**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESEMPENHO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-TiO₂ E
ELETROCATALISADORES DE PtSn/C EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM ALIMENTADAS COM ETANOL E
COM H₂/CO EM ALTA TEMPERATURA.**

ROBERTA ALVARENGA ISIDORO

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS NA ÁREA DE TECNOLOGIA
NUCLEAR – MATERIAIS.**

ORIENTADORA:

DRA. ELISABETE INÁCIO SANTIAGO

**SÃO PAULO
2010**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DESEMPENHO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-TiO₂ E
ELETROCATALISADORES DE PtSn/C EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM ALIMENTADAS COM ETANOL E
COM H₂/CO EM ALTA TEMPERATURA.**

ROBERTA ALVARENGA ISIDORO

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS NA ÁREA DE TECNOLOGIA
NUCLEAR – MATERIAIS.**

ORIENTADORA:

DRA. ELISABETE INÁCIO SANTIAGO

**SÃO PAULO
2010**

Dedico este trabalho

*Aos meus pais Benedita Alvarenga Isidoro
e Sergio Vicente Isidoro.*

*Às minhas irmãs Renata e Rosana por
fazerem parte da minha vida.*

A Deus

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Dra. Elisabete Inácio Santiago por ter me orientado, ter acreditado em mim, pela amizade, pelas conversas, pelos ensinamentos, pelas discussões de resultados, enfim, por contribuir de forma positiva com o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao Dr. Estevam Vitorio Spinacè por toda a ajuda dispensada no laboratório.

Ao Dr. Fabio Coral Fonseca pela ajuda na interpretação de resultados.

Ao Mauro André Dresch que sempre esteve ao meu lado nos momentos que eu mais precisei.

Ao Dr. Marcelo Linardi pelo empenho em manter a estrutura do CCCH o que garantiu a realização deste trabalho.

Ao Bruno Ribeiro de Matos pela amizade e ajuda desde o momento em que iniciei meus experimentos no laboratório.

Ao Roberto pelo incentivo, ajudas e principalmente pela amizade incondicional.

À Valéria pelo auxílio nos experimentos eletroquímicos, pela discussão de resultados e principalmente pela sua amizade.

Ao Zak pelo auxílio com as medidas de impedância.

Aos amigos do laboratório que direta ou indiretamente contribuíram com meu trabalho: Adriana Napoleão, Almir de Oliveira Neto, Clayton, Dionísio, Edgar, Eliana Godói, Dra. Eliana M. Aricó, Edgar, Eric Robalinho, Gustavo Doubek, Fernanda, José Carlos (Zeca), Julio Nandenha, Lígia Lulio, Marcelo do Carmo, Marcelo Tusi, Marta, Meg, Michele, Natália, Rafael Bonifácio, Ricardo Piasentin, Ricardinho, Rita, Roberto, Rudy, Shay, Sirlane, Tânia, Thaís e Vilmária.

Aos amigos do laboratório de físico-química da Unesp Araraquara pelo auxílio nos experimentos eletroquímicos, em especial ao Denis Martins de Godoi.

Aos amigos da Empório Medicinal que sempre me apoiaram e incentivaram à seguir em frente, em especial à Cibele Jarmelo Matusso e ao Ricardo Matusso.

Aos amigos da Cia Terra Tatuapé que através da dança me ajudaram muito significativamente, mais do que pudessem imaginar.

Aos amigos que souberam entender que a distância era necessária para que meu sonho pudesse ser realizado.

A todos os meus familiares, pelo apoio e incentivo, em especial à minha avó Luiza da Silva Alvarenga (*in memoriam*).

Enfim, a todos que fazem parte da minha vida. Muito obrigada!

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução	1
1.1. Membrana de Nafion	5
1.1.1. Condução protônica do Nafion.....	9
1.1.2. Membranas orgânico-inorgânicas	11
1.2. Eletrocatalisadores	14
1.2.1. Monóxido de carbono (CO).....	15
1.2.2. Etanol.....	18
2. Objetivo.....	21
3. Experimental	22
3.1. Preparação de membranas híbridas Nafion-TiO ₂	22
3.2. Caracterização das membranas híbridas	23
3.2.1. Análise gravimétrica.....	23
3.2.2. Análise de difração de raios-X	24
3.2.3. Absorção de água.....	24
3.2.4. Energia dispersiva de raios X (EDX)	24
3.2.5. Análise de calorimetria de varredura diferencial.....	25
3.3. Preparo dos eletrocatalisadores	25
3.4. Caracterização dos eletrocatalisadores de PtSn/C	26
3.4.1. Análise de difração de raios-X (DRX) e energia dispersiva de raios-X (EDX).....	26
3.4.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)	27
3.4.3. Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	27
3.4.4. Medidas eletroquímicas.....	28
3.4.5. Stripping de CO	28
3.5. Medidas de polarização em célula a combustível unitárias	29
3.5.1. Medidas de polarização em célula a combustível de etanol direto (DEFC).....	30
3.5.2. Medidas de polarização em células a combustível unitárias alimentadas com misturas H ₂ /CO	30
4. Resultados e discussão	32
4.1. Síntese e caracterização das membranas.....	32
4.1.1. Análise gravimétrica.....	32
4.1.2. Análise de difração de raio X	33
4.1.3. Absorção de água.....	34
4.1.4. Energia dispersiva de raios X (EDX)	35
4.1.5. Análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	36
4.1.6. Condutividade elétrica.....	37

4.2. Síntese e caracterização de eletrocatalisadores PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool	40
4.2.1. Análise de difração de raio X (DRX) e energia dispersiva de raio X (EDX).....	40
4.2.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)	42
4.2.3. Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	44
4.2.4. Medidas eletroquímicas.....	52
4.3. Avaliação eletroquímica da reação de oxidação de CO	55
4.3.1. Stripping de CO	55
4.3.2. Curvas de polarização em células a combustível alimentadas com misturas H ₂ / CO	58
4.4. Avaliação de membranas híbridas e eletrocatalisadores em células a combustível de etanol direto (DEFC)	67
4.4.1. Avaliação de membranas híbridas Nafion-TiO ₂ em DEFC	67
4.4.2. Condutividade em membranas híbridas em etanol.....	68
4.4.3. Avaliação de eletrocatalisadores de PtSn/C em DEFC	70
4.4.4. Avaliação de eletrocatalisadores de PtSn/C em DEFC: efeito do fluxo.....	73
5. Conclusões	81
6. Etapas futuras	83
7. Referências bibliográficas	84

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1</i> – Gráfico de uma curva de polarização.....	3
<i>Figura 1.2</i> – Estrutura química do Nafion	5
<i>Figura 1.3</i> – Modelo de micelas invertidas proposto por Gierke. Adaptado da ref. 17... ..	7
<i>Figura 1.4</i> – Morfologia do Nafion de acordo com o grau de hidratação. Adaptado da ref. 18	8
<i>Figura 1.5</i> - Cobertura da superfície da platina por H ₂ e CO em função da temperatura. Figura adaptada da ref. 61	17
<i>Figura 3.1</i> – Diagrama esquemático da sequência experimental do preparo das membranas.....	23
<i>Figura 3.2</i> – Preparação dos eletrocatalisadores produzidos pelo método de redução por álcool [65].....	26
<i>Figura 4.1</i> – Difratomogramas de raios-X de Nafion-TiO ₂ com diferentes graus de incorporação de titânia: a) Nafion puro; b) 10%; c) 15% e d) 23%.....	33
<i>Figura 4.2</i> – Mapeamento de EDX dos elementos Ti e S por microscopia eletrônica de varredura de amostras de Nafion-TiO ₂ com a) 10% e b) 15% de titânia.	36
<i>Figura 4.3</i> – Análise de DSC para membranas de Nafion e Nafion-TiO ₂	37
<i>Figura 4.4</i> – a) condutividade elétrica do Nafion e Nafion-TiO ₂ em função da concentração de TIP para o gráfico na abcissa (□) 25°C, (○) 60°C e (Δ) 90°C. Para o gráfico da ordenada temos a condutância obtida através de curva de polarização medidas a (★) 80°C, (●) 120°C e (●) 130°C. b) gráfico de Arrhenius para Nafion e Nafion-TiO ₂ obtidos para diferentes concentrações de TIP. Adaptado da referência 41.....	38
<i>Figura 4.5</i> - DRX dos eletrocatalisadores de PtSn/C nas razões atômicas de: a) 50:50, b) 60:40, c) 70:30 e d) 80:20. (–) picos de difração de Pt; (–) picos de difração de SnO ₂	41
<i>Figura 4.6</i> – Micrografias de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 50:50 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanho de partícula.....	43
<i>Figura 4.7</i> – Micrografias de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 60:40 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanho de partícula.....	43

<i>Figura 4.8</i> – Micrografia de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 70:30 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanhos de partícula.	44
<i>Figura 4.9</i> – Micrografia de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 80:20 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanhos de partícula.	44
<i>Figura 4.10</i> – Espectros de Pt, Sn, C e O para amostras de PtSn/C com diferentes razões atômicas.....	46
<i>Figura 4.11</i> – Espectros de Pt para amostras de PtSn nas razões atômicas de a) 75:25 (comercial), b) 80:20 e c) 60:40.	48
<i>Figura 4.12</i> – Espectros de Sn para amostras de PtSn nas razões atômicas de a) 75:25 (comercial), b) 80:20 e c) 60:40.	49
<i>Figura 4.13</i> – Espectros de C para amostras de PtSn nas razões atômicas de a) 75:25 (comercial), b) 80:20 e c) 60:40.	50
<i>Figura 4.14</i> – Espectros de O para amostras de PtSn nas razões atômicas de a) 75:25, b) 80:20 e c) 60:40.....	51
<i>Figura 4.15</i> - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de Pt/C e PtSn/C em solução de etanol 2mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ com velocidade de varredura de 10mV.s ⁻¹	53
<i>Figura 4.16</i> - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de PtSn/C em solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ com velocidade de varredura de 10mV.s ⁻¹ , considerando apenas a varredura anódica.	54
<i>Figura 4.17</i> - Cronoamperometria medida em solução de etanol 1 mol.L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ em 0,5V.....	55
<i>Figura 4.18</i> – Voltamogramas de stripping de CO para eletrocatalisadores de PtSn/C e Pt/C.	57
<i>Figura 4.19</i> - Curvas de polarização de H ₂ /CO em Nafion puro com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20 e c) PtSn/C 75:25, operando a 85 °C. Cátodo com carga de Pt/C de 0,4 mg.cm ⁻² e ânodo com carga de 0,4 mgcatalisador.cm ⁻²	59
<i>Figura 4.20</i> - Curvas de polarização de H ₂ /CO em Nafion com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20 e c) PtSn/C 75:25, operando a 130 °C. Cátodo com carga de Pt/C de 0,4 mg.cm ⁻² e ânodo com carga de 0,4 mg.catalisador.cm ⁻²	61
<i>Figura 4.21</i> - Curvas de polarização de H ₂ /CO em Nafion-TiO ₂ com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: a) Pt/C, b) PtSn/C	

80:20 e c) PtSn/C 75:25, operando a 85 °C. Cátodo com carga de Pt/C de 0,4 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 0,4 mg.catalisador.cm⁻². 64

Figura 4.22 - Curvas de polarização de H₂/CO em Nafion-TiO₂ com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20 e c) PtSn/C 75:25, operando a 130 °C. Cátodo com carga de Pt/C de 0,4 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 0,4 mg.catalisador.cm⁻². 65

Figura 4.23 - Curvas de polarização e potência em DEFC: a) Nafion puro, b) Nafion-TiO₂ 10%, c) Nafion-TiO₂ 15% e d) Nafion-TiO₂ 22% operando a (□) 80 °C e (○) 130 °C; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Ânodo e cátodo de Pt/C (1,0 mg.cm⁻²). Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 68

Figura 4.24 – Condutividade elétrica do Nafion e Nafion-TiO₂ de 80°C a 130°C, medidas em etanol e em água. 69

Figura 4.25 - Curvas de polarização e potência em DEFC em Nafion puro com diferentes razões atômicas de PtSn/C: a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d)50:50, e) 75:25 (comercial) operando a (□) 80 °C e (○) 130 °C; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Cátodo de Pt/C (1,0 mg.cm⁻²). Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 71

Figura 4.26 - Curvas de polarização e potência em DEFC em Nafion-TiO₂ com diferentes razões atômicas de PtSn/C: a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d)50:50, e) 75:25 (comercial) operando a (□) 80 °C e (○) 130 °C; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Cátodo de Pt/C (1,0 mg.cm⁻²). Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 73

Figura 4.27 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion puro com diferentes eletrocatalisadores: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20, c) PtSn/C 70:30, d) PtSn/C 60:40, e) PtSn/C 50:50 e f) PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 80 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 75

Figura 4.28 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion puro com diferentes eletrocatalisadores: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20, c) PtSn/C 70:30, d) PtSn/C 60:40, e) PtSn/C 50:50 e f) PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 130 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 76

Figura 4.29 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion-TiO₂ com diferentes eletrocatalisadores: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20, c) PtSn/C 70:30, d) PtSn/C 60:40, e) PtSn/C 50:50 e f) PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 80 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Simbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 77

Figura 4.30 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion-TiO₂ com diferentes eletrocatalisadores: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20, c) PtSn/C 70:30, d) PtSn/C 60:40, e) PtSn/C 50:50 e f) PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 130 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Simbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹. 79

Índice de Tabelas

<i>Tabela 4.1</i> - Grau de incorporação de TiO ₂ em membranas híbridas em função do volume de TIP.	32
<i>Tabela 4.2</i> - tamanho de cristalito da titânia e porcentagem de absorção de água nas membranas de Nafion e Nafion-TiO ₂ com diferentes graus de incorporação.....	34
<i>Tabela 4.3</i> – Razão Ti:S em diferentes concentrações de titânia.....	35
<i>Tabela 4.4</i> – Energia de ativação para transporte protônico para híbridos Nafion-TiO ₂ produzidos com diferentes concentrações de titânia.	40
<i>Tabela 4.5</i> - Razões atômicas de Pt:Sn e tamanho de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool.	41
<i>Tabela 4.6</i> – Razão atômica entre Pt e Sn obtida por XPS. * Medidas de alta resolução. Erro: ±5%.	45
<i>Tabela 4.7</i> - sobrepotenciais de oxidação de CO em 1A.cm ⁻² a 85°C.	60
<i>Tabela 4.8</i> - sobrepotenciais de oxidação de CO em 1A.cm ⁻² a 130°C.	62
<i>Tabela 4.9</i> - sobrepotenciais de oxidação de CO em 0,7A.cm ⁻² a 80°C.	65
<i>Tabela 4.10</i> - Sobrepotenciais de oxidação de CO em 1A.cm ⁻² a 130°C.....	66

Resumo

Este trabalho teve como objetivo sintetizar eletrólitos híbridos de Nafion-TiO₂ e eletrocatalisadores de PtSn/C para a aplicação em células a combustível de oxidação direta de etanol (DEFC) em alta temperatura (130°C). Para tanto, partículas de TiO₂ foram incorporadas “*in-situ*” em membranas comerciais de Nafion via processo sol-gel. Os materiais resultantes foram caracterizados por análise gravimétrica, absorção de água, DSC, DRX e EDX. Eletrocatalisadores baseados em platina-estanho dispersos em carbono (PtSn/C), de diferentes composições, foram produzidos pelo método de redução por álcool e utilizados como eletrodos anódicos. Os eletrocatalisadores foram caracterizados por DRX, EDX, XPS e MET. A avaliação eletroquímica dos eletrocatalisadores foi realizada por voltametria cíclica, varredura linear anódica de monóxido de carbono (stripping de CO) e cronoamperometria. Ânodos de PtSn/C e cátodos de Pt/C comercial foram dispostos juntamente com os híbridos Nafion-TiO₂ para a formação do conjuntos membrana-eletrodos. A avaliação final dos materiais foi realizada por meios de curvas de polarização em células unitárias alimentadas com misturas padrão H₂/CO ou etanol no ânodo e com oxigênio no cátodo no intervalo de temperatura de 80 a 130°C. As análises demonstraram que o uso de membranas híbridas diminuiu o crossover de combustível, melhorando o desempenho da célula e que o eletrocatalisador PtSn/C 70:30, produzido pelo método de redução por álcool, foi o que demonstrou melhor desempenho para oxidação de etanol.

