H_3O^+ e liberando elétrons de acordo com a reação (1):

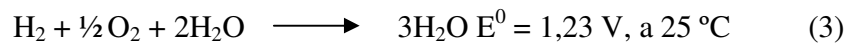


Os elétrons liberados pela separação das moléculas de hidrogênio são conduzidos por meio de um circuito elétrico externo até o cátodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os prótons produzidos na reação anódica são transferidos para o cátodo através do eletrólito,

onde são combinados cataliticamente com o oxigênio formando água de acordo com a reação (2):



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita de acordo com a reação (3):



Outra vantagem deste dispositivo é que sua eficiência não é limitada pelo ciclo de Carnot como acontece nas máquinas térmicas. E no caso da oxidação completa de um combustível contendo carbono, o único importante poluente produzido para células de baixa temperatura de operação seria o CO_2 . Este aspecto pode garantir às células a combustível um lugar de destaque num planejamento econômico/ambiental na matriz energética mundial ^{6,7}.

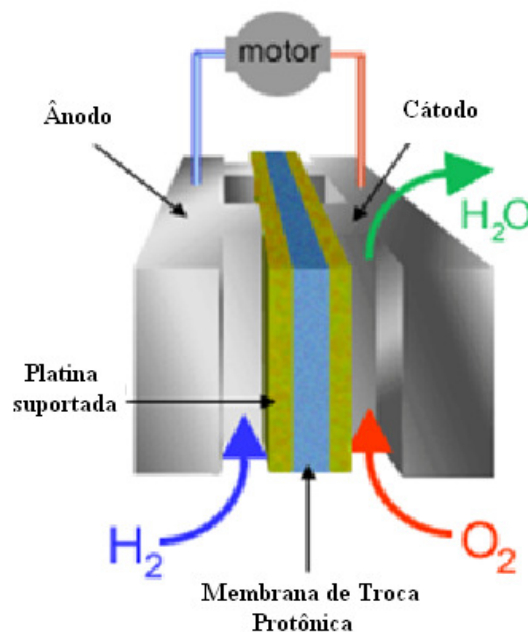


Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula a combustível unitária

Dentre os vários tipos de células a combustível¹, as células PEM (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – PEMFC), figura 1, são caracterizadas pela utilização de uma membrana polimérica como eletrólito, material polimérico na forma de membrana, em que a espessura pode variar de 50 a 175 μm . As principais características da membrana devem ser: conduzir apenas íons (H^+ ou H_3O^+), ou seja, não conduzir elétrons; ser impermeável aos gases ou líquidos reagentes, ter pequena espessura além de alta resistência química e mecânica. A membrana Nafion[®], que foi desenvolvida inicialmente para a eletrólise cloro/soda, é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropolietileno, onde, em um de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado¹, conforme mostrado na figura 2.

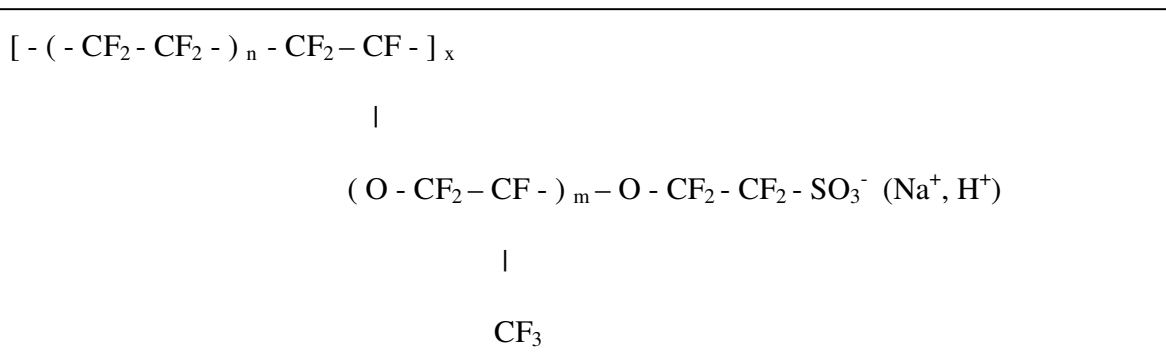


Figura 2 - Estrutura da membrana Nafion[®] onde $n \approx 5$ a 13 ; $x \approx 1000$ e $m \approx 1$

As pontas das cadeias, onde se encontram os grupos sulfônicos, formam segundo um modelo mais aceito atualmente, uma espécie de bolha na estrutura, que se incha, em contato com a água ou vapor de água¹. Estas bolhas, que são interligadas, são responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob o efeito de uma diferença de potencial^{1, 8}. Manter o adequado balanceamento de água na célula é extremamente importante, uma vez que a condutividade protônica da membrana é fortemente dependente deste fator.

Em virtude de problemas associados à produção, armazenamento e distribuição do hidrogênio, grandes esforços com o fito de se desenvolver células a combustível que possam operar com combustíveis líquidos têm sido realizados. O único combustível que atualmente mostra resultados aceitáveis é o metanol, mesmo assim para aplicações restritas. As células a combustível de eletrólito polimérico sólido podem operar utilizando como combustível uma mistura de metanol e água na forma de vapor ou líquida e operam em baixas temperaturas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Deseja-se também para que este tipo de célula possa operar com etanol, que seria uma alternativa estratégica para o Brasil, uma vez que o país domina totalmente a produção de etanol através da cana-de-açúcar, e toda sua logística de distribuição bem estabelecida, utilizada para os carros movidos a álcool ou os chamados “flex fuel”.

A figura 3 mostra o esquema de uma célula a combustível a metanol direto (Direct Methanol Fuel Cells - DMFC). Existem algumas vantagens no uso das DMFC em comparação com as PEMFC, como por exemplo, além de sua toxicidade, a produção de metanol é um processo eficiente e bem conhecido, e o armazenamento e distribuição requerem uma infraestrutura semelhante à utilizada atualmente para a gasolina e, portanto, não oferece os inconvenientes do hidrogênio. Existem também outros fatores que tornam interessante o uso do metanol como, por exemplo, a sua alta densidade energética ($1,0\text{ kWhkg}^{-1}$)⁹ e a eliminação de sistemas complexos de umidificação na célula.

Mesmo assim, existem algumas desvantagens em se utilizar o metanol como combustível, como por exemplo, o fato de que a reação de eletro-oxidação do metanol é um processo menos eficiente quando comparado à reação de eletro-oxidação do hidrogênio, restringindo hoje suas aplicações. A eletro-oxidação de metanol é uma reação que ocorre com a transferência de seis elétrons e com a formação de vários intermediários¹⁰. Um destes intermediários, o monóxido de carbono (CO), envenena por quimisorção o catalisador de

platina, impedindo que a reação prossiga. Por exemplo, nas células de eletrólito polimérico sólido (PEMFC) a reação de eletro-oxidação de hidrogênio contaminado com CO é bloqueada pela presença de CO já em quantidades pouco superior a 10 ppm¹.

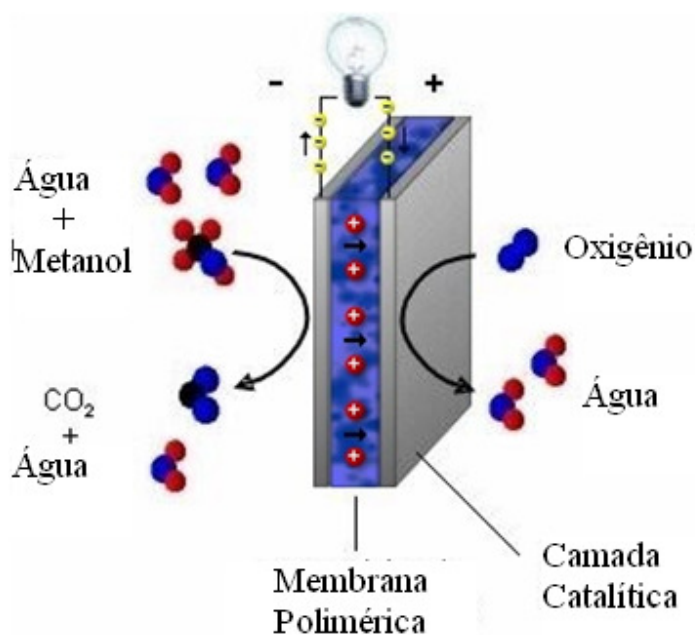


Figura 3 - Esquema de uma célula a combustível de metanol direto (DMFC)

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Eletrocatalise

Por definição, a eletrocatalise consiste na aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância (eletrocatalisador), que não é consumida na reação eletroquímica global, ou seja, em um mesmo sobrepotencial e mesmas temperatura e pressão, uma reação eletroquímica se processa com diferentes velocidades, dependendo do material do eletrodo e da solução em que está imerso. Assim, o material do eletrodo tem um efeito fundamental sobre a cinética da reação, ele participa da reação, não é apenas um doador ou receptor de elétrons como, por exemplo, provê sítios para a adsorção de intermediários. Idealmente, um eletrodo deveria ser constituído somente pela superfície do eletrocatalisador escolhido para promover a reação de transferência de elétrons. Este ideal é, entretanto, impraticável por causa de vários fatores como dificuldades de fabricação, custos e estabilidade mecânica, entre outros. Os eletrodos das células de primeira geração constituíam-se de platina finamente dispersa, tipo “platina mohr”¹. Este eletrodo era produzido por um processo de difusão/precipitação muito dispendioso, na qual um agente redutor (hidrazina) difundia-se em contracorrente com uma solução hexacloroplatinada, provocando, sob controle da velocidade de difusão, a precipitação da platina finamente dividida sobre a superfície da membrana. Esta platina era, então, fortalecida eletroquimicamente. A carga de platina destas células era muito alta, de alguns miligramas por centímetro quadrado de eletrodo¹. O uso comercial deste tipo de célula era inimaginável. A mudança do cenário veio com a utilização de carbono como suporte para os cristalitos de platina. Além disso, seguindo a idéia de Raistrick¹¹ e Gottesfeld¹² pode-se mostrar, no início dos anos 90, que se podia utilizar mais eficientemente a superfície da platina suportada sobre carbono, quando se adicionava a este sistema o ionômero da membrana. Nesse caso, a superfície interna do carbono, que também contém parte dos cristalitos de

platina, fica em contato com o eletrólito Nafion[®] maximizando a utilização da platina como eletrocatalisador e conseqüentemente diminuindo a resistência eletródica e reduzindo custos. Outro fato importante é que o substrato deve ter alta condutibilidade eletrônica e, como estará em contato direto com o eletrólito, também deve ser resistente à corrosão na faixa de potencial do eletrodo⁸.

A membrana e o eletrocatalisador estão ligados diretamente com os dois maiores desafios em células do tipo DMFC, o primeiro, denominado metanol “crossover”¹³, que consiste na permeabilidade da membrana ao metanol, que atravessa do ânodo até o cátodo, causando potenciais mistos, envenenando o catalisador do cátodo e diminuindo a eficiência do sistema. O segundo está ligado à lenta cinética anódica que só pode ser superada pelo desenvolvimento de novos sistemas de eletrocatalisadores. Assim, conclui-se que o sucesso da tecnologia de células a combustível do tipo DMFC depende destes dois materiais principais. Com relação ao desenvolvimento destes materiais, existem vários desafios; como melhoria do desempenho, incluindo atividade, confiabilidade, durabilidade e redução de custos para o eletrocatalisador e estabilidade, durabilidade e redução de custos para a membrana.

Existe apenas uma quantidade limitada de materiais que podem ser usados para a reação de eletro-oxidação do metanol, em uma DMFC. Atualmente, a liga PtRu suportada em carbono de alta área tem demonstrado atividades e estabilidades aceitáveis para aplicações em DMFC^{13, 15}. Como discutido anteriormente, a eletro-oxidação incompleta de metanol leva a formação de intermediários, como o CO, que se adsorve fortemente sobre os sítios catalíticos de platina. Nesse caso, a formação de espécies oxigenadas sobre ou na vizinhança da superfície de platina se faz necessária, com o objetivo de favorecer a oxidação do CO a CO₂.¹⁴ Entretanto, com a água a formação de espécies oxigenadas sobre a platina só acontece a potenciais altos, que limitam a sua utilização em DMFC. É definitivamente necessária então, a

presença de um segundo que metal ou de materiais estratégicos que possam favorecer a formação de espécies oxigenadas a potenciais mais baixos na vizinhança da platina, favorecendo a oxidação do CO a CO₂. Esse mecanismo foi inicialmente proposto por Watanabe e Motoo¹⁵ e é conhecido como mecanismo bifuncional. Conseqüentemente, pesquisas têm sido feitas com o objetivo de se desenvolver novos materiais binários, ternários e quaternários, para aumentar as atividades de eletro-oxidação de metanol^{13,15}.

A atividade catalítica do sistema catalítico PtRu é fortemente dependente da composição, estrutura, morfologia, diâmetro médio dos cristalitos e grau de liga. Como revisado por Arico et al.¹⁶, e Lammy et al.¹⁷, muitos trabalhos tem sido feitos com o objetivo de aperfeiçoar estes parâmetros. A relação atômica ótima mais aceita atualmente de Pt:Ru é 1:1, e de que o diâmetro médio dos cristalitos deve estar na escala nanométrica¹⁸. No entanto, Dubau et al.¹⁹ demonstraram recentemente que a melhor composição da liga PtRu para oxidação de metanol depende largamente dos potenciais de trabalho. Um catalisador rico em rutênio apresentou melhor desempenho para baixos potenciais, e um catalisador pobre em rutênio apresentou melhores resultados para altos potenciais. Contrário ao corrente entendimento sobre eletrocatalisadores na oxidação de metanol, Long et al.²⁰ mostraram que a liga PtRu não é a forma mais desejável, e que uma fase mista Pt-RuO_xH_y mostrou uma melhor atividade eletrocatalítica. Outras propostas, como a de Waszczuk et al.²¹, que considera a deposição de “clusters” de rutênio sobre os cristalitos de platina, e a de Sasaki et al.²² que deposita platina sobre cristalitos de rutênio, podem também formar catalisadores com alto desempenho, se comparados com catalisadores comerciais.

Outro fato relevante, é que para aplicações práticas em um ambiente real de DMFC, uma alta carga catalítica (2–8 mg_{catalisador}cm⁻²) é requerida para se conseguir desempenhos aceitáveis, especialmente quando considerado o tempo de vida da célula. Essa alta carga de

catalisador irá definitivamente levar a altos custos, retardando a comercialização das DMFC's. Em virtude deste fato, o estudo de novos sistemas de eletrocatalisadores nobres e se possíveis não nobres²³, bem como estratégias nanotecnológicas inovadoras, se fazem extremamente necessárias.

Recentemente, desenvolvimentos no método de preparação dos eletrocatalisadores suportados em carbono têm sido um dos maiores tópicos a serem explorados, embora eletrocatalisadores não suportados também tenham tido alguma recente atenção nos últimos anos^{24, 25, 26}. Os critérios comuns para a preparação de eletrocatalisadores com alto desempenho são: (1) uma estreita distribuição no diâmetro médio dos cristalitos, (2) uma uniforme composição (3) um alto grau de liga, (4) e uma alta dispersão no suporte de carbono.

Basicamente existem três importantes métodos de preparação de eletrocatalisadores suportados em carbono²⁷; método de impregnação, método coloidal e método microemulsão. Todos estes incluem uma etapa para dispersão dos cristalitos nas partículas de carbono, e uma etapa química para formação/redução dos cristalitos. O método mais largamente empregado, e o mais simples, consistem em uma etapa de impregnação em que os precursores são misturados no carbono de alta área em uma solução aquosa, formando uma mistura homogênea, seguido de um segundo passo de redução dos íons à forma metálica. A etapa química de redução pode ser realizada usando agentes redutores como; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 , ácido fórmico ou etileno glicol, ou ainda por meio de uma fase gasosa utilizando fluxo de H_2 em temperatura elevada. Durante as duas etapas, muitos fatores podem afetar a composição, morfologia e dispersão dos cristalitos, resultando em uma variação da atividade catalítica. Fatores como a natureza dos precursores, solvente empregado, método de dispersão (ultrassom, agitação), temperatura de operação, pH, concentração dos reagentes, tempo de redução e etc.^{28, 29, 30, 31, 32} afetam significativamente o resultado final. Geralmente,

são utilizados sais de cloretos metálicos como agentes precursores, sobretudo em razão de sua fácil disponibilidade, no entanto, discute-se que estes sais possam causar envenenamento por cloretos, reduzindo o grau de dispersão, a atividade catalítica e a estabilidade.

2.2 Modificação do suporte do eletrocatalisador

Analisando a dinâmica das espécies num eletrodo de difusão gasosa de uma célula tipo PEM operando com H_2/O_2 , a molécula H_2 a ser oxidada, deve se difundir no ânodo, chegar até os cristalitos de Pt (eletrocatalisadores), que estão homogeneamente dispersas e particuladas no suporte (geralmente carbono). A molécula de hidrogênio deve-se adsorver eletroquimicamente na superfície da Pt e ser oxidada, ocorrendo à liberação de elétrons da espécie H_2 para a Pt e posteriormente para o carbono. Este carbono deverá conduzir os elétrons para o circuito externo. Os prótons formados deverão ser conduzidos do sítio catalítico até o eletrólito, no caso a membrana Nafion[®], atravessá-la, para posteriormente reagir com o oxigênio no cátodo, na qual a sua ligação foi enfraquecida pelo eletrocatalisador de Pt/C, gerando H_2O como produto final. Sendo assim, para que a condução dos prótons do sítio catalítico no ânodo até a membrana, e da membrana até os sítios catalíticos no cátodo seja mais eficiente, usualmente, insere-se uma quantidade do ionômero Nafion[®] disperso na camada catalítica, tanto no ânodo quanto no cátodo, facilitando a condução dos prótons formados. De acordo com estes fatos, pode-se notar (figura 4) que existem três importantes interfaces distintas, e que são responsáveis por variações no desempenho catalítico em uma célula do tipo PEM, a saber:

- 1- Interface Pt-C,
- 2- Interface Pt-Nafion[®]
- 3- Interface C-Nafion[®];

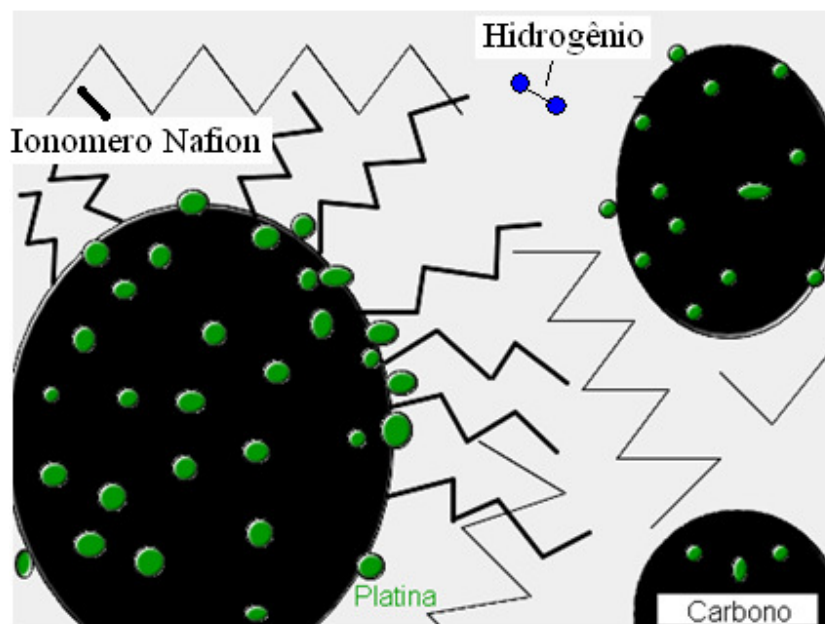


Figura 4 – Esquema da modificação da superfície do carbono com cadeias poliméricas condutoras de prótons, maximizando a tripla fase reacional

Assim, para o desenvolvimento de catalisadores que possam apresentar um melhor desempenho tanto para oxidação de H_2 , bem como, analogamente, para oxidação de metanol, devem-se determinar quais são as melhores condições físicas e químicas dessas interfaces, e aplicá-las.

2.3 Funcionalização de carbono

Negro de fumo (ou também simplesmente chamado carbono) trata-se de um produto industrial manufaturado pela decomposição térmica de hidrocarbonetos e consiste basicamente do elemento carbono na forma de nanopartículas esféricas de tamanho coloidal, juntando-se em agregados e aglomerados de partículas²⁷. É largamente utilizado na indústria de pneus, plásticos e tintas, modificando as propriedades desses produtos em que são dispersos. As inerentes propriedades do negro de fumo incluem; condutividade elétrica razoável, excelente adsorção de luz do infravermelho até o ultravioleta, inerte quimicamente, alta adsorção não-

polar (i.e. alta constante de Hamaker), e baixa gravidade específica (1,8 – 1,9 cc/gm). Existem vários tipos de negro de fumo, como “acetylene Black”, Vulcan, “Ketjen Black”, etc. Particularmente, o negro de fumo Vulcan XC72 (Cabot Co.) é largamente empregado como suporte de catalisadores, e alguns fatores como uma superfície acessível e com área superficial suficientemente grande para uma máxima dispersão dos cristalitos dos eletrocatalisadores, tamanho dos poros, distribuição dos poros adequada e a presença de grupos funcionais na superfície de negro de fumo são considerados fundamentais para o desenvolvimento desses materiais. Estes são os fatores considerados determinantes na preparação de eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível do tipo PEM. Entretanto, o material denominado Vulcan XC72 ainda revela condições insuficientes para este fim ^{33, 34}, por exemplo, em um processo de impregnação convencional, uma porção dos cristalitos dos metais pode permanecer depositadas no interior dos microporos do Vulcan XC-72 ou nas impurezas do suporte.

A definição de tamanho de poro atualmente aceita pela IUPAC diz que: microporos com diâmetro menor que 2 nm, mesoporos com diâmetro entre 2 e 50 nm e macroporos com diâmetro maior que 50 nm. Microporos ainda podem ser classificados como ultramicroporos com diâmetro menor que 0,7 nm, e supermicroporos com diâmetro entre 0,7 e 2 nm³⁵. A superfície do negro de fumo pode ser modificada pela ligação covalente de grupos funcionais orgânicos ou polímeros em sua superfície. Essa capacidade permite o desenvolvimento de produtos para aplicações específicas com determinadas propriedades. A ligação de grupos superficiais ou cadeias poliméricas podem mudar as propriedades físico-químicas das partículas, como dispersabilidade, viscosidade do carbono em suspensões, a energia da superfície e etc. Tipos de grupos que podem ser ligados incluem grupos iônicos (sulfônicos,

carboxílicos, quaternários e aminas), polares (glicóis, alcoóis, ésters, cetonas), hidrofóbicos (hidrocarbonetos, fluorocarbonos), e poliméricos (acrilatos, estirenos, polieteres).

Negro de fumo funcionalizado tem sido usado em uma larga variedade de aplicações comerciais, como plásticos, borrachas, compósitos, tintas, tintas eletrônicas, toners, sensores, meios de separação cromatográfica, supercapacitores, baterias de lítio, corantes de fibras têxteis, adsorventes, catalisadores e surfactantes.

2.3.1 Funcionalização por agentes oxidantes

Os átomos de carbono localizados na superfície e nas bordas dos cristalitos de carbono apresentam valências residuais que fazem com que esses átomos atuem como sítios ativos. Eles mostram uma alta tendência de quimisorver outros elementos como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, cloretos, brometos, iodetos e sulfúricos aumentando a relação não estequiométrica de compostos em sua superfície, chamados de complexos superficiais^{37, 38, 38}. Entre esses complexos, os oxigenados são os mais comuns e mais importantes, e são responsáveis por muitas propriedades físico-químicas da superfície do carbono. Análises de difração de raios X (DRX) em carbonos mostram que os átomos de oxigênio são ligados, sobretudo nas bordas das moléculas gigantes que formam as folhas aromáticas¹⁰⁶⁸. Desde que essas bordas constituam as principais superfícies de adsorção, existe uma idéia de que os oxigênios e hidrogênios ligados exerçam uma profunda influência nas características superficiais como acidez^{36, 37, 38}, capacidade de troca catiônica^{39, 40} e adsorção de vapores e ou gases polares e apolares.

Grupos superficiais oxigenados são formados em carbonos quando são tratados com agentes oxidantes por diferentes métodos. Os tratamentos introduzem três tipos de complexos oxigenados em sua superfície, ácidos, básicos e neutros^{388, 41, 42}. Grupos ácidos tais como; carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, lactonas e quinonas são introduzidos em sua superfície

quando tratados com diferentes agentes oxidantes. A fixação de grupos ácidos na superfície dos carbonos torna estes mais hidrofílicos e também afetam a sua área superficial e a textura dos poros, diminuindo o pH do potencial de carga zero (E_{zc}) e aumentando a densidade de carga superficial^{43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53}. Ao mesmo tempo, a basicidade da superfície diminui, sugerindo que os sítios superficiais básicos são essencialmente do tipo de Lewis, associados com as regiões π ricas em elétrons nos planos basais. Então, um aumento na quantidade de oxigênio diminui a densidade eletrônica nos planos basais, conseqüentemente reduzindo a basicidade de sua superfície^{41, 54, 55, 56, 57, 58, 59}. A mudança na superfície química dos carbonos devido à formação de grupos ácidos oxigenados afetará o comportamento das amostras, quando utilizadas como adsorventes ou como catalisadores. Tem-se mostrado que no caso da adsorção de compostos inorgânicos em carbono, em soluções aquosas, a natureza química do adsorvente, no caso o carbono, determinada pela quantidade e natureza dos complexos superficiais em sua superfície, tem em geral mais influência que a sua área superficial e sua porosidade^{47, 60}.

Tratamentos de carbonos com ácido fosfórico podem causar um aumento na sua área superficial e no grau de porosidade^{61, 62, 63}. Oxidação de carbonos por solução aquosa de peróxido de hidrogênio aumenta a quantidade de grupos hidróxidos (-OH), quando o pH da solução não é controlado⁶⁴. No entanto, quando o pH da solução é fixado em 2,5 ou 11,5 os grupos hidróxidos diminuem, ao passo que outros grupos tais como carbonílicos e carboxílicos aumentam⁶⁴. Tratamentos com ácido nítrico aumentam a quantidade de grupos funcionais ácidos, e como já citado anteriormente, vários grupos superficiais oxigenados com estruturas contendo ligações N-O são formadas⁶⁵, entretanto, os resultados para tratamentos com ácido nítrico não são conclusivos.

Mazet et al.⁶⁶ mostraram um significativo aumento na área superficial dos carbonos, ao passo que Gomez-Serrano et al.⁶⁷ observaram apenas uma leve variação.

Ao longo dos últimos anos, diversos estudos sobre carbonos funcionalizados têm sido realizados tanto para se entender os efeitos posteriores a essa ativação, como também na aplicação desses materiais em diversos segmentos. Alguns resultados são mostrados a seguir.

Salame e Badosz⁶⁸ estudaram o efeito de carbonos funcionalizados com ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e persulfato de amônia na adsorção de água, e mostraram que essa adsorção depende muito dos grupos superficiais, da área e da porosidade, conseqüentemente sendo dependente dessas ativações.

Aksoylu et al.⁶⁹ estudaram a oxidação de CO sobre catalisadores de PtSn suportado em carbonos ativados. Os resultados indicaram um forte efeito da composição química da superfície dos carbonos na preparação dos eletrocatalisadores. Tratamentos com HNO₃ promovem a criação de grupos ácidos que ajudam a formação da liga Pt-Sn.

