UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Liliane Cristina Battirola

**Modificação de Membranas de Nafion[®] 117
com nanopartículas de Pt e Pt-Ru
para aplicação em células a combustível**

São Carlos

2008

LILIANE CRISTINA BATTIROLA

**Modificação de Membranas de Nafion[®] 117
com nanopartículas de Pt e Pt-Ru
para aplicação em células a combustível**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós - Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Ubirajara
Pereira Rodrigues-Filho

São Carlos

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Battirola, Liliane Cristina

Modificação de membranas de Nafion® 117 com nanopartículas de Pt e Pt-Ru para aplicação em células a combustivel/ Liliane Cristina Battirola; orientador Ubirajara Pereira Rodrigues Filho.--São Carlos, 2008.

85 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração:Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

Errata

Na página 23, referência da Figura 03:

VIELTSTCH, W. et al. Nanoelectrochemical Pathway of Methanol Oxidation at a Platinum-Catalyzed Oxygen Gas Diffusion Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, p. A502-A505, 2001.

*A minha querida família,
Meus pais Dilceu e Gladis
Minhas irmãs Marcia, Marlise e
Larissa, pelo amor, dedicação,
incentivo e compreensão em
todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues-Filho, que muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho, pelas sugestões e conselhos durante o mestrado.

Aos meus queridos amigos do laboratório 48, Juliana, Adriano, Rafael, Fernando, Flavio, Paulo, Doni, Buda e Renata por todo o auxílio na realização deste trabalho, pela grande amizade e também pelos inesquecíveis momentos de descontração.

A Daniela (Rosinha) pela paciência e dedicação que me ofereceu durante o mestrado, mas principalmente pela valiosa amizade conquistada durante este período.

A Eloísa, Mel, Potó, Fernanda (Alu), Simone, pelas ótimas conversas, risadas, jantinhas e é claro pelo apoio em todos os momentos.

Ao pessoal do grupo de eletroquímica, Sabrina, Flávio, Luis Gustavo, Amanda, Márcia, Kenia, Jairo, Fabinho, Camilo, Tarzan, Roberto, Adão, Pietro e Jefferson, pelas conversas agradáveis.

A minha tia Geovanna, pelo amor, apoio, paciência, dedicação, auxílio, pelas risadas e pelo companheirismo, que mesmo quando distante, se fez presente em todos os momentos.

Aos técnicos, Valdecir, Janete, Jonas e Maristela, pelo auxílio prestado.

Ao IQSC pela infra-estrutura concedida.

Aos secretários da pós-graduação, Wladerez e Silvio, sempre cordiais e dispostos a ajudar.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A minha família, que nunca fizeram eu me sentir só nesta caminhada.

E a todos que direta ou indiretamente ajudaram na conclusão deste trabalho.

*Os mestres podem abrir a porta,
mas só você pode entrar.*

RESUMO

Além da necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para aplicação em células à combustível, há também a necessidade da diminuição do *crossover*, que compromete a eficiência da reação de oxidação do combustível. Sendo assim, foi realizada neste trabalho a dopagem das membranas de Nafion[®] 117 com nanopartículas de Pt e Pt/Ru, em duas concentrações diferentes de platina, pelo método de absorção-redução. Os resultados de Absorção Atômica e a coloração das amostras comprovaram a absorção da solução de precursores metálicos pela membrana. Os dados de FTIR-ATR e DRX mostraram que houve a formação de nanopartículas. Pelos testes em células unitárias (PEMFC, DMFC e DEFC), observou-se que tanto a PEMFC como a DEFC apresentaram uma melhora na eficiência. Apesar de ter havido um ganho significativo de densidade de potência, de até 50%, com membranas dopadas, não foi possível eliminar o *crossover*. Entretanto, no caso da DEFC, encontrou-se uma alta porcentagem de produtos oxidados com dois átomos de carbono na saída do cátodo. Os principais produtos formados foram acetaldeído e ácido acético, sendo que o ácido acético foi o produto majoritário. Também foram detectados traços de ácido fórmico comprovando que houve, em menor escala, a quebra da ligação C–C. Além disso, os resultados mostraram que a dopagem das membranas de Nafion[®] parece ter conferido uma melhora na durabilidade das amostras, já que estas, quando comparadas à membrana sem partículas metálicas, alcançaram maiores densidades de correntes. Finalmente, a dopagem da membrana e a elevação de temperatura provocaram um melhor desempenho nas DEFC's testadas.

Palavras Chaves: Célula à Combustível, Platina, Rutênio, Nanopartículas

ABSTRACT

Beyond the necessity of the development of new electrocatalysts for fuel cell application, there is also the necessity of diminishing of the crossover that compromises the oxidation efficiency of the fuel. So, in this work was carried out the doping of the Nafion[®] 117 membranes with Pt and Pt/Ru nanoparticles in two different platinum concentrations by using the absorption-reduction method. The Atomic Absorption results and the color of the samples proved that the absorption of the metallic precursor solutions by the membrane happened. FTIR-ATR and XRD data showed the formation of nanoparticles. It was observed that in unitary fuel cells (PEMFC, DMFC and DEFC) tests the PEMFC and DEFC showed an improvement in the efficiency. Although a significant increase in the power density, up to 50 % by using doped membranes, it was not possible to eliminate the crossover. However, in the case of the DEFC, a high percentage of oxidized products with two carbon atoms was found in the cathode exit. The main formed products were acetaldehyde and acetic acid, being the acetic acid the majority product. Traces of formic was also detected demonstrating that, in lesser scale, the break of the C–C bond is feasible. Moreover, the results showed that the durability of the doped Nafion[®] membranes is higher than the membrane without metallic particles, since bigger current densities were reached in the former case. Finally, the membrane doping and the temperature rise led the DEFC to the best performance.

Keywords: Fuel Cell, Platinum, Ruthenium, Nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.	20
Figura 02	Perda de performance em uma típica DMFC operando com solução MetOH e ar a 80°C, comparado com uma PEMFC, operando com hidrogênio puro. A lista de fatores que afetam as eficiências de ambas as células está listada no lado direito da Figura. Adaptado de Ref. 17.	21
Figura 03	Curva de Potencial/corrente estacionária de uma eletrodo de difusão gasosa Pt (0.4 mg Pt cm ²), pontos coletados depois de 3-5 min, baixas temperaturas. a) 0.5 M H ₂ SO ₄ , oxigênio oferecido somente na câmara do gás; b) 2.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , nitrogênio fornecido para a câmara de gás e para a solução; c) 2.0 M CH ₃ OH + 0.5 M H ₂ SO ₄ , nitrogênio fornecido para a câmara de gás e oxigênio fornecido para a solução; e d) Metanol em solução e oxigênio fornecido para a câmara de gás.	24
Figura 04	Desenho esquemático do arranjo de <i>trap</i> para a coleta dos produtos de reação na saída do ânodo da célula adaptado ref.27.	42
Figura 05	Espectro eletrônico da solução de H ₂ PtCl ₆ 4,00 x 10 ⁻⁴ M	44
Figura 06	Modelo de possíveis espécies em solução de Ácido Cloroplatínico ³⁰ .	46
Figura 07	Espectro eletrônico da solução de RuCl ₃ 2,00 x 10 ⁻⁴ M.	47
Figura 08	Variação do número de átomos de Pt em função do tempo de imersão das membranas de Nafion®.	48
Figura 09	Variação do número de átomos de Ru em função do tempo de imersão das membranas de Nafion®.	51
Figura 10	Espectro de FTIR de Nafion® imersa em água e imersa em solução aquosa de Platina 4,00 x 10 ⁻⁴ M e solução ácida de Rutênio, RuCl ₃ 2,00 x 10 ⁻⁴ M, por 10 minutos, com posterior redução em solução aquosa de NaBH ₄ 1,00 x 10 ⁻³ M.	54

- Figura 11** Difratogramas das membranas de Nafion® imersas em: — Água, — solução de Ru de 2×10^{-4} M (20 minutos, sem posterior redução do Ru), — solução de Ru de 2×10^{-4} M (10 minutos, com redução do Ru por Glicerol), — solução de Ru de 2×10^{-4} M (20 minutos, com redução do Ru por Glicerol), — solução de Ru de 2×10^{-4} M (1 Hora, com redução do Ru por Glicerol e — solução de Ru de 2×10^{-4} M (2 Horas, com redução do Ru por Glicerol) . 58
- Figura 12** Comparação do desempenho das células a combustível a Hidrogênio variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1mg Pt/cm^2 , $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$, Eletrólito: membrana de Nafion 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (4:1) 61
- Figura 13** Comparação do desempenho das DMFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1mg Pt/cm^2 , $\text{CMetOH} = 2,0\text{ mol L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu(4:1) 63
- Figura 14** Comparação do desempenho das DMFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 110^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, 1mg Pt/cm^2 , $\text{CMetOH} = 2,0\text{ mol L}^{-1}$, $\text{PO}_2 = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu(4:1) 65
- Figura 15** Comparação do desempenho das DEFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1mg Pt/cm^2 , $\text{CEtOH} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu(4:1) 67
- Figura 16** Comparação do desempenho das DEFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1mg Pt/cm^2 , $\text{CEtOH} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu(4:1) 69

Figura 17 Curva de potencial vs tempo obtida a 40 mA cm^{-2} a 90°C durante eletro-oxidação de etanol.

71

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Parâmetros para análise de XPS.	35
Tabela 02	Amostras preparadas para Espectroscopia Raman.	36
Tabela 03	Valores de metal absorvido/ cm^3	52
Tabela 04	Porosidade membrana de Nafion® 117 em solução aquosa de etanol.	57
Tabela 05	Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Hidrogênio T=90°C	62
Tabela 06	Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Metanol T=90°C	64
Tabela 07	Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Metanol T=110°C	66
Tabela 08	Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Etanol T=90°C	68
Tabela 09	Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Etanol T=110°C	69
Tabela 10	Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária (Nafion®)	72
Tabela 11	Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária (Naf/Pt)	73
Tabela 12	Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária (Naf/PtRu)	73

LISTA DE ABREVEATURAS

PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
DMFC	Células a Combustível Diretas a Metanol
DEFC	Células a Combustível Diretas a Etanol
DAFC	Células a combustível diretas a álcool
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
UV-vis	Ultra Violeta – visível
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflexão Total Atenuada
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X
UHV	Ultra Alto Vácuo
CCD	<i>Charge Couple Device</i>
EDGs	Eletrodos de Difusão de Gás

PTFE	Politetrafluoretileno
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ACP	Ácido Cloroplatinico

SUMÁRIO

1.0- Introdução	19
1.1- Considerações Gerais	
1.2 - Eletro - Oxidação de Metanol	24
1.3 - Eletro-Oxidação de Etanol	26
1.4 – Eletrocatalisadores Nanoparticulados	27
2.0 – Objetivos	30
3.0 – Procedimento Experimental	31
3.1 - Preparação das Soluções dos Precursores das Partículas Metálicas e do Agente Redutor	
3.2 – Caracterização das Soluções de Platina e Rutênio	
3.2.1 – Espectroscopia Eletrônica	
3.3 - Determinação do Tempo Ideal de Imersão das Membranas de Nafion® nas Soluções de Platina e Rutênio	32
3.4 – Preparação das Membranas Dopadas com Partículas Metálicas	
3.5 – Caracterização do Material	33
3.5.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflexão Total Atenuada	
3.5.2 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS)	
3.5.3 –Espectroscopia Raman	36
3.5.4 – Difração de Raios-X	37

3.5.5 – Porosidade Membrana de Nafion®	
3.5.6 - Célula Combustível Unitária	
3.5.7 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	41
4.0 – Resultados e Discussões	43
4.1 - Caracterização das espécies em solução	
4.2 - Estudo da Adsorção da Solução Precursora de Platina e Rutênio	48
4.3 - Caracterização da Membrana	52
4.4 - Estudo da Influência da Dopagem das Membranas de Nafion® 117 na oxidação de Combustíveis	59
4.4.1 - Células a Combustível: Hidrogênio	60
4.4.2 - Células à Combustível: Metanol	63
4.4.2 - Células a Combustível: Etanol	66
4.5 - Distribuição dos produtos em DEFC	70
5.0 – Conclusão	75
Referências	76
Anexo 1	81

1.0- Introdução

1.1- Considerações Gerais

Atualmente, as principais fontes de energia para diversas aplicações são os combustíveis fósseis. Estes combustíveis, além de não renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO_2 , CO , NO_x , SO_x , hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida.

