

Celina Massumi Miyazaki

FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS PARA APLICAÇÕES  
EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de  
Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em  
Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), sob  
orientação do Prof. Dr. Antonio Riul Júnior.

Sorocaba

2014

Miyazaki, Celina Massumi.

Fabricação de filmes automontados para aplicações  
em células a combustível / Celina Massumi Miyazaki,  
2014

157 f. : il.

Orientador: Antonio Riul Junior

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Layer-by-layer. 2. Nanofolhas de grafeno. 3.  
Células a combustível. I. Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CELINA MASSUMI MIYAZAKI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 19 dias do mês de setembro do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) UFSCar / Campus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química / Instituto de Biociências de Botucatu, Profa. Dra. JOELMA PEREZ do(a) Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Profa. Dra. ANA FLÁVIA NOGUEIRA do(a) Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de CELINA MASSUMI MIYAZAKI, intitulada "FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

*Antonio Riul Júnior*

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

*Margarida Juri Saei*

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI

*Joelma Perez*

Profa. Dra. JOELMA PEREZ

*Marystela Ferreira*

Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA

*Ana Flavia Nogueira*

Profa. Dra. ANA FLÁVIA NOGUEIRA

*Aos meus pais, Roberto e Alice, e meu irmão Vitor.*

*Ao meu companheiro Tiago.*

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Roberto e Alice, pelo apoio, incentivo e por me garantirem educação.

Ao meu irmão Vitor, por ser meu exemplo.

Ao meu companheiro, Tiago, por todo amor e paciência e por acreditar em mim.

Ao Totó, pela valiosa orientação e amizade de tantos anos.

À minha segunda família, Cacá e Igor, e à família que me acolheu como filha, Dirce, Laurindo e Cíntia.

À Dona Alaíde, pelo carinho de mãe.

À minha amiga de infância Elizabeth e minha amiga/cunhada Leda.

Aos meus amigos do meio acadêmico Ane, Juliana, Clara, Paula, Tamyris, Valdo, Cléber, Dani, Tiago, Cris, Flávio Makoto e Rafa, pelas discussões científicas e pelas conversas fiadas. Em especial à Ane e à Cris, que me acolheram em suas casas quando precisei.

À Profa. Margarida Saeki pelo apoio e orientação na etapa inicial do trabalho, também pelas discussões sobre eletroquímica e células a combustível e contribuições no exame de qualificação e defesa.

Ao Prof. Tércio de Souza Cruz pelas contribuições no exame de qualificação.

À Profa. Joelma Perez e ao Dr. Valdecir A. Paganin pelos ensaios de células a combustível e valiosas discussões.

Ao Prof. Carlos J. L. Constantino e MsC. Pedro Aoki pelas medidas de espectroscopia Raman e discussões a respeito.

Ao Prof. Abner de Siervo, pelas análises de XPS.

Ao Prof. Francisco Guimarães e MsC. Fernando Tsutae pelas imagens de microscopia de fluorescência confocal.

Ao Dr. Marcelo Pereira da Silva, José Augusto Rocha e Maria Helena Racy e Dra. Débora Balogh, pelas análises de AFM, XRD, TEM e FTIR, respectivamente.

Ao MsC. Marco Maria, Dr. Gustavo Brunetto e Prof. Douglas Galvão pela colaboração nos trabalhos com simulação de grafeno.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Marystela Ferreira, Profa. Ana Flávia Nogueira, Profa. Joelma Perez e Profa. Margarida Saeki, pela imensa contribuição.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da UNESP, e à UFSCar.

À rede Nanobio e ao INEO, pelo apoio.

À FAPESP pela bolsa de doutorado.

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.*

*(John F. Kennedy)*

## RESUMO

As células a combustível de metanol direto (DMFCs) são promissoras devido à capacidade de geração de alta densidade de energia elétrica, no entanto, a alta permeabilidade da membrana de troca protônica ao combustível permite seu cruzamento do ânodo para o cátodo, que somado à lenta cinética de oxidação do metanol, prejudicam a inserção destes dispositivos no mercado. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a melhoria do desempenho de DMFCs utilizando a técnica de automontagem LbL (*layer-by-layer*) na modificação da membrana trocadora de prótons e construção de eletrodos para oxidação de metanol. Para a nanoestruturação dos filmes, nanofolhas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido estabilizados em PSS (*poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt*), denominado GPSS, foram sintetizados e aplicados como suspensões carregados negativamente na fabricação dos filmes LbL. Quando depositados sobre membranas comerciais de Nafion<sup>®</sup> 212, apresentaram redução na permeabilidade ao metanol de até 80% e condutividade protônica superior à membrana pura. Os testes em DMFCs indicaram maior potencial de circuito aberto quando se empregou a membrana de Nafion<sup>®</sup> revestida com os filmes LbL e densidade de potência de  $83,5 \text{ mW.cm}^{-2}$  (à  $70^\circ\text{C}$ ), superior ao resultado com a membrana pura ( $63,1 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), devido à redução do cruzamento de metanol. Em relação a capacidade catalítica para oxidação de metanol, nanopartículas de platina foram sintetizadas por diferentes rotas e empregadas na fabricação de filmes LbL com polieletrólitos e/ou nanofolhas de grafeno sendo que os testes eletroquímicos indicaram correntes de oxidação superiores quando as nanopartículas foram depositadas sobre as nanofolhas de óxido de grafeno reduzidos. Sendo assim, filmes ultrafinos compostos por nanofolhas de grafeno podem contribuir significativamente para o desenvolvimento da tecnologia de DMFCs.