Zhou et al.⁷⁰ realizaram um estudo comparativo da adsorção de hidrogênio em carbono superativado *versus* nanotubos de carbono, mostrando resultados muito mais eficazes para aplicação de carbonos ativados na adsorção de hidrogênio, do que utilizando nanotubos de carbono.

Jia et al.⁷¹ modificaram a superfície de carbonos utilizados na preparação de catalisadores pelo tratamento com ácido nítrico, para aumentar o desempenho de eletrodos de difusão gasosa. Os autores discutem que a oxidação do suporte antes da deposição dos cristalitos metálicos favorece uma diminuição do diâmetro médio dos cristalitos de platina, favorecendo então o desempenho na redução de oxigênio em eletrodos de difusão gasosa. Estes autores ainda mostraram que se a oxidação do suporte for feita após a deposição de platina, ocorre ainda um maior aumento no desempenho, que é atribuído a um aumento na

condutividade dos prótons na camada catalítica. Especula-se que os grupos carboxílicos hidrofílicos aumentam a molhabilidade da camada catalítica.

Aksoylu et al.⁷² realizaram um estudo sobre catalisadores PtSn suportados em carbonos ativados com HNO₃ e/ou HCl, e analisaram os efeitos dessa modificação relacionados às estratégias de impregnação. Concluíram que ambos os tratamentos têm um pronunciado efeito nas propriedades químicas do suporte e que os tratamentos melhoram a dispersão dos cristalitos de platina na superfície do carbono, provado por resultados de melhora na adsorção de H₂ e desidrogenação de benzeno. Imagens obtidas por MEV também permitiram concluir, que utilizando ambos os tratamentos (especialmente com HNO₃) e introduzindo o estanho como um segundo metal, previne-se a mobilidade dos átomos de platina durante a redução. Concluíram também que o tipo de liga formado (por ex. PtSn ou PtSn₃) será diretamente dependente da química da superfície dos carbonos, além de que um excesso de grupos oxigenados favorece a formação de Pt₃Sn.

Gómez de la Fuente et al.⁷³ realizaram um estudo sobre carbonos funcionalizados por peróxido de hidrogênio seguido de ancoragem de PtRu e aplicados para eletro-oxidação de metanol. Os autores concluem que o tratamento com peróxido aumenta a acessibilidade dos íons precursores na estrutura mesoporosa do carbono. Os autores presumiram que a maioria dos cristalitos de Pt-Ru estão na estrutura mesoporosa (diâmetro entre 2 e 50 nm) do carbono, mais acessíveis aos reagentes CO e metanol.

Deste resumo bibliográfico conclui-se que, faz-se necessário um estudo detalhado da funcionalização de negro de fumo utilizando agentes oxidantes (ácido nítrico e peróxido de hidrogênio) e posterior aplicação na preparação de eletrocatalisadores do tipo PtRu por exemplo, utilizando-se o método de impregnação e redução por alcoóis, para aplicar em células a combustível do tipo PEM, e DMFC.

2.3.2 Funcionalização com cadeias poliméricas

A ligação covalente de cadeias poliméricas (do inglês “grafting polymerization”) na superfície de negro de fumo tem sido largamente investigada⁷⁴⁻⁸⁷. A estrutura atômica do negro de fumo apresenta um elétron desemparelhado⁷⁴, entretanto esse elétron não tem a habilidade de iniciar a polimerização radical de monômeros vinílicos, uma vez que os elétrons desemparelhados estão estabilizados pelos anéis aromáticos policondensados do negro de fumo.

Portanto, para a introdução de cadeias poliméricas na superfície do negro de fumo existem duas maneiras possíveis: funcionalização a partir da superfície (do inglês “grafting from”) e a funcionalização na superfície (do inglês “grafting onto”). A primeira consiste na ligação covalente de cadeias poliméricas previamente crescidas^{75, 76} e a segunda no crescimento de cadeias poliméricas diretamente na superfície do negro de fumo a partir de grupos iniciadores previamente inseridos em sua superfície^{77, 78}.

A funcionalização de negro de fumo com cadeias poliméricas também pode ser feita com a simples presença de negro de fumo no meio reacional durante a polimerização, mas nesse caso a percentagem de “grafting” é muito baixa. Pode-se também variar o tipo de polimerização a ser realizada, a saber: polimerização radicalar^{79, 80}, aniônica⁸¹ ou catiônica⁸², e pela inserção aniônica de grupos carboxílicos de metais alcalinos na superfície do negro de fumo⁸³, pela inserção catiônica de grupos aciloperclorados na superfície do negro de fumo⁸⁴, inserção de cadeias poliméricas iniciadas por sistemas redox do tipo íons céricos e grupos hidroxila alcoóis⁸⁶, e finalmente por substâncias contendo grupos AZO previamente inseridos na superfície do negro de fumo⁸⁷.

O contato entre os cristalitos metálicos e as micelas de Nafion[®] na camada catalítica do eletrodo de difusão gasosa é também afetado pelo tamanho dos poros do suporte de carbono e

sua distribuição. Como publicado por Uchida et al.⁸⁸, o ionômero Nafion[®] tem um tamanho de micelas da ordem de 40 nm. Os cristalitos que residem nos poros dos carbonos com tamanho abaixo de 40 nm não têm acesso ao ionômero Nafion[®] e não contribuem com a atividade electrocatalítica total. A utilização dos cristalitos dos metais é determinada pela acessibilidade electroquímica e não pela área do carbono. Recentemente, Rao et al.⁸⁹ investigaram os efeitos da porosidade do carbono na atividade específica do catalisador PtRu/C para oxidação de metanol, encontrando que, para altas concentrações de pequenos poros (< 20 nm) que continham cristalitos dos metais onde o ionômero Nafion[®] não poderia penetrar, causava um pobre contato entre os cristalitos dos metais e as micelas do Nafion[®], resultando numa baixa atividade para oxidação de metanol. Os autores mostraram que, 20 % de PtRu suportado em Sib-19P ($S_{\text{BET}}=72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) mostrou uma atividade de $180 \text{ mA}\text{m}g_{(\text{metal})}^{-1}$ a 500 mV durante um teste de meia célula de uma DMFC. Este desempenho é seis vezes maior se comparado a PtRu/Sib-619P ($S_{\text{BET}}=415 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ou seja, concluíram que um aumento na área superficial do negro de fumo, não significou um aumento na atividade catalítica.

Esses resultados mostraram que pesquisas ou estudos diferenciados com o objetivo de se alterar a estrutura do negro de fumo podem ser explorados, com o objetivo de se encontrar novos materiais que possam fornecer maiores atividades ou desempenhos em células a combustível.

2.4 Mecanismos de estabilização de suspensões

Para se obter suspensões coloidais, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas, desfavorecendo a formação de aglomerados entre as partículas dos metais suportados. As forças de repulsão podem se originar basicamente através:

i) do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula em decorrência da interação da sua partícula com o meio líquido (eletrostático);

ii) da adsorção superficial de polímeros de cadeias longas, que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou ainda;

iii) da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), na qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico.

Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/sistema como mostrado na figura 5, promovendo uma dispersão mais homogênea.

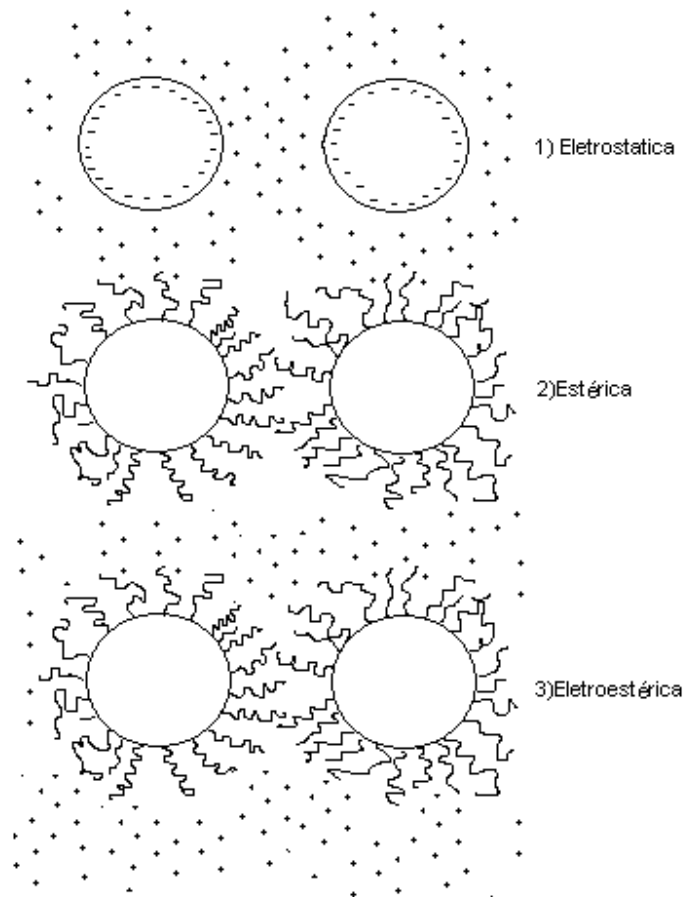


Figura 5 - Desenho esquemático dos diferentes mecanismos de estabilização

3 OBJETIVOS

Os objetivos principais do presente estudo consistem na preparação e caracterização físico-química de carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio e com cadeias poliméricas do tipo poliestireno sulfonado e sua posterior utilização como suporte de eletrocatalisadores para células a combustível tipo PEMFC e DMFC, bem como a caracterização físico-química e eletroquímica dos eletrocatalisadores preparados nestes sistemas.

Com este estudo, visam-se quatro metas principais; i) melhoria da dispersibilidade do negro de fumo em solução aquosa, efeito este benéfico para a preparação dos eletrocatalisadores; ii) atuação dos grupos funcionais e das cadeias poliméricas como estabilizadores do crescimento dos cristalitos, produzindo catalisadores mais homogêneos; iii) evitar a aglomeração dos cristalitos, impedindo o “envelhecimento” do eletrocatalisador; iv) melhoria da transferência protônica na interface Pt-Nafion[®], para o caso da funcionalização com cadeias poliméricas.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Método de funcionalização por peróxido de hidrogênio⁹⁰

O método da funcionalização por peróxido de hidrogênio consiste na adição de Vulcan XC72 ao reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostatizado. Em seguida adicionou-se H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) 30 vol. na proporção: 15 gramas de carbono pra 300 mL de peróxido. Deixou-se em agitação a 25°C por 24 horas, filtrou-se lavando exaustivamente e finalmente secou-se o produto a 110°C por 12 horas.

4.2 Método de funcionalização por inserção de cadeias poliméricas do tipo poliestireno sulfonado⁹¹

Fase I – Reação com ácido nítrico

Segundo o esquema apresentado na figura 6, adicionou-se Vulcan XC72 ao reator de vidro encamisado, conectado a um banho termostatizado. Em seguida adicionou-se HNO₃ 75 % na proporção: 15 gramas de carbono pra 300 mL de ácido. Deixou-se em agitação a 80°C por 24 horas, sob refluxo, filtrou-se lavando exaustivamente até teste com brucine negativo para nitratos ou pH neutro e secou-se o produto a 100°C por 12 horas.

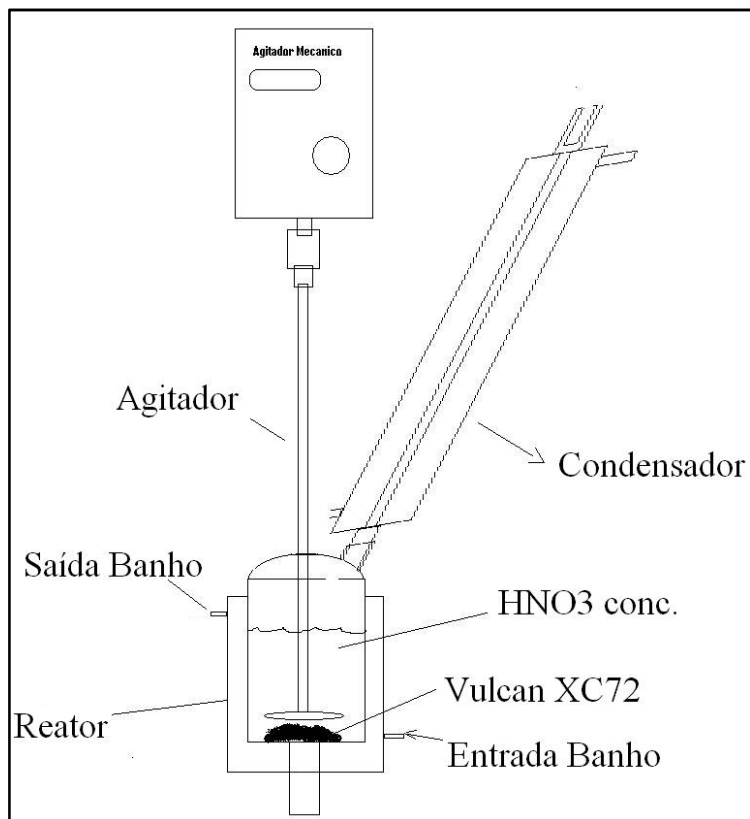


Figura 6 – Esquema do procedimento experimental da ativação com ácido nítrico

Fase II – Reação com cloreto de tionila

Segundo o esquema na figura 7 adicionou-se Vulcan XC72 tratado com HNO₃ a um balão de fundo redondo em banho de óleo juntamente com 60 mL de benzeno. Em seguida, adicionou-se 30 mL de SOCl₂. Deixou-se em agitação sob refluxo a 85°C por 50 horas. Em seguida retirou-se o condensador de bolas, e sob fluxo de N₂ aqueceu-se á 90 °C para evaporação dos solventes e excesso de cloreto de tionila. Secou-se o pó resultante em estufa, sob vácuo, por 2 h a 40 °C. Macerou-se e secou-se novamente o produto em estufa a vácuo por 2h a 60 °C.

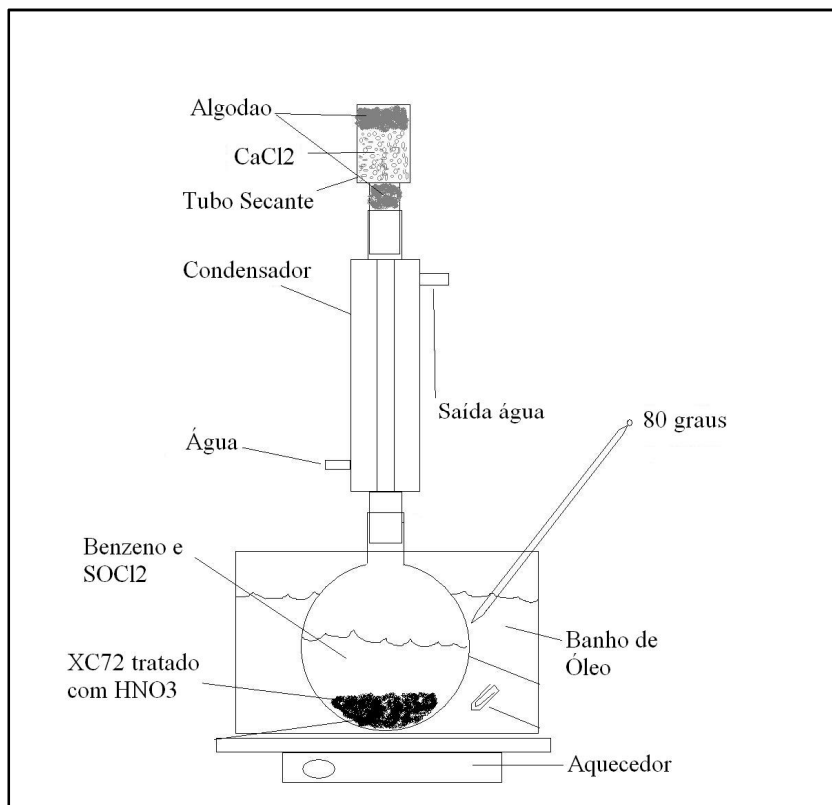


Figura 7 - Esquema do procedimento experimental da ativação com cloreto de tionila

Fase III – Reação com agente iniciador ácido 4,4 azobiscianovalerico

De acordo com a quantidade de grupos - COOH adicionados ao carbono pela reação com HNO₃ determinados por titulometria, determinou-se a quantidade de agente iniciador a ser colocada na reação. Em seguida, adicionou-se em balão de fundo redondo, 500 mg de C proveniente da fase II anterior juntamente com 500 mg de AZO dissolvido em 50 mL de clorofórmio. Deixou-se em agitação por 24 horas a 25°C, centrifugou-se e lavou-se o produto exaustivamente com clorofórmio.

Fase IV – Polimerização

Com o objetivo de se criar estruturas poliméricas com oito meros em média para cada sítio criado na superfície do carbono, calculou-se a massa necessária de monômero (estireno sulfonato de sódio) para a reação. Na massa de material resultante da fase II adicionou-se

1,5 gramas de monômero dissolvido em 100 mL de água. Deixou-se em agitação sob refluxo a 80°C por 24 horas. Filtrou-se e lavou-se exaustivamente com água. Secou-se a 100°C por 12 horas.

4.3 Método de preparação dos eletrocatalisadores – Método de redução por álcool⁹²

Primeiro calculou-se as quantidades dos precursores de H_2PtCl_6 e $RuCl_3$ com o objetivo de se preparar catalisadores do tipo PtRu com relação atômica de 1:1, e com percentagem em massa de 20 % em relação ao suporte de carbono Vulcan XC72 utilizado. Em seguida dissolveu-se os precursores separadamente em água Mili-Q. Adicionou-se água Mili-Q na quantidade previamente calculada de Vulcan XC72, em balão de fundo redondo, e coloca-se em ultrassom por 30 min. Após 15 min. de ultrassom adicionaram-se os precursores. Ao final do ultrassom adicionou-se etileno glicol concentrado, de forma que a relação final em volume de etileno glicol seja 75:25. Acoplou-se ao balão um condensador de bolas. Deixou-se o sistema em refluxo por 1 h á 160° C. Após o sistema resfriar, filtrou-se, lavou-se exaustivamente com água Mili-Q e secou-se o produto em estufa a 110 °C.

4.4 Caracterização físico-química dos materiais

Análise de área superficial por Brunauer-Emmet-Teller (BET)

A área superficial dos materiais foi determinada utilizando-se a técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET), com um equipamento tipo NOVA 300 BET.

Análise do diâmetro médio das partículas de carbono por espalhamento por laser

Para as medidas do diâmetro médio das partículas de carbono utilizou-se um equipamento Laser Scattering LS230 Small Volume Module Plus da empresa Coulter.

Para a preparação das amostras: dispersou-se uma ponta de espátula do carbono em 5 mL de água Mili-Q. Colocou-se em ultrassom por 1,0 h. Em seguida utilizando uma pipeta

Pasteur adicionaram-se frações da amostra no equipamento, até atingir a faixa de concentração de partículas determinada automaticamente pelo equipamento.

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimetria foram feitas utilizando um equipamento Thermal Analysis System STAR TGA/SDTA851^o Module da Mettler Toledo, acoplado a um banho termostaticado, Julabo, e a um controlador para purga de gás, TSC800GC1, Mettler Toledo. As curvas resultantes das análises térmicas foram obtidas através do software Star^e, versão SW 8.01, que apresenta a interpretação das curvas conforme a norma ICTAC (International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry). As curvas foram obtidas a uma velocidade de 10 °Cmin⁻¹ sob fluxo de nitrogênio a 50 mLmin⁻¹.

Espectroscopia vibracional (FTIR)

As análises de FTIR foram feitas utilizando um espectrômetro Nicolet FTIR-8100 no intervalo de 400 – 4000 cm⁻¹. Primeiramente as amostras de carbono foram misturadas com KBr, previamente seco, em uma concentração de carbono em KBr de 2 % em massa. Foram utilizadas 100 mg de amostra para a preparação dos pellets, utilizando uma pressão de 10 ton por 5 minutos, e dezesseis varreduras com uma resolução de 8 cm⁻¹ para obtenção dos espectros. Primeiramente foi levantado o background de KBr puro e automaticamente subtraído dos espectros das amostras. Todos os espectros foram graficados na mesma escala no eixo da absorbância.

Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Os ensaios foram conduzidos em um equipamento DSC822^e, Mettler Toledo, provido de controle para purga de gás e intercooler para resfriamento até -50°C, EK90IMT, Haake. As curvas resultantes das análises térmicas foram obtidas através do software Star^e, versão SW 8.01, que apresenta a interpretação das curvas conforme a norma ICTAC (International

Conference on Thermal Analysis and Calorimetry), segundo a qual os eventos endotérmicos são representados com picos para baixo (exemplo: fusão) e os eventos exotérmicos são representados com picos para cima (exemplo: cristalização).

Potencial Zeta

As análises de Potencial Zeta foram feitas utilizando-se um equipamento Zeta Probe Zeta Potential Analyzer da Colloidal Dynamics. Para a preparação das amostras utilizou-se o seguinte procedimento: dispersou-se 250 mg de carbono em 250 mL de água Mili-Q purgada com N₂ para remoção de CO₂ dissolvido, e finalmente, colocou-se em ultrassom por 24 h.

Análise de difração de raios X (DRX).

As medidas de DRX foram obtidas em um difratômetro universal de Raios X com radiação de CuK_α ($\lambda=1,386504 \text{ \AA}$), gerada a 40 KV e 20 mA, velocidade de varredura de 1 ° (2 Θ)/min.

Análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As medidas de EDX foram obtidas em um microscópio LEO, modelo 440, sistema SEM-EDX da Leica-Zeiss modelo DSM-960 acoplado ao analisador Link Analytical QX-2000.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas utilizando-se um microscópio JEM-1200EX JEOL e os histogramas foram levantados utilizando um software Image Tool Lince.

4.5 Caracterização eletroquímica

Eletrodo de camada fina porosa e eletrodos auxiliares

As medidas eletroquímicas em meia célula foram realizadas utilizando-se a técnica do eletrodo rotatório de camada fina porosa^{93, 94}. Como eletrodo suporte para realização das

medidas, foi utilizado um eletrodo de disco rotatório de carbono (5 mm de diâmetro) embutido em barra de teflon. Preparou-se uma dispersão com 10 mg de catalisador para cada 10 mL de água deionizada, adicionando-se 2 gotas de solução de teflon 6 % em massa e em seguida colocando-se em ultra-som por 10 minutos. A seguir o pó obtido foi filtrado, e a massa de catalisador foi colocada sobre a superfície do carbono no eletrodo de trabalho. O procedimento é mostrado esquematicamente na figura 8.

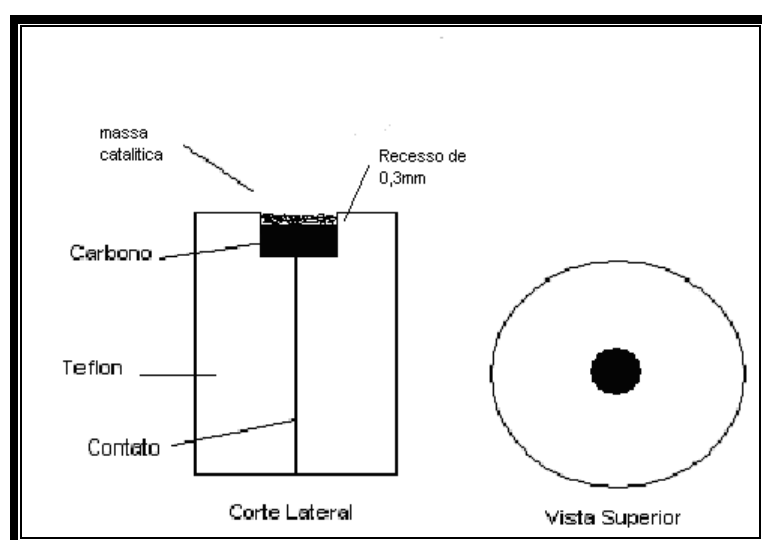


Figura 8 - Esquema do eletrodo de camada fina porosa e do método de aplicação dos catalisadores

Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) em $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de H_2SO_4 e como eletrodo auxiliar ou contra eletrodo utilizou-se uma rede de platina platinizada com área geométrica de $2,0 \text{ cm}^2$.

Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas em célula eletroquímica dos sistemas obtidos foram realizadas em uma célula eletroquímica de 100 mL de volume útil, confeccionada em vidro Pyrex com compartimento para eletrodo de referência ligado até o principal por meio de um capilar de Luggin. A célula também comporta o sistema para o borbulhamento de gases na

solução eletrolítica e no ambiente da célula. A tampa da célula foi confeccionada em PTFE com as respectivas entradas para o eletrodo de trabalho e contra eletrodo. Uma fotografia da célula é apresentada na figura 9.



Figura 9 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada

Todas as medidas potenciométricas foram feitas com um potenciostato MQPG - Microquímica, acoplado a um microcomputador e a um sistema rotatório da Pine Instrument Co.

4.6 Experimentos em células a combustível unitárias

4.6.1 Fabricação do conjunto eletrodo membrana eletrodo (MEA)

Para a preparação dos MEA's foi utilizado o método de "sieve printing" utilizando-se o equipamento Ekra[®], segundo o seguinte procedimento: 70 mL de água e a quantidade necessária de Nafion[®] foram adicionadas ao catalisador previamente preparado, de forma que a percentagem em massa de Nafion[®] sobre o catalisador fosse de 38 % em massa. Em seguida o sistema foi emulsificado utilizando um emulsificador Ultra Turrax por 10 min. Adicionou-se

2,0 mL de 2-2 etoxietoxi etilacetato para dar consistência à pasta preparada. Aqueceu-se o sistema até que a percentagem de sólido atingisse o valor na faixa de 20 a 30 % em massa, a consistência adequada era avaliada visualmente. A pasta então foi colocada na tela, com área de deposição limitada em 5,0 cm x 5,0 cm, e utilizando uma máquina de deposição de materiais da Ekra foi feita então a impressão/deposição da pasta na superfície da membrana Nafion[®], e a carga catalítica foi controlada após o processo de impressão por pesagem. Em seguida foi realizado um tratamento térmico do MEA por 30 min. a 135 °C. O tratamento da membrana foi realizado em ácido nítrico 5 % em massa a 100 °C por 30 minutos, em seguida os MEA's foram lavados em água Mili-Q a 100 °C, e em seguida em água Mili-Q fria.

4.6.2 Condições de operação das células a combustível unitárias

O MEA foi então acoplado na célula unitária, utilizando-se como camadas difusoras; para o ânodo Toray paper (TGP-H-060) e para o cátodo Toray paper Sigracet 10CC. Para testes com H₂/ar, o sistema foi ativado operando a 400 mV por 24 horas aproximadamente, antes do levantamento das curvas de polarização. Para operação com metanol/ar, a ativação do MEA foi realizada por “pushing up”, como explicado a seguir. Nesse processo, operando a 200 mV, a alimentação do cátodo é desligada por aproximadamente 30 segundos, em seguida cessa-se a aplicação de potencial, deixando o sistema em circuito aberto, a alimentação do cátodo foi novamente ligada, e em seguida aplica-se novamente um potencial de 200 mV. O procedimento foi repetido exaustivamente até que o máximo desempenho fosse obtido. Em seguida a curva de polarização foi levantada. As condições experimentais para PEMFC H₂/ar foram: Célula de teste HIAT FC25/125, pressão de contato na área eletroquimicamente ativa: 1 Nmm⁻², fluxo de H₂ e ar: 1,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificado), temperatura da célula: 70°C GDLs: ânodo: Toray paper TGP-H-060, cátodo: Sigracet 10CC. As condições experimentais para DMFC metanol/ar foram: Célula de teste HIAT FC25/125, pressão de contato na área

eletroquimicamente ativa: 1 Nmm^{-2} , fluxo de ar: $1,5 \text{ NLmin}^{-1}$ (100 % umidificado),
concentração de CH_3OH 3,5 %: fluxo á 15 mLmin^{-1} , temperatura da célula: 70°C GDLs:
ânodo: Toray paper TGP-H-060, cátodo: Sigracet 10CC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudos de funcionalização do carbono por peróxido de hidrogênio

5.1.1 Caracterização físico-química do Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio

Analisou-se a área superficial dos carbonos utilizando-se a técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Na tabela 1, estão apresentados os resultados de área superficial para o carbono sem funcionalização e para o carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio.