Uma alternativa interessante e promissora na solução dos problemas da geração de energia elétrica limpa e com alta eficiência, vem sendo encontrada através das células a combustível¹, pois convertem energia química diretamente em energia elétrica, apresentando, grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro².

Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para geração de energia, especialmente para veículos e aparelhos eletrônicos portáteis, devido à sua baixa temperatura de operação, além da alta eficiência e baixa emissão de poluentes, é a do tipo membrana trocadora de prótons (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Estas células consistem de um ânodo, onde o combustível é oxidado, e um cátodo, onde o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido. Além de possuir uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, sendo mais comumente utilizada a membrana de Nafion[®] (Du Pont)^{3,4}, um esquema do funcionamento destes tipos de células a combustível está mostrado na Figura 01.

Figura 01: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.

A membrana de Nafion[®] é composta por um polímero de tetrafluoretileno, onde, em um de seus lados, um éter faz a ligação com um ácido etil sulfônico perfluorado. Nas pontas da cadeia há grupos sulfônicos que incham em contato com a água ou vapor d'água, sendo assim, responsáveis pela condução de prótons e água pela membrana, sob efeito de um campo elétrico⁴. Este tipo de estrutura combina uma alta hidrofobicidade da cadeia perfluorada (resistência mecânica) com uma extrema hidrofiliabilidade do grupo sulfônico (alta condutividade protônica)⁵.

Em comparação, as PEMFC's (quando operam com hidrogênio puro) possuem um potencial termodinâmico máximo teórico de 1,23 V contra 1,18 V para Células a Combustível Diretas a Metanol (DMFC) e 1,14 V para Células a Combustível Diretas a Etanol (DEFC), a 25°C, porém na prática o potencial da célula é muito menor, um exemplo desta diferença está apresentado na Figura 02.

Figura 02: Perda de performance em uma típica DMFC operando com solução MetOH e ar a 80°C, comparado com uma PEMFC, operando com H₂ puro. A lista de fatores que afetam as eficiências de ambas as células está listada no lado direito da Figura. Adaptado de Ref. 17.

Pode-se observar pela Figura 02, que em ambos os tipos de células há perda de eficiência elétrica em relação ao potencial teórico. Isto pode ser explicado, segundo Ralph⁶, devido ao mecanismo da reação de redução do oxigênio ser extremamente complexo, havendo assim, diversos fatores que levam a diminuição da atividade catalítica da platina, entre eles, *i*) o rompimento da forte ligação O-O, *ii*) formação de peróxido de hidrogênio e *iii*) a possível formação de óxido de platina em altos potenciais. Além disso, as células a combustível diretas a álcool (DAFC) são limitadas também pela perda cinética de seus ânodos, ou seja, pela baixa atividade eletroquímica (Figura 02).

Entretanto, mesmo o hidrogênio (H_2) sendo o combustível ideal para PEMFC, este combustível é de difícil armazenamento, manuseio e distribuição, comprometendo sua utilização. Por essas razões, o metanol e etanol têm revelado as melhores alternativas para esta aplicação. A vantagem da utilização do etanol vem do fato deste ser um produto menos tóxico que o metanol e ser uma fonte renovável^{7,8,9,10}.

Porém, a tecnologia de células a combustível a álcool (DAFC) possui um custo de entrada no mercado muito elevado. Visto que, a platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores, podendo ser usado tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações e possibilitando a ocorrência das mesmas a baixas temperaturas de operação^{4,5,11}.

Várias pesquisas vêm sendo realizadas na busca por eletrocatalisadores de platina suportadas em carbono de alta área superficial, devido ao alto custo da platina e o comprometimento das reservas, no caso de um uso generalizado. Entretanto, a presença de monóxido de carbono (> 10 ppm) leva a um envenenamento da platina, pois se adsorve fortemente nos sítios ativos ocorrendo à adsorção química. Uma alternativa para contornar este problema é adicionar um segundo metal à platina (co-catalisador), por exemplo, o rutênio, o qual leva à formação de espécies oxigenadas em potenciais inferiores a 0,25 V, facilitando a oxidação do CO a CO_2 , já que, quando se utiliza somente platina, as espécies oxigenadas são formadas em potenciais acima de 0,8 V, diminuindo a eficiência do processo^{6, 12}.

As baixas densidades de corrente obtidas são ainda mais pronunciadas nas DEFC. Isto ocorre devido ao processo de auto-envenenamento do eletrodo

provocado pelas espécies intermediárias fortemente adsorvidas como o CO ou outras espécies contendo um ou dois átomos de carbono. Essas substâncias formam uma forte interação com os sítios ativos do eletrodo e como consequência, necessita-se atingir altos potenciais para promover sua dessorção. Adicionalmente, a quebra da ligação entre os dois carbonos do etanol também é de difícil realização dificultando a oxidação completa do álcool a CO_2 ^{13, 14}. A presença tanto de espécies como de produtos de reações intermediárias (que diminuem a densidade de energia do combustível), requerem o desenvolvimento de novos catalisadores capazes de quebrar a ligação C-C a baixas temperaturas e oxidar CO a baixos potenciais. Uma forma de melhorar o desempenho eletrocatalítico da platina é adicionando outros elementos metálicos formando ligas binárias e/ou ternárias de platina. Estes elementos devem associar a alta capacidade de formação de (OH)_{ads} sobre sua superfície com a habilidade para dissociar a ligação M–O¹⁵.

Além da necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores, há também a necessidade da diminuição do *crossover*, ou seja, a passagem dos combustíveis que vão do anodo para o catodo através da membrana, diminuindo a eficiência da reação de oxidação do combustível¹⁶. Esta diminuição da eficiência ocorre por dois motivos, primeiro, qualquer quantidade de álcool que entra em contato com o cátodo diminui a eficiência da reação de redução do oxigênio pela competição do processo eletroquímico – conhecido como efeito do potencial misto, o qual pode ser exemplificado na Figura 03, que mostra o potencial misto formado, em um experimento realizado em uma célula de Teflon®, quando se faz a oxidação do metanol na presença de oxigênio. Segundo, a estrutura do cátodo torna-se encharcado e esta não é uma estrutura eficiente para a difusão gasosa (perda por transporte de massa, Figura 02)¹⁷.

Na prática, o efeito do *crossover* pode ser diminuído pela melhor confecção do conjunto Membrana – Eletrodos (MEA, *Membrane Electrode Assembly*), desenvolvimento de eletrocatalisadores, mais eficientes, uso de membranas mais espessas (apesar destas aumentarem a resistência do eletrólito, Figura 02)¹⁷, diminuição da concentração do álcool¹⁸, ou a aplicação de novas membranas como eletrólito¹⁷.

Figura 03: Curva de Potencial/corrente estacionária de uma eletrodo de difusão gasosa Pt (0.4 mg Pt cm²²), pontos coletados depois de 3-5 min, baixas temperaturas. a) 0.5 M H₂SO₄, oxigênio oferecido somente na câmara do gás; b) 2.0 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, nitrogênio fornecido para a câmara de gás e para a solução; c) 2.0 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄, nitrogênio fornecido para a câmara de gás e oxigênio fornecido para a solução; e d) Metanol em solução e oxigênio fornecido para a câmara de gás.

1.2 - Eletro - Oxidação de Metanol

Células Diretas a Metanol (DMFC) são ótimas candidatas a produção de energia para aplicação em equipamentos portáteis por vários motivos tais, como alta densidade de potência, fácil manuseio e baixa temperatura de operação¹⁹.

Em DMFC's o metanol é oxidado diretamente a CO_2 , obedecendo à seguinte reação:

Embora esta reação tenha potencial termodinâmico comparado àquele da reação de hidrogênio, a comercialização da célula a combustível a metanol é severamente impedida pela lenta cinética de oxidação do combustível, particularmente em temperaturas mais baixas. O desempenho das DMFC's é bastante prejudicado por vários motivos, tais como (i) baixa atividade dos eletrocatalisadores atuais, (ii) envenenamento do ânodo por intermediários fortemente adsorvidos (principalmente CO), formados durante a oxidação do álcool e (iii) *crossover* alto de metanol, ou seja, alta permeabilidade através da membrana que despolariza o cátodo da célula²⁰.

Diferentes catalisadores binários e ternários têm sido propostos para a oxidação de metanol e outros alcoóis, a maioria deles liga de platina com outro metal, como Sn, Re, Au, Pd, Ir, Rh, Ru^{21,22} entre outros. Estes metais precisam satisfazer o requisito de formar espécies oxigenadas na superfície a potenciais mais baixos.

Sendo assim, são necessários estudos que indiquem quais parâmetros, tais como, composição, estrutura eletrônica, assim como topografia da superfície dos

eletrocatalisadores que determinem a cinética e a seletividade das reações de oxidação¹⁶.

1.3 - Eletro-Oxidação de Etanol

O etanol é um ótimo candidato á combustível para células diretas a álcool (DAFC), já que em relação ao metanol, o etanol não é tóxico, é fonte de energia renovável, além de possuir densidade de energia maior comparado com o álcool de menor peso molecular²³. A reação de oxidação global para o etanol é dada por:

Entretanto, a oxidação deste álcool é ainda mais complicada, pois a oxidação parcial do combustível, formando espécies que se adsorvem fortemente aos sítios ativos da platina, fornecem baixas densidades de correntes²⁴.

A oxidação completa do etanol a CO_2 exige ainda a quebra da ligação C-C sendo eletrodos de Pt pura apresentam uma grande dificuldade em realizar esta clivagem. As reações paralelas levam a formação de produtos com dois átomos de carbono diminuindo significativamente a eficiência das células a combustível a etanol direto (DEFC). Adicionalmente, os intermediários adsorvidos formados quando a

ligação C-C é quebrada, como CO e outros resíduos do tipo CH_x, são oxidados a CO₂ apenas em altos sobrepotenciais^{25, 26}.

Neste contexto, eletrocatalisadores mais ativos, assim como para o metanol, são essenciais para melhorar a eficiência na eletro-oxidação de etanol. A fim de melhorar a atividade eletrocatalítica da platina, a adição de um segundo elemento tem sido grandemente empregada para formar catalisadores bimetálicos.

1.4 – Eletrocatalisadores Nanopartículados

Para aplicação em células a combustível bons eletrocatalisadores devem possuir boa atividade catalítica e condutividade eletrônica, entretanto como os eletrocatalisadores geralmente usados em células a combustível são constituídos de platina e ligas de platina, estes materiais são na forma de superfícies dispersas, em escala nanométrica, sobre pó de grafite de alta área superficial⁵.