Abstract

In this work, Nafion-TiO₂ hybrid electrolytes and PtSn/C electrocatalysts were synthesized for the application in direct ethanol fuel cell operating at high temperature (130°C). For this purpose, TiO₂ particles were incorporated in commercial Nafion membranes by an "*in situ*" sol gel route. The resulting materials were characterized by gravimetric analysis, water uptake, DSC, XRD and EDX. Electrocatalysts based on carbon dispersed platinum-tin (PtSn/C), with different composition, were produced by alcohol-reduction method and were employed as anodic electrode. The electrocatalysts were characterized by XRD, EDX, XPS and transmission electronic spectroscopy. The electrochemical characterization was conducted by cyclic voltametry, carbon monoxide linear anodic voltammetry (CO stripping), and chronoamperometry. Membrane-electrodes assembly (MEAs) were formed with PtSn/C anodes, Pt/C cathodes and Nafion-TiO₂ hybrids. The performance of these MEA was evaluated in single-cell fed with H₂/CO mixture or ethanol solution at the anode and oxygen at the cathode in the temperature range of 80-130°C. The analysis showed that the hybrid membranes improved the DEFC performance due to crossover suppression and that PtSn/C 70:30 electrocatalysts, prepared by an alcohol reduction process, showed better performance in ethanol oxidation.

1. Introdução

Devido uma maior conscientização com relação à preservação do meio ambiente, várias fontes de energia alternativa têm sido avaliadas nos últimos anos. Dentre essas fontes, a célula a combustível tem surgido como uma alternativa promissora principalmente por ter aplicação móvel, estacionária e portátil a partir de energia limpa [1].

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, ou seja, produzem corrente pela reação eletroquímica de um combustível e um oxidante. As células a combustível são alimentadas continuamente, geralmente utilizando como combustível o hidrogênio (H_2) no ânodo e o oxigênio (O_2) como oxidante no cátodo, com a formação de água como produto da reação [2].

Existem vários tipos de células a combustível, sendo a classificação baseada no tipo de eletrólito utilizado e, por consequência, na temperatura de operação. Os tipos existentes são: célula a combustível alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell), célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell), célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbon Fuel Cell) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) [1].

Dentre os vários tipos de célula a combustível existentes destaca-se a PEMFC por apresentar elevada densidade de potência (1kW/kg), baixo peso, simplicidade de operação, alta estabilidade química e longevidade quando se

utiliza hidrogênio como combustível, a uma temperatura de operação de $\sim 80^{\circ}\text{C}$ [3,4,5].

A parte mais importante da PEMFC é o conjunto membrana-eletródo (MEA – *membrane electrode assembly*), o qual é composto por dois eletrodos de difusão de gás (EDG) separados por uma membrana polimérica. Os eletrodos são constituídos por uma camada difusora e uma camada catalisadora constituída, em geral, por platina (Pt). Os eletrodos de difusão de gás são responsáveis pelas reações eletroquímicas, a saber, reação de oxidação de H_2 (ROH) e reação de redução de O_2 (RRO), e também pela distribuição dos reagentes para os sítios catalíticos [1].

O eletrólito utilizado neste tipo de célula é o Nafion, uma membrana polimérica composta por uma cadeia de politetrafluoretileno (PTFE) e cadeias laterais de éter vinila com terminações sulfônicas ácidas (SO_3H). A presença das cadeias de PTFE confere ao Nafion excelente estabilidade química e mecânica e os grupamentos sulfônicos conferem condutividade protônica à membrana, comparável a um ácido inorgânico diluído [6,7,8]. Entretanto, a condutividade do Nafion é altamente dependente da quantidade de água presente em sua estrutura. Assim, o grau de hidratação da membrana é fundamental para que o transporte protônico ocorra, com valores de condutividade em torno de $0,1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para membranas úmidas a 80°C [9].

As reações envolvidas na PEMFC, quando utilizados hidrogênio e oxigênio como combustível e oxidante, respectivamente, são apresentadas a seguir:

Em geral, o desempenho de uma célula a combustível e, por consequência, dos seus componentes é dado em função de curvas de polarização, ou curvas da dependência do potencial com a densidade de corrente, conforme apresentada na Figura 1.1. O potencial (E^0) ideal de uma célula é de 1,23 V, porém, com as perdas existentes, também chamadas de irreversibilidades ou polarizações de operação, esse potencial diminui significativamente [10]. Na célula a combustível estão presentes pelo menos 3 sobrepotenciais: i) ativação, ii) queda ôhmica e iii) limitação por difusão [11].

Figura 1.1 – Gráfico de uma curva de polarização.

A polarização por ativação está diretamente relacionada às reações eletroquímicas, ou seja, ocorre quando a reação é controlada pela cinética na superfície do eletrodo. Esta polarização está relacionada principalmente a reação

de redução do oxigênio, considerada a reação mais lenta do processo. A polarização por queda ôhmica é decorrente das resistências elétricas impostas pelos eletrodos, eletrólitos e contatos. Na PEMFC a membrana polimérica é a principal responsável por essa resistência, observando-se uma queda do potencial em função da corrente. Essa polarização é governada pela primeira lei de Ohm. A polarização por transporte de massa é observada em altas correntes e decorre do esgotamento da espécie reagente na superfície do eletrodo fazendo com que a velocidade do processo seja determinada pela velocidade de chegada da espécie reagente à superfície [12].

A temperatura de operação usual de uma PEMFC é 80°C. Essa temperatura é imposta devido às limitações de condução protônica em membranas perfluoradas (Nafion) em temperaturas mais elevadas. Essa baixa temperatura de operação pode ser considerada uma limitação, uma vez que o aumento da temperatura da PEMFC poderia trazer benefícios para a célula a combustível, devido à diminuição de sobrepotenciais de polarização, resultantes do aumento da cinética das reações eletródicas, aumento da tolerância ao CO e outros contaminantes e melhora do gerenciamento de água e calor [13,14,15].

Outro fator a ser considerado na PEMFC é a umidificação externa dos gases. De uma maneira geral utiliza-se gases umidificados para que não haja queda no desempenho da célula por perda de condutividade da membrana devido a falta de umidificação da mesma. Porém, nas temperaturas usuais da PEMFC isso pode causar um encharcamento dos eletrodos, especialmente no cátodo, onde a água é produzida. Com o aumento da temperatura o gerenciamento da

água é facilitado, pois parte da água evapora, sendo mantido apenas o vapor d'água que entra com os reagentes [10,14]. Considerando que os processos eletrocatalíticos são termicamente ativados é de se esperar que a temperatura exerça influência positiva nas reações eletródicas envolvidas na PEMFC e diminua, portanto, os sobrepotenciais de ativação atribuídos, particularmente à reação de redução de oxigênio e reação de oxidação de CO.

1.1. Membrana de Nafion

O Nafion é um polímero orgânico com íons incorporados, também chamado de ionômero, que confere ao polímero a característica de condutor iônico. Em geral, o Nafion é caracterizado por possuir duas fases distintas, sendo uma polar e uma apolar, como pode ser visto na Figura 1.2. A fase hidrofílica (polar) é composta por cadeias laterais com terminações sulfônicas e a fase hidrofóbica (apolar) corresponde à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE). Este polímero possui baixa cristalinidade devido ao grande número de ramificações, sendo que o PTFE contribui com a parte cristalina e as cadeias sulfonadas com a parte amorfa [16].

Figura 1.2 – Estrutura química do Nafion

Através do peso equivalente (PE) do Nafion é possível calcular quantos monômeros estão em sequência. A fórmula matemática do PE é dada a seguir: $PE=100m+446$. O PE é o número em gramas de Nafion seco por mol de grupos sulfônicos, quando na forma ácida [6]. Para membranas comerciais o valor de m está em torno de 6, portanto o PE do Nafion está em torno de 1100g.mol^{-1} [17].

Nos últimos anos foi obtida uma grande quantidade de informações morfológicas do Nafion, por meio de técnicas de difração e espalhamento de raios X. Apesar disso, não existe consenso quanto ao modelo morfológico do Nafion, devido às suas propriedades intrínsecas, tais como baixa cristalinidade, o que dificulta a interpretação dos dados. Por volta dos anos 70, dados de espalhamento raios X demonstraram a existência de agregados iônicos, fazendo com que os modelos de estruturas iônicas predominassem. O uso de espectroscopia de espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS) e difração de raios X em altos ângulos (WAXD) comparou estruturas morfológicas do Nafion seco e úmido [17]. Para amostras secas de pesos equivalentes próximos, foram observados dois picos de espalhamento em dados de SAXS e um pico de difração em dados de WAXD, com clara tendência de diminuição das intensidades dos picos conforme a temperatura de análise se aproxima do ponto de fusão do PTFE. Em amostras hidratadas foram identificados três picos, os dois picos já existentes na amostra seca e um pico adicional em baixo ângulo, característico de um sistema composto por agregados iônicos com uma matriz semicristalina. Diante destas informações e de modelos existentes na época surgiu o modelo de micelas invertidas, como apresentado na Figura 1.3 [17].

Figura 1.3 – Modelo de micelas invertidas proposto por Gierke: a) distância inter-clusters; b) estrutura de conexões. Adaptado da ref. 17.

Ainda, esse modelo descreve o Nafion como um polímero composto por clusters iônicos esféricos, de diâmetro de $\sim 4\text{nm}$, interconectados por estreitos canais de $\sim 1\text{nm}$ (Figura 1.3a), formando uma rede de clusters percolados (Figura 1.3b).

Com a dissolução do Nafion foi possível avaliar o comportamento do polímero em diversos níveis de hidratação [18,19]. Análises de SAXS e SANS a partir de dispersões de Nafion em solventes polares mostraram uma separação de fase soluto-solvente, formando uma dispersão coloidal. A correlação deste comportamento com os dados obtidos do polímero seco possibilitou a evolução dos modelos morfológicos do Nafion, desde agregados isolados, agregados percolados, até a formação de redes de bastões conectados. Mudanças morfológicas ocorrem exclusivamente pela variação do percentual de água (solvente) na membrana, onde a partir desses dados foi possível presumir o seu comportamento nas condições de operação em células a combustível.

Com o desenvolvimento de uma técnica para dissolução do Nafion começaram os estudos de SAXS e SANS (espalhamento de nêutrons em baixos ângulos) em vários níveis de hidratação do Nafion [19,20]. Destes estudos surgiu uma das últimas contribuições relacionadas ao modelo estrutural do Nafion, como observado na Figura 1.4. A membrana seca possui clusters separados que vão tendo sua distância minimizada conforme aumenta o grau de hidratação do Nafion, fazendo com que os clusters percolem. Ocorre então uma reorganização estrutural modificando a estrutura inicial das micelas, fazendo com que se formem bastões conectados [18].

Figura 1.4 – Morfologia do Nafion de acordo com o grau de hidratação.
Adaptado da ref. 18

1.1.1. Condução protônica do Nafion

Durante a operação de uma célula PEMFC, os prótons originados no ânodo são transportados ao cátodo através do eletrólito. Esse transporte protônico, em PEMFC que utilizam membranas Nafion como eletrólito, pode ocorrer por dois mecanismos distintos: o mecanismo de Grotthuss e o mecanismo veicular [21,22].

No mecanismo de Grotthuss os prótons se deslocam pelo eletrólito através de uma série de moléculas de água, via ligações de hidrogênio e, no caso específico de transporte protônico em Nafion em PEMFC, sob efeito de um campo elétrico. De uma forma simplificada, este fenômeno pode ser visualizado como se os prótons fossem transportados de uma molécula de água para outra com concomitante reorganização das moléculas de água vizinhas [23]. De acordo com o mecanismo veicular, o movimento iônico ocorre por um arraste eletro-osmótico, similar ao processo de difusão molecular. Dessa forma, o íon é transportado junto com a água presente no eletrólito, utilizando-a como um veículo transportador nas suas diversas formas ácidas (H_3O^+ , H_5O_2^+ e H_9O_4^+), do ânodo ao cátodo por gradientes de concentração iônica [21], sofrendo grandes flutuações em função das condições de umidificação do eletrólito [24].

Os processos de transporte protônico podem ser influenciados pelo gerenciamento de água em células PEM quando em operação, uma vez que os mecanismos de transporte de prótons em Nafion são fortemente dependentes de transportadores de água. Os principais processos de gerenciamento de água são: (i) arraste eletro-osmótico e (ii) difusão reversa.

No arraste eletro-osmótico, as moléculas de água são arrastadas do ânodo ao cátodo juntamente com a água produzida na RRO ocasionando um acúmulo de água (encharcamento) na interface eletrodo-eletrólito do cátodo. Por outro lado, regiões desidratadas circundantes ao ânodo são formadas, proporcionando uma difusão reversa de veículos não-protonados (H_2O) do cátodo ao ânodo por gradiente de concentração de água no interior da membrana [25,26]. Esse processo de gerenciamento de água melhora as condições de umidificação no interior da membrana, diminuindo as diferenças de umidificação próximo aos eletrodos, permitindo o transporte contínuo de prótons.

As propriedades intrínsecas dos eletrólitos, como a condutividade, independem da sua espessura, sendo determinadas pela composição da microestrutura do ionômero polimérico, bem como as suas propriedades de absorção de água [25]. Por outro lado, o aumento da espessura do eletrólito aumenta o caminho do transporte protônico diminuindo a sua condutância. Desta maneira, o uso de eletrólitos menos espessos aumenta o desempenho de células PEMFC por diminuir o caminho do transporte protônico, diminuindo o efeito de queda ôhmica, além de auxiliar os processos de gerenciamento de água [27,28]. Entretanto, o uso de eletrólitos pouco espessos favorece o cruzamento de hidrogênio e oxigênio de forma direta (*crossover*), o que ocasiona a diminuição do potencial da célula e um consumo não-faradáico do combustível. Neste sentido um equilíbrio entre a espessura e condutância, favorecendo a condução protônica de modo satisfatório e impedindo o cruzamento direto de reagentes, é

fundamental para o aprimoramento tecnológico de operação em células PEMFC [26].