**Palavras-chave:** *Layer-by-Layer*, nanofolhas de grafeno, Nafion<sup>®</sup>, nanopartículas de platina, metanol.

## ABSTRACT

The Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) are promising to clean and high energy density generation, however, the fuel permeability from anode to the cathode and slow methanol oxidation kinetics hinder its rising in market. Within this context, the aim here is enhance the DMFCs performance using the Layer-by-Layer (LbL) technique to modify the polymer electrolyte membrane and build up of electrodes for methanol oxidation. Graphene oxide nanosheets and reduced graphene oxide nanosheets stabilized in PSS (poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt) were synthesized and used as negatively charged suspensions in the LbL film fabrication. When deposited onto commercial Nafion<sup>®</sup> 212 membranes it was observed a reduction of ~ 80% in the methanol permeability, and also higher proton conductivity than that of pristine Nafion<sup>®</sup>. DMFC tests indicated a high open circuit voltage with the LbL modified membranes due to a decrease in the methanol crossover, and a power density of 83,5 mW.cm<sup>-2</sup>, superior to the pristine Nafion<sup>®</sup>, at 70°C (63,1 mW.cm<sup>-2</sup>). Regarding to the catalytic capacity for methanol oxidation, platinum nanoparticles were synthesized from different ways and self-assembled with polyelectrolyte and/or graphene nanosheets and the electrochemical analysis indicated that when nanoparticles were supported onto reduced graphene oxide nanosheets, it was produced higher oxidation peak currents. Consequently, composite ultrathin films of graphene nanosheets can contribute significantly to the development of DMFCs.