Estas superfícies dispersas proporcionam uma redução de custos e uma boa condutividade elétrica, além das propriedades das nanopartículas que possuem estruturas superficiais distintas que mostram propriedades catalíticas peculiares, além de exibirem sítios de alta reatividade. Estas propriedades diferenciadas são principalmente observadas em partículas de 1-10 nm, e é resultado do efeito cristalográfico, o efeito da razão de número de átomos na superfície com o número de átomos no interior do sólido, ao deslocamento do nível de Fermi e da densidade de elétrons no nível de Fermi em relação à diminuição do tamanho.

O aumento do número de átomos na superfície em relação ao interior do sólido resulta na queda de energia de coesão do deste sólido e no número de coordenação médio das nanopartículas. Por sua vez, estes dois efeitos resultam no

aumento da energia de superfície o que leva a um aumento de reatividade na interface. Estas nanopartículas tentando minimizar este problema de alta energia superficial podem buscar arranjos cristalinos muitas vezes poucos usuais como icosaedros ou decaedros e privilegiar faces cristalinas mais compactas como a (111) e/ou a (100). O deslocamento do nível de Fermi, a variação da densidade de Fermi e aumento do espaçamento entre os níveis de energia aumentam com a queda no tamanho da partícula, ou seja, o aumento do *Kubo gap* são efeitos da queda da densidade de elétrons de valência e do volume da partícula.²⁷

Nanopartículas bimetálicas suportadas de Ru, Pd, Pt e Sn têm apresentado excelentes propriedades catalíticas na hidrogenação de polienos cíclicos e aromáticos com alta seletividade²⁸. Outro exemplo do efeito da redução do tamanho pode ser visto no trabalho de Hvolbæk²⁹ no qual eles apresentam a atividade catalítica de partículas de ouro (Au), quando estas estão em escala nanométrica (3-5nm). Superfícies de Au não possuem atividade catalítica para a reação de oxidação de CO por oxigênio molecular. Entretanto, nanopartículas de Au são excelentes catalisadores para ativar o oxigênio molecular via adsorção dissociativa, oxidando CO a CO₂.

Entretanto, alguns aspectos fundamentais e tecnológicos dos eletrodos nanoparticulados ainda não estão bem estabelecidos, como por exemplo, o efeito do tamanho das nanopartículas, homogeneidade da distribuição no suporte, presenças de óxidos, grau de formação de ligas, método de preparação do catalisador entre outros.

Sendo assim, devido às propriedades dos materiais nanoparticulados, houve o interesse neste trabalho na aplicação destas propriedades no interior da membrana de Nafion[®] com o intuito de diminuir o *crossover* dos combustíveis que

alimentam a célula, pela oxidação do mesmo no interior da membrana. Além do aumento da eficiência da célula.

2.0 – Objetivos

Este trabalho consiste em modificar membranas de Nafion[®] com a impregnação de nanopartículas de Platina e Rutênio em seu interior, para posterior aplicação em células a combustível, com o objetivo de diminuir o *crossover* de etanol, aumentando a eficiência da célula na produção de energia, a partir de combustíveis orgânicos.

Espera-se com a realização deste trabalho verificar:

- a. A impregnação de partículas metálicas de Pt e Pt/Ru no interior da membrana de Nafion[®].
- b. O tamanho e a distribuição das partículas metálicas nos poros da membrana.
- c. Testar o material obtido em condições de operação de célula unitária alimentada por Hidrogênio, Metanol e Etanol, determinando seu desempenho.
- d. Analisar os produtos da reação global ao final dos testes em DEFC.

3.0 – Procedimento Experimental

3.1 - Preparação das Soluções dos Precursores das Partículas Metálicas e do Agente Redutor

A partir do sal cloreto de rutênio (III) (Across), foi preparada uma solução de RuCl_3 $2,00 \times 10^{-4}\text{M}$ pela diluição do mesmo em solução aquosa de HCl (JT-Baker) $0,05\text{M}$, recém preparada. Além desta, foi preparada uma solução aquosa de Pt $4,00 \times 10^{-4}\text{M}$ pela diluição do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, $<99,9\%$) e outra de $8,00 \times 10^{-4}\text{M}$ pela diluição de uma solução estoque.

Uma solução aquosa de $1 \times 10^{-3}\text{M}$ de Borohidreto de Sódio (Vetec) foi usada como agente redutor.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapurificada pelo sistema Millipore® Milli-Q.

3.2 – Caracterização das Soluções de Platina e Rutênio

3.2.1 – Espectroscopia Eletrônica

Espectros eletrônicos também foram obtidos na região UV-vis, da solução de Pt e Ru , em um espectrofotômetro Cary - 5G, Varian, utilizando uma fotomultiplicadora como detector na região de 1000 a 300 nm.

3.3 - Determinação do Tempo Ideal de Imersão das Membranas de Nafion® nas Soluções de Platina e Rutênio

Foram deixadas imersas nas soluções dos precursores metálicos membranas de Nafion® 117 (Du Pont), durante os seguintes tempos, 10 min, 20 min, 40 min, 60 min e 120 min, sendo uma amostra para cada tempo e o experimento realizado em triplicata.

O teor de Pt e Ru nas soluções antes e depois da imersão das membranas foram determinados por análises de Absorção Atômica em um espectrofotômetro Hitachi Z-8100 equipado com polarizador Zeeman, com altura do queimador de 7,5 mm, fluxo de combustível de 1,4 L/min, chama de ar-C₂H₂, uma fenda de 0,2 nm. A lâmpada usada de Ru operou com corrente de lâmpada de 12mA no comprimento de onda de 349,9 nm e 265,9 nm para Ru e Pt, respectivamente. A faixa linear de resposta foi de 5 a 25ppm para Ru e de 5 a 40 ppm para Pt, de onde foi obtida uma curva de calibração segundo um padrão de Ru e outro de Pt, com a qual foi possível acompanhar a variação de concentração da solução de RuCl₃ e H₂PtCl₆ após a imersão das membranas. Podendo assim, observar o tempo ideal de imersão das membranas para que tivesse o maior teor de metais em seu interior.

3.4 – Preparação das Membranas Dopadas com Partículas Metálicas

Determinado o tempo ideal de imersão das membranas para cada metal, a dopagem das membranas seguiu sempre o mesmo procedimento, sendo uma

imersão de 15 minutos em solução de H_2PtCl_6 , 30 minutos em solução de RuCl_3 e 15 minutos para solução de agente redutor.

3.5 – Caracterização do Material

3.5.1 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier no modo de Reflexão Total Atenuada

O acompanhamento da absorção da solução de Pt e Ru pela membrana foi obtido através de análises de FTIR *ex-situ* em modo de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR). Os espectros foram coletados em um equipamento Bomem MB-102 equipado com detector piroelétrico de sulfato de glicerina tri-deuterada (DTGS) e um cristal de ZnSe (ângulo de 45°) como cristal guia de ondas no acessório ATR. Os espectros coletados foram obtidos com uma média sobre 32 espectros adquiridos e uma resolução de 2 cm^{-1} , foram registrados de 4000 a 650 cm^{-1} .

3.5.2 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS)

Para o estudo das partículas de Pt e Pt/Ru através da técnica de XPS, foram preparadas amostras de Silício monocristalino cobertos com um filme de Nafion[®] feitos pelo método *spin coating*. No qual, soluções hidro-alcoólicas de Nafion[®] são gotejadas sobre placas de silício em alta rotação, o filme seca e então a placa é imersa nas soluções precursoras das nanopartículas e posteriormente na solução de agente redutor.

As medidas de XPS foram realizadas em uma câmara padrão de ultra alto vácuo (UHV) equipada com um espectrometro-XP da Physical Electronics modelo 10-360, com um analisador hemisférico com diâmetro de 279,4mm, constituído de um chaneltron, calibrado pelo pico fotoelétrico 4f Au e 3p Ag, a potência aplicada ao tubo de Raio-X foi de 150W (10kV e 15mA) e a pressão na base da câmara de análise foi de 2×10^{-8} mbar . O sistema utilizado consta de uma única câmara de UHV e o vácuo era quebrado a cada troca de suporte de amostras com N₂. As amostras eram presas ao suporte por fita dupla-face contendo grafite, portanto de boa condutividade. O sistema é utilizado na linha de luz SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron do CNPq em Campinas.

As amostras foram coladas, com fita de carbono, no porta amostra, acondicionadas no equipamento e os espectros foram coletados de acordo com os parâmetros listados na tabela abaixo:

Tabela 01: Parâmetros para análise de XPS.

Elemento	Faixa de Energia de Ligação (eV)	Energia de Passagem (eV)	Scans	Variação de Energia (eV)
L.S.	1000-10	58,7	01	1,0
F 1s	675-705	58,7	03	0,2
S 2p	187-167	58,7	20	0,2
Ru 4p	52-32	58,7	09	0,2
PT 4f	85-63	58,7	30	0,2
C 1s	280-310	23,5	25	0,1
O 1s	550-530	23,5	40	0,1

A análise dos resultados foi realizada pela correção referente à calibração do analisador o qual deu um aumento de energia de passagem de 1, 551 eV e 0,006 eV quando a energia de passagem foi de 58,7 eV e de 23,5 eV , respectivamente.

Todos os espectros foram corrigidos, no *software* Origin 6.0, pela linha do F 1s, para excluir o efeito causado pelo carregamento. Esta linha foi escolhida pelo fato de não esperarmos que o flúor interaja com nenhuma das outras espécies presentes na amostra. O valor da energia de ligação encontrado na literatura³⁰ foi subtraído da energia de ligação experimental. Os espectros foram posteriormente tratados com o programa Winspec, gentilmente cedido pelo professor Jean-Jacques Pireaux do Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique (Facultes Universitaire Notre Dame de la Paix, Namur, Bélgica). O tratamento consistiu num

ajuste de curvas seguindo os procedimentos descritos na nota de rodapé da página 26 deste trabalho.

3.5.3 –Espectroscopia Raman

Nos estudos por Espectroscopia Raman, foram preparadas cinco amostras, listadas na Tabela 02.

Tabela 02: Amostras preparadas para Espectroscopia Raman.

Amostra	Solução precursora partículas metálicas	Tempo / minutos	Agente Redutor	Tempo / minutos
Nafion	-	-	-	-
Naf/Ru	RuCl_3	10	-	-
Naf/Ru	RuCl_3	10	Glicerol*	15
Naf/Ru	RuCl_3	120	Glicerol*	15
Naf/Ru/Pt	RuCl_3 e H_2PtCl_6	10	NaBH_4	15

* redução com solução aquosa de Glicerol 0,1 M, para comparação com NaBH_4 .

As amostras foram colocadas no Espectrômetro Micro-Raman da Renishaw System 3000, com detector do tipo CCD (*charge couple device*), resolução de 2cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH 2, lente objetiva com aumento de 50 vezes. A radiação excitante foi de 632,8 nm (potencia = 0.7 mW).

Depois de coletados, os espectros foram analisados no *software* Origin 6.0.