1.1.2. Membranas orgânico-inorgânicas

A limitação de temperatura de operação do Nafion decorre do aumento da pressão de vapor de água, fundamental para a condução protônica nessas membranas. Além disso, o Nafion possui baixa temperatura de transição vítrea ($\sim 110^{\circ}\text{C}$), o que faz com que o aumento da temperatura também contribua para a degradação da membrana. Por outro lado, como dito anteriormente, o aumento da temperatura em PEMFC traria melhoras para o sistema, tais como aceleração das reações eletroquímicas. Nesse contexto maneiras de modificar o eletrólito polimérico já existente ou produzir um eletrólito polimérico menos dependente de hidratação têm sido investigados [29,30].

Dentre as membranas alternativas ao Nafion, destacam-se o SPEEK (polietileno tercetona) e o PBI (polibenzimidazona), entre outros, sendo a PBI especificamente para operação em alta temperatura ($>150^{\circ}\text{C}$) [5,31,32]. Porém essas membranas apresentam problemas relacionados, particularmente quanto ao desempenho e estabilidade. Outra alternativa seria otimizar as propriedades do Nafion para operação em alta temperatura por meio da incorporação de óxidos higroscópicos, os quais atuariam diretamente na retenção de água em sua estrutura em altas temperaturas, sem comprometimento das propriedades fundamentais do Nafion [33]. Essas membranas são chamadas membranas orgânico-inorgânicas ou membranas compósitas e como fase inorgânica são comumente utilizados óxidos tais como TiO_2 (titânia), SiO_2 (sílica) e ZrO_2

(zircônia) [34,35,36]. A incorporação dessas partículas também pode ser vantajosa no sentido de diminuir o cruzamento de combustíveis, especialmente quando do uso de combustíveis líquidos, por atuar como uma barreira física na membrana. Além disso, em alguns casos, a temperatura de transição vítrea (T_g) do Nafion com uma fase inorgânica pode aumentar, o que confere à matriz polimérica uma maior estabilidade mecânica.

Estudos mostraram que a adição de pequenas frações da fase inorgânica aumenta a capacidade de absorção de água do Nafion [34,36]. A contribuição da segunda fase no aumento da capacidade de absorção de água decorre da presença de água estrutural da fase óxida capaz de atuar diretamente nas propriedades de absorção de água da membrana de Nafion. Adicionalmente tem sido descrito uma maior estabilidade de PEMFC quando do uso de membranas compósitas em elevadas temperaturas devido a melhora nas propriedades mecânicas do Nafion com a adição da fase cerâmica, observada pela variação da temperatura da T_g para valores mais positivos [37].

As membranas de Nafion modificadas podem ser denominadas híbridas ou compósitas dependendo da maneira como são produzidas [34,38]. No caso das membranas compósitas, a membrana é produzida por meio da mistura de uma solução de Nafion com o pó do óxido, com propriedades específicas, previamente preparado. A conformação do filme é obtida por moldagem (*casting*) [33]. No caso do compósito alguns pontos precisam ser levados em consideração, como espessura do filme formado, tamanho das partículas óxidas utilizadas e distribuição das partículas no filme, afinal todos esses parâmetros

influenciam tanto a capacidade de absorção quanto a retenção de água da membrana.

Nas membranas híbridas o processo de produção utiliza membranas comerciais de Nafion e a incorporação do óxido é feita “*in situ*” diretamente na membrana, geralmente utilizando o processo sol-gel [38,39]. Uma das principais vantagens da obtenção de membranas híbridas é a possibilidade de controlar o tamanho das partículas de óxido, determinado pelo tamanho do cluster do Nafion e também da distribuição dessas partículas dada pelo favorecimento da reação de hidrólise de rotas sol-gel em meio aquoso, ou seja, na região hidrofílica do filme [38]. Contudo a reação de formação do óxido precisa ser muito bem controlada, principalmente para evitar a formação de espécies instáveis, resultado das incompletas e/ou rápidas reações de hidrólise e condensação, passíveis de lixiviação.

Devido a fragilidade térmica do Nafion, em comparação às fases cerâmicas, as reações de produção “*in-situ*” das partículas no Nafion devem ocorrer em baixas temperaturas (<150°C). Porém, a produção de estruturas cerâmicas cristalinas ocorre, em geral, em elevadas temperaturas (>300°C). De uma maneira geral, a produção de membranas híbridas ocorre em temperatura ambiente. A vantagem é a produção de fases nanoparticuladas, porém a formação de materiais amorfos e passíveis de lixiviação têm sido relatadas [40]. Nesse contexto a busca por metodologias que possibilitem a formação de nanopartículas cristalinas “*in situ*” em baixas temperaturas e sem o

comprometimento das propriedades fundamentais do Nafion é um dos objetivos deste estudo.

1.2. Eletrocatalisadores

Os eletrodos utilizados em PEMFC, também chamados de eletrodos de difusão de gases (EDG), geralmente são formados por uma camada difusora e uma camada catalisadora. A camada difusora, do inglês *gas diffusion layer* (GDL), é formada por carbono (negro de acetileno), com um determinado grau de hidrofobicidade (PTFE), depositados sobre um substrato estrutural, tecido ou papel de carbono. O GDL tem como principal característica o livre acesso do gás, em geral umidificado, à camada catalisadora, e propriedades de condução elétrica [10,14,41].

A camada catalisadora é formada geralmente por nanopartículas de platina e suas ligas suportadas em carbono de alta área superficial. A Pt tem sido utilizada como eletrocatalisador em ambos, ânodo e cátodo. Contudo, problemas associados à presença de contaminantes, quando da utilização de hidrogênio proveniente de reforma, e devido à lenta cinética da reação de redução do oxigênio faz com que o desenvolvimento de eletrocatalisadores binários, ternários ou quaternários seja necessário. O desenvolvimento de catalisadores se baseia nos resultados de polarizações obtidos em eletrocatalisadores convencionais ideal para ser utilizado no ânodo quando da utilização de H₂ puro como combustível. Um exemplo disso é o dado que mostra que cerca de 20 a 35% da eficiência da célula é sacrificada em decorrência do elevado sobrepotencial da RRO, que pode chegar a 400mV [42]. Muitos estudos,

particularmente baseados em eletrocatalisadores combinados de Pt e elementos oxofílicos (Ni, Fe, Co), apesar de apresentarem melhor desempenho quando comparados à Pt, apresentam baixa estabilidade quando em operação [43]. Com relação aos eletrocatalisadores anódicos, como citado anteriormente, o maior obstáculo está no desenvolvimento de eletrocatalisadores e de metodologias de síntese que promovam a oxidação eficiente de alcoóis, utilizados como combustíveis e seus intermediários. Nesse contexto, nos últimos anos muitos estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver eletrocatalisadores eficientes, tanto para aplicação como ânodo quanto para o cátodo.

1.2.1. Monóxido de carbono (CO)

A produção de H_2 a partir de reforma de hidrocarbonetos sempre deixa traços de CO que envenenam os eletrocatalisadores utilizados no ânodo, mesmo quando encontrados em pequena quantidade ($<10\text{ppm}$) [44,45,46].

Existem três possibilidades de adsorção de CO, dependendo do grau de recobrimento de CO, da estrutura cristalina e do potencial de eletrodo: CO linear, CO ligado por ponte e CO multiligado, CO_L , CO_B e CO_M , respectivamente. A adsorção de CO_L envolve um sítio de Pt e uma molécula de CO. A adsorção de CO_B corresponde a adsorção de uma molécula de CO em dois sítios de Pt e no CO_M a adsorção de uma molécula de CO ocorre em mais de 2 sítios de Pt. Em geral, a adsorção de CO_L é majoritária e mais forte – por isso são também denominadas espécies fortemente adsorvidas – e a sua oxidação ocorre em potenciais mais positivos. Por outro lado, para espécies mais fracamente

adsorvidas (particularmente CO_B) a oxidação ocorre em potenciais mais negativos [47,48].

Mudanças termodinâmicas e cinéticas no processo de adsorção do CO contribuem para uma maior tolerância ao CO, como comprovam alguns estudos, demonstrando que a oxidação do CO ocorre em potenciais cada vez menores conforme a temperatura aumenta, porém as características do eletrocatalisador influenciam muito na melhora ou não do sistema [49].

Diante dos problemas relacionados ao envenenamento por CO muitos estudos começaram a ser feitos no sentido de desenvolvimento de catalisadores binários à base de Pt e elementos oxofílicos, tais como Sn, Ru, Mo, Rh, Os e/ou catalisadores alternativos a Pt, tais como Pd e Ce [50,51,52].

O aumento da tolerância ao CO em eletrocatalisadores baseados em Pt tem sido associado a três mecanismos fundamentais: i) mecanismo bifuncional [53], ii) efeito eletrônico [54,55] e iii) mecanismo de oxidação química via reação de deslocamento da reação de água-gás (water gas shift reaction) [56].

No mecanismo bifuncional o CO se adsorve preferencialmente na Pt, enquanto o segundo metal (M= Sn, Ru, Rh, entre outros) produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados, os quais oxidam o CO, deixando os sítios de Pt livres. O mecanismo pode ser visto nas equações abaixo:

No efeito eletrônico ocorre o enfraquecimento da energia de ligação entre a Pt e o CO devido a forte interação entre a Pt e o segundo elemento na liga.

Acredita-se que o mecanismo bifuncional seja o responsável pela maior tolerância de alguns eletrocatalisadores ao CO, porém, ainda existem muitos debates relacionados ao real mecanismo de tolerância ao CO [57].

O aumento da temperatura seria uma das maneiras de diminuir o envenenamento por CO dos sítios de Pt, como pode ser observado na Figura 1.5 que mostra a relação do grau de recobrimento de CO em função da temperatura. Claramente, é observada uma tendência de diminuição do grau de recobrimento de CO com o aumento da temperatura (acima de 100°C). Em contrapartida o grau de recobrimento de H₂ aumenta significativamente com o aumento da temperatura, exatamente porque os sítios de Pt encontram-se livres para a adsorção de H₂ [58].

Figura 1.5 - Cobertura da superfície da platina por H₂ e CO em função da temperatura. Figura adaptada da ref. 58

Recentes avanços na síntese de eletrocatalisadores binários nanoparticulados têm demonstrado bom desempenho com relação ao envenenamento causado pelo CO. Em geral, a síntese de eletrocatalisadores

suportados em carbono é realizada por rotas químicas baseadas na redução de precursores metálicos em meio aquoso. Existem vários métodos de preparo de eletrocatalisadores que variam de acordo com os metais utilizados, a estrutura esperada do eletrocatalisador (liga ou fase segregadas), o tamanho de partícula desejado, entre outras variáveis. Dentre os vários métodos utilizados tem-se: deposição espontânea, o poliol modificado, processo de deposição química, método de redução por álcool, entre outros [59,60,61,62]. Nesse estudo o método utilizado foi o de redução por álcool, que foi desenvolvido no IPEN e tem se mostrado um método confiável e reprodutível.

1.2.2. Etanol

O combustível padrão para a operação de uma PEMFC é o H_2 , amplamente utilizado por produzir maiores densidades de corrente [1]. Em geral, o H_2 utilizado em PEMFC é altamente puro, proveniente da eletrólise da água. Contudo, o hidrogênio proveniente da eletrólise da água apresenta um elevado custo de produção, o que torna inviável a sua utilização. Uma alternativa ao hidrogênio produzido por eletrólise da água seria aquele produzido por reforma de um combustível primário. Em geral, a produção de hidrogênio pode ocorrer a partir da conversão de hidrocarbonetos (reforma a vapor), entretanto a presença de traços de monóxido de carbono (CO) e outros contaminantes no combustível faz com que o desempenho da célula diminua significativamente devido ao envenenamento dos sítios de Pt [63,46]. Cabe ressaltar também que os problemas relacionados à estocagem e transporte deste tipo de combustível devem ser considerados [61,64].

O uso de combustíveis líquidos tem sido largamente estudado, apesar de sua baixa atividade eletroquímica quando comparado ao hidrogênio [64]. Dentre estes, alcoóis tais como metanol, etanol, etilenoglicol, entre outros. O etanol tem recebido destaque nos últimos tempos por ser renovável, menos tóxico que o metanol e com possibilidade de produção em grande quantidade através da biomassa. Além disso, é um combustível estratégico para o Brasil, já que tem sido produzido, distribuído e utilizado largamente há mais de 20 anos. O eletrocatalisador de Pt/C não é o mais eficiente para uso em DEFC (célula a combustível de etanol direto), pois os subprodutos gerados pela oxidação do etanol envenenam sua superfície [64]. A formação de intermediários (subprodutos) ocorre devido à dificuldade da quebra da ligação C-C do etanol, fazendo com que a completa oxidação do etanol a CO₂ seja pouco favorecida. Existem algumas controvérsias com relação às etapas do mecanismo de oxidação do etanol, mas em geral, é conhecido que os principais intermediários da oxidação de etanol são o ácido acético e acetaldeído, sendo então a reação interrompida nessa etapa. Se a reação de oxidação do etanol fosse completa seria dada pela equação abaixo.

Porém a reação de etanol é incompleta e uma das equações propostas é:

A reação de formação de acetaldeído (CH_3CHO) geralmente ocorre em altos potenciais ($E > 0,8\text{V}$ vs. ERH) enquanto a formação de ácido acético ocorre a baixos potenciais ($E < 0,6\text{V}$ vs. ERH) [65].

Muitos eletrocatalisadores vêm sendo estudados nos últimos anos, tanto eletrocatalisadores binários quanto ternários [66,67,68]. Porém os eletrocatalisadores de PtSn/C são considerados os mais ativos em célula a combustível de etanol direto (DEFC) [69].

Alguns estudos demonstram que eletrocatalisadores baseados em Pt e óxidos de Sn (PtSnOx) apresentam maior atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de etanol quando comparados às ligas de PtSn [77]. Os autores atribuíram a elevada atividade eletrocatalítica apresentada pelo PtSnOx/C ao favorecimento da reação de oxidação de etanol via mecanismo bifuncional. Em eletrocatalisadores compostos por fases segregadas, tais como Pt e SnOx, o parâmetro de rede de Pt não é alterado, o que favorece nos sítios de platina a adsorção de etanol, enquanto que as espécies oxigenadas provenientes da fase óxida presente na vizinhança da Pt, auxiliam na oxidação de subprodutos de etanol [70].

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a síntese e a caracterização de membranas híbridas Nafion-TiO₂ e eletrocatalisadores de PtSn/C, de diferentes composições, produzidos pelo método de redução por álcool e a avaliação dos materiais otimizados em células a combustível alimentadas com H₂/CO e etanol direto (DEFC) em alta temperatura (130°C).

3. Experimental

3.1. *Preparação de membranas híbridas Nafion-TiO₂*

O híbrido Nafion-TiO₂ foi sintetizado pelo método sol-gel modificado. A síntese do TiO₂ foi feita usando como matriz polimérica o Nafion 115 e como precursor do óxido, o isopropóxido de titânio (TIP, Aldrich). As membranas de Nafion foram secadas a 110°C/24h em estufa a vácuo e, posteriormente, imersas em etanol absoluto (ambiente sol-gel) por 1h. Em um frasco foram adicionados 2, 3, 4, 5 e 10mL de uma solução de 30% de TIP à membrana Nafion, onde permaneceu por 1h sendo que o volume total das soluções foi ajustado para 22mL com a adição de etanol absoluto. Para a formação do peróxido de titanila (Ti-peroxy), foi adicionado peróxido de hidrogênio H₂O₂ (30%, Merck) na razão molar TIP:H₂O₂ de 1:12 [71].