Tabela 1 - Dados de área superficial por BET

	Área superficial por BET (m^2g^{-1})
Vulcan XC72	232
Vulcan XC72 H₂O₂	166

A diminuição da área superficial obtida com o tratamento por peróxido pode indicar uma alteração na micro/nano estrutura do carbono. Assim, supõe-se que em virtude do tratamento, os grupos funcionais estão sendo formados em toda a estrutura superficial do carbono, e também na entrada da estrutura porosa do carbono, grupos esses que neste caso bloqueariam a entrada de espécies, diminuindo então a área superficial medida. Esta possível explicação tem respaldo na literatura apresentada a seguir.

Moreno-Castilha et al.⁹⁵ e Gómez da la Fuente et al.¹⁰³ também mostraram uma diminuição na área superficial do carbono após tratamento por peróxido de hidrogênio. Segundo Arico et al.¹⁶ e Takasu et al.⁹⁶, uma das propriedades mais importantes do suporte é

a sua área superficial específica, tendo um significativo efeito na preparação e no desempenho dos eletrocatalisadores preparados.

Geralmente, eletrocatalisadores altamente dispersos não podem ser preparados sobre carbono de baixa área superficial (exemplo: Acetylene Black). Suportes de carbono de alta área superficial (exemplo: Ketjen Black) poderiam resultar em uma melhor dispersão desses cristallitos, no entanto há limites para esta propriedade. Segundo Arico et al.¹⁶, eletrocatalisadores suportados em Ketjen Black apresentam uma alta resistência por queda ôhmica e limitações no transporte de massa durante operações em células a combustível. Vulcan XC72 com área superficial de aproximadamente $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, como mostrado na tabela 1, tem sido largamente estudado e empregado como suporte de eletrocatalisadores. Entretanto, uma porção dos cristallitos pode estar alocada na estrutura porosa do Vulcan XC72 e esta porção apresenta uma menor ou nenhuma atividade eletrocatalítica, devido à dificuldade dos reagentes atingirem estes sítios. Além disso, este material representa um gasto ou desperdício de metal nobre, sendo o uso desses metais, uma das principais razões do alto preço dessa tecnologia.

Moreno-Castilha et al.^{49,50,51,95} e Guha et al.⁹⁷ discutiram a mesma restrição da estrutura porosa do carbono após tratamento com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico, respectivamente, e conforme o grau de oxidação é aumentado, maior é a diminuição da área superficial, bloqueando a entrada dos poros e também diminuindo a sua espessura.

Pradhan e Sandle⁹⁸ também discutiram uma diminuição da área superficial do carbono após tratamento com agentes oxidantes e atribuíram esse efeito à fixação de espécies oxigenadas na entrada dos poros, aumentando sua constrição, não sendo acessíveis às moléculas de N_2 , e ainda, causando possivelmente o estreitamento dos microporos.

Mantendo-se o diâmetro médio dos cristalitos de platina maiores que o tamanho do microporo do Vulcan XC72, Anderson et al.⁹⁹ mostraram que uma carga saturada de Pt em Vulcan XC72 pelo método do colóide seria da ordem de 9-10 % em massa *versus* 10-40 % em massa para o método de impregnação. Esses resultados indicam que os microporos menores que os cristalitos de platina poderiam evitar o “afundamento” (do inglês “sinking”) dos cristalitos dos metais.

Chan et al.¹⁰⁰ mostraram que um excesso de pequenos microporos (<2nm) em suportes de carbono (Vulcan XC72) diminui a utilização catalítica porque o transporte de massa dos reagentes e produtos é muito pobre nesse microporos. Quando macroporos são maiores que 50 nm, a área superficial será menor e a resistividade elétrica será maior. Estes autores concluíram então que suportes de carbono com tamanho de poros ajustados da ordem de 2-50 nm (mesoporos) seriam mais atrativos a fim de se obter eletrocatalisadores com uma melhor dispersão e utilização dos cristalitos dos metais.

Finalmente, Yu et al.^{101, 102} sintetizaram uma série de carbonos com diferentes tamanhos de poros, e encontraram um melhor resultado para o carbono com mesoporo da ordem de 25 nm, com um desempenho 43 % maior comparado ao catalisador comercial da E-TEK.

O diâmetro médio dos cristalitos dos materiais estudados foi determinado utilizando a técnica de espalhamento por laser. Segundo as observações de trabalhos anteriores sobre este comportamento, sugere-se um possível modelo para este bloqueio de poros. Na figura 10 é mostrado um possível modelo de restrição dos poros após a funcionalização por peróxido. Nas figuras 11 e 12 são apresentadas a distribuição do diâmetro das partículas do carbono sem e com funcionalização, e na tabela 2 são apresentados os diâmetros médios das partículas obtidas pela mesma técnica.

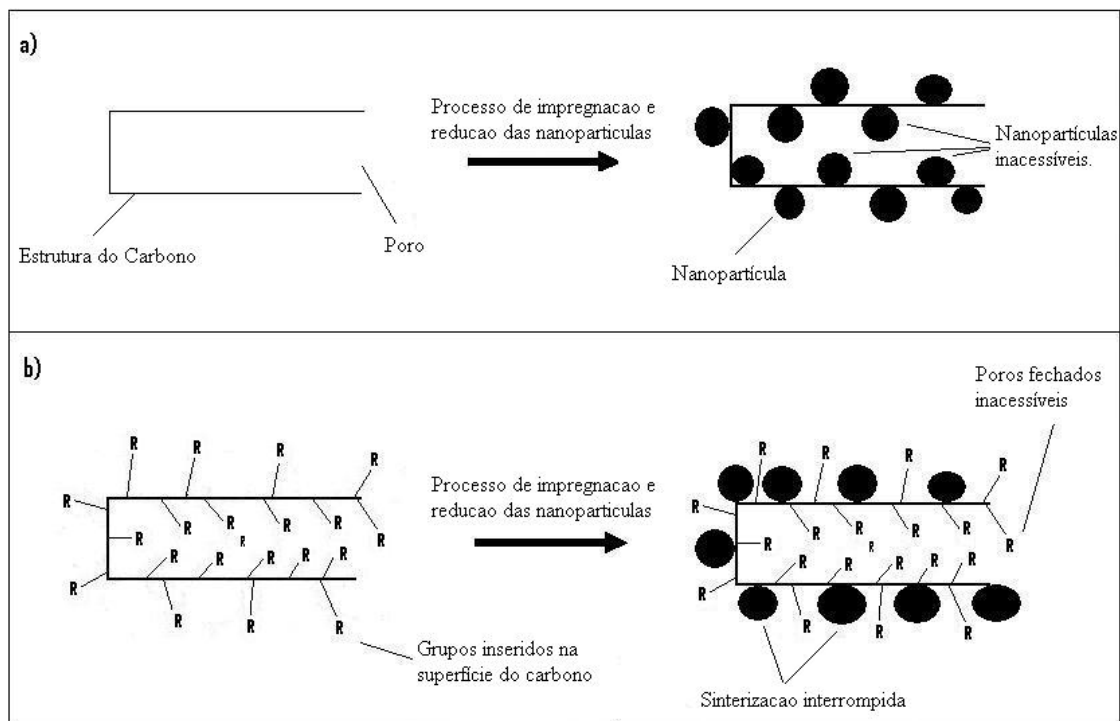


Figura 10 - Modelo da restrição de poros antes e após a funcionalização da superfície do carbono

Pelas figuras apresentadas, 11 e 12, e de acordo com a tabela 2, pode-se notar uma redução no diâmetro médio das partículas de carbono após a funcionalização por peróxido de hidrogênio. Entretanto, deve-se interpretar este resultado como uma redução no diâmetro médio dos aglomerados, uma vez que o carbono forma aglomerados de partículas. Observou-se visualmente que, após o tratamento com peróxido, a dispersabilidade do carbono em água aumenta. Considerando-se que para a análise de espalhamento por laser as amostras eram dispersas em água, pode-se afirmar que a diminuição do diâmetro médio dos aglomerados de partículas pode estar associada a uma melhor dispersibilidade do carbono em água, ou seja, o carbono se tornou mais hidrofílico, consequência da formação de grupos oxigenados na sua superfície.

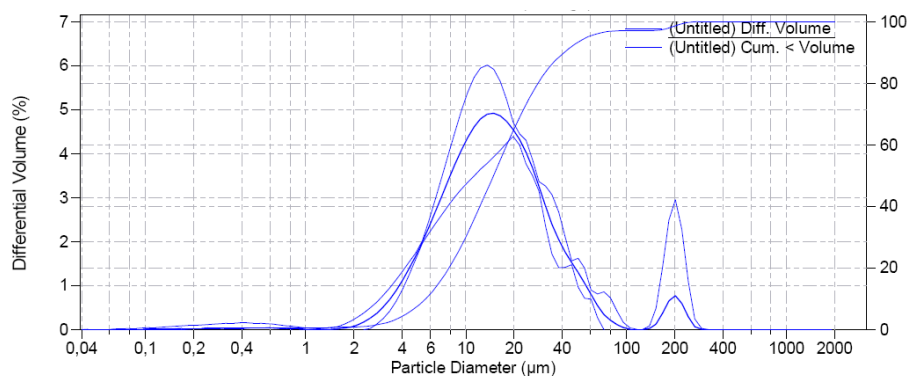


Figura 11 - Distribuição do diâmetro das partículas por espalhamento por laser para o material Vulcan XC72

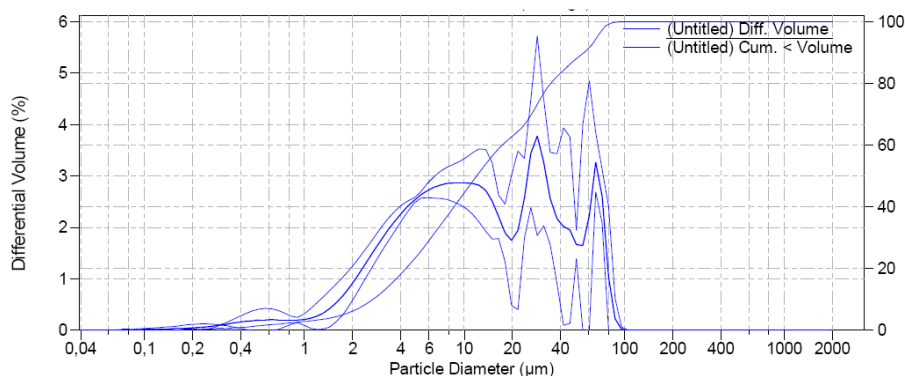


Figura 12 - Distribuição do diâmetro das partículas por espalhamento por laser para o material Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio

Possivelmente, a hidrofiliabilidade facilita a desagregação dos aglomerados ou a sua molhabilidade. Este fator é benéfico para a preparação de eletrocatalisadores, visto que são preparados em meio aquoso e uma melhor dispersão do carbono em água resultaria, conseqüentemente, em uma melhor dispersão dos precursores no carbono.

Gómez de la Fuente et al.¹⁰³ observaram que a presença de complexos oxigenados na superfície do carbono influencia bastante o comportamento desta superfície¹⁰⁴, como por exemplo, a molhabilidade e o comportamento de adsorção, bem como suas propriedades elétricas e catalíticas. Estes autores observaram também que quando o carbono se apresenta

com características hidrofóbicas, esses grupos oxigenados podem contribuir para aumentar a molhabilidade, torná-lo mais hidrofílico, e tornar a impregnação com solventes polares mais fácil. Em células a combustíveis que operam com combustíveis líquidos como DMFC, este fato pode ser também desejável a fim de tornar mais hidrofílicos os componentes do eletrodo de difusão gasosa e, conseqüentemente, melhorar o acesso dos combustíveis líquidos aos sítios catalíticos.

Tabela 2 – Dados do diâmetro médio das partículas de carbono obtidos por espalhamento por laser

	Diâmetro médio das partículas (μm)
Vulcan XC72	14,9
Vulcan XC72 H₂O₂	11,9

A técnica de difração de raios-X consiste de uma ótima ferramenta para caracterização física dos carbonos funcionalizados^{105, 106}. A seguir, na figura 13, têm-se os difratogramas de raios X para os materiais sem e com funcionalização por peróxido. Para grafite, o pico (002) é esperado a 26,38°, o (100) a 42,22°, e o (101) a 44,39° (JCPDS, cartão 41-1487), e picos com valores aproximados são encontrados no presente trabalho. A posição e largura dos picos mostrados na figura 13 indicam que os carbonos apresentam uma estrutura cristalográfica do tipo “coke” com intercadas carbonáceas desordenadas⁴⁵. Ungár et al.¹⁰⁶ mostraram que se pode estimar o diâmetro médio das partículas de carbono e que estes valores são similares para todos os tipos estudados de carbono, da ordem de 2,3 nm. Também discutiram que tratamentos

térmicos aumentam o diâmetro médio dos cristalitos e que a concentração de carbonos amorfos é diminuída, uma vez que o carbono amorfo é gradualmente inserido ou incorporado nas camadas grafíticas.

Pradhan e Sandle ⁹⁸ observaram que uma mudança no valor de FWHM (Full Width at Half Maximum ou largura da meia altura do pico) indica uma diferente estrutura microporosa unitária.

Guha et al. ⁹⁷ observaram uma alteração na posição do pico do plano (002) do grafite a $26,3^\circ$ e também um alargamento após tratamento com uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico e observaram que este fato pode ter ocorrido em razão de uma possível intercalação das folhas grafíticas pelos íons sulfônicos introduzidos pela funcionalização.

Além disso, Krishnankutty e Vannice ¹⁰⁷ mostraram que grupos funcionais inseridos na estrutura do carbono alteram as suas propriedades de condução, capturando elétrons de regiões π responsáveis pela sua condutividade, diminuindo a sua basicidade e conseqüentemente tornando-os mais amorfos.

De acordo com os resultados de DRX obtidos no presente estudo, figura 13, não se observou uma significativa alteração nos difratogramas após funcionalização com peróxido de hidrogênio. Não permitindo obter qualquer observação ou conclusão com a técnica utilizada.

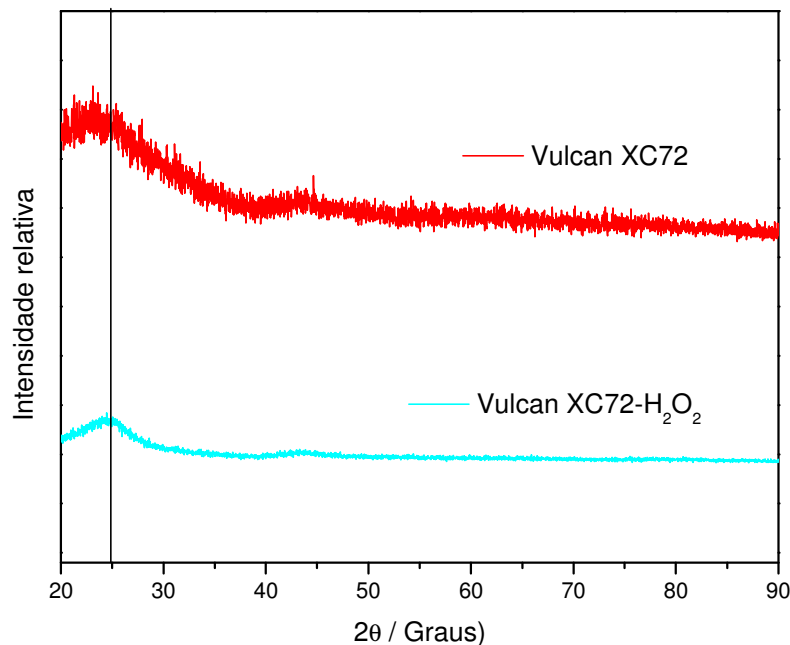


Figura 13 – Difratomogramas de raios X para o carbono com e sem funcionalização por peróxido de hidrogênio

As curvas de voltametria cíclica obtidas para os materiais Vulcan XC72 e Vulcan XC72-H₂O₂, utilizando-se a técnica do eletrodo de disco rotatório de camada fina porosa em ácido sulfúrico 0,5 molL⁻¹, a diversas velocidades de varredura, 100, 80, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5,0 mVs⁻¹, estão apresentadas nas figuras 14 e 15, ilustrando o efeito da funcionalização do carbono. Em seguida foram inseridos no gráfico da figura 16 os valores de corrente capacitiva (I_c) *versus* velocidade de varredura (v), obtidas a 800 mV vs ERH, e utilizados para se calcular as capacitâncias da dupla camada, e com base nestes valores, as áreas eletroquimicamente ativas. Estas medidas foram levantadas a 800 mV vs ERH, uma vez que nessa região a corrente é essencialmente constante e relacionada ao carregamento da dupla camada elétrica, visto que a maioria dos grupos superficiais com atividade redox devem ser oxidados a

potenciais menores¹⁰⁸. Em todos os gráficos a corrente foi normalizada pela massa de carbono utilizada no eletrodo de camada fina porosa, para facilitar a comparação dos resultados. Nas figuras 14 e 15 pode-se ver que a resposta dos materiais são as tipicamente já observadas para carbonos de alta área superficial^{45,109}. Para o carbono XC72-H₂O₂ observou-se que um aumento na velocidade de varredura causa uma distorção na relação corrente-potencial para o material XC72-H₂O₂, que não é observado para o material não funcionalizado, XC72. Este fenômeno está relacionado à presença de efeitos de queda ôhmica introduzidos pelas resistências internas distribuídas dentro da camada interna do eletrodo. Este fato é confirmado nos resultados da figura 16, que mostram um desvio da linearidade a altas velocidades de varredura, para o material XC72-H₂O₂. Os valores de C_d obtidos do coeficiente linear da região linear (baixas velocidades de varredura) dos gráficos na figura 16 foram utilizados para estimar a área eletroquimicamente ativa. Estes resultados estão apresentados na tabela 1 com os correspondentes valores obtidos pelas medidas de BET. Os valores obtidos por BET são similares aos obtidos com a técnica de VC, demonstrando a consistência dos resultados. Os valores obtidos por VC são um pouco menores se comparados aos obtidos por BET, indicando que uma pequena fração da superfície total do carbono no eletrodo não está eletroquimicamente ativa.

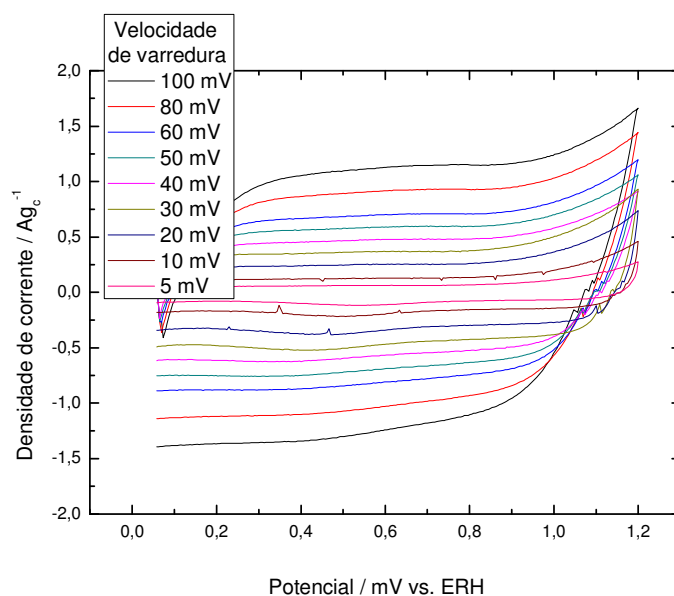


Figura 14 - Voltametrias Cíclicas em H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ para o Material Vulcan XC72

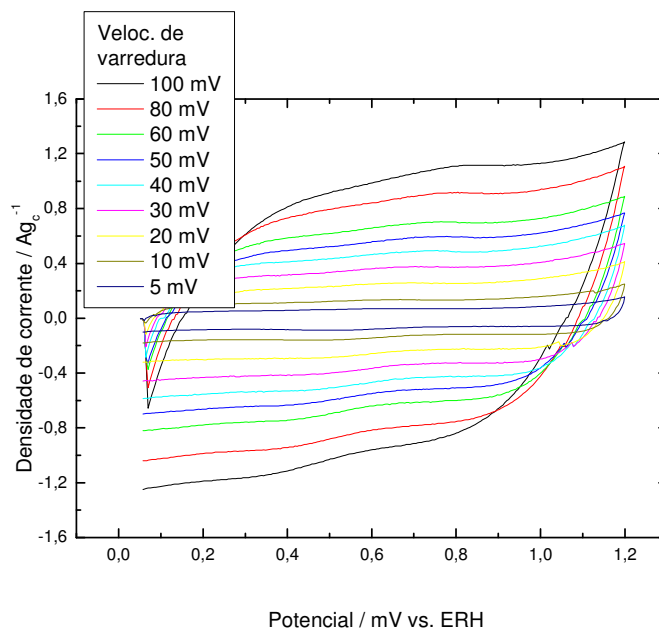


Figura 15 - Voltametrias Cíclicas em H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ para o Material Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio

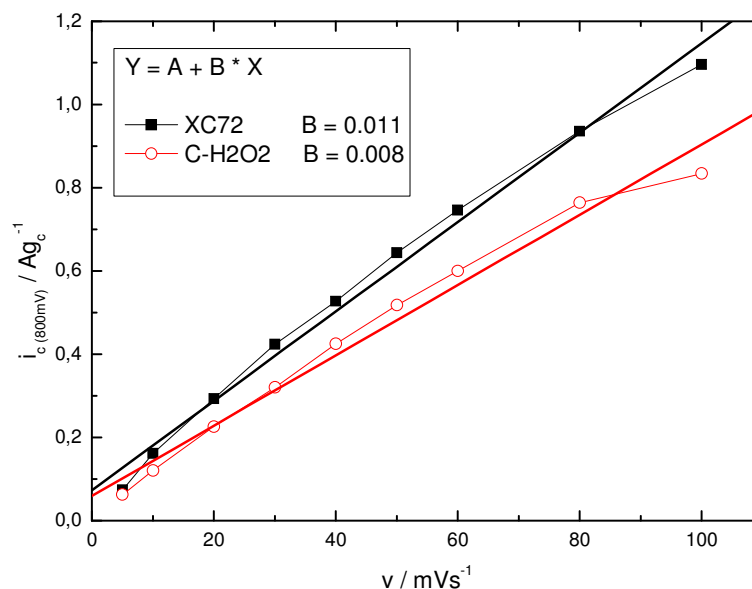


Figura 16 - I_c vs. v para Vulcan XC72 sem e com funcionalização, obtidos dos seus respectivos voltamogramas, figuras 11 e 12 em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, para a determinação da capacitância de cada material

Como discutido no capítulo 2, tratamentos químicos com agentes oxidantes (HNO_3 , H_2O_2) aumentam a quantidade de grupos ácidos na superfície do carbono, ao passo que a quantidade de grupos básicos diminui. Este fenômeno foi observado no presente estudo e por diversos autores^{95,53, 41, 55, 56, 57, 58, 59}, e indicando que os sítios básicos superficiais são do tipo Lewis e associados com regiões ricas em elétrons π dentro dos planos basais.

Na figura 17 são apresentados os resultados obtidos de potencial zeta em função do pH. Os resultados mostraram que após a funcionalização, houve uma diminuição no valor de pH no potencial de carga zero (E_{zc}), ou seja, no valor de pH em que o número de cargas positivas e negativas na superfície do carbono é igual, também chamado de ponto isoelétrico (isoelectric point - IEP).

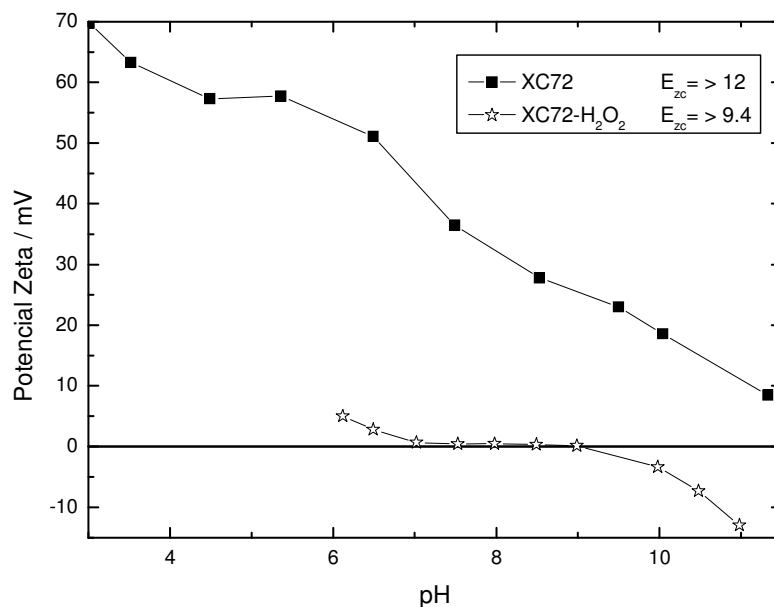


Figura 17 - Potencial zeta vs. pH para Vulcan XC72 e após funcionalização por peróxido de hidrogênio

Este mesmo comportamento nas curvas de potencial zeta foi observado por García et al.¹¹⁰ Essa diminuição do valor de pH no E_{zc} já era prevista, como já discutido na introdução (pag. 13-14). Esta alteração é consequência dos grupos oxigenados que foram formados na superfície do carbono após o tratamento com peróxido de hidrogênio. Moreno-Castilha et al.⁹⁵ também observaram uma diminuição no valor de pH no E_{zc} após tratamento com peróxido de hidrogênio.

O exato mecanismo de deposição de metais como a platina na superfície de carbono funcionalizado tem sido largamente debatido na literatura^{111, 119}. Os colóides interagem e se ligam a estes grupos funcionais por mecanismos que incluem troca-iônica ou mecanismos-ligantes. Subseqüentes colóides de platina “enxergam” a platina já ligada à superfície do carbono como potencial sítio de nucleação. Como discutido por Chen e Wu¹¹⁹ e Lordi et

al.¹¹¹, uma subsequente redução dos colóides deixa a ligação no estado elementar. Como exatamente esse processo ocorre é uma questão ainda sem resposta. O precursor de platina utilizado neste trabalho (H_2PtCl_6) é caracterizado por apresentar seus íons metálicos, obviamente na forma aniônica. Nesse caso seria esperado que superfícies favoráveis para a adsorção dos íons, e conseqüentemente redução para forma metálica, seriam aquelas carregadas positivamente¹¹².