3.5.4 – Difração de Raios-X

A verificação da possível formação de nanopartículas foi realizada por medidas de difração de Raios-X, utilizando um tubo de raios-X Rigaku RU 200B com anodo de Cu, uma potência de 50 kV e 100 mA, um goniômetro Rigaku e um monocromador de grafite. Os difratogramas foram tratados no software Microcal Origin versão 6.0 para realizar-se a normalização das intensidades, realizada pela divisão das intensidades de espalhamento pelo valor de intensidade mais alto em cada difratograma. Os difratogramas das amostras foram subtraídos do difratograma da membrana de Nafion pura.

3.5.5 – Porosidade Membrana de Nafion®

Para medida da porosidade membranas de Nafion® 117 foram imersas em solução aquosa de etanol 1M e equilibrada por 36h. Após esse período de imersão as membranas foram retiradas da solução, o excesso de líquido foi seco com papel e as membranas foram pesadas em balança analítica.

Em seguida as membranas foram secas a 60°C em estufa à vácuo por 24h e seus pesos foram novamente determinados em balança analítica.

3.5.6 - Célula Combustível Unitária

Para os testes em célula combustível unitária, são utilizados eletrodos de difusão de gás (EDGs) os quais consistem em um tecido de grafite sobre os qual

são depositadas uma camada difusora e uma camada catalítica, sendo que a conversão de energia química em elétrica é realizada na camada catalítica.

Para a preparação dos EDGs, primeiramente foi realizado o tratamento do tecido de grafite que serve de suporte para o eletrocatalisador. Este tecido foi cortado nas dimensões de 10x10cm, tratado termicamente a 450°C por uma hora e depois imerso em uma solução de HNO₃ (QHemis, P.A.) 0,5M a 80°C também por uma hora para eliminar impurezas e minimizar a hidrofobicidade do material. Finalmente o tecido foi lavado várias vezes com água purificada através de um sistema Mili-Q para eliminar o excesso de ácido.

Em seguida, realizou-se a preparação da camada difusora do eletrodo que consiste em uma mistura física de pó de carbono e Teflon®. O carbono é um bom condutor elétrico e o Teflon®, por sua vez, é reconhecidamente em polímero de alto grau de hidrofobicidade. A mistura adequada dos dois componentes permite que algumas regiões do eletrodo mantenham-se secas, facilitando o transporte dos gases reagentes até a superfície catalítica.

Uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72) e politetrafluoretileno (PTFE) são preparadas na proporção de 15% em massa e filtrada à vácuo sobre as duas faces do tecido e colocada em estufa por 30 minutos a 280°C, para eliminar o Triton X-100 (dispersante da emulsão do Teflon®), e posteriormente a 330°C por 30 minutos para sinterização do Teflon®.

Uma camada catalítica constituída de uma suspensão homogenia formada por Pt/C 30% (E-TEK) com uma carga de 1mg de metal/cm². Como ligante e condutor iônico é usado solução de Nafion® (Aldrich, 5%) a 35-36% em massa sobre o total da camada catalisadora. Pesa-se a massa de pó catalítico a ser depositada no eletrodo, adiciona-se a solução de Nafion® diretamente sobre o pó. Adiciona-se

ainda volume igual de isopropanol (Merck) que servirá como solvente da mistura. Mistura-se a dispersão resultante e leva-se a ao ultra-som por 15 minutos. Em seguida, o solvente é evaporado com o arraste de ar em aspiração numa capela. O pó contendo o catalisador disperso é finamente diluído em álcool isopropílico e depositado sobre a camada difusora com o auxílio de um pincel e secos a 80°C por uma hora, para eliminação do excesso de álcool na tinta.

Como eletrólitos poliméricos foram utilizados membranas de Nafion[®] 117 pré-tratada com solução de a 3% de H₂O₂ (Synth) a 75-80°C para retirada de impurezas orgânicas, lavadas várias vezes com água destilada a quente para eliminação do excesso de H₂O₂ e em seguida em H₂SO₄ (QHemis, P.A.) 0,5M a quente 75-80°C para retirada de impurezas metálicas. Finalmente as membranas foram lavadas e acondicionadas em recipientes contendo água purificada Milli-Q. Posteriormente, as membranas foram dopadas com nanopartículas de Pt e Pt/Ru (pelo método já descrito anteriormente).

Para a confecção do conjunto Membrana – Eletrodos (MEA, *Membrane Electrode Assembly*) um par de eletrodos foi unido, um de cada lado, a membrana e a um par de espaçadores e submetidos à prensagem a quente (125°C e 50kg.cm⁻²) durante dois minutos. Os espaçadores têm a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana – eletrodos, evitando vazamentos.

O sistema MEA/espaçadores é acondicionado entre duas placas de grafite, ambas com dois orifícios, sendo um deles a entrada do gás que alimenta a célula e o outro responsável pela evacuação do excesso do gás que não reagiu. Os gases passam pelas câmaras de umidificação onde são aquecidos e saturados com vapor d'água e distribuídos uniformemente pelo eletrodo através de canais em forma de serpentina. O sistema é compactado por placas de alumínio que além de servirem

como coletoras de corrente contêm orifícios para a acomodação de um termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle de Temperatura.

A área geométrica de cada eletrodo foi de $4,62 \text{ cm}^2$. Os combustíveis utilizados foram soluções aquosas de Metanol (Mallinkrodt) 2M e Etanol (Mallinkrodt) 1M, com fluxo de 2 mL/min. , além de gás Hidrogênio (White Martins). A célula foi acoplada a uma estação de testes provida de câmara de umidificação para os gases reagentes e quando utilizado combustível líquido foi utilizado uma bomba elétrica para alimentação da célula por onde estes foram introduzidos com controle de temperatura, pressão e fluxo. As temperaturas das câmaras de umidificação para o oxigênio e hidrogênio foram 90 e 95°C , respectivamente, com os gases à pressão de 3 atm . A temperatura da célula foi de 90 e 110°C . Termopares foram conectados a célula e aos umidificadores para o controle da temperatura.

O equipamento utilizado foi uma fonte estabilizada, modelo TCA 20-50 BRIA da TECTOL[®], que permite o ajuste da corrente. A leitura do potencial da célula foi feita através de multímetros (ICE2-1K-2000 e ET-2001-MINIPA).

As curvas de polarização foram obtidas após condicionamento do sistema durante 90 minutos em 80 mA cm^{-2} para a temperatura de 90°C e 300 mA cm^{-2} para 110°C .

3.5.7 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para as medidas em HPLC foram preparadas as soluções padrões de ácido fórmico (Merck) p.a., ácido acético (Merck) suprapur 96% e acetaldeído (Merck) p.a., nas concentrações: 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 5×10^{-3} , $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a análise de acetaldeído foi utilizada a reação de condensação clássica com 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH), marca Voltec. Esta reação ocorre via a equação química abaixo³¹, a qual ocorre pelo ataque nucleofílico da hidrazina à carbonila dos aldeídos e produz uma hidrazona insolúvel. A solução ácida de DNPH (Voltec), 40% p/p, foi preparada pela diluição da mesma numa solução aquosa de HCl (J-TBaker) 1:1 v/v.

Para determinar a distribuição dos produtos de reação sob condições operacionais da DEFC uma corrente constante de 40 mA/cm² foi aplicada obtendo uma voltagem da célula igual a 0,20 V. A célula foi mantida a 90°C e o O₂ umidecido, que alimenta a célula pelo compartimento catódico, foi mantido a 95°C. A velocidade do fluxo de etanol e pressão de oxigênio foram de 2 mL min⁻¹ e 3 atm, respectivamente. Os produtos foram coletados na saída do ânodo utilizando-se o sistema esquematizado na Figura 04. Os produtos derivados pelo processo de *crossover* foram coletados na saída do cátodo pelo recipiente de controle de pressão mergulhado num banho de gelo. Os produtos de reação do ânodo (AA: ácido acético, AF: ácido fórmico, AAL: acetaldeído) e do cátodo foram quantificados por HPLC com detector UV. O acetaldeído foi quantificado através da respectiva hidrazona por gravimetria.

Figura 04: Desenho esquemático do arranjo de *trap* para a coleta dos produtos de reação na saída do ânodo da célula adaptado ref.27.

4.0 – Resultados e Discussões

4.1 - Caracterização das espécies em solução

Se quisermos conhecer a natureza das espécies precursoras no meio que utilizamos, devemos estudar a natureza das espécies que se encontram em solução antes de adsorverem na membrana de Nafion[®].

Um dos precursores metálicos usados neste trabalho é o ácido cloroplatínico (ACP), H_2PtCl_6 , este ácido é largamente usado, tanto na indústria como na pesquisa, na preparação de catalisadores de Pt suportados, no entanto, para entendermos a impregnação do catalisador via solução aquosa de ACP, é necessário determinar as espécies presentes e a interação delas com o suporte.

O ácido cloroplatínico é higroscópico, facilmente solúvel em água e apesar de seu grau de dissociação ainda não ser claro, sabe-se que a solução de ACP é ácida, que as ligações Pt-Cl sofrem uma série de reações de hidrólises em solução aquosa e que tanto grupos hidroxil, como moléculas de água podem substituir ligantes cloreto (Cl^-). A troca de ligantes Cl^- por moléculas de água resultam em um aumento de carga no complexo de Pt, já a troca por íons hidróxido não afeta a carga, mas leva a uma diminuição do pH. Em ambos os casos a hidrólise resulta em um aumento da concentração de íons Cl^- na solução³².

Pode-se observar no espectro eletrônico da Pt, Figura 05, que a solução apresenta 2 (duas) bandas assimétricas que foram ajustadas com três funções gaussianas, cujos centróides, correspondendo aos máximos de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$). O

ajuste de curvas do espectro eletrônico foi feito com o software Winspec¹, que nos forneceu a posição das três bandas, sendo que a de menor comprimento de onda estoura a escala e deve estar relacionada com a absorção da cubeta, as duas bandas restantes estão posicionadas em 368,7 nm e 468,8 nm, e possuem uma absorvidade molar (ϵ) de $220 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $22,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, o que nos indica que, a partir da comparação dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$ com dados encontrados na literatura, que as espécies químicas contendo Pt são principalmente $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ e $\text{PtCl}_4(\text{OH}_2)_2$ ³³.

Figura 05: Espectro eletrônico da solução de H_2PtCl_6 $4,00 \times 10^{-4}\text{M}$

Entretanto, em se tratando da determinação das espécies presentes na solução de ACP, há alguns aspectos que devem ser observados, como por exemplo,

¹O ajuste de curvas foi feito usando-se uma linha base simulada por uma reta e funções gaussianas simulando as bandas. A escolha do número de picos a serem utilizados se fez através da comparação dos resíduos dos ajustes, gráfico que mostra a diferença ponto a ponto entre a intensidade da curva experimental e a calculada, o valor do parâmetro χ^2 e dos parâmetros de Durbin-Watson e de Autocorrelação [J. Leclercq G, Pireaux J-J.; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., v.71, p. 141, 1995]

o tempo de envelhecimento da solução, o aumento da cinética nas etapas finais da reação de hidrólise do ACP favorecida pela exposição à luz UV (253,6 nm) e o efeito da mudança do pH da solução precursora da partícula metálica, causada pelo suporte do catalisador.