Posteriormente, a membrana foi submetida a dois tratamentos térmicos consecutivos a 75 °C por 12 h em frasco fechado e, em seguida, nas mesmas condições em frasco aberto para a formação do gel e precipitação das nanopartículas, respectivamente. As membranas foram lavadas exaustivamente em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e água a 75 °C para remoção de resíduos. O esquema de síntese das membranas Nafion-TiO₂ é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Diagrama esquemático da sequência experimental do preparo das membranas.

3.2. Caracterização das membranas híbridas

3.2.1. Análise gravimétrica

A análise gravimétrica foi utilizada para estimar o grau de incorporação de titânia na matriz de Nafion. Essa análise foi feita por diferença de massa da membrana de Nafion antes e depois da incorporação. Para isso, a membrana foi secada a 110°C por 24h em estufa a vácuo e, quando em temperatura ambiente, foi pesada (m_i). Após a incorporação da titânia e sucessivas lavagens para eliminação de resíduos de síntese, a membrana foi novamente colocada em estufa a vácuo, sob as mesmas condições anteriores, e foi pesada novamente (m_f). O cálculo utilizado para análise do grau de incorporação de TiO_2 nas membranas híbridas é apresentado a seguir:

$$\%TiO_2 = \frac{m_f - m_{iX}}{m_i} 100 \quad [5]$$

3.2.2. *Análise de difração de raios-X*

A identificação das fases de TiO_2 nas membranas híbridas foi realizada por meio de análise de difração de raios-X em um difratômetro Multiflex (Rigaku), usando radiação $Cu K\alpha$ na faixa de 2θ entre 20° e 80° e $2^\circ \cdot min^{-1}$.

3.2.3. *Absorção de água*

As membranas híbridas foram secadas por 3h a $110^\circ C$ e foram pesadas (ms). As mesmas membranas foram colocadas em água a $80^\circ C$ por 1h e pesadas para a obtenção da massa úmida (mu). A capacidade de absorção de água (ΔM) pela membrana foi calculada a partir da seguinte relação:

$$\Delta M = \frac{mu - ms}{ms} 100 \quad [6]$$

3.2.4. *Energia dispersiva de raios X (EDX)*

As análises de EDX foram feitas para avaliar a distribuição das partículas nas membranas compósitas. O mapeamento de titânio (Ti) e de enxofre (S) foi realizado com o objetivo de avaliar a distribuição de ambos na membrana. Para estas análises, as amostras foram cortadas transversalmente por cisalhamento após o resfriamento em nitrogênio líquido. Após o corte, as amostras foram posicionadas nos porta-amostras do equipamento para observação da seção transversal (espessura). As medidas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura equipado com analisador de EDX Philips XL30.

3.2.5. Análise de calorimetria de varredura diferencial

As análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram realizadas em membranas úmidas no equipamento Mettler/Toledo sob uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ no intervalo de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com o intuito de estimar a temperatura de transição vítrea das membranas híbridas e Nafion não modificado.

3.3. Preparo dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores de PtSn/C foram preparados pelo método de redução por álcool nas razões atômicas de 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20. O processo de redução por álcool foi desenvolvido no IPEN e se mostrou promissor para a produção de eletrocatalisador de PtSn [62]. Além de ser um procedimento simples e reprodutível, possibilita a produção de eletrocatalisadores com boa distribuição das partículas e boa atividade eletrocatalítica na eletrooxidação de alcoóis [62]. A metodologia de preparação dos eletrocatalisadores de PtSn/C pelo método de redução por álcool é apresentada na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Preparação dos eletrocatalisadores produzidos pelo método de redução por álcool [62].

Como precursores dos metais foram utilizados ácido cloro platínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck). Como agente redutor foi utilizado o etilenoglicol e o carbono Vulcan XC-72 (Cabot), previamente tratado em atmosfera de hidrogênio, foi utilizado como suporte.

Os sais foram dissolvidos em etilenoglicol e a essa mistura foi adicionado carbono como suporte. A mistura foi tratada em ultrassom de ponta por 10 minutos e refluxada por 3 h. A mistura foi então filtrada e o sólido formado foi lavado exaustivamente com água e seco a 75°C por 3 h.

3.4. Caracterização dos eletrocatalisadores de PtSn/C

3.4.1. Análise de difração de raios-X (DRX) e energia dispersiva de raios-X (EDX)

A análise de DRX em eletrocatalisadores de PtSn/C preparados pelo método de redução por álcool foi realizada com objetivo de identificar as fases formadas e estimar o tamanho de cristalito. As medidas foram feitas em um

difratômetro Rigaku Multiflex com radiação $\text{CuK}\alpha$ no intervalo de 2θ de 20° - 90° e velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$.

As análises de EDX foram feitas para avaliar a razão atômica entre Pt e Sn. Para esta análise as amostras foram posicionadas nos porta-amostras. As medidas foram feitas em um microscópio Philips XL30.

3.4.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de MET foram feitas para verificar a distribuição das partículas no suporte de carbono e verificar o tamanho das partículas formadas. As amostras foram dispersas em grade de cobre e as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200kV).

3.4.3. Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas para a obtenção de informações químicas e análises elementares da superfície dos eletrocatalisadores. A análise foi realizada em espectrômetro UNI-SPECS UHV numa pressão de 10^{-6} Pa. Para a análise de XPS a amostra é colocada em um ultra-vácuo e exposta a raios-X de baixa energia. A excitação induzida na amostra produz a emissão de fotoelétrons das camadas interiores dos átomos da superfície. A energia desses elétrons é característica para cada elemento. A área dos picos característicos é uma medida da quantidade do elemento e a forma e posição dos picos mostra o estado químico de cada elemento estudado [72].

3.4.4. Medidas eletroquímicas

O perfil eletroquímico e a atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores de PtSn/C para a reação de oxidação de etanol foram investigados por voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando-se uma célula eletroquímica de 3 compartimentos. Para efeito de comparação, eletrocatalisadores de Pt/C e PtSn/C comercial (Etek) também foram avaliados eletroquimicamente. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina. O eletrodo de trabalho foi preparado por camada ultrafina porosa. Para tanto, foi preparada uma solução com 25µg de eletrocatalisador, 1mL de isopropanol e 25µL de solução de Nafion 5%. Esta solução foi misturada em ultrassom e 25µL dessa mistura foi depositado no eletrodo de carbono vítreo, previamente polido. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução de ácido sulfúrico H_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} no intervalo de potencial de 0,1 e 0,8V vs ERH, na ausência ou presença de etanol. As medidas de cronoamperometria foram realizadas em solução de etanol $1,0\text{mol.L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$ no potencial de 0,5V por 1h. Previamente às medidas, a célula eletroquímica foi desoxigenada com nitrogênio gasoso (N_2). As medidas eletroquímicas foram feitas usando um potenciostato/galvanostato (PGSTAT 128N - AUTOLAB).

3.4.5. Stripping de CO

Foram realizados experimentos de varredura linear de oxidação de CO, também chamados de *stripping* de CO, em eletrodos de difusão de gás baseados

em PtSn/C em uma célula a combustível configurada como uma célula de 3 eletrodos. Para isso o ânodo baseado em Pt/C e PtSn/C foi posicionado como eletrodo de trabalho, enquanto que o cátodo baseado em Pt/C comercial com contínua alimentação de hidrogênio foi considerado o eletrodo de referência de hidrogênio e contra-eletrodo. Previamente às medidas, o eletrodo de trabalho foi desoxigenado com N₂. Nessa etapa, um voltamograma cíclico na ausência de CO foi obtido no intervalo de potenciais de 0,1 a 0,9V vs ERH e velocidade de varredura de 20mV.s⁻¹.

A oxidação de CO foi procedida com a alimentação do eletrodo de trabalho com uma mistura H₂/CO (1000ppm) polarizado em 0,2V por 15 min. Para retirada do excesso de CO, uma vez que a técnica consiste na oxidação de uma monocamada de CO na superfície do eletrodo, foi feita uma purga, sob polarização com N₂ por 20 minutos.

O *stripping* de CO foi então realizado no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9V vs ERH em velocidade de varredura de 20mV.s⁻¹.

3.5. Medidas de polarização em célula a combustível unitárias

As medidas foram feitas através de curvas de polarização obtidas galvanostaticamente em células a combustível unitárias. Os eletrodos de difusão de gás foram formados por uma camada difusora e uma catalisadora. A camada difusora foi formada pela deposição por filtração no tecido de carbono de uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72R, Cabot) e Teflon (PTFE – TE – 306 A, Dupont). A camada catalisadora foi formada por uma mistura de eletrocatalisador com Nafion depositados sobre a camada difusora. Os conjuntos

membrana-eletrodos (MEAs) de 5cm^2 foram preparados por prensagem a quente a 140°C e pressão de 1000kg.cm^{-2} por 5 minutos.

3.5.1. Medidas de polarização em célula a combustível de etanol direto (DEFC)

As medidas de polarização de DEFC foram conduzidas utilizando-se eletrodos de difusão de gás com carga de Pt e Nafion de 1mg de Pt.cm^{-2} e 30% em massa, respectivamente, em ambos os eletrodos.

Para o cátodo o electrocatalisador utilizado foi a Pt/C comercial, enquanto que como ânodo utilizou-se electrocatalisadores de Pt/C e PtSn/C comerciais e produzidos pelo método de redução por álcool. Como eletrólito, foram utilizadas membranas de Nafion e híbridas Nafion-TiO₂ com várias concentrações de titânia.

No ânodo foi utilizado etanol com concentração de 2mol.L^{-1} e fluxos de 2, 5 e 10mL.min^{-1} . O etanol foi alimentado em temperatura ambiente por meio de uma bomba peristáltica (Masterflex). As temperaturas de ambos célula e O₂ utilizadas nas medidas foram de 80°C e 130°C e pressão absoluta de 3 atm no cátodo.

3.5.2. Medidas de polarização em células a combustível unitárias alimentadas com misturas H₂/CO

Os conjuntos membrana-eletrodos (MEAs) de 5cm^2 foram preparados por prensagem a quente a 140°C e pressão de 1500kg.cm^{-2} por 30 minutos. Os EDGs

apresentaram uma carga de catalisador e Nafion de $0,4\text{mg.cm}^{-2}$ e 35%, respectivamente.

Previamente às medidas de polarização em CO, foi realizada uma medida de H_2 puro sob as mesmas condições operacionais após ativação a 0,7V por 2h. Para o cátodo o eletrocatalisador utilizado foi a Pt/C comercial; para o ânodo os eletrocatalisadores utilizados foram Pt/C e PtSn/C, ambos comerciais e PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool. Após testes de membranas híbridas em H_2 puro, optou-se por realizar todos os testes de polarização na presença de H_2/CO com membranas Nafion- TiO_2 10% em massa. Para efeito de comparação os eletrocatalisadores também foram testados com membrana de Nafion 115.

As medidas de polarização na presença de CO foram realizadas alimentando-se o ânodo com misturas padrão de H_2/CO com concentrações de 100, 1.000 e 10.000ppm de CO. As temperaturas de hidrogênio, oxigênio e célula utilizada foram, respectivamente, 100°C , 90°C e 85°C e pressão de hidrogênio de 2,0 atm e de oxigênio de 1,7 atm. Para as medidas em alta temperatura, utilizou-se a idêntica temperatura de 130°C para hidrogênio, oxigênio e célula e pressões absolutas de hidrogênio e oxigênio de 3 atm. As curvas de polarização na presença de CO foram obtidas após ativação a 0,8V por 2h.

4. Resultados e discussão

4.1. Síntese e caracterização das membranas

O método sol-gel com etapa posterior de peptização foi adaptado para a formação de membranas híbridas Nafion-TiO₂ em baixa temperatura sem o comprometimento de suas propriedades químicas, estruturais ou morfológicas. As membranas híbridas foram caracterizadas em termos de condutividade iônica, absorção e retenção de água e propriedades mecânicas.

4.1.1. Análise gravimétrica

A Tabela 4.1 apresenta os valores de grau de incorporação de titânia na membrana em função da concentração inicial de TIP. Pode-se observar que o grau de incorporação dentro da faixa de volume de TIP estudada aumenta com o aumento do volume de precursor (concentração), tendo como valor mínimo e máximo de grau de incorporação de 10% a 23%, respectivamente. Pode-se notar, ainda, que a incorporação de titânia foi somente efetiva para volumes iniciais de TIP maiores ou iguais a 3mL (0,136mol.L⁻¹). Abaixo desta concentração não foi possível determinar o grau de incorporação de TiO₂ nas membranas híbridas produzidas.

Tabela 4.1 - Grau de incorporação de TiO₂ em membranas híbridas em função do volume de TIP.

[TIP] mol.L ⁻¹	xTiO ₂ / % em massa
0,136	10
0,182	15
0,227	22
0,455	23

4.1.2. Análise de difração de raio X

A análise de difração de raios-X mostra que a titânia incorporada pelo método sol-gel é cristalina com picos característicos da fase anatase, conforme observado na Figura 4.1. Esses picos de difração são mais evidentes em amostras híbridas com grau de incorporação acima de 15%. No difratograma do Nafion é observado um pico $\sim 38^\circ$, referente a fração cristalina do polímero.

Figura 4.1 – Difrátogramas de raios-X de Nafion-TiO₂ com diferentes graus de incorporação de titânia: **a)** Nafion puro; **b)** 10%; **c)** 15% e **d)** 23%.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer (eq.7) usando o pico (101) do plano de reflexão de Bragg [73]. O valor médio encontrado ficou entre 4,5 e 6,0nm, como mostra a Tabela 4.2, sendo que quanto maior a quantidade de titânia maior o tamanho de cristalito ou mesmo a aglomeração das partículas.

$$d = \frac{0,9\lambda}{B.\cos.\theta} \quad [7]$$

, onde d é o tamanho do cristalito, λ o comprimento de onda, θ o ângulo do pico e B a largura do pico à meia altura.

Os valores de tamanho médio de cristalito são condizentes com os diâmetros de clusters iônicos do Nafion [17], o que indica que uma fração dessas partículas está, de fato, localizada na fase amorfa do polímero e, por consequência, pode participar do processo de condução protônica do Nafion.

Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito da titânia e porcentagem de absorção de água nas membranas de Nafion e Nafion-TiO₂ com diferentes graus de incorporação.

<i>TiO₂ (% em massa)</i>	<i>Tamanho de partícula nm</i>	<i>Absorção de água (% em massa)</i>
0	0	34
10	4,7	24
15	5,5	18
22	6,0	20

4.1.3. Absorção de água

A Tabela 4.2 apresenta os valores de absorção de água (*water uptake*) em função do grau de incorporação de titânia em membranas híbridas. Para efeito de comparação, o valor de absorção de água para o Nafion também é apresentado. A análise de absorção de água mostra que a adição de titânia na membrana faz com que a quantidade de água absorvida pela membrana diminua. A grande quantidade de titânia na fração amorfa do Nafion pode interferir na absorção de água devido ao efeito de impedimento estérico promovido pela aglomeração das partículas. De fato, dados da literatura mostram que a absorção de água em membranas Nafion-SiO₂ é incrementada em amostras com baixo grau de incorporação da fase inorgânica [74]. Isso porque a produção de titânia ocorre na

parte hidrofílica da membrana, fazendo com que a área de maior absorção de água da membrana diminua.