Observando-se, então, a figura 17, pode-se notar que o carbono funcionalizado apresenta cargas positivas somente abaixo de pH 6. Então, deve-se considerar que um excesso de sítios de nucleação pode levar a menores diâmetros médios dos cristalitos, uma vez que existe nesse caso uma quantidade maior de sítios de nucleação para ocorrer à adsorção dos íons. Nesse caso, observa-se que para o carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio, a faixa ideal de pH a ser utilizada na preparação dos catalisadores, deve ser entre pH 1 e 8, que pela utilização de ácido cloro platínico como precursor e tendo subsequente formação de HCl pela redução da precursor, o pH do meio reacional deverá ser sempre abaixo de 7.

Na figura 18 são apresentadas as curvas de termogravimetria obtidos para Vulcan XC72 e Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio.

O carbono funcionalizado XC72- H_2O_2 apresentou uma gradual perda de massa de aproximadamente 2 % em massa no intervalo de temperatura de 25 a 100 °C, que é atribuída especialmente à perda de água. Na faixa de 150 a 600 °C, observou-se uma decomposição possivelmente associada às espécies oxigenadas que foram inseridas na superfície do carbono. Ainda observou-se a decomposição do carbono na faixa de 550 a 1000 °C. Deve-se considerar ainda em toda a faixa de temperatura, a decomposição e/ou evaporação de outras substâncias ou impurezas que estão presentes no carbono.

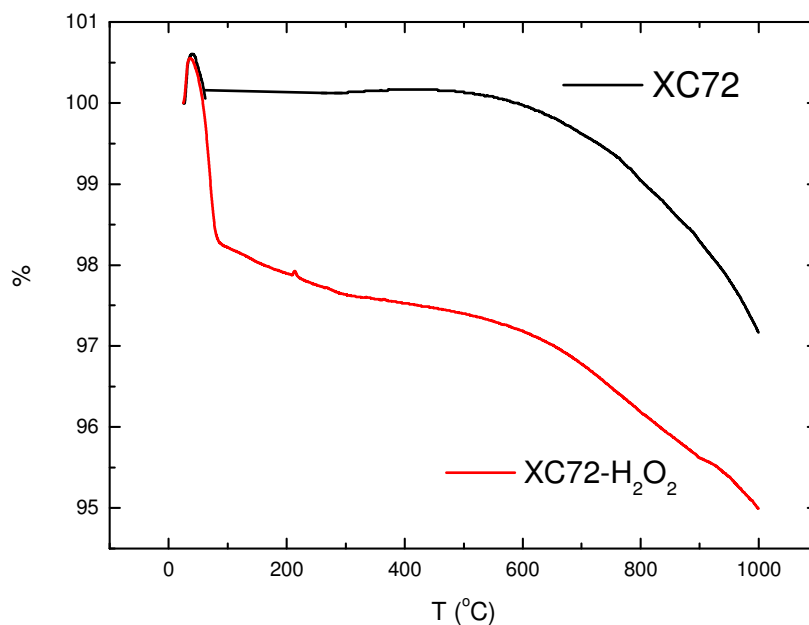


Figura 18 - Curvas de TG para os materiais Vulcan XC72 e Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio

5.1.2 Caracterização físico-química do eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio

Na tabela 3 estão apresentados os resultados de caracterização de sistemas de eletrocatalisadores obtidos por EDX. Observou-se que o método de redução por álcool utilizado neste trabalho foi eficiente para se preparar os eletrocatalisadores com as composições/relações atômicas desejadas, comparadas com os valores nominais de relação atômica previamente calculados.

Tabela 3 - Valores de composição atômica nominal desejada e composição atômica medida obtida pela técnica de energia dispersiva de raios x - EDX

	Composição nominal Pt (% atômica)	Composição nominal Ru (% atômica)	Composição medida Pt (% atômica)	Composição medida Ru (% atômica)
PtRu/C-H ₂ O ₂	50	50	48	51
PtRu/C	50	50	59	41
PtRu/C ETEK	50	50	51,5*	48,5*
PtRu/C Hispec	50	50	50	50

*Dados do fabricante

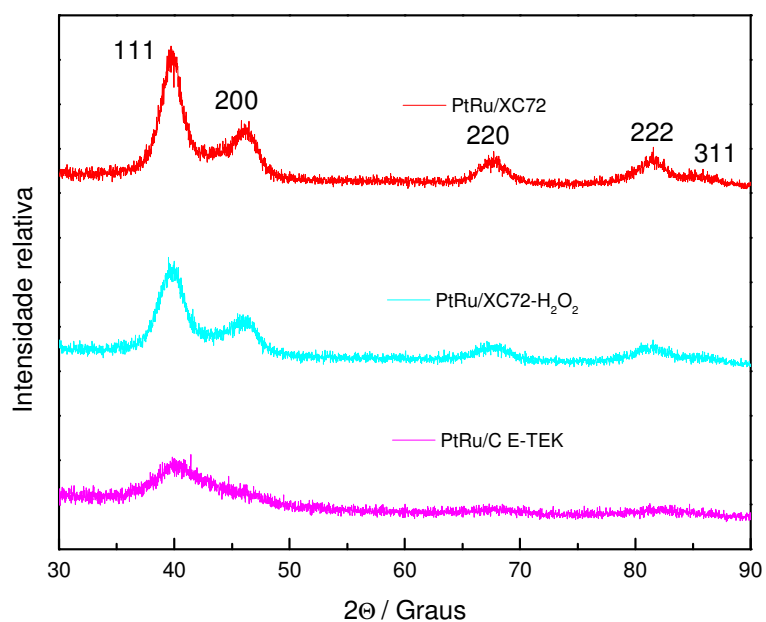


Figura 19 - Difratoogramas de raios - X para os eletrocatalisadores obtidos

Na figura 19 são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool. Para os eletrocatalisadores preparados observaram-se os picos característicos da estrutura fcc da platina ancorada no material, (111), (200), (220), (311), e (222) em valores de $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ, 82^\circ$ e 87° respectivamente, observou-se ainda que estes picos estão deslocados para valores mais altos de 2θ em relação à platina suportada^{93,94}, indicando que os átomos de Ru estão inseridos na estrutura fcc da platina, indicando a formação da liga PtRu. Observou-se ainda que a intensidade dos picos para cristalitos de PtRu suportadas sobre carbono funcionalizado diminuiu, indicando um menor diâmetro médio dos cristalitos.

Para se calcular o diâmetro médio dos cristalitos de platina, utilizou-se o pico do plano (220) em $2\theta=67^\circ$, já que no intervalo de 2θ entre 60° e 80° não aparecem contribuições do carbono. Usando-se a equação de Scherrer, equação 4, estimou-se o diâmetro médio dos cristalitos suportados. Os valores calculados estão apresentados na tabela 4.

$$d = \frac{\lambda \cdot 0,9}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Utilizando-se os valores: $\lambda=1,5404$ para radiação αCu , β que corresponde à largura da meia altura do pico Pt (220) e θ que corresponde ao ângulo do pico Pt (220).

Observou-se que houve uma redução do diâmetro médio dos cristalitos suportados em carbono funcionalizado. Conclui-se então que os grupos superficiais oxigenados inseridos na superfície do carbono tiveram influência nesta redução. Em razão do efeito de impedimento estérico e/ou eletroestérico, como discutido no capítulo 2, os grupos funcionais presentes na superfície do carbono impedem a aglomeração dos cristalitos, produzindo eletrocatalisadores mais homogêneos, e com menor diâmetro médio dos cristalitos.

Tabela 4 - Dados do diâmetro médio dos cristalitos obtidos por DRX e MET

	Diâmetro (nm)	Diâmetro (nm)
	XRD	MET
PtRu/C-H₂O₂	3,4	3,7
PtRu/C	4,3	4,7
PtRu/C ETEK	< 2	2,8
PtRu/C Hispec	--	3,9

Nas figuras de 20 a 23 são apresentadas as micrografias eletrônicas de transmissão para os materiais PtRu/C ETEK 20 %, PtRu/C HISPEC 20 %, PtRu/C 20 %, e PtRu/C-H₂O₂ 20 %, respectivamente. Observou-se que os cristalitos estão mais homogeneamente distribuídos sobre o carbono funcionalizado em comparação com os outros materiais estudados, não havendo a presença significativa de aglomerados. Gómez de la Fuente et al.¹¹³ observaram uma má distribuição dos cristalitos de Pt suportadas em carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio. Também observam que os resultados da literatura são contraditórios e dependem das condições experimentais utilizadas em cada estudo.

Utilizando-se um software de tratamento de imagens, com contagem maior que 300 cristalitos para cada imagem, obtiveram-se os histogramas para as respectivas imagens, apresentados na figura 24. Observou-se que a faixa de distribuição dos cristalitos no suporte de carbono funcionalizado é mais estreita, mostrando uma maior homogeneidade que o eletrocatalisador suportado em carbono sem funcionalização. Observou-se que 80 % das partículas estão na faixa de 3 a 5 nm para o material PtRu/C-H₂O₂, ao passo que para o

material comercial da ETEK, 80 % corresponde a uma faixa de 1 a 4 nm. Observou-se também que os materiais comerciais ainda apresentaram um menor diâmetro médio dos cristalitos, como também já observado pelos resultados de DRX. As diferenças são possivelmente justificadas pelos diferentes métodos de preparação.

Na tabela 4 estão apresentados os diâmetros médios dos cristalitos obtidos por DRX e MET, observou-se que os valores são próximos entre as duas técnicas utilizadas, indicando a confiabilidade dos resultados.

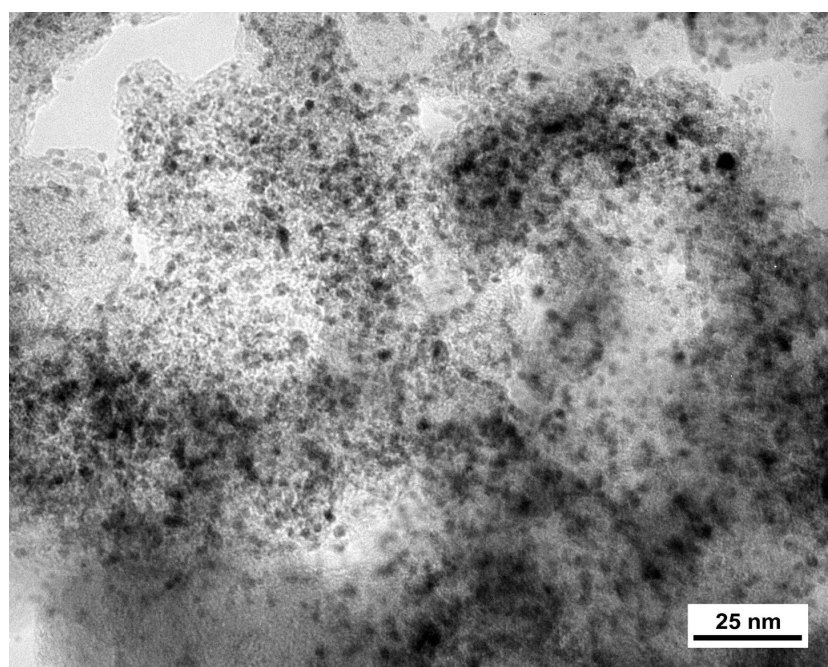


Figura 20. Micrografia eletrônica de transmissão para o material comercial PtRu/C ETEK 20 %.

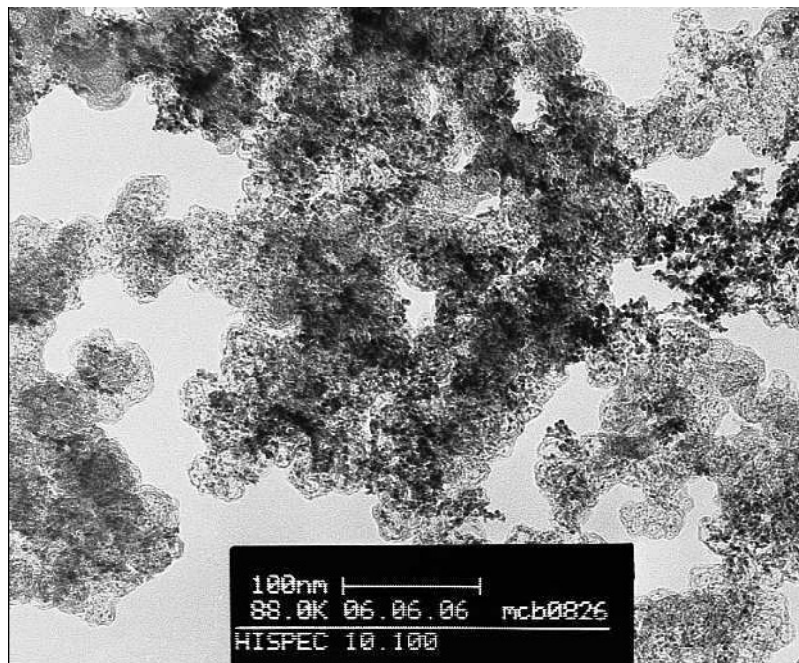


Figura 21-Micrografia eletrônica de transmissão para o material PtRu/C HISPEC 20 %

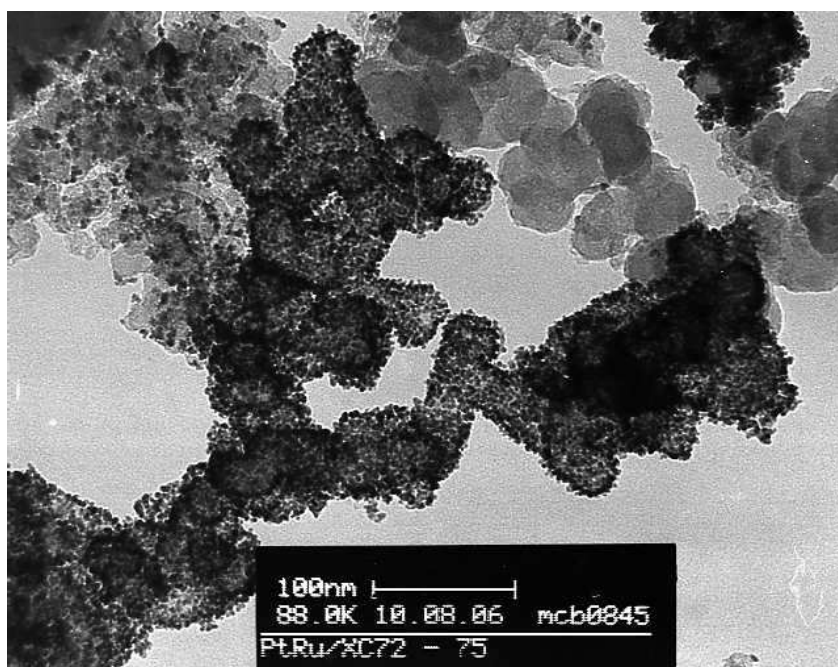


Figura 22 - Micrografia eletrônica de transmissão para o material PtRu/C 20 %

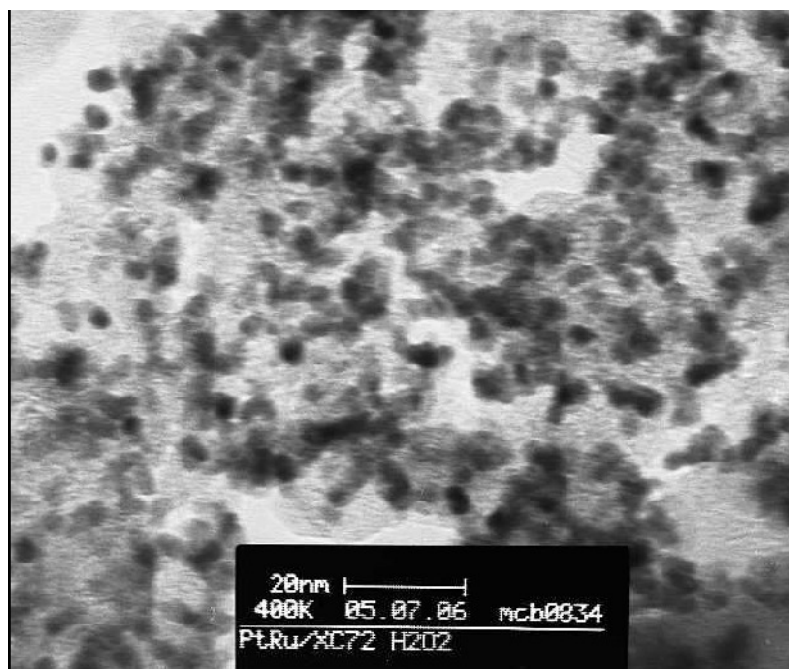


Figura 23 - Micrografia eletrônica de transmissão para o material PtRu/C-H₂O₂ 20 %

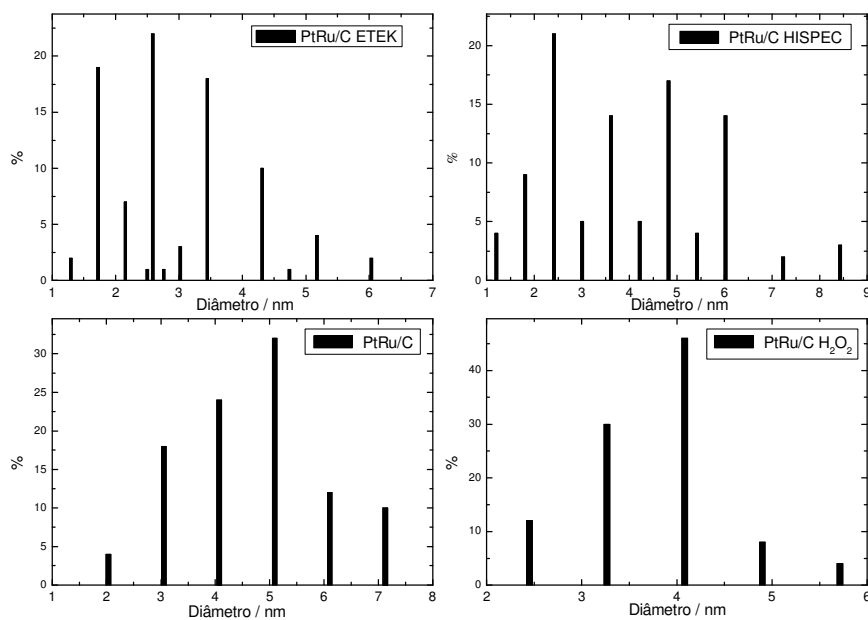


Figura 24 - Histograma de distribuição dos cristalitos para os materiais PtRu/C ETEK

20 %, PtRu/C HISPEC 20 %, PtRu/C 20 % e PtRu/C-H₂O₂ 20 %

5.1.3 Estudo eletroquímico dos eletrocatalisadores

Inicialmente foram realizados experimentos de voltametrias cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, utilizando o eletrodo de camada fina porosa (ECFP). Na figura 25 são apresentadas as curvas de voltametria cíclica para os eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização e com o material comercial da E-TEK para comparação. Os materiais apresentaram um perfil voltamétrico típico da liga PtRu suportada em carbono, com os respectivos picos de desorção e adsorção de hidrogênio pouco definidos em relação à platina suportada, um efeito característico de eletrocatalisadores PtRu suportados, uma vez que a adsorção/desorção eletroquímica de H_2 ocorre somente sobre a platina. Observou-se que, para o material funcionalizado, as densidades de corrente são consideravelmente maiores se comparadas com os outros materiais, indicando, possivelmente, uma área eletroquimicamente ativa maior para o eletrocatalisador suportado em carbono funcionalizado.

Foram também levantadas voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores preparados para oxidação de metanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$. Na figura 26 estão apresentadas as varreduras anódicas subtraindo-se os voltamogramas base da figura 25, para estes eletrocatalisadores nesta condição. Observou-se que o melhor desempenho foi encontrado para o catalisador suportado em carbono funcionalizado, seguido do material comercial da E-TEK, e do material sem tratamento. E observou-se ainda que a oxidação de metanol tem início por volta de 200 mV vs. ERH , cerca de 200 mV antes se comparado aos outros materiais.

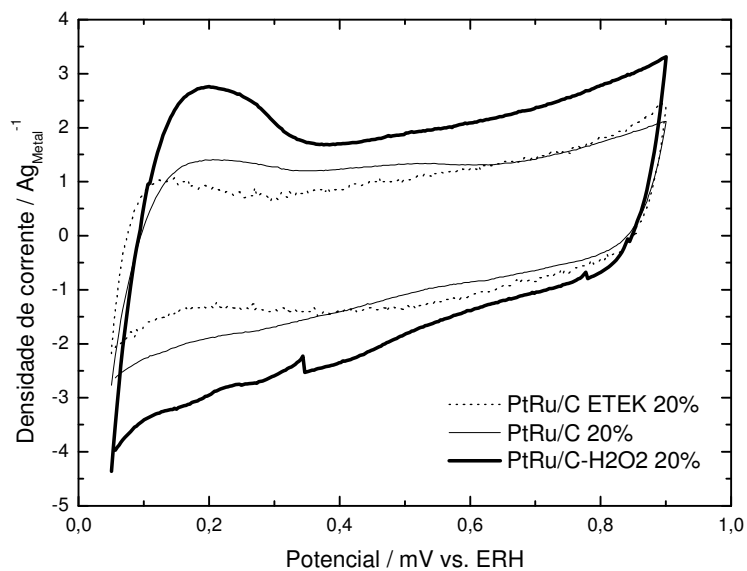


Figura 25 - Voltametrias Cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} VS ERH para os electrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização por peróxido de hidrogênio e para o material comercial da E-TEK

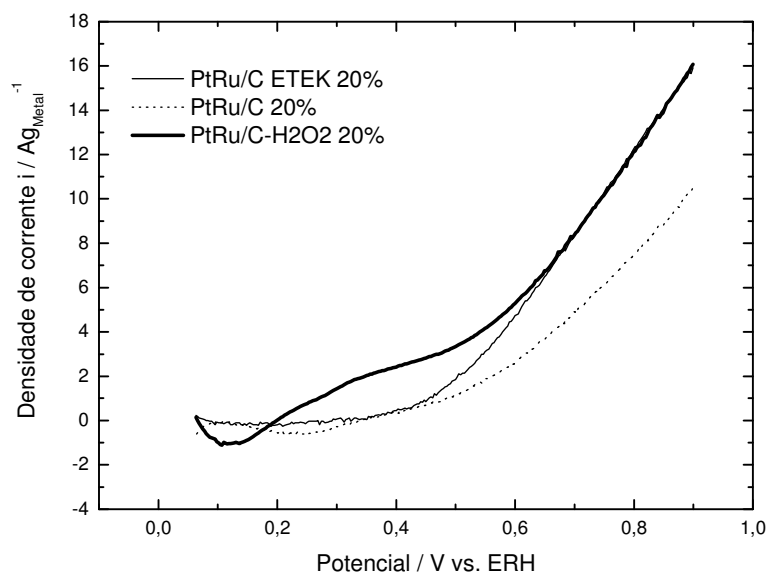


Figura 26 - Varreduras anódicas para oxidação de metanol $1,0 \text{ molL}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a 10 mVs^{-1} para os electrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização por peróxido de hidrogênio e para o material comercial da E-TEK

Gómez de la Fuente et al.¹⁰³ mostraram também uma melhor atividade catalítica para oxidação de metanol $2,0 \text{ molL}^{-1}$ em ácido sulfúrico $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para eletrocatalisadores suportados em Vulcan XC72R funcionalizado por peróxido de hidrogênio, comparado com o material sem tratamento, e atribuíram essa melhora na atividade catalítica, ao fato de que a funcionalização do carbono aumentou a concentração de grupos oxigenados na sua superfície, facilitando a acessibilidade do combustível (metanol) na superfície eletroativa e também possivelmente, influenciando na oxidação dos intermediários adsorvidos (CO) formados após a dissociação do metanol.

Foram realizados testes dos catalisadores comerciais em células a combustível tipo PEM operando com H_2/ar . As curvas de polarização foram levantadas em célula unitária de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de área eletrodica. Nas figuras 27 e 28 são apresentadas as curvas de polarização e densidade de potência obtidas, respectivamente. Observou-se que, para o eletrocatalisador suportado em carbono funcionalizado, a densidade de potência é 48 % maior se comparada aos materiais comerciais. Atribui-se esse efeito possivelmente a maior disponibilidade de sítios ativos para ocorrer à reação, sítios esses que estavam na camada porosa do carbono não acessível aos gases reagentes causando uma maior queda na região de polarização por ativação. Estudos da oxidação eletroquímica de monóxido de carbono em eletrodos de camada ultrafina para avaliação da área eletroquimicamente ativas devem ser realizados para confirmar tal fato. Foram realizados testes dos catalisadores comerciais em células a combustível tipo DMFC operando com metanol/ar. As curvas de polarização foram levantadas em célula unitária de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$. Nas figuras 29 e 30 são apresentadas as curvas de polarização e densidade de potências obtidas. Observou-se que, para o eletrocatalisador suportado em carbono funcionalizado, a densidade de potência é no mínimo 55 % maior se comparada aos outros materiais.