Um recente modelo, proposto por Spieker e colaboradores³⁰, baseado no modelo de Sillen e Martell (no qual a hidrólise do ACP ocorre em duas etapas nas quais os cloretos são substituídos por água) mostra que a reação de hidrólise inicial (troca de íons cloreto por aquo ligantes) é rápida e reversível enquanto que as duas últimas reações (troca de cloreto e aquo ligantes por íons hidróxidos) são relativamente lentas, exceto em soluções ácidas. Entretanto, essas últimas reações são aceleradas na presença de luz. Além disso, no trabalho citado, eles verificaram que a maioria dos complexos de Pt estáveis em solução são zero valentes e a espécie $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ (coordenação de cloretos) está presente em soluções ácidas (pH em torno de 1,5) e com moderado excesso de íons Cl^- ou em soluções neutras com grande excesso de íons Cl^- , já a coordenação de íons hidróxidos é favorecida em baixo pH e suprimida pela concentração de Cl^- . Como resultado deste estudo, observa-se que a hidrólise completa do ACP pode levar a formação de diferentes aqua e aquahidroxidos complexos.

A Figura 06, apresenta as possíveis espécies em soluções de ACP em diferentes pH's segundo o modelo de Spieker e colaboradores³⁰.

Figura 06: Modelo de possíveis espécies em solução de Ácido Cloroplatinico³⁰.

As soluções de H_2PtCl_6 usadas neste trabalho têm a concentração de 78 e 156 ppm, e possuem um pH de 3,38 e 3,11 respectivamente. Sendo assim, segundo o modelo apresentado anteriormente não há a espécie $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ na solução e sim uma provável mistura das espécies $[\text{PtCl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $[\text{PtCl}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-1}$ e $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{-2}$.

Já para a solução de RuCl_3 , o outro precursor metálico usado neste trabalho, cabe esclarecer que este sal possui uma mistura de espécies de rutênio com estado de oxidação variável no estado sólido, e sua dissolução, assim como a Pt, leva a uma solução com uma gama de possíveis espécies químicas dependendo do pH e do potencial de oxidação da solução³⁴. Como as transições eletrônicas das diversas espécies conhecidas, e estáveis termodinamicamente, de cloretos e derivados de rutênio já existem na literatura, a comparação dos comprimentos de onda máximos

de absorção pode nos dar uma idéia das espécies presentes na solução ácida de cloreto de rutênio.

Pode-se observar que o espectro da solução ácida de Ru (Figura 07) apresenta cinco bandas. Desta cinco bandas apenas as quatro em menor comprimento de onda podemos precisar a sua posição, pois a primeira é muito intensa, provavelmente está relacionada a absorção da luz pela cubeta. O ajuste de curvas no espectro eletrônico foi feito com o mesmo software mencionado anteriormente, e nos forneceu a posição das outras quatro bandas em 357,60 nm, 386,32 nm, e 448,39 nm e outra em 520,87 nm. Segundo Rard³⁵, soluções de cloreto de rutênio em meio de ácido clorídrico expostas ao ar podem levar à formação de clororutenatos(III) e (IV), oxo-clororutenatos. Comparando-se os valores de número de onda acima citados com os obtidos destas últimas chegamos à conclusão de que temos uma mistura dos clororutenatos (III) e (IV), ou seja, espécies aniônicas de rutênio em solução.

Figura 07: Espectro eletrônico da solução de RuCl_3 $2,00 \times 10^{-4}\text{M}$.

4.2 - Estudo da Adsorção da Solução Precursora de Platina e Rutênio.

Acompanhando-se a sorção de platina pela dosagem por Absorção Atômica da quantidade residual deste metal na solução após a imersão da membrana e subtraindo-se este valor do valor da concentração de platina inicial ($4 \times 10^{-4} \text{M}$) podemos obter a quantidade de platina sorvida pela membrana. Graficando-se esta quantidade de platina em número de átomos absorvido pela membrana contra o tempo de imersão pode-se traçar uma curva do comportamento temporal da sorção, Figura 08. O máximo da curva deve refletir que foi atingida a saturação dos sítios de adsorção para a platina.

Figura 08: Variação do número de átomos de Pt em função do tempo de imersão das membranas de Nafion®.

A curva de sorção da solução do(s) precursor(es) Pt pela membrana de Nafion® mostra um comportamento inesperado, pois a curva não tem um único

máximo e sim, no mínimo, dois. Isto deve indicar que a sorção não ocorre unicamente através de um mecanismo de fisissorção ou mesmo de troca de um ligante por grupos da superfície.

O provável mecanismo de sorção deve envolver mais de uma etapa caracterizando processos físico-químicos distintos. Podemos então imaginar que, como o Nafion[®] contém em uma de suas extremidades grupos SO_3^-H^+ que devem ser os responsáveis pela adsorção dos complexos precursores na parede dos poros da membrana. A adsorção de $[\text{PtCl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ pode aparentemente ocorrer via mecanismo do tipo dissociativo intermediário (I_d) com a saída de água. Assim, o ligante de menor energia de ligação (e, portanto, menor energia de ativação para substituição) favorecido pelo efeito trans dos cloretos ou íons hidroxila, somado à entrada do grupo sulfônico forma um estado de transição heptacoordenado favorecendo, portanto, a adsorção química do complexo, com a liberação de uma molécula de água. A cinética da adsorção desta espécie não leva a mudança na carga líquida da membrana e é governada pela constante de difusão da espécie na solução, sua concentração no seio da solução e a constante de difusão no interior dos poros da membrana.

Na medida em que a concentração de $[\text{PtCl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ cai no seio da solução as outras espécies passam a participar do processo, entretanto, sua entrada no interior da membrana é dificultada pela Exclusão Donnan³⁶ que repele os íons negativamente carregados. Estas espécies aniônicas de Pt, $[\text{PtCl}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-1}$ e $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]^{-2}$, ocorrem via labilização de moléculas de água ou íon hidróxido no composto quadrado planar resultante, encontrando a maior parte dos sítios externos tomados pelo precursor $[\text{PtCl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. Possivelmente, estes compostos aniônicos irão se adsorver sobre os compostos neutros resultando em espécies

polimetaladas que desorvem do material formando o primeiro máximo observado na Figura 09. Isto ocorre pela provável baixa energia de adsorção dos complexos sobre o grupo sulfônico, de maneira similar ao observado para derivados de trifluormetilsulfonato que são clássicos ligantes de saída com alta constante de velocidade de troca, portanto lábeis cineticamente³⁷.

Já para o Rutênio, tendo em vista o pH da sua solução, em torno de 1,0, espera-se que a membrana esteja na sua forma desprotonada, o pK_a para os grupos SO_3H é de -6, esperaríamos que a sorção dos clororutenatos fosse dificultada, assim como na platina, pela carga negativa da superfície da membrana.

Acompanhando-se a sorção do rutênio contra o tempo, Figura 09, pode-se observar que esta curva mostra um máximo em torno de quarenta minutos de tempo de imersão. O máximo da curva deve refletir que foi atingida a saturação dos sítios de adsorção para o rutênio. Um tempo tão longo pode ser justificado pela difusão para o interior da membrana dificultada pela repulsão dos clororutenatos pela superfície negativamente carregada da membrana, ou seja, a citada Exclusão Donnan. A diminuição da concentração nos tempos posteriores pode ser indício da formação de espécies cinética e termodinamicamente lábeis, provavelmente espécies diméricas como $Ru_2OCl_{10}^{4-}$, visto que a concentração de Ru dentro dos poros aumentaria com o passar do tempo favorecendo esta formação, com posterior desorção das mesmas.

Figura 09: Variação do número de átomos de Ru em função do tempo de imersão das membranas de Nafion®.

O teor de platina e rutênio nas soluções de lavagem das membranas foi abaixo do limite de detecção da Absorção Atômica. Isto mostra que se respeitarmos o tempo ótimo de sorção, dado pelo primeiro máximo nas curvas presentes Figuras 08 e 09, os sítios de sorção possuem energia de sorção relativamente forte impedindo que os complexos superficiais sejam dessorvidos e nos leva a postular um mecanismo de quimisorção formando ligações Ru-O-S_{sulfônico} e Pt-O-S_{sulfônico}.

A Tabela 03 mostra a quantidade de metal absorvido pelas membranas utilizadas nos experimentos em célula a combustível.

Tabela 03: Valores de metal absorvido/ cm³

Amostra	Quantidade de metal/ cm ³
Nafion/Pt*	4,52x10 ¹⁶
Nafion/PtRu*	2,66x10 ¹⁶ (Pt) / 6,58x10 ¹⁶ (Ru)
Nafion/Pt ^{*a}	5,07x10 ¹⁶
Nafion/PtRu ^{*a}	3,10x10 ¹⁶ (Pt) / 6,70x10 ¹⁶ (Ru)

*Amostras realizadas em triplicatas, os dados de quantidade de metal foram obtidos pela média da quantidade de metal das amostras.

^a Amostras preparadas com solução de Platina 8x10⁻⁴M

4.3 - Caracterização da Membrana

O estudo do espectro de absorção na região do infravermelho, da membrana pura, em modo de reflexão total atenuada (ATR), imersa em água nos permitiu identificar os grupos CF₂, pela presença dos picos em 1200 e 1100 cm⁻¹ característicos de deformação axial dos modos vibracionais assimétrico e simétrico, a presença do grupo sulfônico (SO₃⁻) com pico em 1060 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de deformação axial simétrica deste grupo, além dos picos em 980 e 960 cm⁻¹ referente ao estiramento C-F (do grupo -CF₂-CF(CF₃)-) e estiramento simétrico do C-O-C^{38, 39}, ver espectro na Figura 10. O espectro obtido da membrana em contato com as soluções dos precursores dos metais, e posterior redução da Platina e do Rutênio com boroidreto de sódio, forneceu praticamente os mesmos picos, porém as seguintes diferenças foram observadas:

- Uma variação na intensidade dos picos da água, em torno de 3350 cm⁻¹, no interior da membrana após a etapa de adsorção e redução dos metais.

- Um aumento na área, aproximadamente 10%, do pico do grupo sulfônico, c.a. de 1060cm^{-1} , após a etapa de redução com BH_4^- .

Na região do pico referente ao grupo sulfônico, a variação de área apresentada no espectro pode indicar que alguns destes grupos estejam envolvidos na quimissorção do rutênio. O aumento da intensidade deste pico pode indicar a formação de nanopartículas, pois a formação de uma rede de nanopartículas gera um intenso campo elétrico entre elas, resultando na intensificação do sinal pelo mecanismo eletromagnético do efeito da espectroscopia aumentada por superfícies na região do infravermelho (SEIRS), absorção na região do infravermelho intensificada pela superfície^{40, 41}. Onde a molécula sofre mudanças na sua polarizabilidade devida em grande parte ao campo elétrico aumentado. Este fenômeno é chamado de espectroscopia aumentada por superfície⁴². Entretanto uma alteração tão sutil pode ser reflexo da baixa quantidade de metal no interior da membrana.

Os outros grupos funcionais do polímero não sofreram alteração de posição e intensidade.

Figura 10: Espectro de FTIR de Nafion® imersa em água e imersa em solução aquosa de Platina $4,00 \times 10^{-4}$ M e solução ácida de Rutênio, RuCl_3 $2,00 \times 10^{-4}$ M, por 10 minutos, com posterior redução em solução aquosa de NaBH_4 $1,00 \times 10^{-3}$ M.

A espectroscopia Raman não indicou uma diferença significativa de intensidade dos picos das membranas imersas em solução ácida de cloreto de Rutênio em diferentes tempos de imersão com posterior redução do metal por glicerol e borohidreto de sódio, em relação à membrana imersa na solução ácida do Rutênio sem a redução do metal nem qualquer outra mudança.