**Keywords:** Layer-by-Layer, graphene nanosheets, Nafion<sup>®</sup>, platinum nanoparticles, methanol.

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Esquema de funcionamento da célula a combustível de metanol direto.....                                                                                                                                        | 27 |
| Figura 2 – Esquema das vias de oxidação do metanol.....                                                                                                                                                                   | 28 |
| Figura 3 – Etapas de fabricação de um filme multicamadas: 1 – Adsorção do poliânion; 2 – Lavagem para remoção de excesso de poliânion; 3 – Adsorção do policátion; 4 – Lavagem para remoção de excesso de policátion..... | 30 |
| Figura 4 – Modelos esquemáticos das estruturas do GO e do óxido de grafeno reduzido (RGO). ....                                                                                                                           | 34 |
| Figura 5 – Modelo do processo de conversão de grafite à GO, e subsequente redução ao RGO. ....                                                                                                                            | 37 |
| Figura 6 – Modos vibracionais do grafite. ....                                                                                                                                                                            | 40 |
| Figura 7 – Fluxograma da etapa de pré-oxidação do grafite. ....                                                                                                                                                           | 42 |
| Figura 8 – Fluxograma do processo de oxidação de Hummers do grafite pré-oxidado.....                                                                                                                                      | 43 |
| Figura 9 – Fluxograma da etapa de redução de GO à GPSS.....                                                                                                                                                               | 43 |
| Figura 10 – Espectros de FTIR de GO (A), PSS (B) e GPSS (C) obtidos de pastilhas de KBr. ....                                                                                                                             | 46 |
| Figura 11 – Espectros de absorbância no UV-vis de suspensões de PSS, GO, RGO e GPSS. No detalhe, fotografias de suspensões 0,1 mg.mL <sup>-1</sup> . ....                                                                 | 47 |
| Figura 12 – Espectros Raman de amostras de pó de grafite, GO, RGO e GPSS.....                                                                                                                                             | 48 |
| Figura 13 – Padrões de difração de raios X de amostras de grafite, GO e GPSS.....                                                                                                                                         | 50 |
| Figura 14 – Análise espectral de XPS e espectro de alta resolução do C 1s para as amostras de GO (A e B) e GPSS (C e D), na forma de pó e sobre substrato de silício. ....                                                | 52 |
| Figura 15 – Micrografias AFM e perfis de altura para folhas de GO encontradas em uma mesma região, obtida de um filme <i>cast</i> . A escala indica 2 µm.....                                                             | 53 |
| Figura 16 – Micrografias por AFM e perfis de altura para folhas de GPSS encontradas em uma mesma região, obtida de um filmes <i>cast</i> . A escala indica 2 µm. ....                                                     | 54 |
| Figura 17 – Estrutura química do Nafion <sup>®</sup> , polímero perfluorosulfonado utilizado como condutor de prótons em células a combustível do tipo PEMFC e DMFC.....                                                  | 58 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 18 – Esquema do modelo de rede de <i>clusters</i> (A) e modelo de rede aleatória (B) para uma membrana de Nafion <sup>®</sup> hidratada. PTFE indica a região orgânica composta por <i>poly(tetrafluoroethylene)</i> . ....                                                                                                                                                                                                                          | 60 |
| Figura 19 – Típica curva de polarização de uma DMFC. 1 – polarização por ativação, 2 – polarização ôhmica, 3 – polarização por transporte de massa, $E_{célula,0}$ = potencial de circuito aberto (OCV), e $i_{limite}$ – densidade de corrente limite.....                                                                                                                                                                                                 | 64 |
| Figura 20 – Estruturas químicas do PAH e PSS.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 65 |
| Figura 21 – Ilustração esquemática dos filmes LbL PAH/GO e PAH/GPSS depositados sobre substrato de Nafion <sup>®</sup> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| Figura 22 – Diagrama de Nyquist indicando a resistência de uma membrana de Nafion <sup>®</sup> recoberta com 2 bicamadas de PAH/GPSS indicando o valor da resistência da membrana obtido através do <i>software</i> Z-View.....                                                                                                                                                                                                                             | 69 |
| Figura 23 – Tubo em forma de U utilizado nos testes de permeação de metanol. Uma solução 2,5 mol.L <sup>-1</sup> foi adicionada ao lado A enquanto o lado B recebeu apenas a solução eletrolítica. Com o passar do tempo, medidas eletroquímicas foram tomadas no lado B para quantificação do metanol permeado pela membrana. ET: eletrodo de trabalho de platina, ER: eletrodo de referência de calomelano saturado e CE: contra-eletrodo de platina..... | 70 |
| Figura 24 – Esquema de teste de uma célula unitária.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 71 |
| Figura 25 – Espectros de absorção de 10 bicamadas de PAH/GO sobre substrato de quartzo (A), apresentando duas bandas características, em 229 nm devido a transição $\pi-\pi^*$ entre carbonos e, 282 nm devido a transição $n-\pi^*$ de ligações C=O. No detalhe uma imagem com 40x de magnificação. Em (B), o crescimento do filme em 229 nm.....                                                                                                          | 72 |
| Figura 26 – Espectros de absorção de 10 bicamadas de PAH/GPSS sobre substrato de quartzo (A), apresentando uma banda característica em 268 nm devido a transição $\pi-\pi^*$ entre carbonos. No detalhe, uma imagem com 40x de magnificação. Em (B), o crescimento do filme em 268 nm. ....                                                                                                                                                                 | 73 |
| Figura 27 – Processo de lavagem dos filmes LbL com 10 bicamadas de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B) para teste da estabilidade do filme em água.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 73 |
| Figura 28 – Crescimento de 5 bicamadas de filme LbL de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B) sobre membranas N212. No detalhe, o crescimento monitorado em 229 nm e 268 nm para PAH/GO e PAH/GPSS, respectivamente. ....                                                                                                                                                                                                                                                | 74 |
| Figura 29 – Espectros de FTIR de GO (A), GPSS (C) e 25 bicamadas de filme LbL de PAH/GO (B) e PAH/GPSS (D). Os materiais puros foram analisados em pastilhas de KBr enquanto que os filmes foram depositados sobre substratos de silício. ....                                                                                                                                                                                                              | 75 |
| Figura 30 – Espectros Raman de GO sólido (A), 10 bicamadas de PAH/GO (B), GPSS sólido (C) e 10 bicamadas de PAH/GPSS (D). Os materiais puros foram analisados na forma de pó enquanto que os filmes foram depositados sobre substratos de silício. ....                                                                                                                                                                                                     | 76 |