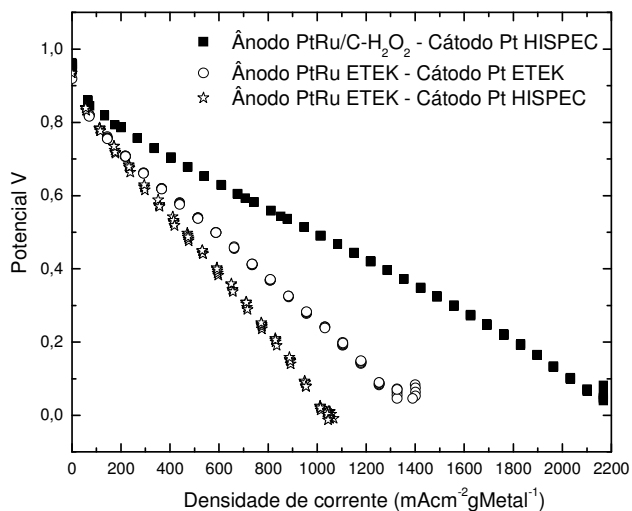


Figura 27 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm⁻², carga cátodo = 1,5 mgPtc⁻², T_{celula}=75 °C, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm⁻², ar: 2,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificação), H₂: 0,8 NLmin⁻¹ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC

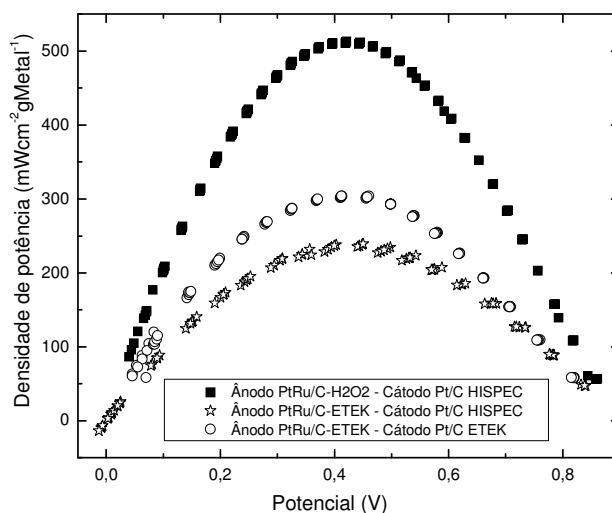


Figura 28 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm⁻², carga cátodo = 1,5 mgPtc⁻², T_{celula}=75 °C, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm⁻², ar: 2,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificação), H₂: 0,8 NLmin⁻¹ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC

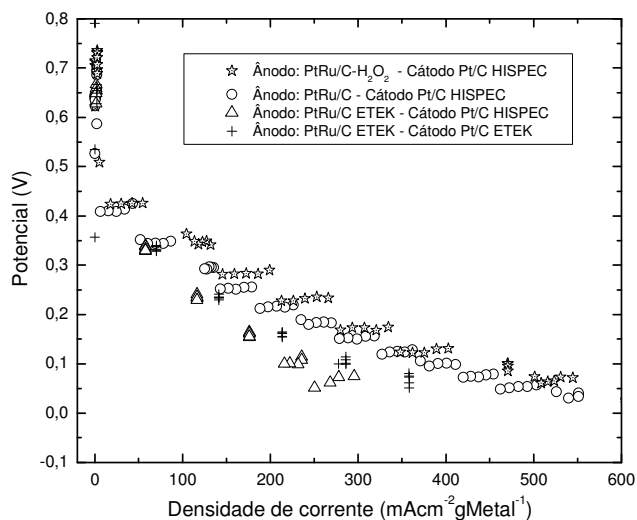


Figura 29 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm⁻², carga cátodo = 1,5 mgPtc^{m-2}, T_{celula}=75 °C, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm⁻², ar: 2,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin⁻¹, GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC

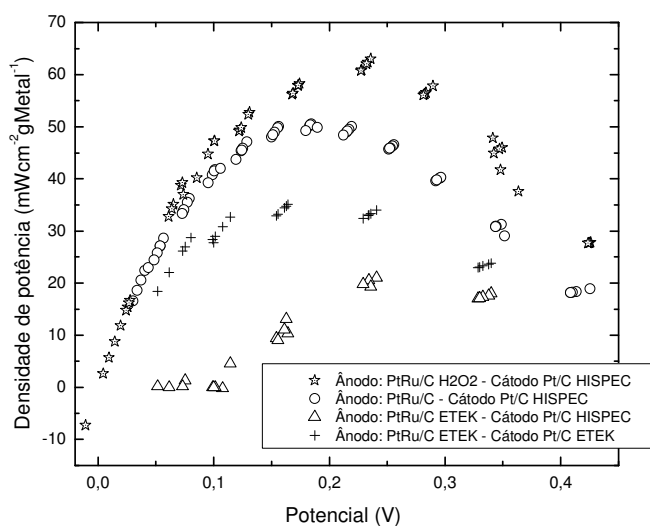


Figura 30 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm⁻², carga cátodo = 1,5 mgPtc^{m-2}, T_{celula}=75 °C, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm⁻², ar: 2,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin⁻¹, GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC

Na tabela 5, são apresentadas as comparações dos resultados em DMFC apresentados na literatura recente. Deve-se considerar que as condições experimentais não são exatamente as mesmas, além disso, nem todas as condições experimentais são disponibilizadas pelos autores citados. Mesmo assim é interessante uma comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os obtidos por outros autores, na qual nota-se claramente que o desempenho obtido para o material suportado sobre carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio está bem acima dos demais. Exceto se comparado ao material da E-TEK, (dados disponibilizados no web site da empresa), em que a carga de metal foi omitida.

Tabela 5 - Comparações entre os resultados de DMFC obtidos com a funcionalização do carbono e outros da literatura com alguns parâmetros de estudo

Autor	Ânodo	Cátodo	Comb./Eletrol.	Temp op.	Potência	Ref
Colmati et al. 2005	PtSn/C 0,4mgMcm ⁻²	Pt/C ETEK 0,4mgMcm ⁻²	Met 2M/O ₂ Nafion [®] 115	70°C P. amb	40 mWcm ⁻²	¹¹⁴
Tsou et al. 2006 E-TEK division	PtRu/C ETEK Não informada	Pt/C ETEK Não informada	Met 1M/O ₂ ---	80°C --	80 mWcm ⁻²	¹¹⁵
Valbuena et al. 2002	PtRu/C ETEK Não informada	Pt/C ETEK Não informada	Met 2M/O ₂ Nafion [®] 117	70°C P. amb	30 mWcm ⁻²	¹¹⁶
Kim e Lee 2007	PtRu/C-PS-SO ₃ 5mgMcm ⁻²	Pt/KB 5mgMcm ⁻²	Met 3M/ar Nafion [®] 115	50°C P. amb	33 mWcm ⁻²	¹¹⁷
Presente Estudo	PtRu/C-H₂O₂ 0,7 mgMcm⁻²	Pt/C ETEK 1,5 mgMcm⁻²	Met 2M/ar Nafion[®] 117	70°C P. amb	65 mWcm⁻²	

5.2 Estudos de funcionalização do carbono com poliestireno sulfonado

Como mostrado no capítulo 4, à primeira etapa para funcionalização do carbono com cadeias poliméricas, consistia no tratamento químico com agentes oxidantes para formação de grupos oxigenados em sua superfície. Escolheu-se o tratamento com ácido nítrico, visto que segundo Moreno-Castilha et al.⁹⁵ e verificado neste estudo por titulometria e análise de FTIR, tratamentos com HNO₃ são bastante eficazes na criação de grupos carboxílicos na superfície do carbono, grupos esses que foram usados posteriormente como sítios para funcionalização com cadeias poliméricas, objetivo deste trabalho. O mecanismo da formação dos grupos funcionais ainda não está bem esclarecido, embora uma analogia possa ser feita com a oxidação de hidrocarbonetos aromáticos como mostrado na figura 31⁹⁷. Uma superfície típica de carbono pode ser completamente aromática na qual os anéis aromáticos são atachados por cadeias laterais com não mais de um átomo de carbono ou pode ter defeitos onde os anéis aromáticos podem estar ligados por cadeias laterais com um simples átomo de carbono. Como ilustrado na figura 31, o ataque de ácido nítrico cliva a ligação C-C na posição α do átomo de carbono benzílico, levando à formação de grupos carboxílicos, no caso de regiões completamente aromáticas, similares ao 9,10-dihidrofenantreno. Com cadeias laterais com um simples átomo de carbono, similares ao difenilmetano, a oxidação ocorre parcialmente com formação de cetona, e o correspondente grupo carbonila¹¹⁸.

Após o tratamento com HNO₃, também se observou uma diminuição na área superficial do carbono, valendo a mesma discussão já feita para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Entretanto, Chen e Wu¹¹⁹ não encontraram nenhuma alteração na área superficial do carbono tratado com ácidos diluídos.

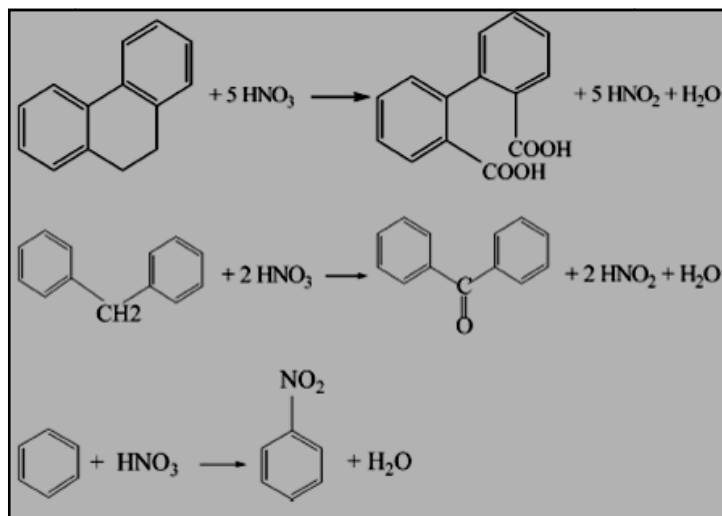


Figura 31 - Modelo da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos aplicados à oxidação da superfície do carbono

Mas Gómez-Serrano et al.⁶⁷ observaram que um tratamento com ácido nítrico concentrado (como utilizado neste trabalho) tem o efeito de penetrar nos poros do carbono, sendo possível uma considerável diminuição na sua área superficial. Para os dados de pH no E_{zc} ou IEP, os valores obtidos por Gómez-Serrano et al.⁶⁷ são similares ao encontrados neste estudo. Os resultados de Chen e Wu¹¹⁹ também mostraram claramente a formação de grupos carboxílicos e presumiram que esses grupos são incorporados nos planos basais. Observaram também que o processo é similar à oxidação de hidrocarbonetos aromáticos como 9,10 dihidrofenantreno, difenilmetano e benzeno, como já mostrado na figura 31. Um efeito interessante observado por Chen e Wu¹¹⁹ é de que o aumento na concentração de espécies oxigenadas na superfície do carbono pode aumentar significativamente a adsorção de metais pesados.

Após o tratamento com ácido nítrico para formação de grupos carboxílicos, reagiu-se o carbono resultante com cloreto de tionila, utilizando benzeno como solvente. Esta etapa é muito delicada, a fim de se evitar a entrada de água ou umidade do ar no meio reacional, que

reage explosivamente com cloreto de tionila, formando HCl gasoso. Esta etapa tem como principal objetivo a formação de grupos clorados para posterior reação com o iniciador AZO (4,4, azobiscyanovaleric acid). A etapa III, reação com o agente iniciador azo, foi realizada a 25 °C em clorofórmio para evitar a decomposição do iniciador antes da polimerização. O pó resultante foi filtrado e lavado exaustivamente para eliminar o reagente azo que não estivesse inserido na superfície do carbono.

Antes de polimerizar o monômero estireno sulfonato de sódio na superfície do carbono, determinou-se qual seria a quantidade necessária de monômero para se obter a quantidade de grupos sulfônicos que resultaria ou seria a mesma com a utilização de 20 % em massa Nafion[®] sobre o carbono. Em princípio, é discutível a quantidade necessária do ionômero Nafion[®] sobre o carbono para se obter a melhor eficiência. Ticianelli et al.¹²⁰ estudaram o efeito da carga de Nafion[®] em eletrodos Prototech (0,35 mg Pt cm⁻², 20 % em massa, Pt/C) no desempenho da célula. Estes autores mostraram que um aumento na carga de Nafion[®], significa um aumento no desempenho da célula na região de baixa densidade de corrente. Na região de alta densidade de corrente, o aumento da carga de Nafion[®] tem um efeito positivo até 3,3 % em massa de Nafion[®] (referente à massa total do eletrodo), e após este valor, o desempenho começa a cair rapidamente. Poltarzewski et al.¹²¹ estudaram a influência do Nafion[®] em eletrodos de duas camadas, constituídos de catalisadores Pt/C e PTFE, colocados sobre papel de carbono teflonado (0,5 mg Pt cm⁻², 20 % em massa, Pt/C). Os resultados indicaram que a carga de Nafion[®] tem mais influência na resistência iônica da camada catalítica, e de 0,8 a 1,0 mg Nafion[®] cm⁻², estes autores obtiveram a atividade catalítica máxima. Neste intervalo, a condutividade iônica dos eletrodos atinge o seu valor mais baixo. Este fenômeno pode ser explicado de acordo com um modelo físico baseado no fato de que, numa quantidade baixa, o ionômero está localizado dentro dos poros dos eletrodos e a

resistência diminui quando os poros são preenchidos com o Nafion[®]. Acima de $0,9 \text{ mgcm}^{-2}$, devido à hidrofobicidade-hidrofilicidade do Nafion[®], uma carga maior de Nafion[®] não preenche os poros, mas forma filmes na superfície externa dos eletrodos, dando uma contribuição maior à resistência total. Uchida et al.¹²² estudaram o efeito da quantidade do ionômero em eletrodos de duas camadas ($0,5 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, 20 % em massa, Pt/C) e encontraram que a concentração ótima seria de $1,0 \text{ mgcm}^{-2}$. Paganin et al.¹²³ realizaram estudos eletroquímicos do efeito da carga de Nafion[®] sobre eletrodos de três camadas ($0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, 10 % em massa, Pt/C), medindo o potencial da célula em função da densidade de corrente. Estes autores depositaram a tinta catalítica formada pelo catalisador Pt/C e solução de Nafion[®], usando isopropanol como solvente, em um eletrodo de tecido de carbono com camada difusora, utilizando como procedimento de deposição a pincelagem seguido de prensagem a quente. Os melhores resultados foram obtidos utilizando uma carga de $1,75 - 2,2 \text{ mgcm}^{-2}$. Seguindo a mesma idéia que Paganin, Antolini et al.¹²⁴ mostraram que a melhor carga de Nafion[®] seria $0,67 \text{ mgcm}^{-2}$. Concluiu-se, então, que mesmo com pequenas diferenças nos métodos, não existe um consenso sobre a quantidade ótima de Nafion[®] a ser utilizada. Optou-se por um valor intermediário de aproximadamente $1,0 \text{ mgcm}^{-2}$, para $0,7 \text{ mgPtRucm}^{-2}$, que corresponde a 20 % em massa de cadeias poliméricas funcionalizadas sobre carbono e mais 20 % em massa de Nafion[®] adicionado à tinta catalítica.

5.2.1 Caracterização físico-química do Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado

Na figura 32 são apresentados os resultados da caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais Vulcan XC72 comercial, Vulcan XC72 após funcionalização por ácido nítrico para formação de grupos carboxílicos (C-COOH), após funcionalização por cloreto de tionila, após reação com reagente iniciador AZO,

e após funcionalização com as cadeias poliméricas. E na figura 33 são apresentados os resultados para Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado (C-PSSH), e como comparação, para membrana polimérica preparada a partir do PSSH.

O registro de espectros FTIR com negro de fumo (carbon black) deve ser feito com o cuidado de preparar matrizes de KBr diluídas pois as partículas negras de carbono impedem que o feixe de radiação infravermelha atravesse a amostra para o registro de espectro por transmissão.

Para a etapa 1, tratamento do Vulcan XC72 com ácido nítrico, e analisando-se os espectros da figura 32, bandas na região de $1860-1650\text{ cm}^{-1}$ (1) são atribuídas ao estiramento C=O, correspondentes aos grupos carbonílicos e carboxílicos^{125, 126, 127}. Os espectros também mostram bandas a 1740 cm^{-1} (2), que podem estar associadas a grupos lactonas^{125,126,127}. Há na literatura dados sobre estiramentos C=O de grupos ácidos carboxílicos próximos a anéis aromáticos, que geralmente apresentam picos entre $1700-1680\text{ cm}^{-1}$, e seu número de onda é afetado pelos diferentes grupos periféricos^{128, 129}. A banda a 1580 cm^{-1} (3) que aparece na amostra original e oxidada já foi observada por muitos autores e pode estar associada ao estiramento do anel aromático acoplado aos grupos carbonila e, sobretudo, a um aumento dos estiramentos das ligações C=O¹²⁵. A banda a 1460 cm^{-1} (4), pode ser atribuída tanto à vibração de deformação O-H nos grupos carboxílicos ou às vibrações C-H^{51, 125, 128, 130}. As bandas na região entre $1400-1380\text{ cm}^{-1}$ (5) podem ser atribuídas à estrutura carboxil-carbonatos^{125,131} ou às ligações aromáticas C=C e a várias substituições nos anéis aromáticos e C-O¹²⁹. Bandas entre $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ (6) são difíceis de ser identificadas por causa do grande número de bandas sobrepostas, não podendo ser então descritas como grupos funcionais ou ligações químicas¹²⁶. Bandas abaixo de 950 cm^{-1} (7) são características vibrações de deformações fora do plano de grupo C-H nas estruturas aromáticas^{125, 131, 132}. Gómez-Serrano et al.⁶⁷ também

mostraram a presença de grupos N-O e afirmaram que grupos $-\text{NO}_2$ tomam lugar do hidrogênio na estrutura do carbono. Salame e Bandosz⁶⁸ também discutiram a presença de bandas relacionadas a grupos nitrogenados a 1540 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} . Barkauskas e Dervinyte¹³³ mostraram que carbono tratado com ácido nítrico apresentou em sua grande maioria, grupos carboxílicos e em menor quantidade grupos fenóis e lactonas.

Para a etapa 2, tratamento do C-COOH com cloreto de tionila, e analisando-se os espectros da figura 32, não se observa bandas características referentes à incorporação de grupos clorados na superfície do carbono.

Para a etapa 3, tratamento do C-SOCl₂ com agente iniciador AZO, e analisando-se os espectros da figura 32, bandas na região de $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos correspondentes ao grupo AZO inserido na superfície do carbono.

Para a etapa 4, polimerização do monômero estireno sulfonato de sódio na superfície do C-AZO, e analisando-se os espectros da figura 32, bandas na região de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (8) são atribuídas aos estiramentos correspondentes ao grupo sulfônico inserido na superfície do carbono. Na figura 33, são apresentados os espectros da amostra C-PSSH em comparação com o polímero poliestireno sulfonado. Observaram-se as mesmas bandas características dos grupos sulfônicos.

Qualitativamente, a técnica de FTIR mostrou-se eficiente na detecção dos grupos inseridos na superfície do carbono e indicando êxito na preparação do carbono funcionalizado com cadeias poliméricas.

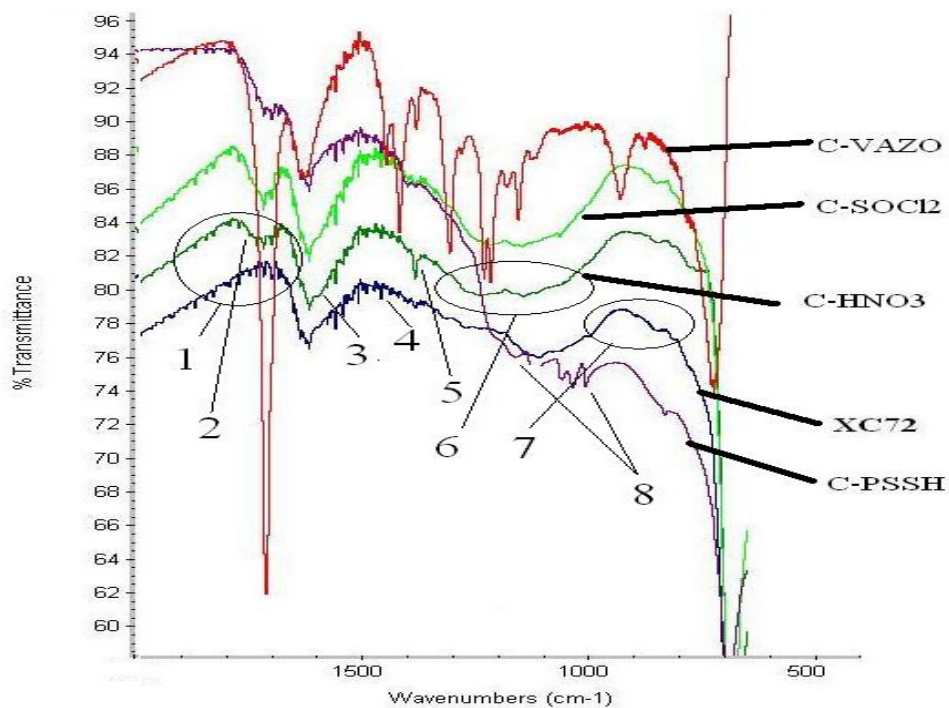


Figura 32 – Espectros FTIR dos materiais Vulcan XC72, C-HNO3, C-SOCl₂, C-AZO e C-PSSH

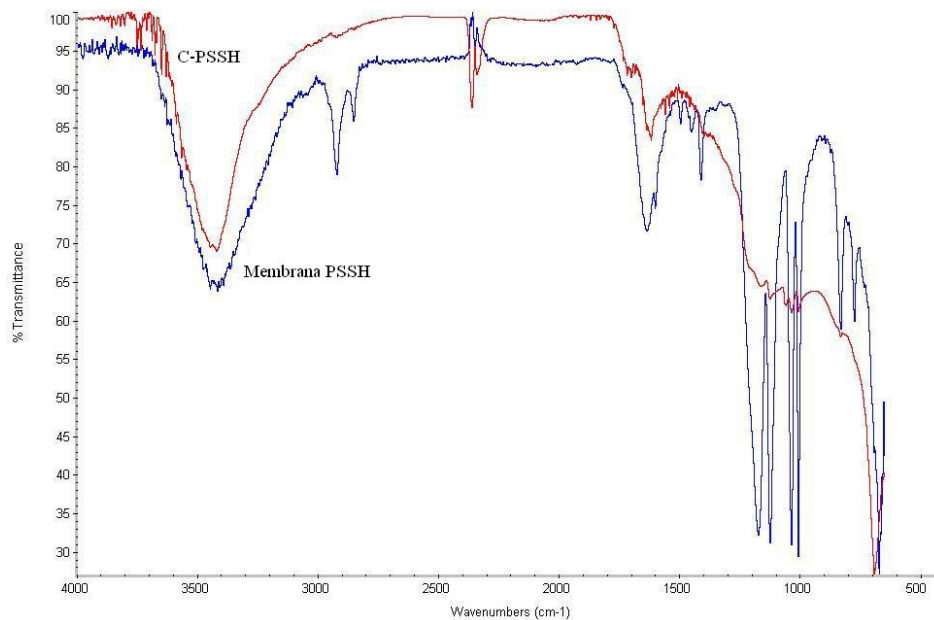


Figura 33 - Espectros FTIR dos materiais dos materiais C-PSSH e Membrana PSSH

Analisou-se a área superficial dos carbonos utilizando a técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Na tabela 6, estão apresentados os resultados de área superficial para o carbono sem funcionalização e para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas. Observou-se que, após a funcionalização com cadeias poliméricas, houve uma drástica redução na área superficial específica do carbono. Este efeito se explica, provavelmente, porque as cadeias poliméricas foram também inseridas na camada porosa do carbono, impedindo a adsorção de espécies. Pelo valor de área obtido, as cadeias estão, possivelmente, distribuídas por toda a área superficial do carbono.

Tabela 6 - Dados de área superficial por BET

	Área superficial (m^2g^{-1})
Vulcan XC72	232
Vulcan XC72-PSSH	39

Os resultados da determinação do diâmetro médio das partículas obtido pela técnica de espalhamento por laser estão apresentados na figura 34, e na tabela 7. Após a funcionalização do carbono, observou-se que a dispersibilidade do carbono em água foi largamente aumentada, a ponto de se tornar muito difícil a sua separação por filtração, mesmo utilizando filtros de filtração lenta (poros < que $2\mu\text{m}$), e quando se utilizou filtros de teflon da Millipore, os poros do filtros eram entupidos pelas partículas do carbono funcionalizado, e a filtração era imediatamente interrompida, mesmo sob vácuo. A única alternativa encontrada para se separar o carbono da água foi utilizando centrifugas de alta velocidade, mantendo-se o pH da solução menor do que 1. Mesmo assim, foram realizadas exaustivas etapas de centrifugação por no mínimo 1 hora a 14000 rpm. Os resultados obtidos, figura 34 e tabela 7, explicam esse

comportamento. Após a funcionalização, as partículas de carbono encontram-se extremamente dispersas em água, com um diâmetro médio das partículas da ordem de 60 nm como mostrado na figura 34. Portanto, as partículas devem estar muito bem solvatadas e estabilizadas pelas moléculas de água que interagem fortemente com os grupos sulfônicos da cadeia polimérica.

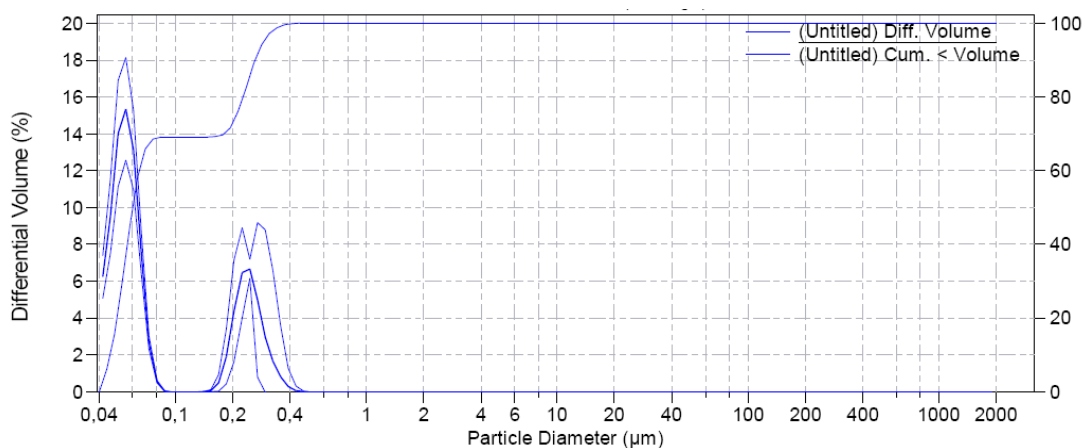


Figura 34 - Distribuição do diâmetro das partículas por espalhamento por laser para o material comercial Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado

Tabela 7 – Dados do diâmetro médio das partículas de carbono obtidos por espalhamento por laser

	Diâmetro médio de partícula (µm)
Vulcan XC72	14,9
Vulcan XC 72-PSSH	0,06

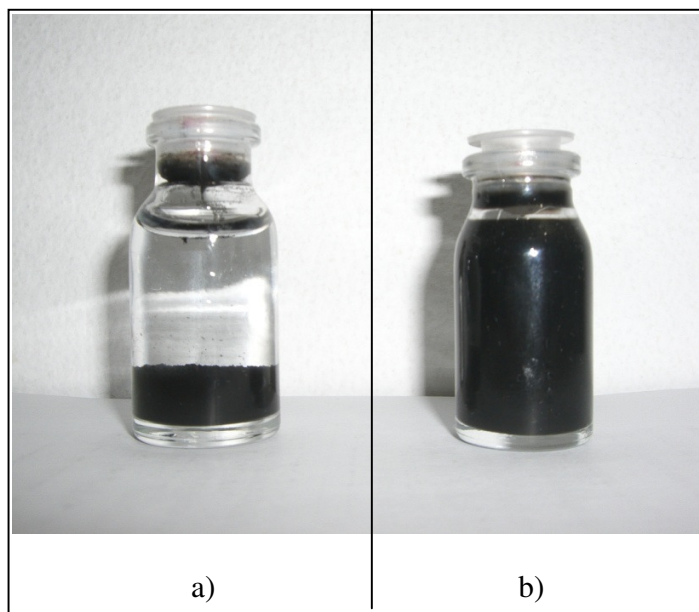


Figura 35 – Fotografia da suspensão coloidal do carbono em água após quatro meses para o carbono a) sem funcionalização e b) com funcionalização

Na figura 35 é apresentada uma fotografia da suspensão das amostras de carbono em água, amostra de carbono sem funcionalização (figura 35a) e com funcionalização (figura 35b), as suspensões foram colocadas em ultrassom por uma hora, e em seguida deixadas em repouso por quatro meses. Observou-se que mesmo após esse período as partículas do carbono funcionalizado estão estabilizadas em suspensão, mas observou-se que a sedimentação das partículas de carbono sem funcionalização ocorre após cinco minutos.

Este comportamento pode ser muito benéfico para a preparação de eletrocatalisadores, uma vez que durante a preparação, o carbono é primeiramente colocado em água e deixado em ultrassom para que possa ocorrer a máxima dispersão das partículas do carbono em água, sendo que se após a funcionalização a dispersão das partículas do carbono for máxima, maior será a área disponível do carbono para ocorrer à impregnação dos precursores, e conseqüentemente melhor será a homogeneidade da distribuição dos cristalitos e menor o diâmetro médio dos cristalitos. Um esquema deste processo está apresentado na figura 36.