Estes resultados de FTIR-ATR e Raman pode ser indício de que as nanopartículas estejam no interior dos poros e tenham pouca ou nenhuma interação química com os grupos funcionais do Nafion®. Desta forma, na medida em que o rutênio é reduzido ele possui baixo trabalho de adesão pelos grupos sulfônicos da parede nos poros da membrana, isto pode ser explicado pela baixa dureza química

da Pt^0 e alta dureza dos grupos sulfônicos^{43, 2}. Os átomos de Pt formados estão praticamente livres para difundir e formar as nanopartículas nos poros que irão se precipitar. O uso de um agente redutor forte garante que a velocidade de formação de núcleos de nanopartículas seja maior que a velocidade de crescimento o que provavelmente resultará em nanopartículas pequenas²⁷.

As análises realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por XPS não revelaram a presença de nanopartículas de Pt sobre a superfície de um filme de Nafion espalhado por spin-coating pois não há o pico de fotoemissão 4f da Pt nos espectros, nem tão pouco os da linha de fotoemissão 3d do Ru. Estes resultados corroboram a nossa idéia de um baixíssimo trabalho de adesão químico entre a membrana e as nanopartículas³. As nanopartículas devem estar presas nos poros das membranas apenas por adesão mecânica. O pico 2p do flúor foi usado como referência no tratamento dos dados e não apresentou diferenças de largura-a-meia-altura e área relativa, confirmando a falta de adesão entre as partículas metálicas e a superfície do Nafion®, reforçando a hipótese acima de que as partículas se mantêm presas na membrana por que ela é porosa e é dentro destes poros que as partículas estão.

Outra evidência da maneira de como estas partículas se encontram é a medida da porosidade (ϵ) da membrana como pode ser observado na Tabela 04.

Sabe-se que a membrana de Nafion® apresenta um valor médio de tamanho de poros de 2 nm em uma escala de 100 a 1 nm³⁷ e que na literatura é reportada

² Esta diferença de dureza entre o ácido de Lewis, Pt, e a base de Lewis, sulfonato, faz com que a energia de adsorção seja baixa, portanto o trabalho de adesão resulta pequeno [Fowkes, F.M., Mostafa, M.A., Ind. Eng. Chem. Res. Dev., 17, 1978, 3.]. Neste trabalho Fowkes e Mustafá fazem a correlação entre trabalho de adesão químico e a dureza absoluta de Pearson por meio da equação de Drago-Wayland [D.F. Shriver, PW Atkins, CH Langford, Inorganic Chemistry, 2ª edição, Oxford University Press, 1994, págs. 215-216] para variação de entalpia de ligação de um par ácido e base de Lewis.

³ A certeza da formação das nanopartículas nas membranas advém da cor acinzentada adquirida por estas membranas tratadas com solução de boroidreto de sódio.

o tamanho de nanopartículas de platina sintetizadas sem estabilizadores em torno de 5,7 – 6,2 nm⁴⁴ e nanopartículas de platina rutênio de 2-3 nm sintetizadas em nanotubos de carbono, sendo este usado como estabilizador⁴⁵. Como no presente trabalho os metais são reduzidos no interior dos poros da membrana, não esperamos encontrar partículas maiores que 2 nm.

O efeito da dopagem da membrana com partículas metálicas de platina e platina rutênio na porosidade da membrana de Nafion[®] 117 foi determinado em temperatura ambiente pelo método descrito na seção experimental, item 3.5.5¹⁸.

$$\varepsilon = \frac{(M_{\text{molhada}} - M_{\text{seca}})\rho_{\text{seca}}}{(M_{\text{molhada}} - M_{\text{seca}})\rho_{\text{seca}} + M_{\text{seca}}\rho_{\text{sol}}}$$

Onde ρ_{seca} é a densidade da membrana seca (2,075 g cm⁻³, para a membrana na forma ácida⁴⁶), ρ_{sol} é a densidade da solução aquosa de etanol e M_{molhada} e M_{seca} são as massas das membranas equilibradas em solução aquosa de etanol e secas, respectivamente.

Tabela 04: Porosidade membrana de Nafion[®] 117 em solução aquosa de etanol.

Amostra	Porosidade
Nafion [®]	0,914 ± 0,005
Nafion [®] / Platina	0,910 ± 0,005
Nafion [®] / Platina /Rutênio	0,909 ± 0,005
Nafion [®] / Platina ^a	0,911 ± 0,008
Nafion [®] / Platina /Rutênio ^a	0,912 ± 0,006

^a Amostras preparadas com solução de Platina 8x10⁻⁴M

Podemos notar que não houve uma grande mudança de porosidade, isto pode ser devido à formação de partículas muito pequenas, já que o agente redutor usado é muito eficiente, dando assim, pouco tempo de crescimento às partículas metálicas. A pequena dimensão destas nanopartículas pode ser atestada pela ausência de picos de difração nos difratogramas de raios-X, Figura 11. Pela equação de Scherrer, mostrada abaixo, quanto menor o tamanho do espalhador (L_{hkl}), maior é a largura-a-meia-altura dos picos até que se observa apenas um halo de difração pela superposição dos picos alargados.

$$L_{hkl} = \frac{K * \lambda}{(\cos(\theta) * \beta)}$$

Onde K é a constante de Scherrer, (0, 89), λ é o comprimento de onda da radiação (0, 15418 nm) e β é a largura de reflexão a meia altura (FWHM), em radianos.

Usando esta equação foi possível estimar o tamanho das nanopartículas como inferior a 1nm.

Figura 11: Difratogramas das membranas de Nafion® imersas em: — solução de Ru de 2×10^{-4} M (20 minutos, sem posterior redução do Ru), — solução de Ru de 2×10^{-4} M (10 minutos, com redução do Ru por Glicerol), — solução de Ru de 2×10^{-4} M (20 minutos, com redução do Ru por Glicerol), — solução de Ru de 2×10^{-4} M (1Hora, com redução do Ru por Glicerol e — solução de Ru de 2×10^{-4} M (2 Horas, com redução do Ru por Glicerol) .

4.4 - Estudo da Influência da Dopagem das Membranas de Nafion[®] 117 na oxidação de Combustíveis.

As células à combustível que produzem maior densidade de potência ainda são aquelas que usam hidrogênio como combustível. As células à combustível do tipo Metanol e Etanol Direto ainda estão em seus primeiros estágios de desenvolvimento, considerando a baixa eficiência ainda alcançada por esses dispositivos. Além dos altos sobrepotenciais exigidos para completar a reação global ocorre o *crossover* dos álcoois levando a perda de potência gerada. Este último problema é o mais prejudicial nas células do tipo DEFC, pois apesar do etanol ter uma menor permeabilidade pela membrana de Nafion[®] em relação ao metanol, devido à sua cadeia ser maior⁷, os produtos gerados pela eletro-oxidação parcial do etanol causam danos maiores a célula, devido à perda de potencial do cátodo⁴⁷.

O aumento da temperatura leva a uma melhor performance da DEFC por favorecer cineticamente as reações eletroquímicas. No entanto, este não é o caminho mais adequado para melhorar a eficiência da célula, devido às limitações intrínsecas das membranas mais comumente usadas (Nafion[®]), pois estas têm sua condutividade limitada a temperaturas maiores que 100° C¹⁸.

Neste trabalho, foi investigado o efeito da dopagem de membranas de Nafion[®] 117 com partículas metálicas de Pt e Pt/Ru em duas concentrações de platina na performance de células a combustível à hidrogênio, metanol e etanol, além disso, foram realizados também testes com membranas dopadas com Pt/Ru/Sn para comparação, já que o há trabalhos na literatura^{48, 21} evidenciando estes materiais como sendo melhores para oxidação de etanol (resultados apresentados em anexo). Foram realizados testes a 90°C e a 110°C (exceto para

células a alimentadas a hidrogênio) para verificar o efeito da temperatura da célula na cinética das reações eletroquímicas, além do efeito da dopagem da membrana na melhora da oxidação dos combustíveis.

4.4.1 - Células a Combustível: Hidrogênio

A Figura 12 mostra o teste de desempenho da célula unitária variando o tipo e a concentração de metais no interior da membrana de Nafion[®].

Os resultados obtidos em potencial e densidade de potência com a adição de metais à membrana eletrólita utilizada na célula à unitária a hidrogênio é inesperada, já que, estes metais atuam na melhora da eletro-oxidação de combustíveis orgânicos, esperaríamos talvez um comportamento similar ou inferior à membrana não dopada.

Figura 12: Comparação do desempenho das células a combustível a Hidrogênio variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$, Eletrólito: membrana de Nafion 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (4:1)

Uma hipótese para este bom desempenho, visto pelo deslocamento paralelo das curvas de polarização, em baixas densidades de correntes, para maiores potenciais (exceto para célula com membrana dopada com solução de Pt de menor concentração), é uma diminuição do *crossover* de hidrogênio através da membrana, já que, como imaginamos que estas nanopartículas metálicas estão no interior da membrana é possível que o hidrogênio ao encontrar com estas, forme H^+ , causando assim esta melhora na performance.

Além disso, na região de densidades de corrente moderadas, indicativa de perda por queda ôhmica devida à resistências finitas da célula (contatos dos coletores de corrente, cabos, resistência ôhmica do eletrólito) e que pode ser

representada por uma relação linear do sobrepotencial em função da corrente, onde a constante de proporcionalidade representa os componentes resistivos internos dados principalmente pela contribuição do eletrólito⁴⁹, há um leve aumento da inclinação da região linear (Figura 12), que é mais pronunciado na amostra de Nafion[®] contendo platina (solução de menor concentração) evidenciando um aumento da resistência ôhmica, que pode ser causado pela menor umidificação da membrana, diminuindo assim sua condutividade.

Nos resultados de densidade de potência, pode-se observar que a dopagem da membrana de Nafion[®] (exceto para membrana dopada com solução de Pt de menor concentração) apresentou uma melhora significativa entre 0,7 a 0,8 Acm⁻², intervalo de densidade de corrente onde a eficiência de conversão de energia é da ordem de 40% e a produção de energia útil é máxima, atendendo aos critérios para a aplicação em dispositivos práticos³⁶.

Atingiram-se densidades de potência máxima para membranas dopadas com platina com o dobro de concentração do metal, como pode ser observado na tabela abaixo. A membrana dopada com Pt/Ru/Sn (Anexo 1) apresentou uma melhora em torno de 10% para a PMFC.

Tabela 05: Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Hidrogênio T=90°C

Amostra	OCV / mV	Densidade de Potência / mW cm ⁻²
Nafion*	1004	435
Nafion/Pt*	1018	344
Nafion/PtRu*	1025	499
Nafion/Pt ^{*a}	1002	555
Nafion/PtRu ^{*a}	998	513

* Amostras realizadas em triplicatas, dados de OCV e Densidade de Potência Médios.

^a Amostras preparadas com solução de Platina 8x10⁻⁴M

4.4.2 - Células à Combustível: Metanol

A célula unitária nos testes de DMFC, a 90°C, mostrou um desempenho inferior ao da membrana de Nafion[®] sem partículas metálicas, com exceção da membrana dopada com solução de platina menos concentrada, que apresentou desempenho similar à membrana de Nafion[®] pura, Figura 13.

Figura 13: Comparação do desempenho das DMFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1 mg Pt/cm^2 , $C_{\text{MetOH}} = 2,0\text{ mol L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{ M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{ M}$), — Naf/PtRu(4:1)

Pode-se observar que há uma queda acentuada de potencial na região de polarização ôhmica, isso pode ser resultado da quebra da estrutura do eletrodo devido à delaminação da camada catalítica pela membrana resultado em um inchaço da membrana frente à solução de metanol. Outro fator que leva a essa queda de potencial é a resistência interna da célula que aumenta com a delaminação do catalisador.