|                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 31 – (A) Imagem de AFM de 1 bicamada de PAH/GO e (B) perfil de altura da linha verde em (A). (C) Imagem de AFM de 5 bicamadas de PAH/GPSS e (D) perfil de altura da linha verde ilustrada em (C). O substrato utilizado foi mica. .... | 77 |
| Figura 32 – Imagens de AFM de 5 bicamadas de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (C) depositadas sobre substratos de vidro.....                                                                                                                             | 78 |
| Figura 33 – Imagens de AFM obtidas das áreas onde foram realizadas riscos sobre filmes LbL de 5 bicamadas de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B) para determinação da espessura dos filmes.....                                                         | 79 |
| Figura 34 – Diagramas de Nyquist das membranas N212 pura e recobertas com filmes LbL obtidas à temperatura ambiente. ....                                                                                                                     | 81 |
| Figura 35 – Curva de calibração para quantificação da concentração de metanol através de VC. A curva de calibração foi obtida tomando-se a corrente em $E = + 0,65$ V da varredura direta. ....                                               | 84 |
| Figura 36 – Curva de calibração para quantificação da concentração de metanol através da técnica de CA. A curva de calibração foi obtida tomando-se o valor de corrente em $t = 1200$ s. ....                                                 | 84 |
| Figura 37 – Curvas de VC (A) e densidade de corrente $j$ , proveniente da oxidação do metanol, <i>versus</i> tempo de permeação (B) para a membrana N212 pura. ....                                                                           | 85 |
| Figura 38 – Curvas de CA (A) e densidade de corrente $j$ , proveniente da oxidação do metanol, <i>versus</i> tempo de permeação (B) para a membrana N212 pura. ....                                                                           | 85 |
| Figura 39 – Densidade de corrente de oxidação de metanol $j$ <i>versus</i> tempo de permeação, obtidos por VC (A) e CA (B), de membranas puras e recobertas com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS. Área geométrica: $1\text{ cm}^2$ . ....      | 86 |
| Figura 40 – Variação da concentração de metanol com o tempo de permeação, obtidos por VC (A) e CA (B), de membranas puras e recobertas com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS.....                                                               | 87 |
| Figura 41 – Curva de polarização (A) e densidade de potência (B) para células unitárias alimentadas com metanol $2\text{ mol.L}^{-1}$ no ânodo e $\text{O}_2$ no cátodo na temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$ .....                    | 91 |
| Figura 42 – Diagramas de Nyquist para célula unitária operando à $30\text{ }^\circ\text{C}$ e alimentada com metanol $2\text{ mol.L}^{-1}$ no ânodo e $\text{O}_2$ no cátodo, medidas em OCV.....                                             | 92 |
| Figura 43 – Curvas de polarização (A) e densidade de potência (B) para células unitárias alimentadas com metanol $2,0\text{ mol.L}^{-1}$ no ânodo e $\text{O}_2$ no cátodo à $70\text{ }^\circ\text{C}$ .....                                 | 93 |
| Figura 44 – Diagramas de Nyquist de impedância para células unitárias operando a $70\text{ }^\circ\text{C}$ e alimentadas com metanol $2,0\text{ mol.L}^{-1}$ no ânodo e $\text{O}_2$ no cátodo, obtidas em OCV. ....                         | 93 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 45 – Ilustração esquemática das etapas de funcionalização de uma nanopartícula de Pt através de cisteamina (A), e interação do marcador FITC com a nanopartícula funcionalizada (B). .....                                                                                                    | 102 |
| Figura 46 – Fluxograma de síntese de NPpT-PSS.....                                                                                                                                                                                                                                                   | 104 |
| Figura 47 – Fluxograma de síntese de NPpT-GPSS.....                                                                                                                                                                                                                                                  | 105 |
| Figura 48 – Esquema de deposição dos filmes de nanopartículas de platina reduzidos <i>in situ</i> sobre diferentes suportes de filme LbL.....                                                                                                                                                        | 106 |
| Figura 49 – Espectros de absorvância no UV-vis do sal de platina ( $H_2PtCl_6.6H_2O$ ) (A) e das amostras de NPpT-PSS (em preto) e NPpT-GPSS (em vermelho) (B). .....                                                                                                                                | 110 |
| Figura 50 – Difratoogramas de raios X das amostras de NPpT-PSS (A) e NPpT-GPSS (B)....                                                                                                                                                                                                               | 110 |
| Figura 51 – Imagens de TEM de amostras de NPpT-PSS em duas diferentes escalas. (A), (B) e (C) ilustram diferentes regiões da amostra e (D) apresenta o histograma de distribuição obtida da imagem (C).....                                                                                          | 112 |
| Figura 52 – Imagens de topografia obtidas por AFM, em diferentes magnificações, de um filme de 5 camadas de $Pt_{situ}$ sobre 1 camada de PAH depositados sobre vidro (A, B e C) e histograma de distribuição de tamanhos obtidos pela imagem C (D). .....                                           | 113 |
| Figura 53 – Difratoograma de raios X obtido de 110 camadas de $Pt_{situ}$ sobre suporte de filme LbL PAH/PSS.....                                                                                                                                                                                    | 114 |
| Figura 54 – Micrografias de AFM indicando a topografia (superior) e fase (inferior) de 1 camada (A) e 5 camadas (B) de $Pt_{situ}$ sobre uma camada de PAH depositada sobre vidro. ..                                                                                                                | 115 |
| Figura 55 – Crescimento de 10 bicamadas de PAH/NPpT-PSS monitorado através de espectros de absorvância no UV-vis e no detalhe, o aumento da absorvância, em 226 nm, em função do número de bicamadas depositadas (A). Processo de lavagem do filme com 10 bicamadas (B). .....                       | 116 |
| Figura 56 – Crescimento de 10 camadas de $Pt_{situ}$ sobre uma única camada de PAH, monitorado através de espectros de absorvância no UV-vis e no detalhe, o aumento da absorvância, em 300 nm, em função do número de camadas depositadas (A). Processo de lavagem do filme com 10 camadas (B)..... | 116 |
| Figura 57 – Espectros de absorvância no UV-vis do filme de polieletrólito (PAH/PSS) <sub>5</sub> , após a deposição de uma camada de sal de platina e após a redução com $NaBH_4$ . .....                                                                                                            | 117 |