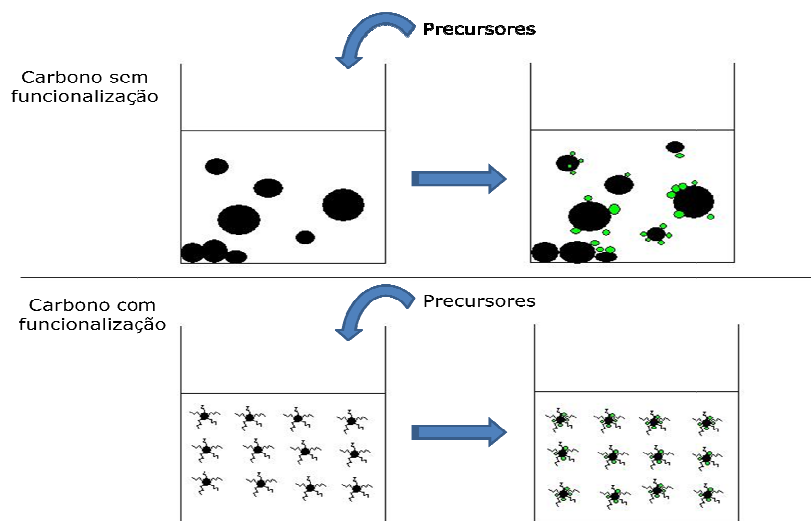


Figura 36 – Modelo do efeito da estabilização das partículas de carbono após funcionalização na preparação dos eletrocatalisadores

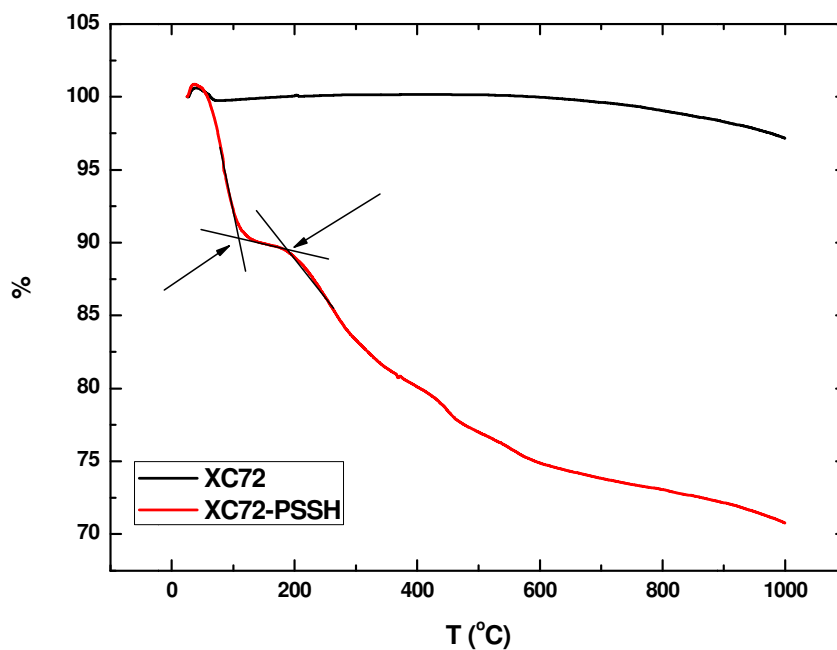


Figura 37 - Curvas de TG para os materiais Vulcan XC72 e Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado

Yang et al.¹³⁴ estudaram a inserção de cadeias poliméricas do tipo PNIPAAm sobre carbono com uma metodologia bem similar a este estudo, e demonstraram também que, após a funcionalização, o carbono tornou-se melhor disperso em água, e utilizando MET, encontraram aglomerados da ordem de 400 nm bem dispersos em água, consistentes com os resultados de espalhamento por laser. Resultados de sedimentação em água mostraram que o sistema também se manteve estável, mesmo após 3 meses.

Estudos utilizando-se análise termogravimétrica (TGA) apresentados na figura 37, mostraram que o carbono funcionalizado PSSH apresentou uma gradual perda de massa de aproximadamente 10 % em massa no intervalo de temperatura de 25 a 110 °C, que é atribuída sobretudo à perda de água. A quantidade de água adsorvida no carbono foi 8 % em massa maior se comparada com a funcionalização por peróxido de hidrogênio, por causa do caráter mais hidrofílico do XC72-PSSH, com água adsorvida e estabilizada em sua estrutura polimérica sulfonada. De 100 a 1000 °C, observou-se a decomposição do polímero, com cerca de 20 % em massa, que está de acordo com a quantidade de polímero previamente inserida na estrutura do carbono e provavelmente associada com as espécies oxigenadas que foram inseridas na superfície do carbono.

Nas figuras 38 e 39 são apresentadas as curvas de DSC obtidas para Vulcan XC72 e Vulcan XC72-PSSH respectivamente, em que se comprova a presença do polímero poliestireno sulfonado, com ponto de fusão a 140 °C.

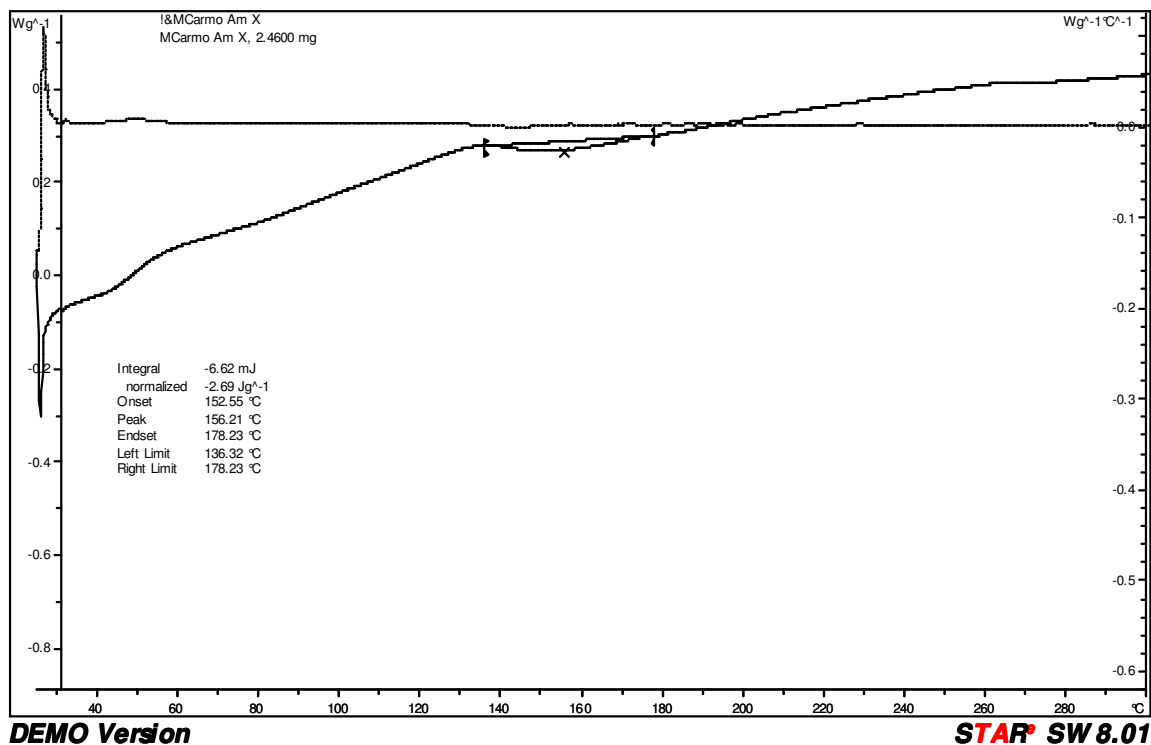
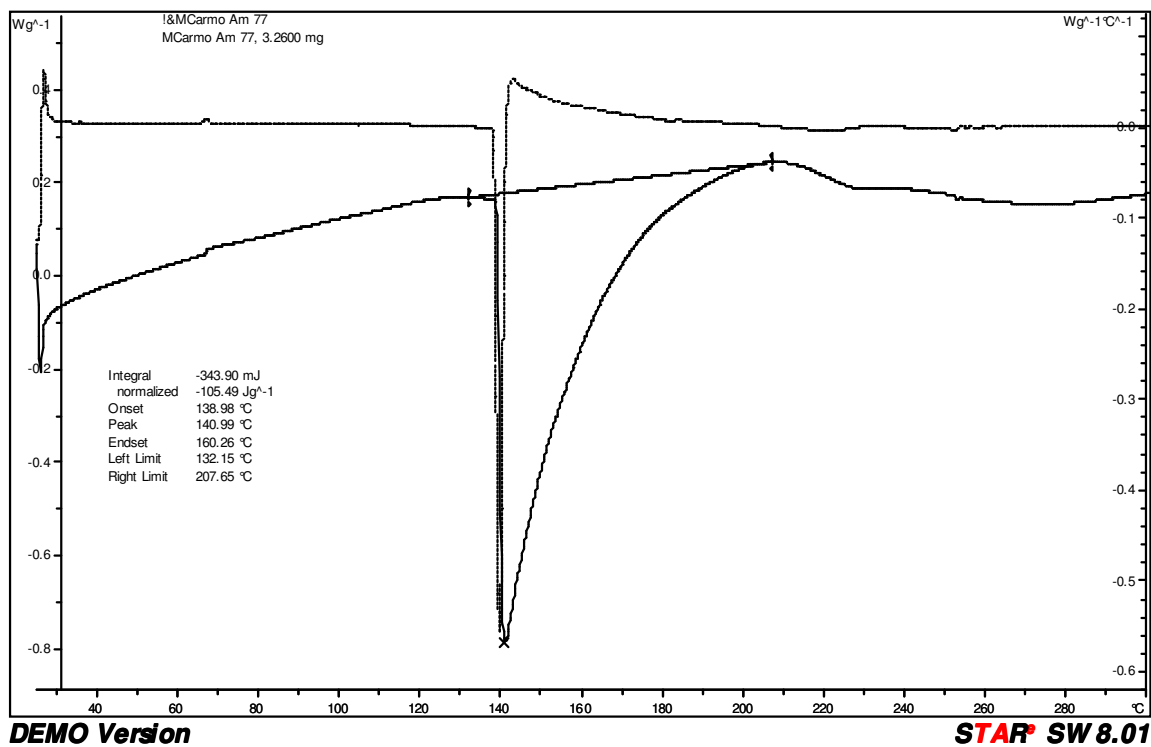


Figura 38 - Curvas de DSC para o material Vulcan XC72



39 - Curva de DSC para o material Vulcan XC72-PSSH

Na figura 40 são apresentados os difratogramas de raios X para os materiais XC72 e XC72-PSSH. Novamente, são observados os picos característicos da grafita, o pico (002) esperado a $26,38^\circ$, o (100) a $42,22^\circ$, e o (101) a $44,39^\circ$ (JCPDS, cartão 41-1487).

Como já discutido, Pradhan e Sandle ⁹⁸ observaram que uma mudança no valor de FWHM indica uma diferente estrutura microporosa unitária. Fato este que neste caso não foi observado. Observou-se na figura 40 que não houve uma alteração na posição do pico a $26,3^\circ$ ou um alargamento do pico após a funcionalização.

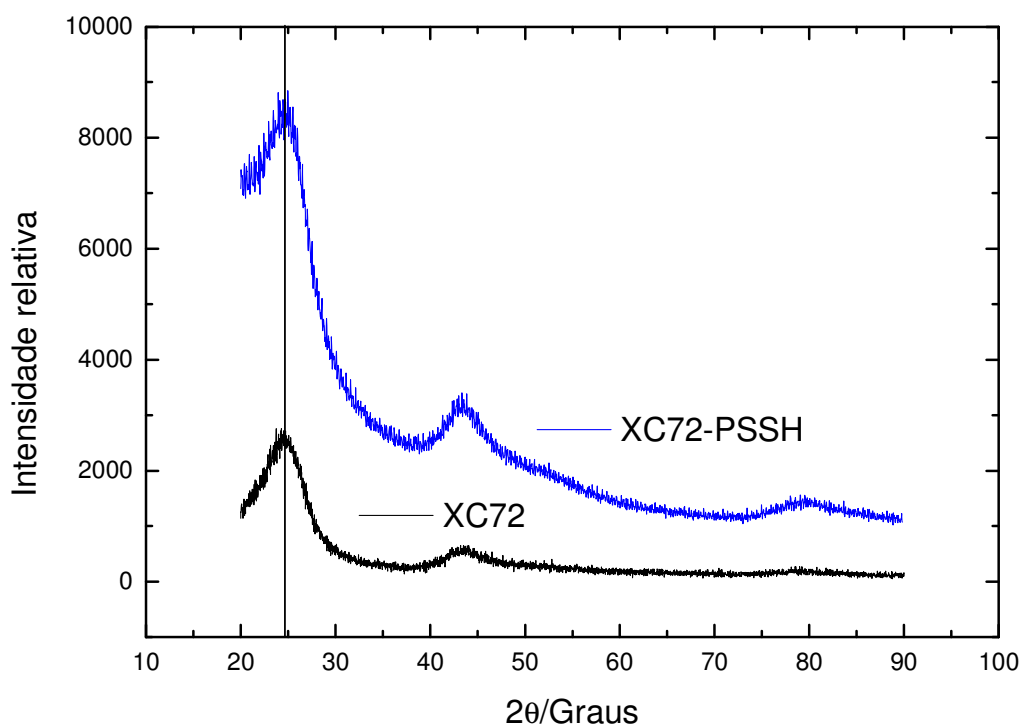


Figura 40 - Difratogramas de raios X para o carbono funcionalizado e não funcionalizado

As curvas de voltametria cíclica obtidas para os materiais Vulcan XC72 e Vulcan XC72-PSSH, utilizando-se a técnica do eletrodo de disco rotatório de camada fina porosa em ácido sulfúrico $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a diversas velocidades de varredura, 100, 80, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5 mVs^{-1} estão apresentadas nas figuras 14 e 41 respectivamente, ilustrando o efeito da funcionalização no carbono. A partir destas figuras, construiu-se a figura 42, que correlaciona os valores de corrente capacitiva anódica (I_c) *versus* a velocidade de varredura (v), obtidas a 800 mV vs ERH , utilizadas para se calcular as capacitâncias da dupla camada e com base nestes valores, as áreas eletroquimicamente ativas. Escolheu-se o potencial de 800 mV vs ERH , pois neste valor a corrente é essencialmente constante e relacionada ao carregamento da dupla camada elétrica, já que a maioria dos grupos superficiais com atividade redox devem ser oxidados a potenciais menores¹⁰⁸. Em todos os gráficos, a corrente foi normalizada pela massa de carbono utilizada no eletrodo de camada fina porosa, para facilitar a comparação dos resultados. Nas figuras 14 e 41 pode-se ver que a resposta dos materiais são as tipicamente já observadas para carbonos de alta área^{45, 135}. Para o carbono XC72-PSSH observou-se que as correntes aumentaram após a funcionalização, e este comportamento é provavelmente associado a um aumento da hidrofiliabilidade e/ou a um aumento na quantidade de grupos eletroquimicamente ativos na superfície do carbono. Pode-se notar também que um aumento na velocidade de varredura causa uma distorção na relação corrente-potencial para o material, que não é observado para o material não funcionalizado, XC72. Este efeito é muito mais pronunciado para o XC72-PSSH, se comparado ao XC72-H₂O₂, sobretudo em razão do caráter mais hidrofílico e à maior quantidade de espécies oxigenadas. Este fenômeno está possivelmente relacionado a efeitos de queda ôhmica introduzidos pelas resistências internas distribuídas dentro da camada interna do eletrodo, que agora se tornam mais evidentes devido às cadeias poliméricas e ao teflon adicionado, obviamente dando um caráter mais resistivo

eletricamente ao carbono. Este fato é confirmado pela figura 42, que mostra um desvio da linearidade a altas velocidades de varredura para o gráfico I_c vs. v , para o material XC72-PSSH. Os valores de C_d não foram obtidos, devido à inexistência de uma região linear (mesmo a baixas velocidades de varredura) na figura 42.

Na figura 43 são apresentados os resultados da análise de potencial zeta para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas e para o carbono sem funcionalização. Observou-se que o carbono funcionalizado com poliestireno sulfonado não apresentou potencial de carga zero. As partículas de carbono estão negativamente carregadas em toda faixa de pH, por causa dos grupos sulfônicos que estão presentes nas cadeias poliméricas. Este resultado deveria ser um fator negativo para a preparação dos eletrocatalisadores, uma vez que normalmente se utiliza H_2PtCl_6 como precursor. Nesse caso, então, a platina estaria na forma aniônica, devendo então ocorrer uma repulsão dos íons de platina ao se aproximarem da superfície do carbono funcionalizado.

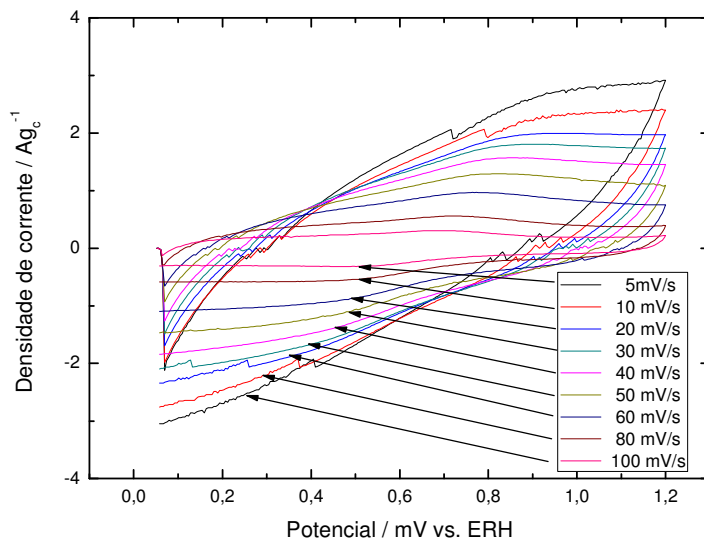


Figura 41 - Voltametrias Cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para o Material Vulcan XC72 funcionalizado com poliestireno sulfonado

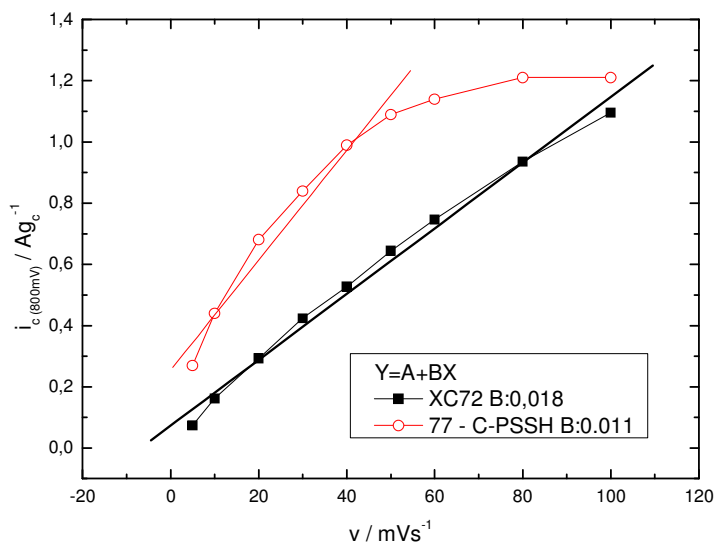


Figura 42 - Curvas de corrente capacitiva (I_c) versus velocidade de varredura (v) para Vulcan XC72 sem e com funcionalização, obtidos dos seus respectivos voltamogramas, figuras 11 e 36, em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$

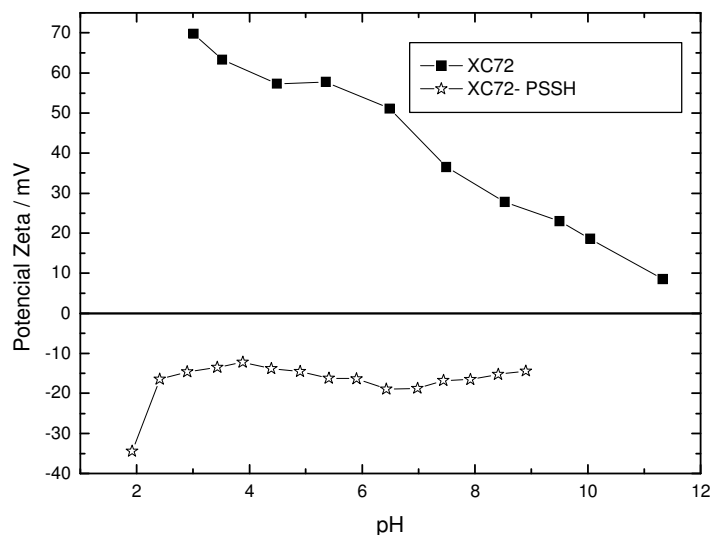


Figura 43 - Potencial zeta vs. pH para Vulcan XC72 como obtido e após funcionalização com poliestireno sulfonado

Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no carbono funcionalizado com cadeias poliméricas. Esta análise foi realizada visando-se obter uma imagem de como estariam dispostas as cadeias poliméricas na superfície do carbono. Considerando que a análise de MET sobre materiais poliméricos é dificultada, ou até mesmo impossibilitada, pela “agressividade” do feixe de elétrons sobre as estruturas poliméricas, optou-se também por reagir cloreto de bário com o grupo sulfônico das amostras de carbono funcionalizado, segundo equação 5. Nesse caso o metal funcionaria como um marcador de onde se encontrariam as cadeias poliméricas, mesmo após a degradação das cadeias pelo feixe de elétrons.



Na figura 44 é apresentada a micrografia de transmissão para o carbono sem a presença do marcador bário, onde se observa que qualquer contraste entre a estrutura do carbono e a

estrutura polimérica não pode ser visualizado, ou ainda devido à destruição da estrutura polimérica pelo feixe de elétrons. Nas figuras 45 e 46 são apresentadas as micrografias para o carbono funcionalizado com a presença do marcador bário. Observou-se que as partículas de carbono apresentaram uma ampla faixa de distribuição do diâmetro das partículas. Observam-se também a presença de partículas de carbono funcionalizadas pelas cadeias poliméricas, que formam de aglomerados de partículas da ordem de 100 a 250 nm. Entretanto ocorre pois, após a reação com cloreto de bário, há uma precipitação do carbono funcionalizado, ou seja, as partículas de carbono funcionalizadas se atraem, precipitam e formam aglomerados.

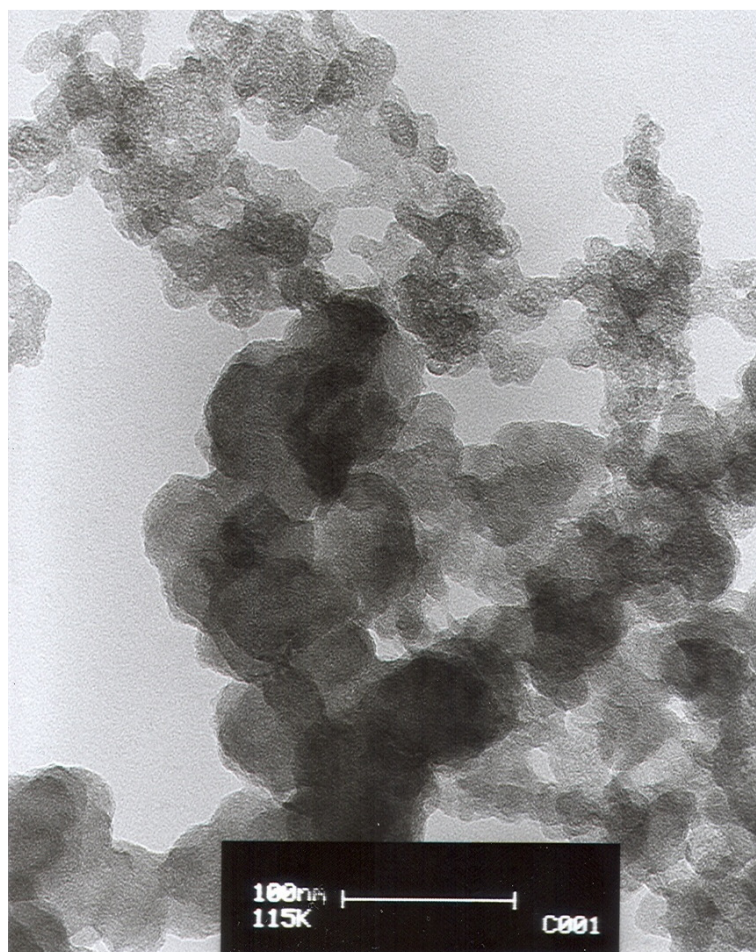


Figura 44 - Micrografia eletrônica de transmissão para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas sem marcador de bário

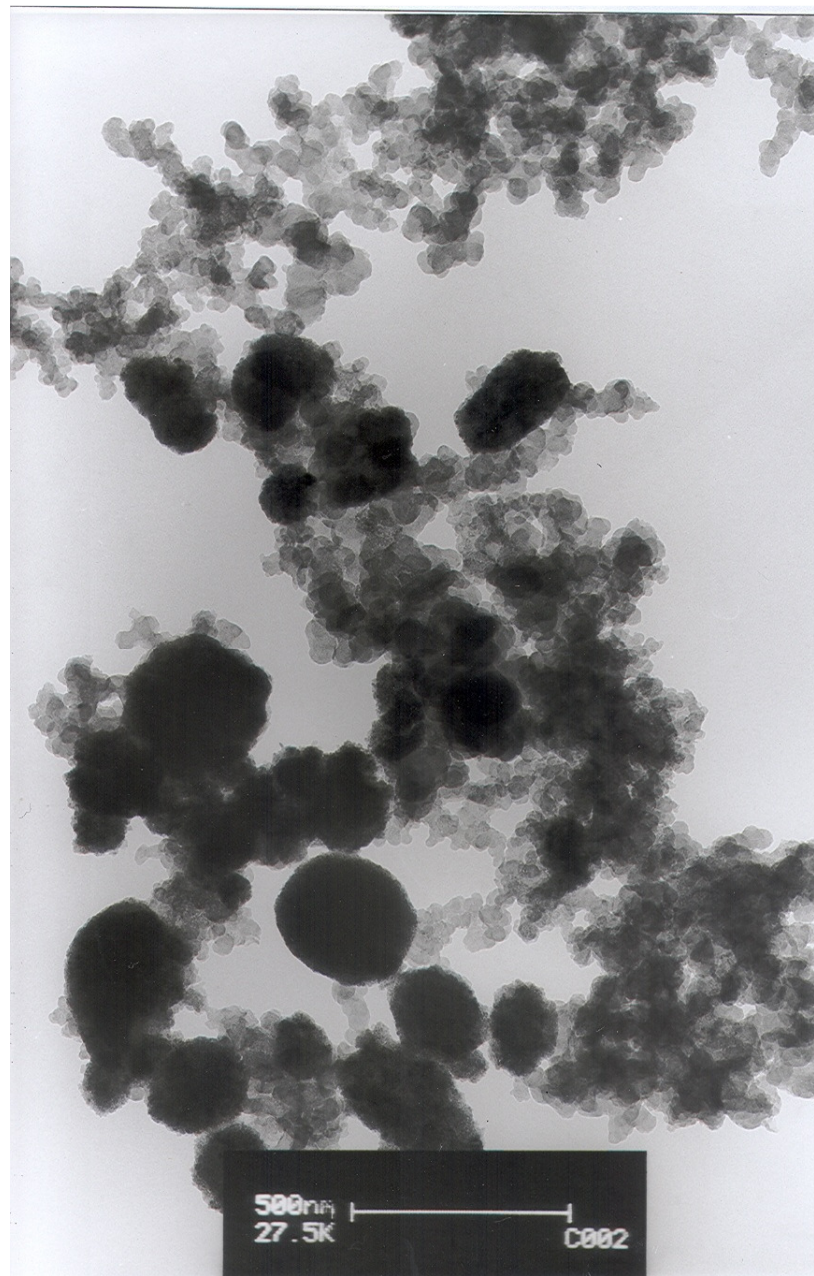


Figura 45 - Micrografia eletrônica de transmissão para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas com marcador de bário