É possível observar que enquanto a DDP de circuito aberto (OCV) para a Nafion® pura foi de 553 mV, a melhor membrana dopada com partículas metálicas

apresentou um OCV de 589 mV, com densidade de potência máxima em torno de 79 mW cm^{-2} como mostrado na Tabela 06.

Tabela 06: Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Metanol $T=90^{\circ}\text{C}$

Amostra	OCV / mV	Densidade de Potência / mW cm^{-2}
Nafion*	553	76
Nafion/Pt*	589	79
Nafion/PtRu*	573	65
Nafion/Pt ^a	549	58
Nafion/PtRu ^a	575	65

* Amostras realizadas em triplicatas, dados de OCV e Densidade de Potência Médios.

^a Amostras preparadas com solução de Platina $8 \times 10^{-4} \text{M}$

A Figura 14 mostra que a uma temperatura mais elevada, a DMFC usando eletrólito suporte dopado demonstrou um ganho em densidade de potência, em relação à membrana pura, para membranas dopadas com Pt/Ru com uma proporção metálica de (4:1).

Figura 14: Comparação do desempenho das DMFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 110^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, 1mg Pt/cm^2 , $\text{C}_{\text{MetOH}} = 2,0\text{ mol L}^{-1}$, $\text{PO}_2 = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu(4:1)

Este ganho pode ser observado também através da Tabela 07 que apresenta os valores de OCP e potência máxima para os testes de DMFC.

Tabela 07: Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Metanol T=110°C

Amostra	OCV / mV	Densidade de Potência / mW cm ⁻²
Nafion*	617	73
Nafion/Pt*	647	70
Nafion/PtRu*	649	69
Nafion/Pt ^{*a}	640	35
Nafion/PtRu ^{*a}	595	80

* Amostras realizadas em triplicatas, dados de OCV e Densidade de Potência Médios.

^a Amostras preparadas com solução de Platina 8×10^{-4} M

Onde se pode observar que a adição de platina e rutênio à membrana juntamente com o aumento de temperatura, não proporcionou uma melhora no desempenho da célula a combustível em relação à densidade de potencia, quando comparado com os testes a 90°C, isto pode ser causa do por algum contra efeito ao aumento da energia cinética, provocado pelo aumento da temperatura. Este conta efeito pode ser a formação de CO_(ads), o qual bloqueia os sítios ativos do catalisador, fazendo com que esses nanopartículas percam sua atividade catalítica.

4.4.2 - Células a Combustível: Etanol

A DEFC a uma temperatura de trabalho de 90°C apres entou, como pode ser observado na Figura 15, uma densidade de potencia máxima para o material imerso em solução de Pt mais concentrada.

Figura 15: Comparação do desempenho das DEFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1mg Pt/cm², CEtOH = 1,0 mol L⁻¹, P (O₂) = 2 atm. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt (4x10⁻⁴M), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt (8x10⁻⁴M), — Naf/PtRu (4:1)

A Tabela 08 apresenta os resultados para OCP para o Nafion® puro de 519 mV e de 543 mV para a membrana dopada com platina. Além de um aumento na densidade de potência em torno de 62% para a membrana Nafion®/Pt de maior concentração. Aqui pode observar que a maioria das amostras melhorou o desempenho da célula em relação à membrana de Nafion® pura, isto pode ser resultado de uma oxidação eficiente do combustível pelos catalisadores no interior da membrana, oxidando etanol à ácido acético, não ocorrendo o *crossover* de etanol e sim de ácido acético, isto causaria uma melhora em densidade de potência pois

não haveria a formação de produtos de redução no cátodo, que variam o potencial deste compartimento. Entretanto, houve uma piora no desempenho quando MEA's dopados com uma concentração de platina elevada e com rutênio, que pode ser o efeito de contaminantes adsorvidos na superfície das partículas.

Tabela 08: Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Etanol T=90°C

Amostra	OCV / mV	Densidade de Potência / mW cm ⁻²
Nafion*	519	8
Nafion/Pt*	539	12
Nafion/PtRu*	535	10
Nafion/Pt ^{*a}	543	13
Nafion/PtRu ^{*a}	534	6

* Amostras realizadas em triplicatas, dados de OCV e Densidade de Potência Médios.

^a Amostras preparadas com solução de Platina 8x10⁻⁴M

Com o aumento da temperatura, podemos observar (Figura 16) um ganho de densidade de potência para todas as amostras, sendo que o melhor resultado foi encontrado para a amostra dopada com Pt/Ru com solução de platina mais concentrada. Esta, segundo a Tabela 09, teve um ganho de densidade de potência de mais de 30% em relação à membrana não dopada.

Figura 16: Comparação do desempenho das DEFCs com membranas dopadas com diferentes partículas metálicas e concentrações. $T_{cell} = 110^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, $\text{CEtOH} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $\text{PO}_2 = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: — Nafion, — Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu (2:1), — Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), — Naf/PtRu(4:1).

Tabela 09: Desempenho das Membranas Dopadas na Célula Unitária a Etanol $T=110^{\circ}\text{C}$

Amostra	OCV / mV	Densidade de Potência / mW cm^{-2}
Nafion*	579	15
Nafion/Pt*	591	19
Nafion/PtRu*	593	19
Nafion/Pt ^a	684	19
Nafion/PtRu ^a	642	20

* Amostras realizadas em triplicatas, dados de OCV e Densidade de Potência Médios.

^a Amostras preparadas com solução de Platina $8 \times 10^{-4}\text{M}$

Este ganho de densidade de potência demonstra o efeito da temperatura na melhora da cinética da reação favorecendo a oxidação do combustível, sendo esta melhora evidente na DEFC, pois nos testes realizados a 110°C todas membranas apresentaram uma melhora na eficiência, com relação à membrana sem partículas metálicas. Inclusive as células que usaram membranas de Nafion[®] dopadas com Pt/Ru/Sn apresentaram ganhos de densidade de potência em relação à membrana sem metais nas DEFC de 51% (Anexo 1).

4.5 - Distribuição dos produtos em DEFC

A curva potenciométrica obtida para as membranas dopadas com Pt e Pt/Ru e para a membrana sem partículas metálicas durante a aplicação de 40 mA cm^{-2} , está apresentada na Figura 17. O potencial inicial das células nessas condições foi de 270 mV, 248 mV e de 275 mV para a membrana não dopada, membrana dopada com Pt e com Pt/Ru, respectivamente, diminuindo a 185 mV, 208 mV e 227 mV, nos primeiros minutos e se mantendo estável durante as 5 horas de experimento. A distribuição dos produtos foi determinada ao final deste experimento.

Figura 17: Curva de potencial *versus* tempo obtida a 40 mA cm^{-2} a 90°C durante eletro-oxidação de etanol.

Esta diminuição do desempenho da célula com o tempo pode ser atribuído a diversas razões como: (a) perda parcial do contato entre a camada catalítica e a membrana eletrolítica devido à diferença do grau de hidratação entre eles com a solução de etanol; (b) segregação do catalisador; (c) destruição do anodo e (d) crossover de etanol⁷.

Entretanto, podemos observar pela Figura 17 que o decaimento no potencial da célula é menor para as membranas dopadas em relação à membrana de Nafion[®] pura. Isto pode ser uma consequência de uma melhora nas propriedades mecânicas da membrana causado pelas partículas metálicas em seu interior.

Vamos agora observar a distribuição de produtos na DEFC separadamente para cada tipo de membrana. Os resultados da Tabela 10, 11 e 12 são os números de moles e as porcentagens relativas à concentração total dos produtos formados no cátodo e no ânodo durante a eletro-oxidação de etanol em uma célula unitária utilizando uma membrana de Nafion[®], Nafion[®] dopada com Pt e com PtRu, respectivamente, como eletrólito. Estes resultados mostraram que do total dos

produtos formados foram detectados na saída do cátodo a formação majoritária de ácido acético para todos os eletrólitos testados. E para os testes com Nafion[®] puro, do total dos produtos formados mais de 63% foi de ácido acético, encontrado na saída do cátodo e que do total de moles de etanol que reagiram, cerca de 69% dos produtos da oxidação do etanol foram detectados na saída do cátodo, mostrando que há um alto *crossover*.

Tabela 10: Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária (Nafion[®]).

Produtos	Cátodo		Ânodo	
	n Mol	%	n Mol	%
Acetaldeído	5,62E-4	7,18	2,83E-3	80,50
Ácido Fórmico	1,31E-5	0,17	-	
Ácido Acético	7,28E-3	93,30	7,32E-4	20,30

A membrana dopada com platina e platina rutênio houve uma queda na formação do ácido acético, em relação á membrana não dopada, como pode ser visto nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. Além disso, a membrana de Nafion[®] dopada com platina apresentou uma maior formação de acetaldeído no ânodo, e do total de produtos formados, foram encontrados aproximadamente 52% no cátodo, o que evidência uma redução no *crossover* para esta configuração de célula a combustível em relação àquela montada com eletrólito não dopado.

Tabela 11: Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária (Naf/Pt).

Produtos	Cátodo		Ânodo	
	n Mol	%	n Mol	%
Acetaldeído	$6,21 \times 10^{-4}$	12,13	$4,14 \times 10^{-3}$	82,51
Ácido Fórmico	$7,50 \times 10^{-6}$	0,15	-	
Ácido Acético	$4,48 \times 10^{-3}$	87,70	$5,30 \times 10^{-4}$	17,50

Para o eletrólito dopado com platina e rutênio, houve a formação de 72% dos produtos de oxidação parcial do etanol no cátodo, o que está em desacordo os resultados apresentados na Tabela 12, entretanto, cabe evidenciar que estes experimentos, apresentados neste item não foram realizados em triplicata, sendo necessária a realização de um número maior de experimentos para minimizar problemas experimentais, sendo esta uma hipótese para este aumento de passagem de combustível do anodo para o cátodo.

Tabela12: Análise da distribuição total dos produtos na saída da célula unitária (Naf/PtRu).

Produtos	Cátodo		Ânodo	
	n Mol	%	n Mol	%
Acetaldeído	$8,17 \times 10^{-4}$	9,32	$2,04 \times 10^{-3}$	72,87
Ácido Fórmico	$1,14 \times 10^{-5}$	0,13	-	
Ácido Acético	$7,93 \times 10^{-3}$	90,30	$6,69 \times 10^{-4}$	27,08

Pela análise separada da porcentagem relativa dos produtos no cátodo e no ânodo, observa-se uma seletividade para a produção de acetaldeído no compartimento anódico, sendo, no entanto ácido acético observado em maior escala

no compartimento catódico. Este comportamento pode ser atribuído às reações químicas de oxidação de acetaldeído a ácido acético devido à atmosfera rica em oxigênio encontrada no cátodo e a alta temperatura da célula, ou ainda pela seletividade da membrana de Nafion[®] na difusão dessas diferentes moléculas a partir do compartimento anódico para o catódico (*crossover*). Além disso, devido à forma de coleta dos produtos na saída do cátodo, pode ter ocorrido a perda de acetaldeído por volatilização, o que pode ter acarretado numa diminuição de sua concentração.

Acredita-se que a formação majoritária de produtos da oxidação parcial contendo dois átomos de carbono e a grande contribuição do processo de *crossover* no sistema, são os principais fatores que justificam as baixas densidades de potência e OCV para os catalisadores investigados⁵⁰.