O Nafion puro absorve cerca de 34% de água, enquanto que as membranas modificadas não ultrapassam 25% de absorção, quando comparado ao Nafion, e tende a diminuir com o aumento da quantidade de titânia na membrana.

4.1.4. Energia dispersiva de raios X (EDX)

O mapeamento de titânio e enxofre foi realizado por EDX com o intuito de avaliar a presença e a distribuição da titânia na seção transversal (espessura) das membranas híbridas.

Na Figura 4.2 é observado que os elementos Ti e S mapeados por EDX estão distribuídos de forma homogênea para as membranas híbridas independentemente do grau de incorporação. Essa observação é corroborada pela relação Ti:S estimada pelo mapeamento por EDX, como apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Razão Ti:S em diferentes concentrações de titânia

% TiO ₂	Razão Ti:S		
	Região 1	Região 2	Região 3
10	8,9	9,5	10,6
15	8,7	9,4	10,4

Figura 4.2 – Mapeamento de EDX dos elementos Ti e S por microscopia eletrônica de varredura de amostras de Nafion-TiO₂ com a) 10% e b) 15% de titânia.

4.1.5. Análises de calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi utilizada com o objetivo de avaliar a temperatura de transição vítrea do Nafion com a incorporação da fase inorgânica. O aumento da Tg está associado com o aumento da estabilidade mecânica do polímero, uma vez que a fase inorgânica pode atuar como um reforço estrutural. Com base nos dados de DSC para as membranas de

Nafion e híbridas não foi observada uma variação positiva na Tg do Nafion com a incorporação de titânia, como pode ser visto na Figura 4.3. Ao contrário, uma pequena diminuição da Tg foi evidenciada para as membranas híbridas. Esse resultado indica que a titânia, provavelmente não se encontra majoritariamente na fase cristalina da membrana (esqueleto de PTFE) – responsável pela estabilidade mecânica do polímero.

Contudo, é importante salientar que a diminuição da Tg não indica que as membranas híbridas apresentam menor estabilidade mecânica, mas que a presença da fase inorgânica não altera, significativamente, essa propriedade.

Figura 4.3 – Análise de DSC para membranas de Nafion e Nafion-TiO₂.

4.1.6. Condutividade elétrica

A Figura 4.4 apresenta a condutividade protônica das membranas de Nafion e híbridas Nafion-TiO₂ com diferentes quantidades de titânia. Os dados mostram que a condutividade da membrana diminui conforme aumenta a quantidade de titânia, afinal o óxido de titânio formado apresenta característica

isolante ao que se refere à condutividade iônica, ou seja, definitivamente a membrana de Nafion apresenta maior condutividade protônica que a titânia, que pode ser considerada em termos de valores absolutos um isolante.

Figura 4.4 – a) Condutividade elétrica do Nafion e Nafion-TiO₂ em função da concentração de TIP para o gráfico na abcissa ($\square$) 25°C, ($\circ$) 60°C e (Δ) 90°C. Para o gráfico da ordenada temos a condutância obtida através de curva de polarização medidas a ($\star$) 80°C, ($\bullet$) 120°C e ($\bullet$) 130°C. **b)** gráfico de Arrhenius para Nafion e Nafion-TiO₂ obtidos para diferentes concentrações de TIP. Adaptado da referência 38.

É importante salientar que a incorporação da titânia em membranas de Nafion não está diretamente relacionada ao aumento de condutividade, mas na absorção e retenção de água em altas temperaturas, que por sua vez pode contribuir para a condução protônica do Nafion nessas condições operacionais. A Figura 4.4 mostra a condutividade protônica do Nafion e híbridas Nafion-TiO₂ obtidas com diferentes concentrações de TIP. Os dados experimentais evidenciam que a condutividade das membranas diminui com o aumento da concentração de TIP (Figura 4.4a). Portanto, uma diminuição da condutividade protônica é consistente com a adição de uma fase inorgânica (TiO₂) dentro do eletrólito polimérico, e sugere que as nanopartículas de TiO₂ estão localizadas primeiramente nos sítios hidrofílicos. Neste contexto, as partículas diminuem a condutividade protônica do Nafion, mas, por outro lado, as partículas têm uma grande interação com as moléculas de água adsorvidas.

Os dados mostrados nas Figuras 4.4a e b demonstram que a adição de 23% de TiO₂ diminui a condutividade do Nafion a menos de uma ordem de magnitude, sugerindo que o eletrólito polimérico é a fase de percolação na composição relativa do intervalo de temperatura estudado. Esse efeito pode ser confirmado pelos gráficos de Arrhenius mostrado na Figura 4.4b. A dependência da temperatura com a condutividade elétrica determinada pelos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (Figura 4.4b) revelou que a condutividade da membrana híbrida é um processo termicamente ativado com energia de ativação similar (E_a), como disposta na Tabela 4.4. Os valores calculados de E_a para as membranas híbridas estão muito próximos aos do

Nafion ($\sim 0,1\text{eV}$), indicando que o eletrólito polimérico governa o transporte de carga iônica nos híbridos de Nafion-TiO₂.

Tabela 4.4 – Energia de ativação para transporte protônico para híbridos Nafion-TiO₂ produzidos com diferentes concentrações de titânia.

% TiO₂	Energia de ativação (eV)
10	0,10
15	-
22	0,10

4.2. Síntese e caracterização de eletrocatalisadores PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool

Eletrocatalisadores baseados em PtSn/C foram sintetizados pelo método de redução por álcool e avaliados individualmente por técnicas de caracterização físico-química e eletroquímica. Finalmente, membranas híbridas e eletrocatalisadores foram combinados e analisados diretamente em células a combustível alimentadas com misturas H₂/CO e etanol.

4.2.1. Análise de difração de raio X (DRX) e energia dispersiva de raio X (EDX)

Eletrocatalisadores de PtSn/C com razões atômicas Pt:Sn 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 foram preparados pelo método de redução por álcool. A análise por energia dispersiva de raios X foi realizada para avaliar a composição real dos eletrocatalisadores sintetizados.

Pelos dados da Tabela 4.5 é possível observar que a composição determinada por EDX é muito próxima à composição nominal (solução de

partida), para todas as composições, indicando que a metodologia de síntese empregada é efetiva.

Tabela 4.5 - Razões atômicas de Pt:Sn e tamanho de partícula dos eletrocatalisadores preparados pelo método de redução por álcool.

razão atômica nominal		razão atômica determinada por EDX	
Pt	Sn	Pt	Sn
50	50	51	49
60	40	60	40
70	30	67	33
80	20	82	18

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores de PtSn/C preparados pelo método de redução por álcool. São identificados os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada (cfc) de platina e suas ligas referentes aos picos de difração (111), (200), (220) e (311) para todas as composições de PtSn/C [75]. Ainda são evidenciados picos de difração em $\sim 34^\circ$ e 51° , para os eletrocatalisadores ricos em estanho (50:50 e 60:40). Esses picos estão relacionados à presença da fase cassiterita de SnO_2 .

Figura 4.5 - DRX dos eletrocatalisadores de PtSn/C nas razões atômicas de: a) 50:50, b) 60:40, c) 70:30 e d) 80:20. (–) picos de difração de Pt; (–) picos de difração de SnO_2 .

Aplicando-se a equação de Scherrer (eq. 7) é possível estimar o tamanho médio de cristalito. Para os eletrocatalisadores PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool, o tamanho médio de cristalito foi medido a partir da fase (111) da Pt e o valor médio encontrado foi de 2,5nm para todas as composições.

4.2.2. Análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias de transmissão dos eletrocatalisadores de PtSn/C são apresentadas nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9. De fato a análise de MET mostra uma boa distribuição das nanopartículas sobre o suporte de carbono, não sendo evidenciados muitos aglomerados.

Ainda pelas micrografias foi possível calcular o tamanho de partícula para PtSn/C com diferentes composições. Para isso, uma amostragem de ~150 partículas foi utilizada na quantificação. O tamanho médio de partícula calculada com base nas micrografias de MET foi de 2,5 a 2,7nm, o que condiz com os tamanhos médios de cristalitos estimados a partir dos dados de DRX. Os histogramas (apresentados ao lado das micrografias correspondentes) mostram uma distribuição razoavelmente estreita de tamanhos de partículas.

Figura 4.6 – Micrografias de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 50:50 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanho de partícula.

Figura 47 – Micrografias de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 60:40 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanho de partícula.

Figura 4.8 – Micrografia de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 70:30 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanhos de partícula.

Figura 4.9 – Micrografia de transmissão do eletrocatalisador de PtSn/C 80:20 e seu respectivo histograma da distribuição dos tamanhos de partícula.

4.2.3. Análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As características superficiais dos eletrocatalisadores foram avaliadas por espectroscopia de fotoeletrônica de raios X (XPS). O objetivo da análise é

identificar as fases de Pt e Sn na superfície dos eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool, comparativamente ao material comercial, e assim, correlacionar tais propriedades com a resposta eletroquímica.

Com relação à composição, os dados obtidos numa camada superficial de 3-4 nm indicam um aumento da concentração atômica da platina e redução do estanho com o aumento da proporção nominal dos elementos, como pode ser conferido a partir da variação da intensidade dos picos Pt 4f e Sn 3d dos espectros total na Figura 4.10.

Além disso, os resultados mostram que para as amostras PtSn/C 60:40 (produzidas pelo método de redução por álcool) e PtSn/C 75:25 (comercial) existe um excesso de estanho superficial, que resulta em uma menor razão Pt:Sn. Apenas para a amostra PtSn/C 80:20 (produzidas pelo método de redução por álcool) a razão Pt:Sn está próximo à proporção nominal, como pode ser observado na Tabela 4.6.

*Tabela 4.6 – Razão atômica entre Pt e Sn obtida por XPS. * Medidas de alta resolução. Erro: $\pm 5\%$.*

Amostra/Elementos	Catalisador Pt:Sn/C, Composição [% atômica]*		
	<i>Pt:Sn 75:25</i>	<i>Pt:Sn 80:20</i>	<i>Pt:Sn 60:40</i>
Platina (Pt 4f)	1,1 (52%)	1,1 (73%)	0,8 (47%)
Estanho (Sn 3d)	1,0 (48%)	0,4 (27%)	0,9 (53%)
Oxigênio (O 1s)	13,6	13,5	15,4
Carbono (C 1s)	84,3	85,3	82,9

Figura 4.10 – Espectros de Pt, Sn, C e O para amostras de PtSn/C com diferentes razões atômicas.

Os espectros para a Pt 4f_{7/2} e 4f_{5/2} (Figura 4.10) são bastante parecidos para todas amostras. As três componentes estruturais identificadas no ajuste mostram a presença da fase de metálica (71,6 eV) e duas fases de óxidos/hidróxidos, Pt(OH)₂ ou PtO em 72,4 eV e PtO₂ em 74,2 eV. Entretanto, comparativamente às amostras Pt:Sn/C 60:40 e PtSn/C 80:20, que possuem a mesma proporção Pt⁰/Pt_{óxido}. A composição superficial dessa amostra fica mais evidente a partir dos espectros de alta resolução de Sn 3d (Figura 4.11).

As amostras PtSn/C 60:40 e 80:20 apresentam espectros Sn 3d_{5/2} (Figura 4.12) com dois componentes estruturais e a amostra PtSn/C 75:25 apresenta três componentes estruturais. As amostras PtSn/C 60:40 e PtSn/C 80:20 são formadas majoritariamente pela fase de SnO₂ (487,3 eV) e a fase metálica Sn⁰ (484,3 eV), sendo que a fase metálica tende a aumentar com a redução da concentração de Sn. Por outro lado, a amostra de PtSn/C 75:25 possui como fase principal SnO (486,6 eV) com menores proporções de SnO₂ e Sn⁰, como mostra a Figura 4.11.

Figura 4.11 – Espectros de Pt para amostras de PtSn nas razões atômicas de **a)** 75:25 (comercial), **b)** 80:20 e **c)** 60:40.

Figura 4.12 – Espectros de Sn para amostras de PtSn nas razões atômicas de **a)** 75:25 (comercial), **b)** 80:20 e **c)** 60:40.

As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os espectros de XPS referentes ao oxigênio e carbono (O e C).

Figura 4.13 – Espectros de C para amostras de PtSn nas razões atômicas de **a)** 75:25 (comercial), **b)** 80:20 e **c)** 60:40.

Figura 4.14 – Espectros de O para amostras de PtSn nas razões atômicas de **a)** 75:25, **b)** 80:20 e **c)** 60:40.

O espectro de oxigênio O 1s é dominado, para valores de mais alta energia de ligação, pelo oxigênio ligado em diferentes formas (éter, carbonila, carboxila) ao carbono do suporte, como observado na Figura 4.14. Uma parte do pico em 532,2 eV pode ser relacionado com hidroxilas na superfície das partículas. As

diferentes fases dos óxidos metálicos no estado de oxidação O^{-2} representam o pico na baixa energia: PtO_2 (531,3 eV), SnO_2 (530,6 eV) e SnO (530,0 eV). Devido a presença da fase SnO observa-se, para a amostra $PtSn/C$ 75:25, um deslocamento deste pico para baixa energia. O aumento da sua intensidade se deve à maior fração de Pt^0 e Sn^0 nesta amostra (Figura 4.14).

4.2.4. Medidas eletroquímicas

Anterior aos testes eletroquímicos em células a combustível alimentadas com etanol, os eletrocatalisadores de $PtSn/C$ foram avaliados eletroquimicamente em meia-célula.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de $PtSn/C$ e Pt/C em meio ácido são apresentados na Figura 4.15. Em geral, para Pt/C são identificados 2 picos anódicos e catódicos na região de 0,1 a 0,3V associados a dessorção e adsorção de hidrogênio, seguida pela região da dupla camada elétrica (corrente capacitiva) compreendida entre 0,3 e 0,6V e início da formação de hidróxido/óxido de Pt em potenciais maiores que 0,6V. Para os eletrocatalisadores de $PtSn/C$ observa-se uma supressão dos picos de dessorção e adsorção de hidrogênio, provavelmente devido ao enriquecimento superficial com espécies oxigenadas (SnO_2) identificados previamente por DRX e XPS. A supressão desses picos é mais evidente com o aumento de Sn na composição do eletrocatalisador. O aumento da corrente capacitiva na região da dupla camada elétrica para os eletrocatalisadores de $PtSn/C$ 80:20, 70:30 e 60:40 é uma evidência da presença dessas espécies. Por outro lado, eletrocatalisadores de

PtSn/C 50:50 e PtSn/C Etek apresentam comportamentos voltamétricos bastante parecidos, com forte supressão dos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio.

Figura 4.15 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de Pt/C e PtSn/C em solução de etanol 2mol.L^{-1} em H_2SO_4 $0,5\text{mol.L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 10mV.s^{-1} .

Na Figura 4.16 são apresentados os voltamogramas de varredura linear anódica dos eletrocatalisadores na presença de etanol (1mol.L^{-1}). Em termos de potencial, os eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool apresentam melhores respostas de oxidação de etanol que Pt/C e PtSn/C comerciais. Dentre esses, o eletrocatalisador que demonstrou melhor desempenho com relação à oxidação do etanol foi o PtSn/C 60:40, com início de oxidação do etanol em $0,23\text{V}$, seguidos pelo PtSn/C com razões 70:30 e 50:50, que apresentaram potencial inicial de oxidação (E_{onset}) de $0,3\text{V}$.