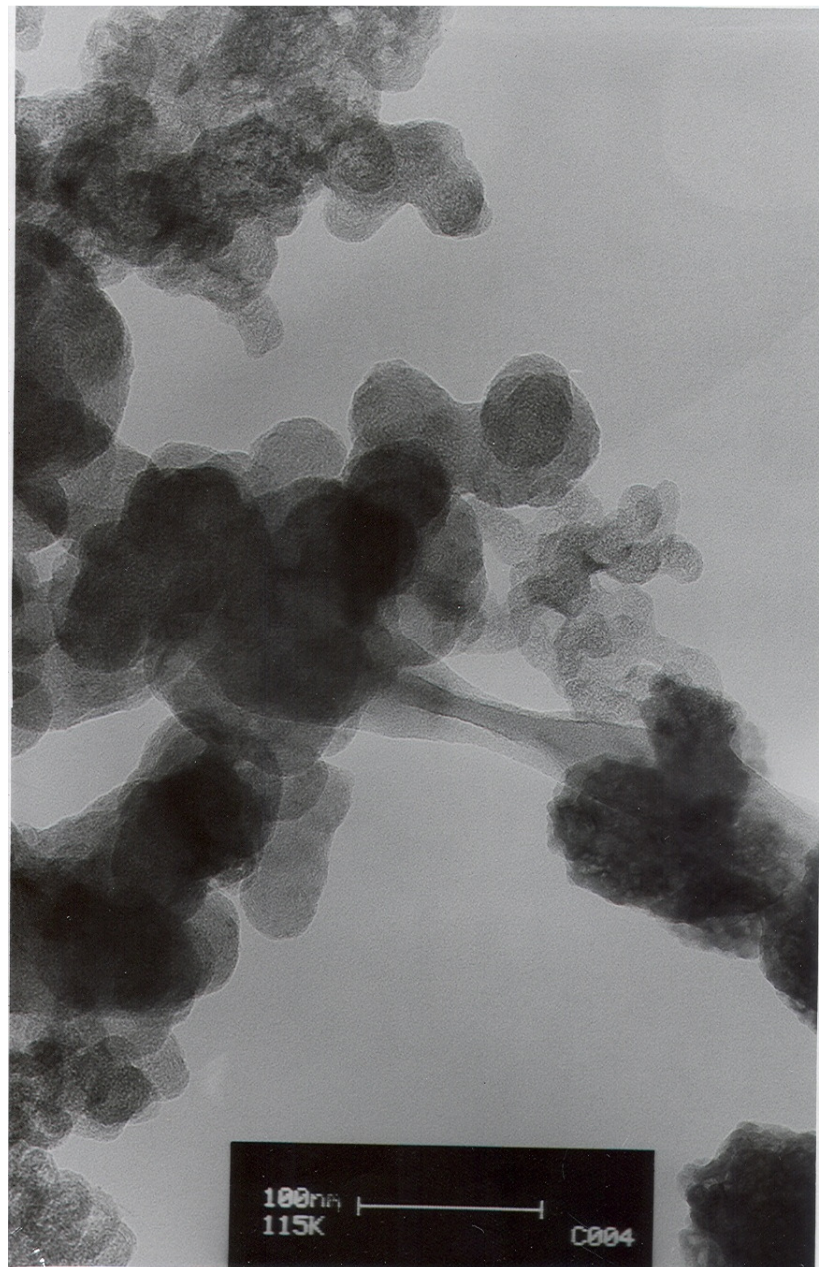


Figura 46 - Micrografia eletrônica de transmissão para o carbono funcionalizado com cadeias poliméricas com marcador de bário

5.2.2 Caracterização físico-química dos eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono funcionalizado com poliestireno sulfonado

Na tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos por EDX dos eletrocatalisadores preparados sobre carbono funcionalizado com cadeias poliméricas, sobre carbono não funcionalizado, e também para os eletrocatalisadores comerciais. Estes resultados mostram que o método de redução por álcool foi eficiente para a preparação dos eletrocatalisadores nas composições/relações atômicas desejadas, comparadas com os valores nominais de relação atômica previamente calculados.

Tabela 8 - Valores de composição atômica nominal desejada e composição atômica medida obtida pela técnica de energia dispersiva de raios-X

	Composição nominal Pt (% atômica)	Composição nominal Ru (% atômica)	Composição medida Pt (% atômica)	Composição medida Ru (% atômica)
PtRu/C-PSSH	50	50	52	48
PtRu/C	50	50	59	41
PtRu/C ETEK	50	50	51,5	48,5
PtRu/C Hispec	50	50	50	50

Os resultados de difração de raios X são mostrados na figura 47. Como já discutido anteriormente, observam-se os picos característicos da estrutura fcc da platina ancorada no material¹³⁶, (111), (200), (220), (311), e (222) em valores de $2\Theta = 40, 47, 67, 82$ e 87 , respectivamente. Para se calcular o diâmetro médio dos cristalitos de platina, aplicou-se a

equação de Scherrer, equação 4, no pico do plano (220). Os valores calculados estão apresentados na tabela 9, onde são apresentados também os resultados do diâmetro médio dos cristalitos obtidos pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, figuras 20, 21, 22, 48 e 49.

Observou-se que após a funcionalização, obteve-se uma redução no diâmetro médio dos cristalitos, tanto para o cálculo utilizando-se DRX, bem como TEM.

Nas figuras 48 e 49, são apresentadas as micrografias eletrônicas de transmissão para o material PtRu/C-PSSH 20 % para diferentes amostras. Pode-se observar que os cristalitos estão homogeneamente distribuídos sobre o suporte de carbono, e como já discutido, com diâmetro médio dos cristalitos da ordem de 3,2 nm.

Foram realizados experimentos de voltametrias cíclicas em H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, utilizando o eletrodo de camada fina porosa (ECFP). Os resultados estão apresentados na figura 50 e mostram um perfil voltamétrico típico da liga PtRu suportada em carbono, com os respectivos picos de dessorção e adsorção de hidrogênio não muito bem definidos, como já discutido. Observou-se que para o material PtRu/C-PSSH, as densidades de corrente são consideravelmente maiores quando comparado com os outros materiais, indicando uma maior quantidade de espécies oxigenadas se comparado aos outros materiais estudados.

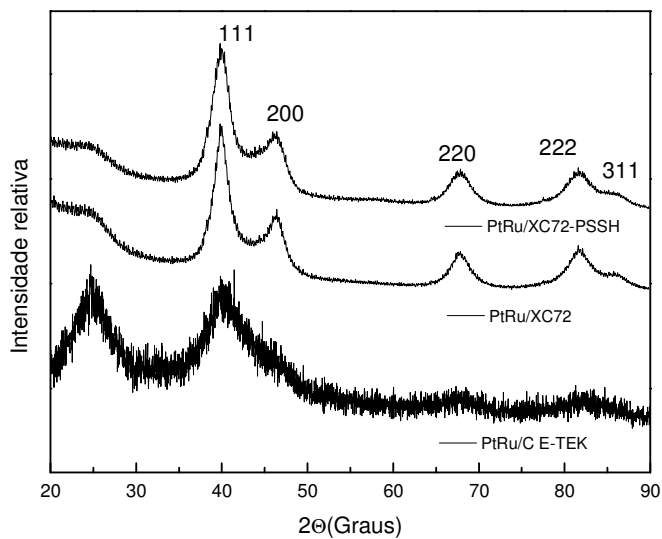


Figura 47 - Difractogramas de raios – X para os eletrocatalisadores PtRu/C 20 % preparados

Tabela 9 - Dados do diâmetro médio dos cristalitos obtidos por DRX e MET

	Diâmetro (nm)	
	XRD	MET
PtRu/C-PSSH	3,7	3,2
PtRu/C	4,3	4,7
PtRu/C ETEK	< 2	2,8
PtRu/C Hispec	--	3,9

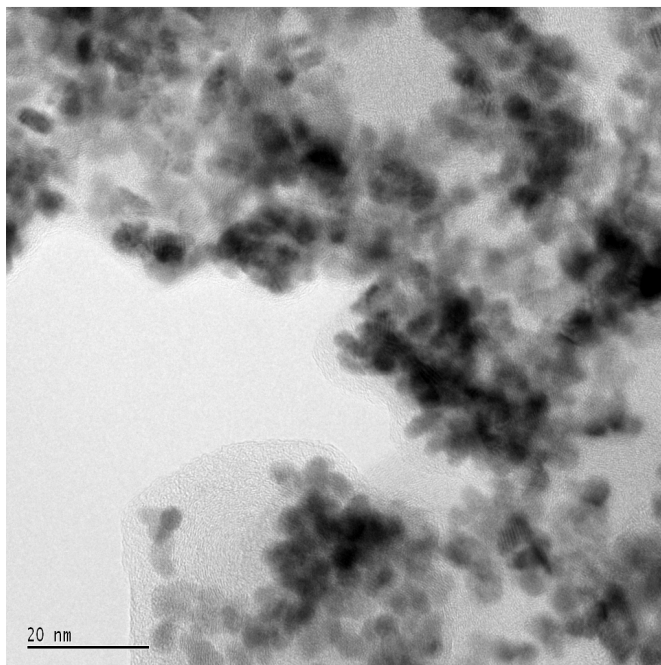
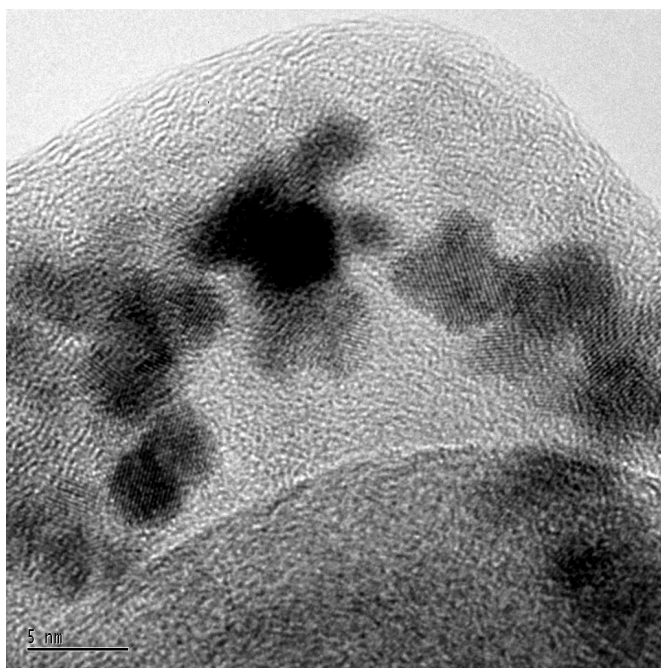


Figura 48 - Micrografia eletrônica de transmissão para o material PtRu/C PSSH 20 %



**Figura 49 - Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução para o material
PtRu/C PSSH 20 %**

5.2.3 Estudo eletroquímico dos eletrocatalisadores

Foram levantadas voltametrias cíclicas dos eletrocatalisadores preparados para oxidação de metanol a $0,5 \text{ molL}^{-1}$ para os eletrocatalisadores suportados em carbono funcionalizado, não funcionalizado e também para o material comercial da E-TEK. Na figura 51 estão apresentadas somente as varreduras anódicas após subtração dos voltamogramas base da figura 50, para os eletrocatalisadores preparados. Observou-se que o melhor desempenho foi encontrado para o catalisador comercial da E-TEK, seguido do material sem tratamento, finalmente para o eletrocatalisador PtRu/C-PSSH. Esperar-se-ia um efeito benéfico com a utilização do catalisador suportado sobre carbono funcionalizado com poliestireno sulfonado. Este fato deve estar possivelmente relacionado ao deslocamento ou desprendimento do eletrodo (que está alocado na cavidade do disco de teflon em contato com o disco de carbono) durante o experimento, devido à alta dispersibilidade em água do carbono funcionalizado.

As curvas de polarização para os eletrocatalisadores preparados foram levantadas em célula unitária de 25 cm^2 de área eletródica ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$), operando com H_2/ar . Nas figuras 52 e 53 são apresentadas as curvas de polarização e densidade de potência obtidas. Observou-se que, para o eletrocatalisador suportado PtRu/C-PSSH, as densidades de potência chegaram a 530 mWcm^{-2} , que se comparando com o eletrocatalisador comercial da ETEK, 300 mWcm^{-2} , tem-se um desempenho 44 % superior. Observou-se ainda outro resultado interessante, pode-se notar que a região da curva de polarização designada região de polarização por queda ôhmica, mostrou uma forma não linear. Nota-se um aumento nos potenciais para essa região, e conseqüentemente uma diminuição na resistência por queda ôhmica, que está relacionada especialmente à resistividade do eletrólito e de resistências de interface (contato). Ou seja, as cadeias poliméricas inseridas na superfície do carbono conseguiram, como esperado, diminuir a resistividade do eletrólito inserido na camada catalítica pelo aumento na velocidade da

transferência protônica. Como já anteriormente discutido para o eletrocatalisador PtRu/C-H₂O₂, ainda pode-se atribuir o aumento no desempenho, a uma maior disponibilidade de sítios ativos para ocorrer à reação, sítios que estavam na camada porosa do carbono não acessível aos gases reagentes causando uma maior queda na região de polarização por ativação. Assim, após a funcionalização com poliestireno sulfonado, a grande maioria dos poros está fechada, disponibilizando mais sítios ativos para a reação, melhorando também o aspecto da região denominada polarização por ativação.

Curvas de polarização também foram levantadas em célula unitária de 25 cm² de área eletródica (5cm x 5cm), operando com metanol/ar. Nas figuras 54 e 55 são apresentadas as curvas de polarização e densidades de potência obtidas. Observou-se que para o eletrocatalisador suportado em carbono funcionalizado, PtRu/C-PSSH, a densidade de potência foi de 70mWcm⁻², que comparado ao eletrocatalisador comercial PtRu/C ETEK, o desempenho foi 40 mW, 57 % superior. As mesmas discussões feitas para o teste com H₂/ar, podem ser aplicadas para a operação com metanol/ar.

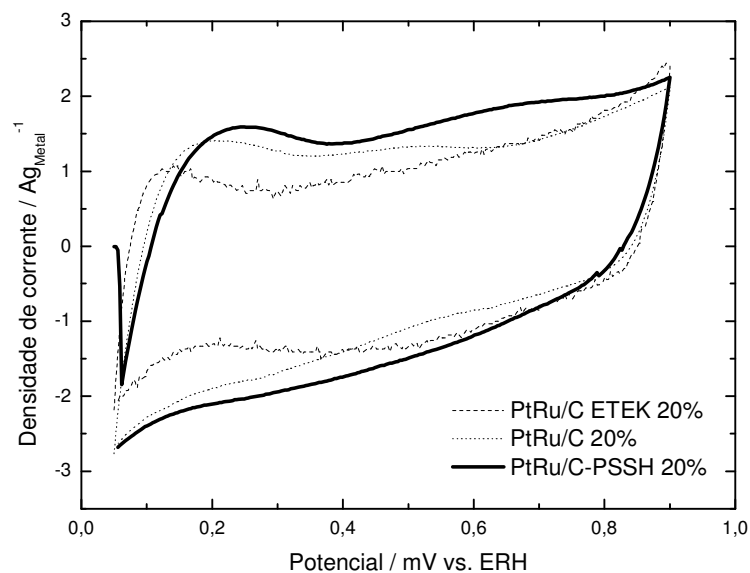


Figura 50 - Voltametrias cíclicas em H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ a 10 mVs⁻¹ vs. ERH para os eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização com poliestireno sulfonado e para o material comercial da E-TEK

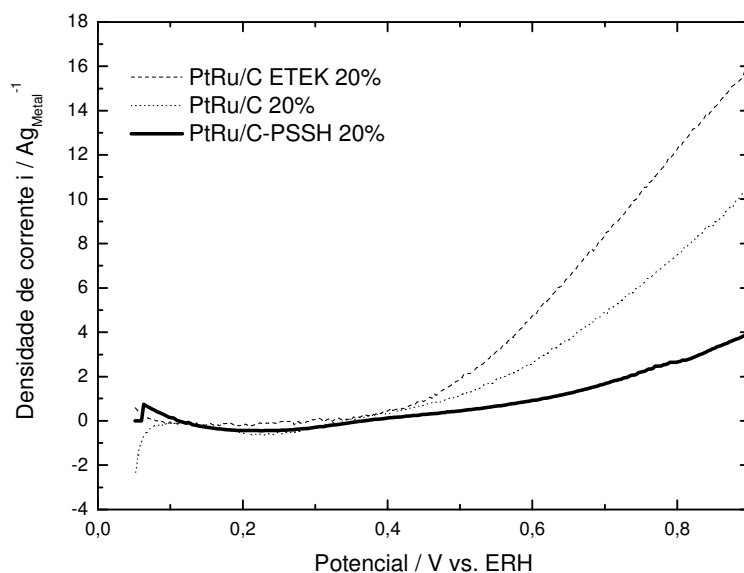


Figura 51 - Varreduras anódicas para oxidação de metanol 0,5 molL⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 molL⁻¹ a 10 mVs⁻¹ vs. ERH para os eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono sem e com funcionalização com poliestireno sulfonado e para o material comercial da E-TEK

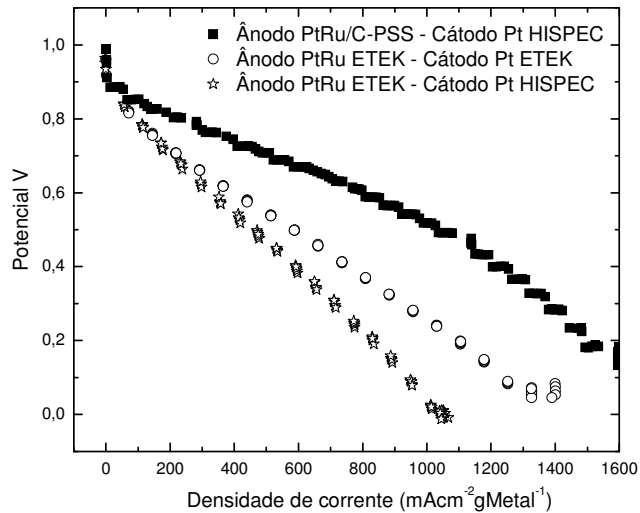


Figura 52 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm⁻², carga cátodo = 1,5 mgPtc⁻², T_{celula}=75 °C, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm⁻², ar: 2,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificação), H₂: 0,8 NLmin⁻¹ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC

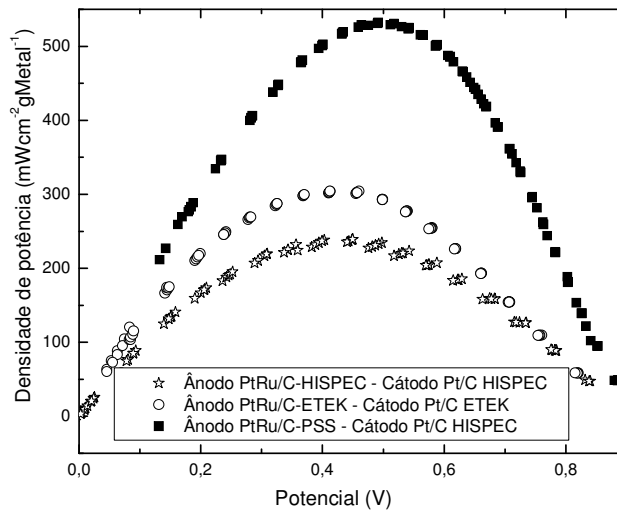


Figura 53 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRucm⁻², carga cátodo = 1,5 mgPtc⁻², T_{celula}=75 °C, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm⁻², ar: 2,5 NLmin⁻¹ (100 % umidificação), H₂: 0,8 NLmin⁻¹ (85 % umidificação), GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC

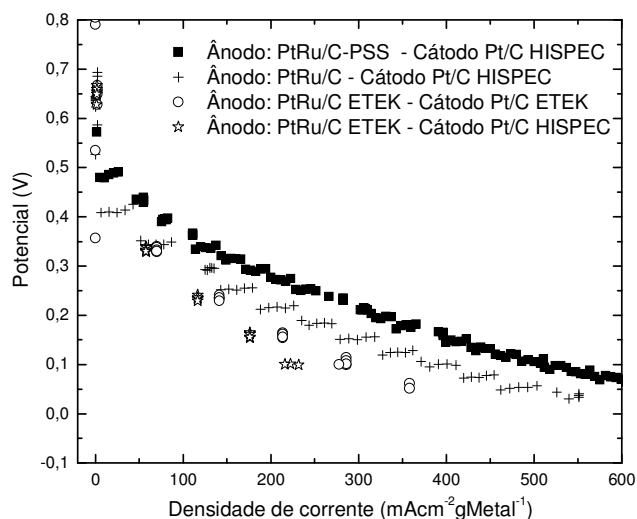


Figura 54 - Curvas corrente-potencial para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRu cm^{-2} , carga cátodo = 1,5 mgPtc m^{-2} , $T_{\text{célula}}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm $^{-2}$, ar: 2,5 NLmin $^{-1}$ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin $^{-1}$, GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC -

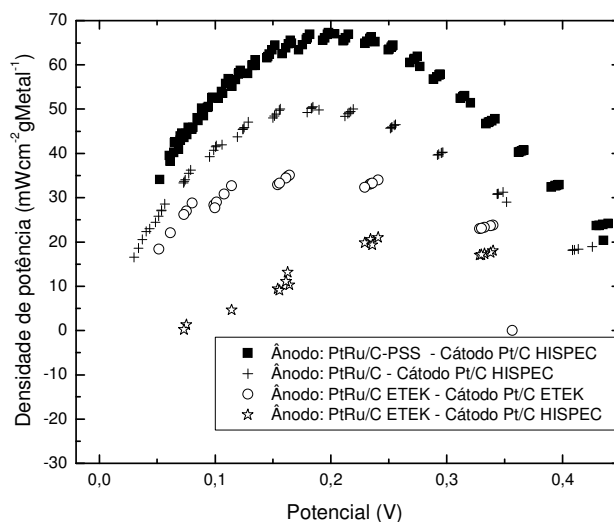


Figura 55 - Curvas de densidade de potência para os materiais estudados, carga ânodo = 0,6 mgPtRu cm^{-2} , carga cátodo = 1,5 mgPtc m^{-2} , $T_{\text{célula}}=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, Nafion[®] 117. Célula: HIAT FC25/125, Torque: 1 Nmm $^{-2}$, ar: 2,5 NLmin $^{-1}$ (100 % umidificação), metanol 3,5 %, 15 mLmin $^{-1}$, GDLs: Anode Toray, Cathode SGL 10 CC -

Analogamente aos resultados obtidos com a funcionalização por peróxido de hidrogênio, na tabela 10, são apresentadas as comparações dos resultados em DMFC obtidos nos últimos anos. Deve-se considerar que as condições experimentais não foram exatamente as mesmas, além disso, nem todas as informações foram disponibilizadas pelos autores.

Entretanto, é possível uma comparação relativa dos resultados obtidos no presente estudo com os obtidos por outros autores. Nota-se claramente que o desempenho obtido para o material suportado sobre carbono funcionalizado com poliestireno sulfonado está bem acima dos demais.

Tabela 10 - Comparações do estado da arte da pesquisa em DMFC no mundo

Autor	Ânodo	Cátodo	Comb	Temp op.	Potência	Ref
Colmati et al. 2005	PtSn/C 0,4mgMcm ⁻²	Pt/C ETEK 0,4mgMcm ⁻²	Met 2M/O ₂ Nafion® 115	70°C P. amb	40 mWcm ⁻²	¹¹⁴
Tsou et al. 2006 E-TEK division	PtRu/C ETEK Não informada	Pt/C ETEK Não informada	Met 1M/O ₂ ---	80°C --	80 mWcm ⁻²	¹¹⁵
Valbuena et al. 2002	PtRu/C ETEK Não informada	Pt/C ETEK Não informada	Met 2M/O ₂ Nafion® 117	70°C P. amb	30 mWcm ⁻²	¹¹⁶
Kim e Lee 2007	PtRu/C-PS-SO ₃ 5mgMcm ⁻²	Pt/KB 5mgMcm ⁻²	Met 3M/ar Nafion® 115	50°C P. amb	33 mWcm ⁻²	¹¹⁷
Presente Estudo	PtRu/C-PSSH 0,7 mgMcm⁻²	Pt/C ETEK 1,5 mgMcm⁻²	Met 2M/ar Nafion® 117	70°C P. amb	70 mWcm⁻²	

Como mostrado na tabela 10, Kim e Lee¹¹⁷ realizaram a polimerização de poliestireno na presença de carbono Ketjen Black, seguido de etapa de sulfonação do poliestireno para torná-lo um condutor de prótons, como o objetivo de maximizar a interface trifásica e melhorar especialmente a condução de prótons. Estes autores encontraram resultados 25 % melhores comparados aos materiais convencionais, sem a funcionalização, com densidades de

potências de 33 mWcm^{-2} , (como mostrado na tabela 10, para DMFC tipo “air-breath”, sem alimentação de combustível no cátodo operando a 50°C). Este resultado é muito bom, mesmo considerando-se a alta carga de metal nos eletrodos. Mas a técnica de funcionalização utilizada difere deste trabalho, uma vez que a polimerização era feita simplesmente em contato com o carbono, e que neste caso, a porcentagem de funcionalização ou de “grafting” é nula ou quase nula, ou seja, estes autores obtiveram, muito provavelmente, carbono misturado com o polímero condutor de prótons.

6 CONCLUSÕES

As caracterizações físico-químicas do carbono Vulcan XC72 funcionalizado por peróxido de hidrogênio mostraram efeitos benéficos à sua função como suporte de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível do tipo PEM

A análise de BET mostrou que a área superficial específica do suporte de carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio foi reduzida em 44 %, indicando que o tratamento produziu mudanças significativas na estrutura do carbono. Possivelmente, os grupos oxigenados foram inseridos também na entrada dos microporos, bloqueando a difusão de espécies ou reagente dentro dos poros, diminuindo a área superficial.

Para o eletrocatalisador PtRu/C-H₂O₂ observaram-se maiores densidades de correntes para testes de voltametria cíclica e testes de varredura anódica para oxidação de metanol, mostrando o benefício do tratamento com peróxido de hidrogênio no precursor de carbono. Além disso, análises de MET revelaram uma distribuição mais homogênea e menor diâmetro médio dos cristalitos para eletrocatalisadores suportados em carbono funcionalizado por peróxido de hidrogênio. Os testes dos eletrocatalisadores funcionalizados por peróxido resultaram em densidades de potências superiores, tanto para PEMFC quanto para DMFC, se comparados à eletrocatalisadores comerciais, 48 % maior (PEMFC) e 55 % maior (DMFC). Este melhor desempenho, deve estar relacionado, possivelmente, a uma maior disponibilidade de sítios ativos para ocorrer a reação, uma vez que cristalitos que anteriormente estavam presentes na camada porosa do carbono, estão na camada externa e disponíveis para a reação eletrocatalítica. Além disso, as espécies oxigenadas inseridas na superfície do carbono devem estar atuando em um mecanismo bifuncional, fornecendo espécies oxigenadas para a reação de intermediários adsorvidos.