Comparando-se as percentagens de ácido acético, encontrado no cátodo, entre as DEFC com membranas não-dopadas, dopadas com Pt e aquelas dopadas com Pt/Ru, 93,30% , 87,70% e 90,30%, respectivamente, podemos notar que a introdução de nanopartículas de Pt sem Ru leva a uma diminuição quantidade de ácido acético (entretanto esta quantidade ainda é bem alta) diminuindo o *crossover* de combustível etanol, provavelmente por uma oxidação mais eficiente deste combustível no interior da membrana, levando provavelmente ao *crossover* de ácido acético. Estes dados explicam porque uma maior potência é gerada quando usamos a membrana Nafion/Pt e operamos a 90^oC.

5.0 – Conclusão

Neste trabalho, foi possível verificar a dopagem da membrana de Nafion[®] com partículas de Platina e Platina / Rutênio com duas proporções diferentes (2:1 e 4:1), pelas análises de Absorção Atômica. As análises de FTIR mostraram a formação de nanopartículas devido ao aumento de intensidade das bandas relativas à membrana.

Pelos testes em célula unitária, observou-se que para a PEMFC e para a DEFC apresentaram uma melhora na eficiência e apesar de ter havido um ganho significativo de densidade de potência, de até 60%, com membranas dopadas, não foi possível eliminar o *crossover*, já que é alta a porcentagem de produtos com dois átomos de carbono encontrado na saída do cátodo. Isto é resultado da cinética lenta da reação de eletrooxidação do etanol sobre a platina, sendo o maior problema o bloqueio que a espécie a ser oxidada sofre para atingir os sítios da superfície do eletrocatalisador, ocupados pelos intermediários reacionais fortemente adsorvidas. Os resultados também mostraram que os principais produtos formados foram acetaldeído e ácido acético, sendo que o ácido acético foi o produto majoritário. Também foram detectados traços de ácido fórmico comprovando que houve, em menor escala, a quebra da ligação C-C.

Além disso, os resultados mostraram que a dopagem das membranas de Nafion[®] parece ter conferido uma melhora na durabilidade das amostras, já que estas, quando comparadas à membrana sem partículas metálicas, alcançaram maiores densidades de correntes.

Finalmente, a dopagem da membrana e a elevação da temperatura provocam o melhor desempenho das DEFC's testadas.

Referências

- ¹ SPINACÉ, E.V. et al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, p. 648-654, 2004.
- ² SPINACÉ, E.V. et al. Electro-oxidation of ethanol using ptRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, p.17–23, 2004.
- ³ OLIVEIRA NETO, A. et al. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool, **Eclética Química**, v. 31, p. 81-88, 2006.
- ⁴ WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
- ⁵ SILVA, V.S. et al. Próton exchange membranes for direct methanol fuel cells: properties critical study concerning methanol crossover and proton conductivity. **Journal of Membrane Science**, v. 276, p. 126-134, 2006.
- ⁶ RALPH, T.R.; HORGARTH, M.P.; Catalysis for low temperature fuel cell, Part I: The Cathode Challenges. **Platinum Metals Reviews**, v. 46, p. 3-14, 2002.
- ⁷ SONG, S.; TSIKARAS, P.; Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cell (DE-PEMFCs). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 187-193, 2006.
- ⁸ MORIMOTO, Y.; YEAGER, E.B.; Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 95, 1998.
- ⁹ LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M.; Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799, 2001.
- ¹⁰ LÉGER, J.-M. et al. How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5118, 2005.
- ¹¹ TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Célula a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v.12, p. 268-271, 1989.
- ¹² OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R.; oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtSn suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, p. 55-62, 2003.

-
- ¹³ CAMARA, G.A.; IWASITA, T.; Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 578, p. 315, 2005.
- ¹⁴ JIANG, L. et al. Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 663, 2005.
- ¹⁵ ANTOLINI, E.; Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1–4, 2007.
- ¹⁶ JUNG, I. et al. Electro-oxidation of methanol diffused through proton exchange membrane on Pt surface: crossover rate of methanol. **Electrochimica Acta**, v. 50 p. 607–610, 2004.
- ¹⁷ HOGARTH, M.P.; RALPH, T.R.; Catalysis for low temperature fuel cell, Part III: challenges for the direct methanol fuel cell. **Platinum Metals Reviews**, v. 46, p. 146-164, 2002.
- ¹⁸ SONG, S. et al. Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 266-271, 2005.
- ¹⁹ CHOI, J.; PARK, K.; KWON, B.; SUNG, Y.; Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, p. 973-978, 2003.
- ²⁰ BERGAMASKI, K.; **Dependência da seletividade da reação de eletro – oxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C**. 2004. 139 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 20, 2005.
- ²¹ SIMÕES, F.C. et al. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 1–2, 2007.
- ²² VUKMIROVIC, et al. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2257, 2007.
- ²³ ANDREADIS, G.; TSIKARAS, P.; Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 7497 – 7508, 2006.
- ²⁴ HITMI, H. et al. A kinetic analysis of the eletrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 407-415, 1994.
- ²⁵ IWASITA, T. et al. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1817-18 23, 1994.
- ²⁶ IWASITA, T.; PASTOR, E.; A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.

-
- ²⁷ PEREZ, A. ; et al. **Agrégats et colloïdes. in les nanosciences : nanotechnologie et nanophysique**. Berlin: Ed Lahmani, M. et al., 2004. p. 171-187, 228-229, 236-239.
- ²⁸ RAJA, R.; THOMAS, J.M. **The expanding world of nanoparticle and nanoporous catalysts. In : The chemistry of nanostructure Materials**. Singapore: World Scientific Publishing, 2003. p. 329-357.
- ²⁹ HVOLBÆK, B. et al. Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nanotoday**, v. 2, p. 14-18, 2007.
- ³⁰ TAYLOR, J.A. LANCASTER, G. M.; RABALAIS, J.W. Surface alteration of graphite monofluoride and Teflon by interaction with Ar⁺ and Xe⁺ beams. **Applications of Surface Science**, v. 1 p. 538-546, 1978.
- ³¹ ROUSSEAU, S. et al. Direct ethanol fuel cell (DEFC): electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p.18–24, 2006.
- ³² SPIEKER, W.A. et al. An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV) : 1. Speciation in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 232, p.219-235, 2002.
- ³³ LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. 2. ed. Amsterdam, New York, Tokyo, Elsevier, 1984, p. 227- 236.
- ³⁴ SEDDON, E.A.; SEDDON, K.R.; **The chemistry of ruthenium**. New York, Tokyo: Elsevier Oxford, 1984. p. 156-160.
- ³⁵ RARD, J.A.; chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species. **Chemical Reviews**, v. 85, p. 29-30, 1985.
- ³⁶ BOLAM, T.R. **The donnan equilibria and their application to chemical, physiological and technical processes**. London : G. Bell and sons, Ltd. 1932. p. 25-28.
- COTTON, F. A. et al. **Advanced Inorganic Chemistry**, New York. 6. ed. John Wiley, 1999, p. 74.
- ³⁸ LIANG, Z. et al. FT-IR study of the microstructure of nafion[®] membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 233, p. 39-44, 2004.
- ³⁹ TANG, H. et al. A degradation study of nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, **Journal of Power Sources**. v. 170, p. 85–92, 2007.
- ⁴⁰ LI, Q-X. et al. Application of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy to investigate pyridine adsorption on platinum- group electrodes, **Applied Spectroscopy**, v. 61, p. 1328-1333, 2007.

-
- ⁴¹ ROSS, D.; AROCA, R. Effective medium theories in surface enhanced infrared spectroscopy: the pentacene example. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, p. 8095- 8103, 2002.
- ⁴² MUNIZ, E.P.; **Absorção óptica aumentada de elipsóides metálicos cobertos com uma camada orgânica na região do infravermelho**, 2002. 254 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p. 2-6, 2002.
- ⁴³ PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 734-740. 1988.
- ⁴⁴ KIM, P.; et al. NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**. v. 160, p. 987–990, 2006.
- ⁴⁵ PRABHURAM, J. et al. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC. **Electrochimica Acta**. v. 52, p. 2649–2656, 2007.
- ⁴⁶ DOYLE, M.; RAJENDRAM, G. **Handbook os Fuel Cells**. Morgatown. Vielstich, W. et al. ed. Fundamentals, technology and Applications, 2003. v. 3, p. 351-391.
- ⁴⁷ PAGANIN, V.A. et al. Metanol crossover effect on the cathode potencial of a direct PEM fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.35, p. 1239-1243, 2005.
- ⁴⁸ ANTOLINI, E.; COLMATI, F.; GONZALES, E. R. Effect os Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts. **Electrochemistry Communications**. v. 9, p. 398-404, 2007.
- ⁴⁹ SOARES, J. M.; **Influência do aumento de escala do desempenho de células a combustível PEMFC**, 2007. 45 f. Monografia (Bacharelado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p.18-20, 2007.
- ⁵⁰ D. M. DOS ANJOS; **Preparação, Caracterização e estudo eletroquímico de ligas Pt/M/M₁ (M/M₁ = Mo, Sn, Ru, Os e W) para eletrooxidação de etanol com aplicações em DEFC**. 2007. 117 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p.89-95, 2007.

Anexo 1

Resultados de célula a combustível com membranas dopadas com Naf/Pt/Ru/Sn.

- Célula à combustível: Hidrogênio $T=90^{\circ}\text{C}$

Figura 17: Comparação do desempenho das células a combustível a Hidrogênio variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm.}$, Eletrólito: membrana de Nafion 117: -- Nafion, -- Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu (2:1), -- Naf/PtRuSn, -- Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu (4:1)

- Célula à combustível: Metanol $T=90^{\circ}\text{C}$

Figura 18: Comparação do desempenho das DMFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, 1 mg Pt/cm^2 , $C_{\text{MetOH}} = 2,0\text{ mol L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: -- Nafion, -- Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{ M}$), -- Naf/PtRu (2:1), -- Naf/PtRuSn, -- Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{ M}$), -- Naf/PtRu(4:1)

- Célula à combustível: Metanol $T=110^{\circ}\text{C}$

Figura 19: Comparação do desempenho das DMFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 110^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, $C_{\text{MetOH}} = 2,0\text{ mol L}^{-1}$, $\text{PO}_2 = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: -- Nafion, -- Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu (2:1), -- Naf/PtRuSn, -- Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu(4:1)

- Célula à combustível: Etanol $T=90^{\circ}\text{C}$

Figura 20: Comparação do desempenho das DEFC's variando o tipo e a concentração de metal na membrana. $T_{cell} = 90^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30% p/p, $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, $\text{CEtOH} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: -- Nafion, -- Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu (2:1), -- Naf/PtRuSn, -- Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu(4:1)

- Célula à combustível: Etanol $T=110^{\circ}\text{C}$

Figura 21: Comparação do desempenho das DEFCs com membranas dopadas com diferentes partículas metálicas e concentrações. $T_{cell} = 110^{\circ}\text{C}$. Ânodo e Cátodo: Pt/C E-TEK 30%pp, $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, $\text{CEtOH} = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $\text{PO}_2 = 2\text{ atm}$. Eletrólito: membrana de Nafion® 117: -- Nafion, -- Naf/Pt ($4 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu (2:1), -- Naf/PtRuSn, -- Naf/Pt ($8 \times 10^{-4}\text{M}$), -- Naf/PtRu(4:1)