Tal comportamento pode ser explicado em função da presença da fase SnO_2 nos eletrocatalisadores produzidos pelo método de redução por álcool, o que pode favorecer a oxidação de etanol via mecanismo bifuncional.

De fato, alguns estudos demonstraram que o uso de PtSnOx para a oxidação de etanol, tem apresentado maior atividade na oxidação de etanol do que quando utilizadas ligas de PtSn/C. Acredita-se que como o parâmetro de rede da Pt não é alterado a adsorção do etanol é favorável, enquanto que o óxido de estanho presente na vizinhança da platina oferece espécies oxigenadas, que removem as espécies de subprodutos de etanol, deixando os sítios de platina livres [76,77].

Figura 4.16 - Voltametria cíclica dos eletrocatalisadores de PtSn/C em solução de etanol 1 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ com velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹, considerando apenas a varredura anódica.

A Figura 4.17 apresenta os cronoamperogramas dos eletrocatalisadores de PtSn/C na presença de etanol, sob a imposição de um potencial de 500 mV vs ERH por 2 h. O eletrocatalisador que demonstrou melhor desempenho, ou maiores correntes, foi o PtSn/C 60:40. Em termos de corrente, mais uma vez, os eletrocatalisadores sintetizados pelo método de redução por álcool produziram maiores valores de corrente que os materiais comerciais.

A correlação entre os dados voltamétricos e de cronoamperometria sugere que, tanto em termos de potencial como de corrente, o eletrocatalisador PtSn/C de composição 60:40 é o mais efetivo e ativo na oxidação de etanol.

Figura 4.17 - Cronoamperometria medida em solução de etanol 1 mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5mol.L⁻¹ em 0,5V.

4.3. Avaliação eletroquímica da reação de oxidação de CO

4.3.1. Stripping de CO

A Figura 4.18 apresenta os voltamogramas de stripping de CO para as amostras de Pt/C e PtSn/C obtidas no intervalo de 0,1 a 0,9V vs ERH, com velocidade de varredura de 20mV.s⁻¹. Cabe ressaltar que as amostras não foram normalizadas em termos de área geométrica ou área ativa. As curvas em preto e vermelho correspondem ao voltamograma cíclico na ausência e presença de CO, respectivamente.

Na curva de *stripping* de CO para Pt/C é identificado um pico de oxidação de CO em 0,77V. Esse potencial é condizente com aqueles encontrados na literatura [49] e está associado à oxidação de uma monocamada de CO na

superfície do eletrocatalisador de Pt/C. Por outro lado, as curvas de *stripping* de CO para os eletrocatalisadores PtSn/C, independentemente da composição ou metodologia de preparação, apresentam 2 picos de oxidação de CO.

Os eletrocatalisadores de PtSn/C 75:25 (comercial), 80:20 e 70:30 têm potencial inicial (Eonset) de oxidação de CO em torno de 0,40V, enquanto que os eletrocatalisadores de PtSn/C 60:40 e 50:50 apresentam potencial inicial de oxidação do CO em torno de 0,50V. O potencial de pico do primeiro processo de oxidação é de ~0,65V, sucedido por um segundo processo de oxidação no potencial de pico de ~0,75V. Ainda, para os eletrocatalisadores PtSn/C com maiores frações de Sn, observa-se baixa definição dos picos de oxidação de CO, provavelmente, resultante da baixa adsorção de CO devido ao enriquecimento superficial com espécies oxigenadas de Sn.

A presença de 2 picos de oxidação nas curvas de *stripping* de CO em PtSn/C pode ser justificada em termos de tipos de espécies adsorvidas. Aparentemente, nesses eletrocatalisadores há a adsorção concomitante de espécies de CO_B e CO_L, diferentemente da Pt/C, cuja a adsorção predominante é de CO_L [72]. Com base nos valores de potencial de pico, é possível inferir que a presença de espécies oxigenadas de Sn auxilia somente na oxidação de espécies mais fracamente adsorvidas (CO_B), já que não é observado qualquer deslocamento do potencial de pico de oxidação do CO_L (0,75V), via mecanismo bifuncional. Uma vez que as espécies de CO fortemente adsorvidas (CO_L) são responsáveis pelo maior envenenamento da superfície de Pt, pode-se afirmar que os eletrocatalisadores de PtSn/C podem ser considerados materiais pouco

tolerantes ao CO, particularmente se comparados a eletrocatalisadores PtRu/C e PtMo/C [78,56].

Figura 4.18 – Voltamogramas de stripping de CO para eletrocatalisadores de PtSn/C e Pt/C.

4.3.2. Curvas de polarização em células a combustível alimentadas com misturas H_2/CO

A tolerância ao CO dos eletrocatalisadores em baixa e alta temperatura foi investigada em células a combustível unitárias em função da concentração de CO. Devido a problemas de aderência dos MEAs, particularmente para eletrocatalisadores com elevado teor de Sn na composição, serão apresentados somente os resultados para Pt/C, PtSn/C comercial e PtSn/C 80:20 produzido pelo método de redução por álcool.

Na Figura 4.19 são apresentadas as curvas de polarização para os eletrocatalisadores Pt/C, PtSn/C 75:25 (comercial) e PtSn/C 80:20 obtidas com Nafion puro como eletrólito, a 85°C e com diferentes misturas H_2/CO (100, 1.000 e 10.000 ppm).

Na Figura 4.19a observa-se uma curva de polarização padrão para Pt/C na presença da mistura H_2/CO . Em baixas concentrações de CO (100ppm) observa-se 2 “plateaus” de oxidação, demonstrando que a oxidação de CO ocorre em 2 etapas. Em geral, atribui-se o “plateau” I à oxidação de espécies de CO fracamente adsorvidos, tais como CO ligado por ponte. Já o “plateau” II pode ser atribuído à oxidação de espécies mais fortemente adsorvidas (CO_L). O fato é que, independentemente do tipo de adsorção das espécies de CO, a tolerância, ou seja, a oxidação dessas espécies é muito baixa (lenta). O envenenamento por CO fica mais evidente quando da alimentação com misturas H_2/CO com maiores concentrações de CO (1000 e 10.000 ppm). Os baixos valores de densidade de corrente demonstram a dificuldade na oxidação de CO em superfície de Pt.

Figura 4.19 - Curvas de polarização de H_2/CO em Nafion puro com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20 e **c)** PtSn/C 75:25, operando a 85 °C. Cátodo com carga de Pt/C de $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ e ânodo com carga de $0,4 \text{ mgcatalisador.cm}^{-2}$.

Para efeito comparativo, o sobrepotencial (ou perda de potencial) foi calculado, por meio da diferença de potencial entre as curvas de polarização em H_2 puro e da mistura H_2/CO , na densidade de corrente de 1 A.cm^{-2} . Para Pt/C a 85°C alimentada com uma mistura H_2/CO (100 ppm) observa-se um soberpotencial de ~340mV, o que é condizente com os dados da literatura [56]. Para as demais concentrações de CO, o grau de envenenamento (recobrimento) por CO é tão elevado, que não foi possível estimar os valores de sobrepotencial nessa densidade de corrente.

Para os eletrocatalisadores de PtSn/C (comercial e produzido pelo método de redução por álcool) observa-se o mesmo padrão de polarização em H₂ puro, o que demonstra que o eletrocatalisador binário, com menor carga de Pt, não contribui diretamente para um incremento do sobrepotencial de ativação. Por outro lado, para as misturas H₂/CO, observa-se, ainda, um perfil de baixa tolerância ao CO, com um padrão de polarização de CO diferente daquele observado para Pt/C. Não é observado o “plateau” I referente à adsorção e oxidação de espécies de CO_B. Esse resultado indica a oxidação efetiva dessas espécies na superfície do catalisador. Considerando que a superfície dos eletrocatalisadores de PtSn/C é rica em espécies de estanho oxidadas, é possível afirmar que a oxidação das espécies fracamente adsorvidas ocorre, preferencialmente pelo mecanismo bifuncional. Apesar dessas espécies não corresponderem à maior fração de CO adsorvido, a efetividade de oxidação dessas espécies contribui para um aumento na tolerância ao CO, como podem ser observadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - sobrepotenciais de oxidação de CO em 1A.cm⁻² a 85°C.

Eletrocatalisador	Sobrepotencial		
	100 ppm CO (mV)	1.000 ppm CO (mV)	10.000 ppm CO (mV)
<i>Pt/C</i>	340	-	-
<i>PtSn/C 80:20</i>	290	370	370
<i>PtSn/C 75:25 (comercial)</i>	290	340	435

De fato, a maior tolerância ao CO em PtSn/C é evidenciada, particularmente, nos menores valores de sobrepotenciais de CO, quando comparados à Pt/C, sobretudo, em misturas H₂/CO com maiores concentrações de CO. Nesse conjunto de dados, destaca-se o catalisador PtSn/C (80:20), cujo

sobrepotencial de oxidação de CO não é alterado para as misturas H_2/CO 1.000 e 10.000 ppm.

A Figura 4.20 apresenta as curvas de polarização de eletrocatalisadores de Pt/C, PtSn/C 75:25 (comercial) e PtSn/C (80:20) produzido pelo método de redução por álcool, utilizando Nafion puro como eletrólito, alimentados com misturas H_2/CO de diferentes concentrações (100, 1.000 e 10.000 ppm) em alta temperatura ($130^\circ C$).

Figura 4.20 - Curvas de polarização de H_2/CO em Nafion com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20 e **c)** PtSn/C 75:25, operando a $130^\circ C$. Cátodo com carga de Pt/C de $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ e ânodo com carga de $0,4 \text{ mg.catalisador.cm}^{-2}$.

Em alta temperatura, a Pt/C mantém o mesmo perfil de polarização, ou seja, com a presença de 2 “plateaus”, contudo, os valores de sobrepotencial de

oxidação são relativamente menores para todo o intervalo de concentração de CO estudado, conforme observado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - sobrepotenciais de oxidação de CO em $1\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 130°C .

Eletrocatalisador	Sobrepotencial		
	100 ppm CO (mV)	1.000 ppm CO (mV)	10.000 ppm CO (mV)
<i>Pt/C</i>	70	260	-
<i>PtSn/C 80:20</i>	100	320	320
<i>PtSn/C 75:25 (comercial)</i>	130	130	300

Como esperado, a tolerância ao CO é maior nessa temperatura, uma vez que a reação de oxidação de CO à CO_2 é favorecida em temperaturas maiores que 100°C [49]. Entretanto, o efeito da perda de condutividade pela membrana de Nafion puro, em função da perda de água nessa temperatura, deve ser considerado como responsável por um aumento de sobrepotencial de queda ôhmica na densidade de corrente de $1\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Mesmo com a soma de ambos sobrepotenciais (oxidação de CO e queda ôhmica), a tolerância ao CO em alta temperatura pode ser considerada relevante.

Para os eletrocatalisadores de PtSn/C, observa-se o mesmo perfil de oxidação de CO que aquele observado em baixa temperatura, ou seja, somente 1 “plateau” é identificado, indicando que o CO fracamente adsorvido é oxidado mais facilmente na superfície desses eletrocatalisadores. Assim como em baixa temperatura, o eletrocatalisador PtSn/C produzido pelo método de redução por álcool apresenta melhor resposta de polarização na oxidação de CO, independentemente da concentração, com sobrepotenciais de $\sim 100\text{mV}$ para a mistura H_2/CO (100 ppm) e 320mV para as misturas H_2/CO 1.000 e 10.000 ppm.

A Figura 4.21 apresenta as curvas de polarização de células a combustível unitárias alimentadas com misturas H_2/CO de diferentes concentrações de CO , eletrocatalisadores de Pt/C e $PtSn/C$ e membranas híbridas Nafion- TiO_2 (10%) em baixa temperatura ($85^\circ C$). O primeiro efeito identificado é o menor desempenho global mesmo quando utilizado H_2 puro, em comparação ao Nafion puro, principalmente ao que se refere ao aumento do sobrepotencial de queda ôhmica decorrente da menor condutividade das membranas híbridas. De fato, dados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostram um decréscimo significativo na condutividade das membranas híbridas, possivelmente devido à elevada incorporação da fase inorgânica, que apresenta baixa condutividade iônica. Resultados prévios do grupo envolvendo membranas híbridas Nafion- SiO_2 revelam que a incorporação de concentrações acima de 7% em massa de fase inorgânica resulta em uma diminuição na condutividade iônica das membranas [74].

Assim como nas medidas de polarização em CO utilizando Nafion puro, o eletrocatalisador Pt/C na presença da membrana híbrida apresenta os 2 “plateaus” de oxidação, correspondentes à adsorção e oxidação de espécies fracamente e fortemente adsorvidas (CO_B e CO_L). Por outro lado, os eletrocatalisadores de $PtSn/C$ apresentam somente um “plateau” de oxidação, o que indica que a oxidação de espécies fracamente adsorvidas em eletrocatalisadores de $PtSn/C$ é efetiva. Esses resultados indicam que a adsorção e oxidação de espécies de CO são dependentes somente das características intrínsecas do eletrocatalisador e não há relação direta com o eletrólito utilizado. A efetividade de oxidação de espécies

fracamente adsorvidas pelos eletrocatalisadores de PtSn/C é refletido nas respostas de polarização (Figura 4.21), que mostram os eletrocatalisadores de PtSn/C mais ativos na oxidação de CO que Pt/C. Esse resultado pode ser melhor visualizado pelos menores valores de sobrepotenciais de oxidação para os eletrocatalisadores PtSn/C (Tabela 4.9). Cabe ressaltar que devido aos menores valores de corrente final, resultado do incremento do sobrepotencial de queda ôhmica, os sobrepotenciais de oxidação de CO foram determinados a $0,7 \text{ A cm}^{-2}$.

Figura 4.21 - Curvas de polarização de H_2/CO em Nafion- TiO_2 com diferentes concentrações de CO. Os eletrocatalisadores utilizados foram: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20 e **c)** PtSn/C 75:25, operando a 85°C . Cátodo com carga de Pt/C de $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ e ânodo com carga de $0,4 \text{ mg.catalisador.cm}^{-2}$.

Tabela 4.9 – Sobrepotenciais de oxidação de CO em $0,7\text{A.cm}^{-2}$ a 80°C .

Eletrrocatalisador	Sobrepotencial		
	100 ppm CO (mV)	1.000 ppm CO (mV)	10.000 ppm CO (mV)
Pt/C	-	-	-
PtSn/C 80:20	370	370	470
PtSn/C 75:25 (comercial)	271	-	-

A Figura 4.22 apresenta as curvas de polarização de eletrrocatalisadores de Pt/C, PtSn/C 75:25 (comercial) e PtSn/C (80:20) produzido pelo método de redução por álcool, utilizando membranas híbridas de Nafion como eletrólito, alimentados com misturas H_2/CO de diferentes concentrações (100, 1.000 e 10.000 ppm) em alta temperatura (130°C).

Figura 4.22 - Curvas de polarização de H_2/CO em Nafion- TiO_2 com diferentes concentrações de CO. Os eletrrocatalisadores utilizados foram: a) Pt/C, b) PtSn/C 80:20 e c) PtSn/C 75:25, operando a 130°C . Cátodo com carga de Pt/C de $0,4\text{ mg.cm}^{-2}$ e ânodo com carga de $0,4\text{ mg.catalisador.cm}^{-2}$.