Segundo os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização físico-químicas, conclui-se que a rota de síntese utilizada foi eficiente para preparar carbono funcionalizado com cadeias poliméricas condutoras de prótons. Conclui-se também que as cadeias poliméricas inseridas na superfície do carbono têm a propriedade de estabilizar a suspensão coloidal do carbono em água, um efeito bastante benéfico para a preparação dos eletrocatalisadores com cristalitos mais dispersos e homogêaneamente distribuídos. Análises de MET revelaram a presença de estruturas possivelmente referentes às cadeias poliméricas, quando marcadas com bário. Para os eletrocatalisadores PtRu suportadas sobre carbono funcionalizado, os resultados revelaram uma distribuição mais homogênea e menor diâmetro médio dos cristalitos para eletrocatalisadores suportados em carbono funcionalizado com poliestireno sulfonado, ambos os efeitos desejados neste tipo de sistema.

Os testes dos sistemas desenvolvidos neste estudo em células a combustível do tipo PEMFC e DMFC mostraram desempenhos muito superiores se comparado aos materiais comerciais da E-TEK e Hispec. Densidades de potência da ordem de $550 \text{ mWcm}^{-2} \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$ para PEMFC e $70 \text{ mWcm}^{-2} \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$ para DMFC foram obtidas. Conclui-se que o maior desempenho com relação ao padrão está relacionado, possivelmente, a uma diminuição na resistência por queda ôhmica, que, por sua vez, está relacionada especialmente à resistividade do eletrólito e de resistências de interface (contato). Ou seja, as cadeias poliméricas inseridas na superfície do carbono conseguiram, como esperado, diminuir a resistividade do eletrólito inserido na camada catalítica do eletrodo de difusão gasosa pelo aumento na velocidade da transferência protônica.

Ainda conclui-se que para ambas as funcionalizações obteve-se possivelmente um aumento na utilização da platina, devido a alocação de partículas fora da estrutura porosa do

carbono, diminuindo a demanda de metal nobre utilizado, e também evitando o seu desperdício.

Conclui-se, finalmente que, carbonos funcionalizados por peróxido de hidrogênio e especialmente com cadeias poliméricas condutoras de prótons constituem-se em importantes inovações nos suportes para aplicações em células a combustível, principal objetivo deste trabalho.

PROPOSTAS DE TRABALHOS

Como propostas para futuros trabalhos, primeiramente, sugere-se um estudo variando-se a quantidade de polímero a ser inserido na superfície do carbono.

Também propõe-se uma variação do tipo de polímero utilizado e da rota de polimerização, optando por reagente menos perigosos, facilitando a rota de preparação do suporte funcionalizado.

Com o objetivo de melhor caracterizar o carbono funcionalizado, sugere-se a utilização da técnica de MET-EC ou MEV- EC, onde EC se trata de emissão de campo, uma técnica não agressiva, possibilitando a visualização da estrutura polimérica.

Estudos de longa duração dos eletrocatalisadores suportados nos carbonos funcionalizados devem ser realizados, com o objetivo de se confirmar a estabilidade dos grupos funcionais e das cadeias poliméricas em longo prazo, verificando também se efeitos de impedimento de aglomeração dos cristalitos são observados.

Estudos da oxidação eletroquímica de monóxido de carbono em eletrodos de camada ultrafina devem ser conduzidos, como o objetivo de se avaliar a área eletroquimicamente ativa, que permitirá observar a presença de cristalitos fora da camada porosa do carbono.

Estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica devem ser realizados com o objetivo de se avaliar a diminuição da queda ôhmica dos materiais funcionalizados com cadeias poliméricas condutoras de prótons.

Também sugere-se a utilização das duas funcionalizações no mesmo suporte de carbono, por peróxido de hidrogênio seguido da inserção de cadeias poliméricas, visando um aumento no desempenho causado pela união dos efeitos benéficos das duas funcionalizações.

Estudos de sistemas eletrocatalisadores PtSn, PtSnNi suportados sobre carbonos funcionalizados também são sugeridos, para utilização desses eletrocatalisadores em células a combustível operando com etanol direto.

E, finalmente, sugere-se a utilização dos suportes funcionalizados no cátodo de células tipo PEM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ WENDT, H.; GÖTZ, M. E LINARDI, M.; Tecnologia de Células a Combustível, *Química Nova*, v. 23(4), p. 538-546, 2000.
- ² LINARDI, M.; WENDT, H.; ARICÓ, E. Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Residenciais, *Química Nova*, v. 25,(3), p. 470-476, 2002.
- ³ BURNS, L. D., McCORMICK, J. B., BORRONI-BIRD, C. E.; Um Futuro Limpo, *Scientific American*, Ano 1, n^o. 6, p. 80-89, 2002.
- ⁴ IHONEN, J., WALLMARK, C., RISSENEEN, M.; *Fuel Cells for Distributed Generation. Cogeneration and On site Power Production*, Sept-Oct, 2001.
- ⁵ TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R.; *Química Nova*, v. 12(3), p. 268-272, 1989.
- ⁶ BÖNNEMANN, H., BRIJOUX, W., BRINKMANN, R., DINJUS, E., JOUBEN, T., KORALL, B.; *Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 30, p. 1312, 1991.
- ⁷ FAUBERT, G., GUAY, D., DODELET, J. P.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, p. 2985, 1998.
- ⁸ FRANCO, E. G., OLIVEIRA NETO, A., LINARDI, M., ARICO, E.; *J. Brazilian Chem. Soc.*, v. 13, p. 516, 2002.
- ⁹ OLIVEIRA NETO, A., FRANCO, E. G., ARICO, E., SPINACÉ, E. V., LINARDI, M.; *In Fuel Cells Science and Technology 2002 Scientific Advances in Fuel Cells Systems*, Amsterdam, Holanda, 2002.
- ¹⁰ TOSHIMA, N., YONEZAWA, T.; *New. J. Chem.*, p. 1179, 1998.
- ¹¹ RAISTRICK G.; Diaphragms, “*Separators and ion exchange membranes*”, *The electrochemical society*, Pennington, NJ, 1986, 172.
- ¹² GOTTESFELD A.; *J. Appl. Electrochem.*, p. 22, 1992.
- ¹³ KÜVER, A., VIELSTICH, W.; *J. Powers Sources*, v. 74, p. 211-218, 1998.
- ¹⁴ SANTIAGO, E. I., CARMO, M., PAGANIN, V., GONZALEZ, E. R., TICIANELLI, E. A.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 575(1), p. 53-60, 2005.
- ¹⁵ WATANABE, M., MOTOO, S.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 60, p. 267-273, 1975.
- ¹⁶ ARICO, A. S., SRINIVASAM, S., ANTONUCCI, V.; *Fuel Cells*, v. 2, p. 133-161, 2001.
- ¹⁷ LAMY, C., LEGER, J. M., SRINIVASAM, S.; IN: J.O’M. BOCKRIS, B.E. CONWAY, R.E.; White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochem.*, v. 34, p. 53-118, 2001.
- ¹⁸ DINH, H. N., REN, X., GARZON, F. H., ZELENAY, P., GOTTESFELD S.; *J. Electroanal. Chem.*, v. 491, p. 222-233, 2000.
- ¹⁹ DUBAL, L., COUNTANCEAU, C., GARNIER, E., LEGER, J., LAMY, C.; *J. Appl. Electrochem.*, v. 33, p. 419-429, 2003.
- ²⁰ LONG, J. W., STROUD, K. E., SWIDER-LYONS, K. E., ROLISON, D. R.; *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 9772-9776, 2000.
- ²¹ WASZCZUK, P., SOLLA-GULLON, J., KIM, H. S., TONG, Y. Y., MONTIEL, A., ALDAZ, A., WIECKOWSKY, A.; *J. Catalysis*, v. 203, p. 1-6, 2001.
- ²² SASAKI, K., WANG, J. X., BALASUBRAMANIAM, M., MCBREEN, J., URIBE, F., ADZIC, R. R.; *Electrochim. Acta*, v. 49, p. 3873-3877, 2004.
- ²³ ZHANG, L., ZHANG, J. J., WILKINSON, D. P., WANG, H. J.; *J. Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.069.
- ²⁴ WITHAM, C. K., CHUN, W., VALDEZ, T. I., NARAYANAN, S. R.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, v. 11, p. 497-500, 2000.
- ²⁵ CHOI, W. C., S.I.WOO; *J. Power Sources*, v. 124, p. 420-425, 2003.

-
- ²⁶ CHEN, J., TAO, Z., LI, S.; *J. Am. Chem. Soc.*; v. 126, p. 3060–3061, 2004.
- ²⁷ LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., WANG, H., WILKINSON, J.; *J. Power Sources*, v. 155, p. 95–110, 2006.
- ²⁸ TAKASU, Y., FUJIWARA, T., MURAKAMI, Y., SASAKI, K., OGURI, M., ASAKI, T., SUGIMOTO, W.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 147, p. 4421–4427, 2000.
- ²⁹ FUJIWARA, N., YASUDA, K., IOROI, T., SIROMA, Z., MIYAZAKI, Y.; *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 4079–4084, 2002.
- ³⁰ FUJIWARA, N., SHIOZAKI, Y., TANIMITSU, T., YASUDA, K., MIYAZAKI, Y.; *Electrochemistry*, v. 70, p. 988–993, 2002.
- ³¹ HILLS, C. W., MACK, N. H., NUZZO, R. G.; *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 2626–2636, 2003.
- ³² DICKINSON, A. J., CARRETTE, L. P. L., COLLINS, J. A., FRIEDRICH, K. A., STIMMING, U.; *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 3733–3739, 2002.
- ³³ MASTRAGOTINO, M., MOSSIROLI, A., SOAVI, F.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 151, p. 1919–1924, 2004.
- ³⁴ WANG, Z., YIN, G., SHI, P.; *Carbon*, v. 44, p. 133–140, 2005.
- ³⁵ GREGG, S. J., SING, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. New York: Academic Press, 1982.
- ³⁶ PURI, B. R.; *Carbon*; v. 4, p.391, 1966.
- ³⁷ DONNET, J. B., HUEBER, F., REITZER, C., ODDOUX, J., REISS, G.; *Bull. Soc. Fr.*; v. 89, p.1727, 1962.
- ³⁸ BOEHM, H. P.; *Adv. Catal.*; v. 16, p. 179, 1966.
- ³⁹ SHINHA, R. K., WALKER, J. R.; *Carbon*; v. 10, p. 754, 1972.
- ⁴⁰ DOBROWOLSKI, R., JARONILE, M., KOSMALKI, M.; *Carbon*, v. 24, p. 15, 1986.
- ⁴¹ PURI, B. R.; In: Walker Jr PL, editor. *Chem. and Phys. Carbon*, vol. 6. New York:Marcel Dekker, 1970:191.
- ⁴² BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F.; *Active Carbon*, New York:Marcel Dekker, 1988.
- ⁴³ WEN, W. W., SUN, S. C.; *An electrokinetic study on the oil flotation of oxidized coal*. Sep Sci Technol.; v. 16(10), p. 1491–521, 1981.
- ⁴⁴ LAU, A. C., FURLONG, D. N., HEALEY, T. W., GRIESER, F.; *Coll. Surf.*, v. 18(1), p. 93–104, 1986.
- ⁴⁵ KINOSHITA, K.; In: *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*, New York: Wiley, p. 86–166, 1988.
- ⁴⁶ FUERSTENAU, D. W., ROSENBAUM, J. M., YOU, Y. S.; *Energy Fuels*, v. 2(3), p. 241–245, 1988.
- ⁴⁷ SOLAR, J. M., LEON, Y., LEON, C. A., OSSEO-ASARE, K., RADOVIC, L. R.; *Carbon*, v. 28(2–3), p. 369–375,1990.
- ⁴⁸ LEON, Y., LEON, C. A., RADOVIC, L. R.; *Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces*. In: Thrower PA, editor, Chemistry and physics of carbon, v. 24, New York: Dekker, p. 213–310, 1994.
- ⁴⁹ MORENO-CASTILLA, C., FERRO-GARCIA, M. A., JOLY, J. P., BAUTISTA-TOLEDO, I., CARRASCO-MARIN, F., RIVERA-UTRILLA, J.; *Langmuir*, v. 11(11), p. 4386–4392, 1995.
- ⁵⁰ MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F., MUEDEN, A.; *Carbon*, v. 35(10–11), p.1619–1626, 1997.

-
- ⁵¹ MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F., MALDONADO-HODAR, F. J., RIVERA-UTRILLA, J.; *Carbon*, v. 36(1–2), p. 145–151, 1998.
- ⁵² CARRASCO-MARIN, F., MUEDEN, A., MORENO-CASTILLA, C.; *J. Phys. Chem. B*, v. 102(6), p. 9239–9244, 1998.
- ⁵³ LOPEZ-RAMON, M. V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F.; *Carbon*, v. 37(8), p. 1215–1221, 1999.
- ⁵⁴ STUDEBAKER, M. L.; *Rubber Chem. Technol.*, v. 39, p. 1400–1483, 1957.
- ⁵⁵ FABISH, T.J., SCHLEIFER, D.E., *Carbon*, v. 22(1), p. 19–38, 1984.
- ⁵⁶ LEON Y LEON, C. A., SOLAR, J. M., CALEMMMA, V., RADOVIC, L. R.; *Carbon*, v. 30(5), p. 797–811, 1992.
- ⁵⁷ MENENDEZ, J. A., PHILLIPS, J., XIA, B., RADOVIC, L. R.; *Langmuir*, v. 12(18), p. 4404–4410, 1996.
- ⁵⁸ BARTON, S. S., EVANS, M. J. B., HALLIOP, E., MACDONALD, J. A. F.; *Carbon*, v. 35(9), p. 1361–1366, 1997.
- ⁵⁹ MONTES-MORAN, M. A., MENENDEZ, J. A., FUENTE, E., SUAREZ, D.; *J. Phys Chem B*, v. 102(29), p. 5595–5601, 1998.
- ⁶⁰ LEON Y LEON, C. A., RADOVIC, L. R.; In: Thrower PA. *Chem. and Phys. Carbon*, v. 24. New York: Marcel Dekker, p. 213, 1994.
- ⁶¹ TOLES, C. A., RIMMER, S., HOWER, J. C.; *Carbon*, v. 34, p. 1419-1426, 1996.
- ⁶² TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M.; *Carbon*, v. 35, p. 1407-1414, 1997.
- ⁶³ GIRGIS, B. S.; ISHAK, M. F.; *Mater. Lett.*, v. 39, p. 107-114, 1999.
- ⁶⁴ GOMEZ-SERRANO, V.; ACEDO-RAMOS, M.; LOPEZ-PEINADO, A. J.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; *Fuel*, v. 73, p. 387-395, 1994.
- ⁶⁵ ARANA, J., DE LA PISCINA, P. R., LLORCA, J., SALES, J., HOMS, N.; *Chem. Mater.* v. 10, p. 1333, 1998.
- ⁶⁶ MAZET, M.; FARKHANI, B.; BAUHU, M.; *Water Res.*, v. 28, p. 1609-1917, 1994.
- ⁶⁷ GOMEZ-SERRANO, V.; ACEDO-RAMOS, M.; JOPEZ-PEINADO, A. J.; VALENZUELA-CALAHORRRO, C.; *Thermochim. Acta*, v. 291, p. 109-115, 1997.
- ⁶⁸ SALAME, I. I., BANDOSZ, T. J.; *J. Coll. and Interf. Sci.*, v. 210, p. 367-374, 1999.
- ⁶⁹ AKSOYLU, A. E., FREITAS, M. M. A., FIGUEIREDO, J. L.; *Catal. Today*, v. 62, p. 337-346, 2000.
- ⁷⁰ ZHOU, L., ZHOU, Y., SUN, Y.; *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 29, p. 475-479, 2004.
- ⁷¹ JIA, N., MARTIN, R. B., QI, Z., LEFEBVRE, M. C., PICKUP, P. G.; *Electrochim. Acta*, v. 46, p. 2863–2869, 2001.
- ⁷² AKSOYLU, A. E., FREITAS, M. M. A., FIGUEIREDO, J. L.; *Appl. Catal., A: Gen.* v. 192, p. 29–42, 2000.
- ⁷³ GOMEZ DE LA FUENTE, J. L., MARTINEZ-HUERTA, M. V., ROJAS, S., TERREROS, P., FIERRO, J. L. G., PENÁ, M. A.; *Carbon*, v. 43, p. 3002–3039, 2005.
- ⁷⁴ KRAUS, G., COLLINS, R. L.; *Rubber World*, v. 139, p.219, 1958.
- ⁷⁵ QIN, S., QIN, D., FORD, W. T., RESASCO, D. E., HERRERA, J. E.; *Macromolecules*, v. 37, p. 752, 2004.
- ⁷⁶ LIU, I. C., HUANG, H. M., CHANG, C.Y., TSAI, H. C., HSU, C. H., TSIANG, R. C. C.; *Macromolecules*, v.37, p. 283.
- ⁷⁷ VISWANATHAN, G., CHAKRAPANI, N., YANG, H., WEI, B., CHUNG, H., CHO, K., RYU, C. Y., AJAYAN, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 9258, 2003.
- ⁷⁸ ÇÃO, L., YANG, W., YANG, J., WANG, C., FU, S.; *Chem. Rev.*, v. 101, p. 3689, 2004.

- ⁷⁹ OHKITA, K., TSUBOKAWA, N., SAITOH, E., NODA, M., TAKASHINA, N.; *Carbon*, v. 13, p. 144, 1975.
- ⁸⁰ OHKITA, K., TSUBOKAWA, N., SAITOH, E.; *Carbon*, v. 16, p. 41, 1978.
- ⁸¹ OHKITA, K., NAKAYAMA, N., SHIMOMURA, M.; *Carbon*, v. 18, p. 277, 1980.
- ⁸² SHIMOMURA, M., SANADA, Y., OHKITA, K.; *Carbon*, v. 19, p. 362, 1981.
- ⁸³ TSUBOKAWA, N., OHYAMA, T., YAMADA, A., ONE, Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, v. 23, p. 489, 1985.
- ⁸⁴ TSUBOKAWA, N.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, v. 22, p. 1515, 1984.
- ⁸⁵ TSUBOKAWA, N.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, v. 25, p. 1979, 1997.
- ⁸⁶ TSUBOKAWA, N., FUJIKI, K., SONE, Y.; *J. Macromol. Sci.-Chem.*, v. A25, p. 1189, 1988.
- ⁸⁷ FUJIKI, K., TSUBOKAWA, N., SONE, Y.; *Polym. J.*, v. 22(8), p. 661, 1990.
- ⁸⁸ UCHIDA, M., FUKUOKA, Y., SUGAWARA, Y., OHARA, H., OHTA, A.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, p. 3708–3713, 1998.
- ⁸⁹ RAO, V., SIMONOV, P. A., SAVINOVA, E. R., PLAKSIN, G. V., CHEREPANOVA, S., KRYUKOVA, G., STIMMING, U.; *J. Power Sources*, v. 145, p. 178–187, 2005.
- ⁹⁰ INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. M. CARMO; J. G. R. POCO; M. LINARDI. Processo de funcionalização de fontes de carbono pela formação em sua superfície de grupos funcionais oxigenados para aplicação como suporte de eletrocatalisadores em células à combustível do tipo membrana trocadora de prótons. Br PI Pat Ad. 0000220606172405, 19 Dez. 2006.
- ⁹¹ INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. M. CARMO; J. G. R. POCO; M. LINARDI. Processo de funcionalização de fontes de carbono pelo crescimento em sua superfície de cadeias poliméricas condutoras de íons para aplicação em células à combustível do tipo membrana trocadora de prótons. Br PI Pat Ad. 0000220606172405, 19 Dez. 2006.
- ⁹² SPINACÉ, E.V., OLIVEIRA-NETO, A., FRANCO, E. G., LINARDI, M., GONZALEZ, E. R.; *Química Nova*, v. 27, 2004.
- ⁹³ CARMO, M., PAGANIN, V. A., ROSOLEN, J. M., GONZALEZ, E. R.; *J. Power Sources*, v. 142(1-2), p. 169-176, 2005.
- ⁹⁴ CARMO, M., DOS SANTOS, A. R., POCO, J. G. R., LINARDI, M.; *J. Power Sources*, v. 173, p. 860-866, 2007.
- ⁹⁵ MORENO-CASTILHA, C., LÓPEZ-RAMÓN, M. V., CARRASCO-MARÍN, F.; *Carbon*, v. 38, p. 1995-2001, 2000.
- ⁹⁶ TAKASU, Y., KAWAGUCHI, T., SUGIMOTO, W., MURAKAMI, Y.; *Electrochim. Acta*, v. 48, p. 3861-3869, 2003.
- ⁹⁷ GUHA, A., LU, W., ZAWODZINSKI, J. R. A., SCHIRALDI, D. A.; *Carbon*, v. 45, p. 1506-1517, 2007.
- ⁹⁸ PRADHAN, B. K., SANDLE, N. K.; *Carbon*, v. 37, p. 1323-1332, 1999.
- ⁹⁹ ANDERSON, M. L., STROUD, R. M., ROLISON, D. R.; *Nano Lett*, v. 2, p. 235-240, 2002.
- ¹⁰⁰ CHAN, K. Y., DING, J., REN, J., CHENG, S., TSANG, K. I.; *J. Mat. Chem.*, v. 14, p. 505-516, 2004.
- ¹⁰¹ YU, J. S., KANG, S., YOON, S. B., CHAI, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, p. 9382-9383, 2002.

- ¹⁰² CHAI, G. S., YOON, S. B., YU, J. S., CHOI, J. H., SUNG, Y. E.; *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 7074-7079, 2004.
- ¹⁰³ GÓMEZ DE LA FUENTE, J. L., MARTÍNEZ-HUERTA, M. V., ROJAS, S., TERREROS, P., FIERRO, J. L. G., PEÑA, M. A.; *Catal. Today*, v. 116, p. 422-432, 2006.
- ¹⁰⁴ OTAKE, Y., JENKINS, R. G.; *Carbon*, v. 31, p. 109, 1993.
- ¹⁰⁵ PARK, S. J., KIM, J. S.; *Carbon*, v. 39, p. 2011-2016, 2001.
- ¹⁰⁶ UNGÁR, T., GUBICZA, J., RIBÁRIK, G., PANTEA, C., ZERDA, T. W.; *Carbon*, v. 40, p. 929-937, 2002.
- ¹⁰⁷ KRISHNANKUTTY, N., VANNICE, M. A.; *Chem. Mat.*, v. 7, p. 754-763, 1995.
- ¹⁰⁸ SILVA, S. A. M., PEREZ, J., TORRESI, R. M., LUENGO, C. A., TICIANELLI, E. A., *Electrochim. Acta*, v. 44, p. 3565-3574, 1999.
- ¹⁰⁹ DONNET, J. P., BANSAL, R. C., WANG, M. J.; *Carbon Black: Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- ¹¹⁰ GARCÍA, A. B., CUESTA, A., MONTES-MORÁN, M. A., MARTÍNEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J. M. D.; *J. Coll. and Interface Sci.*, v. 192, p. 363-367, 1997.
- ¹¹¹ LORDI, V., YAO, N., WEI, J.; *Chem Mater*, v. 13, p. 733-737, 2001.
- ¹¹² PARK, G. G., YANG, T. H., YOON, Y. G., LEE, W. Y., KIM, C. S.; *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 28, p. 645-650, 2003.
- ¹¹³ GÓMEZ DE LA FUENTE, J. L., ROJAS, S., MARTÍNEZ-HUERTA, M. V., TERREROS, P., PEÑA, M. A., FIERRO, J. L. G.; *Carbon*, v. 44, p. 1919-1929, 2006.
- ¹¹⁴ COLMATI, F., ANTOLINI, E., GONZALEZ, E. R.; *Electrochim. Acta*, v. 50, p. 5496-5503, 2005.
- ¹¹⁵ TSOU, Y. M., ZHU, Z., ÇÃO, L., DE CASTRO, E., *Factors affecting DMFC Fuel Cell Performances and Commercialization Consideration, E-TEK division*, PEMEAS Fuel Cell Technologies. 39 Veronica Ave, Somerset NJ 08873.
- ¹¹⁶ LIZCANO-VALBUENA, W. H., PAGANIN, V. A., GONZALEZ, E. R.; *Electrochim. Acta*, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
- ¹¹⁷ KIM, H., LEE, W.; *Electrochim. Acta*, v. 52, p. 2620-2624, 2007.
- ¹¹⁸ VINKE, P., VAN DER EIJK, M., VERBREE, M., VOSKAMP, A. F., VAN BEKKUM, H.; *Carbon*, v. 32(4), p. 675-686, 1994.
- ¹¹⁹ CHEN, J. P., WU, S.; *Langmuir*, v. 20, p. 2233-2242, 2004.
- ¹²⁰ TICIANELLI, E. A., DEROUIN, C. R., REDONDO, A., SRINIVASAN, S.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 135, p. 2209, 1988.
- ¹²¹ POLTARZEWSKI, Z., STAITI, P., ALDERUCCI, V., WIECZAREK, W., GIORDANO, N.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 139, p. 761, 1992.
- ¹²² UCHIDA, Y., AOYAMA, N., EDA, A.; *J. Electrochem. Soc.*, v. 142, p. 4143, 1995.
- ¹²³ PAGANIN, V. A., TICIANALLI, E. A., GONZALEZ, E. R.; *J. Appl. Electrochem.*, v. 26, p. 297, 1996.
- ¹²⁴ ANTOLINI, E., GIORGI, L., POZIO, A., PASSALACQUA, E.; *J. Power Sources*, v. 77, p. 136-142, 1999.
- ¹²⁵ ZAWADZKI, J.; Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons. In: Thrower PA, editor, *Chem. and Phys. of carbon*, vol. 21, New York: Deaker, p. 147-380, 1989.
- ¹²⁶ PAINTER, P., STARCINIC, M., COLEMAN, M.; Determination of functional groups in coal by Fourier transform interferometry. In: *Fourier transform infrared spectroscopy*, v. 4, New York: Academic Press, p. 169-89, 1985.
- ¹²⁷ FANNING, P. E., VANNICE, M. A.; *Carbon*, v. 31(5), p. 721-730, 1993.

-
- ¹²⁸ SHIN, S., JANG, J., YOON, S.H., MOCHITA, I., *Carbon*, v. 35(12), p. 1739-1743, 1997.
- ¹²⁹ PRETSCH, E., CLERC, T., SEIBL, J., SIMON, W.; In: *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*, 2nd ed, New York: Springer-Verlag, , p. I5-I265, 1989.
- ¹³⁰ STARCINIC, M., TAYLOR, R. L., WALKER JR, P. L., PAINTER, P. C.; *Carbon*, v. 21(1), p. 69-74, 1983.
- ¹³¹ BINIAK, S., SZYMANSKI, G., SIEDLEWSKI, J., SWIATOWSKI, A.; *Carbon*, v. 35(12), p. 1799-1810, 1997.
- ¹³² MELDRUM, B. J., ROCHESTER, C. H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, v. 86(10), p. 1881-1884, 1990.
- ¹³³ BARKAUSKAS, J., DERVINYTE, M.; *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 69(5), p. 363-375, 2004.
- ¹³⁴ QIANG, Y., WANG, L., XIANG, W., ZHOU, J., TAN, Q.; *Polymer*, v. 48, p. 3444-3451, 2007.
- ¹³⁵ DONNET, J. P., BANSAL, R.C., WANG, M. J.; *Carbon Black: Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- ¹³⁶ CARMO, M., DOS SANTOS, A. R., OLIVEIRA-NETO, A., SPINACÉ, E. V., POCO, J. G. R., ROTH, C., et al.; *Ionics*, 2007; DOI 10.1007/s11581-007-0133-8