| Figura 58 – Espectros de absorvância no UV-vis do filme de (PAH/GO) <sub>5</sub> , após a deposição de uma camada de sal de platina e após a redução com $NaBH_4$ . .....                                                                                                                            | 118 |
| Figura 59 – Espectros de absorvância UV-vis (A) e espectros de excitação e fotoemissão (B) para análise da interação do marcador FITC com as NPpT-PSS em em solução de cisteamina. ....                                                                                                              | 119 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 60 – Imagens de microscopia de fluorescência confocal dos filmes LbL de 1, 5 e 10 bicamadas de PAH/NPpt-PSS (superiores com objetiva de 50x e inferiores com objetiva de 20x). .....                                                                                                                                                                                               | 120 |
| Figura 61 – Imagens de microscopia de fluorescência confocal de filmes LbL de 1, 5 e 10 bicamadas de PAH/PSS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 121 |
| Figura 62 – Imagens de microscopia de fluorescência confocal de filmes contendo 5 camadas de Pt reduzidos <i>in situ</i> sobre 5 camadas de suporte contendo filme LbL de PAH/PSS (A), PAH/GPSS (B) e PAH/GO (C). ....                                                                                                                                                                    | 122 |
| Figura 63 – Voltamogramas cíclicos da platina policristalina em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e $\text{CH}_3\text{OH}$ $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio ácido (B). Área geométrica do eletrodo de $1 \text{ cm}^2$ . .....                                                                                                                              | 123 |
| Figura 64 – VC do ITO em eletrólito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e em solução de $\text{CH}_3\text{OH}$ $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e ITO recoberto com filme <i>cast</i> de NPpt-PSS (B). Velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....                                                                                                              | 124 |
| Figura 65 – Voltamogramas cíclicos dos diferentes filmes LbL em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (A) e em solução de $\text{CH}_3\text{OH}$ $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (B). A área geométrica dos eletrodos é de $1 \text{ cm}^2$ e a velocidade de varredura de $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . ....                                                                              | 125 |
| Figura 66 – $i_p$ (A) e $I_F/I_R$ (B) em função do número de ciclos de VC para as diferentes arquiteturas de filmes LbL. ....                                                                                                                                                                                                                                                             | 128 |
| Figura 67 – Fluxograma de síntese do óxido de grafeno reduzido em PDDA (GPDDA) (A) e do óxido de grafeno reduzido em Nafion <sup>®</sup> (B). ....                                                                                                                                                                                                                                        | 149 |
| Figura 68 – Espectros de FTIR obtidos através de pastilhas de KBr contendo amostras de GO (A), GPDDA (B) e GNafion (C). ....                                                                                                                                                                                                                                                              | 150 |
| Figura 69 – Cinética de deposição de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B), mantendo-se o tempo de imersão de 180 segundos para o PAH. ....                                                                                                                                                                                                                                                           | 151 |
| Figura 70 – Cinética de deposição de NPpt-PSS, mantendo-se o tempo de imersão de 180 segundos para o PAH. ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 152 |
| Figura 71 – 30 ciclos consecutivos de VC usando eletrodo de trabalho de ITO recoberto com (A) $(\text{PAH/PSS})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ; (B) $(\text{PAH/Pt-PSS})_{30}$ ; (C) $(\text{PAH/GPSS})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ; (D) $(\text{PAH/RGO})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ; (E) $(\text{PAH/Pt}_{\text{situ}})_{30}$ e; (F) $\text{PAH}(\text{Pt}_{\text{situ}})_{30}$ . .... | 157 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Bandas de absorção no infravermelho e atribuições.....                                                                                                                                          | 46  |
| Tabela 2 – Análise dos espectros Raman em função dos picos D e G. ....                                                                                                                                     | 49  |
| Tabela 3 – Dados de distância intercamada do grafite e GO. ....                                                                                                                                            | 50  |
| Tabela 4 – Porcentagem atômica relativa de vários grupos funcionais envolvendo C obtidos por XPS de alta resolução do C 1s.....                                                                            | 51  |
| Tabela 5 – Análise dos espectros Raman dos filmes LbL em função dos picos D e G.....                                                                                                                       | 76  |
| Tabela 6 – Dados experimentais obtidos para absorção de água, dilatação e CTI. ....                                                                                                                        | 80  |
| Tabela 7 – Valores de resistência e condutividade iônica obtidos a partir dos diagramas de Nyquist. ....                                                                                                   | 81  |
| Tabela 8 – Valores de concentração de metanol , tempo de estabilização e valores de permeabilidade $P$ , empregando-se o método da VC, aplicando-se N212 tratados com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS..... | 88  |
| Tabela 9 – Valores de concentração de metanol, tempo de estabilização e permeabilidade $P$ , empregando-se o método da CA, aplicando-se N212 tratados com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS.....             | 88  |
| Tabela 10 – Resumo dos resultados das DMFCs operando com N212 pura e com 2 bicamadas de PAH/GPSS em uma e nas duas faces, à 30 °C e 70 °C.....                                                             | 94  |
| Tabela 11 – Diferentes filmes LbL testados na oxidação de metanol. ....                                                                                                                                    | 108 |
| Tabela 12 – Dados de $E_i$ , $i_p$ e $E_p$ das diferentes arquiteturas de filme LbL contendo as nanopartículas de platina.....                                                                             | 125 |
| Tabela 13 – Bandas de absorção no infravermelho e atribuições.....                                                                                                                                         | 150 |