As curvas de polarização em H₂/CO usando membranas híbridas em alta temperatura são similares às aquelas apresentadas com os mesmos eletrocatalisadores e membrana de Nafion puro. Os valores de sobrepotenciais de oxidação de CO são sumarizados na Tabela 4.10. Nesse conjunto de dados, em geral, os sobrepotenciais de oxidação de CO em células que utilizam misturas com baixa concentração de CO (100ppm) são menores que aqueles apresentados para o Nafion puro, apesar do menor desempenho global decorrente do adicional sobrepotencial ôhmico da membrana híbrida. Os valores de sobrepotenciais de oxidação de CO ainda são razoavelmente elevados quando do uso de misturas ricas de CO. Deve-se salientar que o sobrepotencial de oxidação de CO é calculado por meio da diferença entre as curvas de polarização em H₂ puro e mistura H₂/CO e, portanto, nesse caso, os demais sobrepotenciais relacionados à outros componentes, que não a ativação, são subtraídos. Em termos de desempenho global, as membranas híbridas com elevadas concentrações de titânia (acima de 10%), em função do já descrito decréscimo de condutividade, não se mostraram promissoras como substituta do Nafion nessas condições de operação.

Tabela 4.10 - Sobrepotenciais de oxidação de CO em 1A.cm⁻² a 130°C.

Eletrocatalisador	Sobrepotencial		
	100 ppm CO (mV)	1.000 ppm CO (mV)	10.000 ppm CO (mV)
<i>Pt/C</i>	15	350	-
<i>PtSn/C 80:20</i>	94	203	275
<i>PtSn/C 75:25 (comercial)*</i>	20	230	320

*Sobrepotenciais calculados em 0,7A.cm⁻²

Assim como observado para as membranas de Nafion puro, os eletrocatalisadores PtSn/C apresentam maior atividade de oxidação de CO que a

Pt/C, ou seja, são mais tolerantes ao CO, como previamente observado pelos dados de stripping de CO.

4.4. Avaliação de membranas híbridas e eletrocatalisadores em células a combustível de etanol direto (DEFC)

4.4.1. Avaliação de membranas híbridas Nafion-TiO₂ em DEFC

Devido a dificuldade em avaliar individualmente as membranas híbridas em termos de comportamento eletroquímico, essas foram testadas diretamente em DEFC unitárias, utilizando-se em ambos os eletrodos eletrocatalisadores de Pt/C (1mg.cm⁻²). As curvas de polarização das DEFCs que utilizam Nafion ou membranas híbridas como eletrólito são apresentadas na Figura 4.22. Como esperado, o desempenho medido em termos de densidade de potência máxima é muito baixo quando utiliza-se Pt/C como catalisador anódico em DEFC de baixa temperatura (80°C), tanto para a membrana pura quanto para as membranas híbridas. Esse resultado demonstra que a limitação cinética da oxidação de etanol em baixa temperatura é predominante.

O efeito da membrana é observado em DEFC quando da operação a 130°C. Nessa temperatura o Nafion apresenta maiores valores de potencial de circuito aberto, decorrente do menor cruzamento de combustível, uma vez que esse se encontra em estado vapor. Contudo, o desempenho energético cai acentuadamente, o que reflete em baixos valores de densidade de potência máxima. Contrariamente, os híbridos demonstram desempenho superior em alta temperatura, atingindo ~18mW.cm⁻² em DEFC que utiliza híbridos Nafion-TiO₂ 10%. Esse resultado corresponde a um incremento de 100% em termos de

densidade de potência máxima, quando comparado ao Nafion, sob as mesmas condições operacionais.

Figura 4.23 - Curvas de polarização e potência em DEFC: **a)** Nafion puro, **b)** Nafion-TiO₂ 10%, **c)** Nafion-TiO₂ 15% e **d)** Nafion-TiO₂ 22% operando a (□) 80 °C e (○) 130 °C; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Ânodo e cátodo de Pt/C (1,0 mg.cm⁻²). Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

4.4.2. Condutividade em membranas híbridas em etanol

Para melhor compreensão desse efeito, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica na presença de etanol foram realizadas para Nafion puro e híbridos Nafion-TiO₂, como apresentado na Figura 4.24.

Figura 4.24 – Condutividade elétrica do Nafion e Nafion-TiO₂ de 80°C a 130°C, medidas em etanol e em água.

Na Figura 4.24 é importante frisar que o etanol não possui efeito exclusivamente na geração de potencial misto do cátodo, como resultado do efeito de “crossover” desse combustível através da membrana, mas também na condutividade iônica da própria membrana. O Nafion puro apresenta uma queda acentuada na condutividade (até 60%), provavelmente, decorrente da elevada absorção de etanol pela membrana, o qual substitui a água como principal veículo transportador de íons prótons. Por outro lado, as membranas híbridas, apesar da baixa condutividade iônica devido a presença de grandes quantidades de uma fase inorgânica isolante (TiO₂), não demonstram qualquer tendência de diminuição da condutividade na presença de etanol. Esse resultado indica que a água estrutural da fase inorgânica predomina como transportador de prótons em todo o intervalo de temperatura estudado.

Dessa forma, a diminuição de desempenho em DEFC, que utiliza Nafion como eletrólito, pode ser justificada pela queda acentuada na condutividade iônica da membrana, quando na presença de etanol, em alta temperatura.

Contrariamente, nas membranas híbridas esse efeito não predomina e o ganho energético resultante do aumento da cinética da reação de oxidação de etanol é mais evidente.

4.4.3. Avaliação de eletrocatalisadores de PtSn/C em DEFC

Inicialmente os testes foram feitos em membranas híbridas de Nafion-TiO₂ com diferentes concentrações de titânia (10%, 15%, 20% e 22%) utilizando Pt/C como eletrocatalisador no cátodo e no ânodo, como apresentado na seção anterior, na Figura 4.23.

Com base nesse estudo, a membrana híbrida Nafion-TiO₂ (10%) foi considerada a membrana com melhor desempenho e foi utilizada nos testes de DEFC em alta temperatura concomitantemente com os eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool.

Em geral os catalisadores de PtSn/C, independentemente da composição e/ou temperatura de operação, apresentam desempenho global superior a Pt/C, ou seja, apresentam maior atividade eletrocatalítica, como observado em medidas em meia célula (cronoamperometria). Considerando que não há qualquer efeito de membrana, já que nessas medidas foram usadas membranas de Nafion 115, esse aumento em desempenho é dado exclusivamente à natureza do catalisador.

Figura 4.25 - Curvas de polarização e potência em DEFC em Nafion puro com diferentes razões atômicas de PtSn/C: **a)** 80:20, **b)** 70:30, **c)** 60:40, **d)** 50:50, **e)** 75:25 (comercial) operando a ($\square$) 80 °C e ($\circ$) 130 °C; pressão absoluta no O_2 de 3atm. Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Cátodo de Pt/C (1,0 mg.cm⁻²). Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

Em baixa temperatura, os eletrocatalisadores demonstraram densidades de potência máxima de até 50mW.cm⁻². Os melhores desempenhos são observados para os catalisadores com maiores teores de Sn, demonstrando o importante papel das espécies superficiais de SnO₂ na oxidação de etanol.

Com o aumento da temperatura, observa-se uma tendência de ganho de desempenho, com exceção do PtSn/C comercial, como provável resultado do aumento cinético de uma reação termoativada. Nesse sentido, destaca-se o eletrocatalisador de PtSn/C 70:30, o qual apresenta densidade de potência máxima de 70mW.cm^{-2} a 130°C .

A Figura 4.26 mostra as curvas de polarização e respectivas curvas de densidade de potência para os eletrocatalisadores de PtSn/C utilizando membranas híbridas Nafion-TiO₂ (10%) como eletrólito. Pelos gráficos percebe-se que em baixa temperatura os eletrocatalisadores que demonstraram melhor desempenho foram PtSn/C 80:20 e 70:30, com valores de densidade de potência em torno de 70mW.cm^{-2} . Porém, com o aumento da temperatura, não houve melhora no desempenho da célula, sendo que houve até mesmo a queda do desempenho do sistema. Dentre os eletrocatalisadores estudados o que demonstrou melhor desempenho, assim como no caso do Nafion puro, foi o de PtSn/C 70:30, que manteve praticamente a mesma densidade de potência em baixa e alta temperatura.

Figura 4.26 - Curvas de polarização e potência em DEFC em Nafion-TiO₂ com diferentes razões atômicas de PtSn/C: **a)** 80:20, **b)** 70:30, **c)** 60:40, **d)** 50:50, **e)** 75:25 (comercial) operando a (□) 80 °C e (○) 130 °C; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Cátodo de Pt/C (1,0 mg.cm⁻²). Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

4.4.4. Avaliação de eletrocatalisadores de PtSn/C em DEFC: efeito do fluxo

Nas Figuras 4.27 e 4.28 são apresentadas as curvas de polarização para as membranas de Nafion e eletrocatalisadores de PtSn/C em função do fluxo da

solução de etanol. É possível observar que o aumento do fluxo em baixa temperatura para a membrana de Nafion puro não modificou o sistema de forma a melhorá-lo significativamente. O aumento do fluxo de etanol resultou em ganho de desempenho apenas para eletrocatalisadores PtSn/C 50:50 e 75:25 (comercial), esse último teve o dobro de valor de densidade de potência para o fluxo de $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Contudo, o eletrocatalisador de PtSn/C 70:30 continuou tendo um desempenho melhor que os outros eletrocatalisadores, mesmo em baixo fluxo ($2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), ou seja $50\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os melhores valores de densidade de potência foram observados para o eletrocatalisador PtSn/C 70:30 com fluxo de $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e PtSn/C 75:25 (comercial) com fluxo de $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Assim como em baixa temperatura, não foi observado qualquer efeito importante na resposta de polarização dos eletrocatalisadores com o aumento de fluxo em DEFC operando a 130°C , com exceção novamente para eletrocatalisador PtSn/C comercial. A influência do fluxo na resposta de polarização no eletrocatalisador comercial pode estar associada à mudança da superfície do catalisador com o aumento da concentração da solução de etanol, aumentando o efeito eletrocatalítico do eletrocatalisador.

Figura 4.27 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion puro com diferentes eletrocatalisadores: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20, **c)** PtSn/C 70:30, **d)** PtSn/C 60:40, **e)** PtSn/C 50:50 e **f)** PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 80 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

Figura 4.28 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion puro com diferentes eletrocatalisadores: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20, **c)** PtSn/C 70:30, **d)** PtSn/C 60:40, **e)** PtSn/C 50:50 e **f)** PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 130 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

As curvas de polarização de DEFC composta por eletrocatalisadores de PtSn/C e membrana híbrida Nafion-TiO₂ (10%) são apresentadas nas Figuras 4.29 e 4.30. Na Figura 4.29 são mostrados os dados a 80°C em função do fluxo.

Em geral, observa-se uma diminuição de desempenho com o aumento do fluxo, contrariamente ao observado para o Nafion puro.

Figura 4.29 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion-TiO₂ com diferentes eletrocatalisadores: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20, **c)** PtSn/C 70:30, **d)** PtSn/C 60:40, **e)** PtSn/C 50:50 e **f)** PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 80 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

As curvas de polarização para as membranas híbridas com eletrocatalisador de Pt mostram uma tendência de melhora em termos de

densidade de potência, como consequência da manutenção das propriedades da membrana na presença de etanol, e também pela supressão do “crossover” de etanol.

Levando em consideração o elevado grau de incorporação de TiO_2 na matriz de Nafion, a queda no desempenho com o aumento do fluxo pode estar relacionada ao maior tempo de residência do etanol na superfície do eletrocatalisador, exatamente pelo bloqueio do cruzamento do etanol para o cátodo, imposto pela presença de TiO_2 na membrana.

As curvas de polarização de DEFC compostas por PtSn/C e membranas híbridas em função do fluxo e em altas temperaturas (130°C) são mostradas na Figura 4.30. Aparentemente o sistema é mais sensível ao fluxo. Com exceção da Pt/C e PtSn/C 60:40, os demais eletrocatalisadores mostram uma tendência de melhora de desempenho com o aumento do fluxo. Em alguns casos, como por exemplo PtSn/C 50:50, o ganho em densidade de potência chega a 50% quando o fluxo passa de $2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. De fato, DEFC é pouco sensível ao “crossover” de etanol em alta temperatura, uma vez que o combustível está na forma vapor (o etanol em solução o etanol vaporiza rapidamente quando em contato com a célula em alta temperatura). Considerando que as reações são processadas mais rapidamente nessa temperatura é de se esperar um aumento importante em desempenho com o aumento do fluxo. Esse efeito não é observado para DEFC composta com Nafion puro nas mesmas condições operacionais, o que como dito anteriormente, pode estar associado a variações das propriedades fundamentais das membranas de alta temperatura.

Figura 4.30 - Curvas de polarização de DEFC em Nafion-TiO₂ com diferentes eletrocatalisadores: **a)** Pt/C, **b)** PtSn/C 80:20, **c)** PtSn/C 70:30, **d)** PtSn/C 60:40, **e)** PtSn/C 50:50 e **f)** PtSn/C 75:25 (comercial), operando a 130 °C com diferentes fluxos de etanol; pressão absoluta no O₂ de 3atm. Cátodo com carga de Pt/C de 1,0 mg.cm⁻² e ânodo com carga de 1,0 mgPt.cm⁻². Símbolo cheio: curva de polarização. Símbolo vazio: curva de densidade de potência. Fluxo de 2mL.min⁻¹ com concentração 2mol.L⁻¹.

Os gráficos na Figura 4.30 apresentam medidas utilizando como eletrólito o Nafion-TiO₂. Percebe-se uma melhora significativa no desempenho da célula com o aumento do fluxo de etanol, somente para o eletrocatalisador de PtSn/C 50:50, com relação à densidade de potência. Os eletrocatalisadores demonstraram

também uma melhora na densidade de corrente, exceto o eletrocatalisador PtSn/C 75:25, que manteve praticamente os mesmos valores para todos fluxos de etanol. Como dito anteriormente o eletrocatalisador que demonstrou melhor desempenho foi o PtSn/C 70:30, que chegou a valores de densidade de corrente de cerca de 60mW.cm^{-2} .

5. Conclusões

Membranas híbridas baseadas em Nafion-TiO₂ foram sintetizadas por processo sol-gel acompanhada de peptização. Nesse sentido, membranas com graus de incorporação entre 10 e 23% foram obtidas dependentemente do volume inicial do precursor de titânia (isopropóxido de titânio).

Os difratogramas de raios-X demonstraram que a titânia (TiO₂) sintetizada no interior do Nafion encontra-se na forma cristalina anatase. As análises de EDX demonstraram que a fase inorgânica encontra-se distribuída de forma heterogênea através da matriz polimérica o que é comprovado através dos dados da razão Ti:S.

Os eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool demonstraram picos característicos de platina cúbica de face centrada, além de picos de SnO₂, mais evidentes para os eletrocatalisadores com maior quantidade de Sn. Os tamanhos de cristalito calculados por DRX estão próximos aos valores de tamanho de partícula calculados à partir da MET, além do que os eletrocatalisadores demonstraram boa distribuição.

Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica demonstraram que a oxidação do etanol ocorre em potenciais menores quando utilizam-se eletrocatalisadores de PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool quando comparados com o eletrocatalisador de PtSn/C comercial.

Medidas de polarização em células alimentadas com mistura H₂/CO, utilizando eletrocatalisadores de PtSn/C no ânodo, demonstraram que, possivelmente, o CO_B é oxidado em potenciais mais baixos do que quando

utiliza-se eletrocatalisador de Pt/C devido a existência de espécies oxigenadas nos eletrocatalisadores binários. Porém a existência de uma fração maior de CO_L adsorvido faz com que o desempenho do eletrocatalisador de PtSn/C não seja tão efetivo para oxidação de CO.

Em DEFC, o uso de membranas híbridas diminui o *crossover* de etanol do ânodo para o cátodo. A membrana que demonstrou melhor desempenho frente a oxidação de etanol foi a híbrida Nafion- TiO_2 com 10% de titânia, enquanto que o eletrocatalisador que demonstrou melhor desempenho frente à oxidação do etanol foi o PtSn/C 70:30 produzido pelo método de redução por álcool.

6. Etapas futuras

Utilizar membranas híbridas Nafion-TiO₂ a 80°C e 130°C com diferentes eletrocatalisadores binários para testes com etanol e H₂/CO.

Utilizar eletrocatalisadores PtSn/C produzidos pelo método de redução por álcool com diferentes membranas modificadas.

7. Referências bibliográficas

-
- [1]LINARDI, M., Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível, Ed ArtLiber, 1ª edição, **2010**.
- [2]GASTEIGER, H A., VIELSTICH, W., LAMM A., Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, ed. John Wiley, v.7, **2007**.
- [3]STOKER, H.S.; SEAGER, S.L.; CAPENER, R.L., Environmental and energy topics for freshman chemistry courses, *American Chemical Society*, v. 169, p. 40, **1975**.
- [4]COSTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S., Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects, *Journal of Power Sources* v.102, p.242–252, **2001**.
- [5]KERRES, J.A.; Development of ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Membrane Science* v.185, 3–27, **2001**.
- [6]MAURITZ, K.A.; MOORE, R.B., State of understanding of Nafion. *Chemistry Review*, v. 104, p. 4535-4585, **2004**.
- [7]PATIL, Y.; SAMBANDAM, S.; RAMANI, V.; MAURITZ, K., Model Studies of the Durability of a Titania-Modified Nafion Fuel Cell Membrane. *Journal of The Electrochemical Society*, v.156, p. B1092-B1098, **2009**.
- [8]PEINEMANN, K-V; NUNES, S.P; Sulfonated Poly(aryl ether)-type Polymers as Proton Exchange Membranes: Synthesis and Performance *Membranes for energy conversion* v. 2, **2001**.
- [9]COSTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part II. Engeneering

technology development and application aspects. *Journal of Power Sources* v.102, p.253-269, **2001**

[10]GASTEIGER, H A., VIELSTICH, W., LAMM A., Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, Jonh Wiley & Sons, 8^a ed, **2005**.

[11]LARMINIE, J. and DICKS, A., Fuel Cell System Explained, Ed. Jonh Wiley & Sons, 2^a ed, **2005**.

[12]TICIANELI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações, Edusp, **2005**

[13]SU, A.; FERNG, Y.M.; SHIH, J.C., Experimentally and numerically investigating cell performance and localized characteristics for a high-temperature proton exchange membrane fuel cell. *Applied Thermal Engineering* v. 29, p.3409-3417, **2009**

[14]SHAO, Y.; YIN, G.; WANG, Z; GAO, Y., Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges . *Journal of Power Sources* v. 167, p.235-242, **2007**

[15]SONG, C.; TANG, Y.; ZHANG, J.L.; ZHANG, J.; WANG, H.; SHEN, J.; MCDERMID, S.; LI, J.; KOZAK, P., PEM fuel cell reactions kinetics in temperature range of 23-120°C. *Electrochimica Acta* v.52, p.2552, **2007**

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

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

-
- [18]GEBEL, G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer*, v. 41, p. 5829, **2000**.
- [19]GEBEL, G.; ALDEBERT, P.; PINERI, M. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes, *Polymer*, v. 34, p. 333, **1993**.
- [20]RUBATAT, L.; ROLLET, A.L.; GEBEL, G.; DIAT, O. *Macromolecules*, v. 35, p.4050, **2002**.
- [21]KREUER, K.D., On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ionics*, v. 94, p. 1, **1997**.
- [22]KREUER, K.D. Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chemical Materials*, v. 8, p. 610, **1996**.
- [23]EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A.A.; KUZNETSOV, A.M.; ULSTRUP, J.; ALBRAN, S. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 3646, **2001**.
- [24]ZAWODZINSKI, T.A.; DAVEY, J.; VALERIO, J.; GOTTESFELD, S., The Water Content Dependence Of Electro-Osmotic Drag In Proton-Conducting Polymer Electrolytes, *Electrochimica Acta*, v. 40, p. 297, **1995**.
- [25]ZAWODZINSKI, T. A. JR., SPRINGER, T. E., URIBE, F., GOTTESFELD, S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics*, v.60, p. 199, **1993**.
- [26]SLADE, S., CAMPBELL, S. A. RALPH, T. R., WALSH, F. C., Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, p. A1556, **2002**.

-
- [27]SHERER, G. G.; BÜCHI, F.N. Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells; *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, p.A183, **2001**.
- [28]SPRINGER, T.E.; ZAWODZINSKI, T.A.; GOTTESFELD, S., Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, p. 2334, **1991**.
- [29]ALBERTI, G.; CASCIOLA, M.; MASSINELLI, L.; BAUER, B., *Journal of Membrane Science*, v. 185, p.73, **2001**.
- [30]HONMA, I.; NOMURA, S.; NAKAJIMA, H., Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane, *Journal of Membrane Science*, v.185, v. 83. **2001**.
- [31]KREUER, K.D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, v.185, p.29, **2001**.
- [32]JORISSEN, L.; GOGEL, V.; GARCHE, J., New membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* v.105, p.267, **2002**.
- [33]ADJEMIAN, K.T.; DOMINEY, R.; KRISHNAN, L.; OTA, H.; MAJSZTRIK, P.; ZHANG, T.; MANN, J.; KIRBY, B.; GATTO, L. ; VELO-SIMPSON, M.; LEAHY, J.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.B.; BOCARSLY, A.B., Function and characterization of metal oxide-naflon composite membranes for elevated-temperature H₂/O₂ PEM fuel cells, *Chemical Materials*, v.18, p.2238, **2006**.

-
- [34]SACCÀ, A.; CARBONE, A.; PASSALACQUA, E.; D'EPIFANIO, A.; LICOCCIA, S.; TRAVERSA, E.; SALA, E.; TRAINI, F.; ORNELAS, R., Nafion–TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *Journal of Power Sources*, v. 152, p. 16, **2005**.
- [35]SAHU, A.K.; SELVARANI, G.; PITCHUMANI, S.; SRIDHAR, P.; SHUKLA, A.K., A sol-gel modified alternative Nafion-Silica composite membrane for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, v. 154, p. B123, **2007**.
- [36]BAUER, F.; WILLERT-PORADA, M., Microstructural characterization of Zr-phosphate-Nafion membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications, *Journal of Membrane Science*. v.233, p.141, **2004**.
- [37]SACCÀ, A.; CARBONE, A.; PASSALACQUA, E.; D'EPIFANIO, A.; LICOCCIA, S.; TRAVERSA, E.; SALA, E.; TRAINI, F.; ORNELAS, R., Nafion-TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), *Journal of Power Sources*, v.152, p.16, **2005**.
- [38]SANTIAGO, E.I.; ISIDORO, R.A.; DRESCH, M.A.; MATOS, B.R.; LINARDI, M.; FONSECA, F.C., Nafion–TiO₂ hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature. *Electrochimica Acta*. v.54, p.4111, **2009**.
- [39]APARICIO, M.; MOSA, J.; DURÁN, A., *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v.40, p.309-315, **2006**.

-
- [40]WATANABE, M.; HAGIHARA, H.; UCHIDA, H. Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion 112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells, *Electrochimica Acta*. v. 51, p. 3979, **2006**.
- [41]BRUIJN, F.A.; DAN, V.A.T.; JANSSEN, G.J.M., Durability and degradation issues of PEM fuel cell components, *Fuel Cells*, v.8, p.3, **2008**.
- [42]JANIK, M.J.; TAYLOR, C.D.; NEUROCK, M., First principles analysis of the electrocatalytic oxidation of methanol and carbon monoxide, *Topics in Catalysis*, v.46, p.306, **2007**.
- [43]STEVENS, D.A.; ROULEAU, J.M.; MAR, R.E.; BONAKDARPOUR, A.; ATANASOSKI, R.T.; SCHMOECKEL, A.K.; DEBE, M.K.; DAHN, J.R., Characterization and PEMFC Testing of Pt_{1-x}M_x (M=Ru,Mo,Co,Ta,Au,Sn) Anode Electrocatalyst Composition Spreads, *Journal of the Electrochemical Society*, v.154(6), p.B566, **2007**.
- [44]SOUZA, M.M.V.M; RIBEIRO, N.F.P.; SCHMAL, M., *International Journal of Hydrogen Energy* v.32, p.425, **2007**.
- [45]KIM, Y.H.; PARK, E.D.; LEE, H.C.; LEE, D; LEE, K. H., Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*. v.146, p.253, **2009**.
- [46]STEELE, B.C.H.; HEINZEL, A., Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, v. 414, p.345, **2001**.
- [47]BEDEN, B., LAMY, C., DE TACCONI, N.R., ARVIA, A.J.; The electrooxidation of CO-a test reaction in electrocatalysis, *Electrochimica Acta*, v.35(4), p.691, **1990**.

-
- [48]DIVISEK, J.; OETJEN, H.F.; PEINECKE, V.; SCHMIDT, V.M.; STIMMING, U., Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels. *Electrochimica Acta* v.43(24), p.3811, **1998**.
- [49]LEE, S.J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E.A.; MCBREEN, J., Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 3283, **1999**.
- [50]SANTIAGO, E.I.; GIZ, M.J.; TICIANELLI, E.A., Studies of carbon monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 7, p. 607, **2003**.
- [51]BION, N.; EPRON, F.; MORENO, M.; MARIÑO, F.; DUPREZ, D., Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX) over Noble Metals and Transition Metal Oxides: Advantages and Drawbacks, *Topics in Catalysis* v.51, p.76, **2008**.
- [52]JUNG, C.R., KUNDU, A., NAM, S.W., LEE, H.I., Selective oxidation of carbon monoxide over CuO–CeO₂ catalyst: Effect of hydrothermal treatment, *Applied Catalysis B*, p.426, **2008**.
- [53]CAMARA, G.A., GIZ, M.J., PAGANIN, V.A., TICIANELLI, E.A., Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEMFC fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.537, p. 21, **2002**.
- [54]GASTEIGER, H.A., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N. H₂ and CO electro-oxidation on Well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode

Studies of the pure gases including temperature effects. *Journal of Physical Chemistry*, v.99, p. 8290, **1995**.

[55]INOUE, H. BRANKOVIC, S.R. , WANG, J.X., ADZIC, R.R., Oxygen reduction on bare and Pt monolayer-modified Ru(0001), Ru(1010) and Ru nanostructured surfaces. *Electrochimica Acta*, v.47, p.3777, **2002**.

[56]SANTIAGO, E.I.; BATISTA, M.S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A., Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, v.151, p.A944, **2004**.

[57]WANG, J.G.; HAMMER, B., Theoretical study of H₂O dissociation and CO oxidation on Pt₂Mo(111), *Journal of Catalysis*, v.243, p.192, **2006**.

[58]ADJEMIAN, K.T.; LEE, S.J.; SRINIVASAN, S.; BENZIGER, J.; BOCARSLY, A.B. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, p. A256. **2002**.

[59]XINZHONG X., JUNJIE G., TIAN T., CHANGPENG L., WEI X., TIANHONG L., Enhancement of the electro-oxidation of ethanol on Pt–Sn–/C catalysts prepared by chemical deposition process, *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 560, **2007**.

[60]HUANQIAO L., GONGQUAN S., LEI C., LUHUA J., QIN X., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6622, **2007**.

[61]SPINACÉ, E.V., NETO, A.O., LINARDI, M., Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of

platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles, *Journal of Power Sources*, v. 129, p.121, **2004**.

[62]SPINACÉ, E.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; NETO, A.O., Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. *Materials Letters* v.62, p.2099, **2008**.

[63]KIM, Y.H.; PARK, E.D.; LEE, H.C.; LEE, D; LEE, K. H., Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. *Catalysis Today*, v.146, p.253, **2009**.

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

[65]PRAMANIK, H., WRAG, A.A., BASU, S., Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, p.1321, **2008**.

[66]XUE, X.; GE, J.; LIU, C.; XING, W.; LU, T., Enhancement of the electrooxidation of ethanol on Pt-Sn-P/C catalysts prepared by chemical deposition process, *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 560, **2007**.

[67]RIBEIRO, J.; DOS ANJOS, D.M.; KOKOH, K.B.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A.R.; TREMILIOSI-FILHO, G., Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 6997, **2007**.

-
- [68]RIBADENEIRA, E.; HOYOS, B.A., Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, v. 180 p. 238, **2008**.
- [69]ANTOLINI, E., Catalysts for direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v.170, p.1, **2007**.
- [70]JIANG, L.; SUN, G.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q., Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v.50, p.5384, **2005**.
- [71]UEKAWA, N.; KAJIWARA, J.; KAKEGAWA, K.; SASAKI, Y., *J. Colloid Interface Sci.* **250**, v.285, **2002**.
- [72]WANG, G.; TAKEGUCHI, T.; YAMANAKA, T.; MUHAMED, E.N.; MASTUDA, M.; UEDA, W., Effect of preparation atmosphere of Pt-SnO_x/C catalysts on the catalytic activity for H₂/CO electro-oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.98, p.86, **2010**.
- [73]CULLITY, B.D., Elements of X-ray Diffraction, 1st ed., Addison-Wesley, **1967**.
- [74]DRESCH, M.A., Síntese e caracterização eletroquímica de membranas híbridas Nafio-SiO₂ para aplicação como eletrólito polimérico em células a combustível tipo PEM, *Dissertação de mestrado*, IPEN, **2009**.
- [75]SIMÕES, F.C.; DOS ANJOS, D.M.; VIGIER, F.; LÉGER, J.-M.; HAHN, F.; COUTANCEAU, C.; GONZALEZ, E.R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A.R.; OLIVI, P.; KOKOH, K.B., Electroactivity of tin modified

platinum electrodes for ethanol electrooxidation, *Journal of Power Sources* v.167, p.1, **2007**.

[76]ANDERSON, A.B.; GRANTSCHAROVA, E., On the Lack of Activity of Substitutional Sn Atoms toward the Electro-oxidation of CO on Pt Anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, v.142 , p.1880, **1995**.

[77]ZHU, M.; SUN, G.; XIN, Q., Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*,v. 54, p.1511, **2009**.

[78]SANTIAGO, E.I.; PAGANIN, V.A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ E.R.; TICIANELLI, E.A., Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, *Journal of Electroanalytical chemistry*, v.575, p.53, **2005**