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

|                    |                                                                                        |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| A                  | Ampère                                                                                 |
| $a_{\text{CFC}}$   | parâmetro de rede para cúbica de face centrada                                         |
| ads                | adsorvido                                                                              |
| AFC                | célula a combustível alcalina, do inglês <i>Alkaline Fuel Cell</i>                     |
| AFM                | microscopia de força atômica, do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>                 |
| APS                | <i>aminated poly(ethersulfone)</i>                                                     |
| CH <sub>3</sub> OH | álcool metílico/metanol                                                                |
| CA                 | cronoamperometria                                                                      |
| CG                 | cromatografia gasosa                                                                   |
| cm                 | centímetros                                                                            |
| CO                 | monóxido de carbono                                                                    |
| CO <sub>2</sub>    | dióxido de carbono                                                                     |
| CTI                | capacidade de troca iônica                                                             |
| CVD                | deposição química a vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>                  |
| DMF                | dimetilformamida                                                                       |
| DMFC               | célula combustível de metanol direto, do inglês <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>       |
| DNA                | ácido desoxiribonucleico, do inglês <i>Desoxyribonucleic Acid</i>                      |
| XRD                | difração de raios X, do inglês <i>X Ray Diffraction</i>                                |
| E                  | potencial elétrico                                                                     |
| e-                 | elétrons                                                                               |
| ECS                | eletrodo de calomelano saturado                                                        |
| EDX                | raios X de energia dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive X-ray</i>                |
| $E_i$              | potencial de início de oxidação                                                        |
| $E_p$              | potencial de pico de oxidação                                                          |
| eq.                | equivalente                                                                            |
| eV                 | elétron-Volt                                                                           |
| EW                 | massa equivalente, do inglês <i>Equivalent weight</i>                                  |
| FITC               | isotiocianato de fluoresceína, do inglês <i>Fluorescein isothiocyanate</i>             |
| FTIR               | infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared</i> |
| FWHM               | largura a meia altura, do inglês <i>full width at half maximum</i>                     |

|                                                     |                                                                                        |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| g                                                   | gramas                                                                                 |
| GNafion                                             | óxido de grafeno reduzido em meio de Nafion <sup>®</sup>                               |
| GPDDA                                               | óxido de grafeno reduzido com PDDA                                                     |
| GPSS                                                | óxido de grafite reduzido em meio de PSS                                               |
| GO                                                  | óxido de grafeno, do inglês <i>Graphene Oxide</i>                                      |
| h                                                   | horas                                                                                  |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                     | cloreto de mercúrio I                                                                  |
| HCOH                                                | metanal ou formaldeído                                                                 |
| HCOOH                                               | ácido fórmico                                                                          |
| HNO <sub>3</sub>                                    | ácido nítrico                                                                          |
| H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt                   | ácido hexacloroplatínico                                                               |
| H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt.6H <sub>2</sub> O | ácido hexacloroplatínico hexahidratado                                                 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | ácido sulfúrico                                                                        |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                       | peróxido de hidrogênio                                                                 |
| H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S      | sulfato de hidrazina                                                                   |
| I                                                   | corrente elétrica                                                                      |
| I <sub>D</sub>                                      | intensidade da banda D obtida por espectroscopia Raman                                 |
| I <sub>F</sub>                                      | corrente de oxidação da varredura direta                                               |
| I <sub>G</sub>                                      | intensidade da banda G obtida por espectroscopia Raman                                 |
| i <sub>p</sub>                                      | corrente de pico                                                                       |
| I <sub>R</sub>                                      | corrente de oxidação da varredura reversa                                              |
| ITO                                                 | óxido de índio e estanho, do inglês <i>Indium Tin Oxide</i>                            |
| j                                                   | densidade de corrente                                                                  |
| KBr                                                 | brometo de potássio                                                                    |
| KMnO <sub>4</sub>                                   | permanganato de potássio                                                               |
| K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>                    | tetracloroplatinato II de potássio                                                     |
| K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | persulfato de potássio                                                                 |
| L                                                   | litros                                                                                 |
| LB                                                  | <i>Langmuir-Blodgett</i>                                                               |
| LbL                                                 | camada por camada, do inglês <i>Layer-by-Layer</i>                                     |
| MCFC                                                | célula a combustível de carbonato fundido, do inglês <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> |
| MEA                                                 | montagem membrana-eletrodo, do inglês <i>Membrane Electrode Assembly</i>               |

|                               |                                                                                                          |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TEM                           | microscopia eletrônica de transmissão, do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>                 |
| SEM                           | microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>                       |
| m                             | metros                                                                                                   |
| min.                          | minutos                                                                                                  |
| M <sub>w</sub>                | massa molecular média                                                                                    |
| MWCNT                         | nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês <i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i>                   |
| NaBH <sub>4</sub>             | borohidreto de sódio                                                                                     |
| NaOH                          | hidróxido de sódio                                                                                       |
| NH <sub>4</sub> OH            | hidróxido de amônio                                                                                      |
| nm                            | nanômetros                                                                                               |
| NO <sub>2</sub>               | dióxido de nitrogênio                                                                                    |
| N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | tetróxido de nitrogênio                                                                                  |
| NPt                           | nanopartículas de platina                                                                                |
| NTC                           | nanotubos de carbono                                                                                     |
| N112                          | Nafion <sup>®</sup> 112                                                                                  |
| N212                          | Nafion <sup>®</sup> 212                                                                                  |
| N117                          | Nafion <sup>®</sup> 117                                                                                  |
| N1135                         | Nafion <sup>®</sup> 1135                                                                                 |
| P                             | permeabilidade ao metanol                                                                                |
| PAA                           | <i>poly(acrylic acid)</i>                                                                                |
| PAFC                          | célula a combustível de ácido fosfórico, do inglês <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>                      |
| PAH                           | <i>poly(allylamine hydrochloride)</i>                                                                    |
| PAMP                          | <i>poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)</i>                                                |
| PANI                          | <i>polyaniline</i>                                                                                       |
| PDDA                          | <i>poly(diallyldimethyl ammonium chloride)</i>                                                           |
| PEI                           | <i>poly(ethylene imine)</i>                                                                              |
| PEM                           | membrana de troca protônica, do inglês <i>Polymer Electrolyte Membrane</i>                               |
| PEMFC                         | célula a combustível de membrana de troca protônica, do inglês <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> |
| PM                            | peso molecular                                                                                           |

|                                 |                                                                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| ppb                             | partes por bilhão                                                                     |
| psi                             | libras por polegada ao quadrado, do inglês <i>pound force per square inch</i>         |
| PSS                             | <i>poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt</i>                                       |
| PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | íon tetracloroplatinato (II)                                                          |
| PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> | íon hexacloroplatinato (IV)                                                           |
| PTFE                            | <i>poly(tetrafluoroethylene)</i>                                                      |
| Pt <sub>situ</sub>              | platina reduzida <i>in situ</i>                                                       |
| PVP                             | <i>poly(vinyl pyrrolidone)</i>                                                        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | pentóxido de fósforo                                                                  |
| RGO                             | óxido de grafeno reduzido, do inglês <i>Reduced Graphene Oxide</i>                    |
| R <sub>q</sub>                  | rugosidade quadrática média                                                           |
| Ru                              | rutênio                                                                               |
| s                               | segundos                                                                              |
| S                               | Siemens                                                                               |
| SAM                             | monocamadas automontadas, do inglês <i>Self-Assembled Monolayer</i>                   |
| SAXS                            | espalhamento de raios X a baixo ângulo, do inglês <i>Small-angle X ray scattering</i> |
| SOFC                            | célula a combustível de óxido sólido, do inglês <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>          |
| sol                             | solução                                                                               |
| SPAEC-C                         | <i>sulfonated poly(arylene ether ketone)</i>                                          |
| SPES                            | <i>sulfonated poly(ethersulfone)</i>                                                  |
| SPEEK                           | <i>sulfonated poly(ether ether ketone)</i>                                            |
| SWCNT                           | <i>single wall carbon nanotube</i>                                                    |
| t                               | tempo                                                                                 |
| TiO <sub>2</sub>                | dióxido de titânio                                                                    |
| UV-vis                          | ultravioleta-visível                                                                  |
| V                               | Volt                                                                                  |
| VC                              | voltametria cíclica                                                                   |
| W                               | Watts                                                                                 |
| Z'                              | impedância real                                                                       |
| Z''                             | impedância imaginária                                                                 |
| Å                               | Angstroms                                                                             |
| °C                              | graus Celsius                                                                         |
| ΔA                              | dilatação                                                                             |

$\Delta m$  absorção de água

$\Omega$  ohm

## SUMÁRIO

|                                                                             |           |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>RESUMO .....</b>                                                         | <b>7</b>  |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                        | <b>8</b>  |
| <b>Lista de Figuras.....</b>                                                | <b>9</b>  |
| <b>Lista de Tabelas.....</b>                                                | <b>14</b> |
| <b>Lista de Símbolos e Abreviaturas .....</b>                               | <b>15</b> |
| <b>SUMÁRIO .....</b>                                                        | <b>20</b> |
| <b>CAPÍTULO 1 .....</b>                                                     | <b>23</b> |
| <b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>                                         | <b>23</b> |
| <b>1.1 Introdução .....</b>                                                 | <b>23</b> |
| 1.1.1 Células a combustível de metanol direto - DMFC.....                   | 26        |
| 1.1.2 Técnica de automontagem por adsorção física .....                     | 29        |
| 1.2 Objetivos .....                                                         | 31        |
| 1.3 Estrutura do trabalho .....                                             | 32        |
| <b>CAPÍTULO 2 .....</b>                                                     | <b>33</b> |
| <b>NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO</b>           | <b>33</b> |
| 2.1 Introdução.....                                                         | 33        |
| 2.2 Síntese química de nanofolhas de grafeno .....                          | 36        |
| 2.3 Técnicas de caracterização aplicadas à nanofolhas .....                 | 38        |
| 2.4 Materiais e métodos .....                                               | 41        |
| 2.4.1 Materiais .....                                                       | 41        |
| 2.4.2 Síntese .....                                                         | 41        |
| 2.4.3 Caracterização .....                                                  | 44        |
| 2.5 Resultados e discussões.....                                            | 45        |
| 2.6 Conclusões .....                                                        | 56        |
| <b>CAPÍTULO 3 .....</b>                                                     | <b>57</b> |
| <b>FILMES LbL APLICADOS NA DIMINUIÇÃO DA PERMEABILIDADE AO METANOL.....</b> | <b>57</b> |
| 3.1 Introdução.....                                                         | 57        |

|                                                                                                        |                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2                                                                                                    | Nafion <sup>®</sup> .....                                                | 58        |
| 3.3                                                                                                    | Técnicas potenciométricas na análise de permeabilidade ao metanol .....  | 62        |
| 3.4                                                                                                    | Investigação do desempenho de DMFCs .....                                | 63        |
| 3.5                                                                                                    | Materiais e métodos .....                                                | 65        |
| 3.5.1                                                                                                  | Materiais .....                                                          | 65        |
| 3.5.2                                                                                                  | Fabricação e caracterização dos filmes LbL .....                         | 66        |
| 3.5.3                                                                                                  | Modificação de membranas de Nafion <sup>®</sup> .....                    | 67        |
| 3.5.4                                                                                                  | Curvas de polarização e análise de impedância em DMFCs .....             | 70        |
| 3.6                                                                                                    | Resultados e discussões.....                                             | 72        |
| 3.6.1                                                                                                  | Fabricação de filmes LbL contendo GO e GPSS.....                         | 72        |
| 3.6.2                                                                                                  | Caracterização dos filmes LbL – espectroscopia FT-IR e Raman.....        | 74        |
| 3.6.3                                                                                                  | Microscopia de força atômica dos filmes LbL .....                        | 76        |
| 3.6.4                                                                                                  | Absorção de água, dilatação e capacidade de troca iônica .....           | 79        |
| 3.6.5                                                                                                  | Análise da condutividade protônica.....                                  | 81        |
| 3.6.6                                                                                                  | Análise de permeação de metanol das PEMs modificadas por filmes LbL..... | 83        |
| 3.6.7                                                                                                  | Curvas de polarização e análise de impedância em DMFCs .....             | 90        |
| 3.7                                                                                                    | Conclusões .....                                                         | 96        |
| <b>CAPÍTULO 4 .....</b>                                                                                |                                                                          | <b>97</b> |
| <b>FILMES LbL DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA COM NANOFOLHAS DE GO E GPSS NA OXIDAÇÃO DE METANOL.....</b> |                                                                          | <b>97</b> |
| 4.1                                                                                                    | Introdução.....                                                          | 97        |
| 4.2                                                                                                    | Técnicas de caracterização de nanopartículas .....                       | 100       |
| 4.3                                                                                                    | Materiais e métodos .....                                                | 104       |
| 4.3.1                                                                                                  | Síntese e caracterização das nanopartículas de platina .....             | 104       |
| 4.3.2                                                                                                  | Fabricação e caracterização dos filmes LbL.....                          | 106       |
| 4.3.3                                                                                                  | Filmes LbL na catálise de oxidação de metanol .....                      | 107       |
| 4.4                                                                                                    | Resultados e discussões.....                                             | 109       |
| 4.4.1                                                                                                  | Síntese e caracterização das nanopartículas de platina .....             | 109       |
| 4.4.2                                                                                                  | Fabricação e caracterização dos filmes LbL.....                          | 115       |
| 4.4.3                                                                                                  | Catálise da reação de oxidação de metanol.....                           | 122       |
| 4.5                                                                                                    | Conclusões .....                                                         | 129       |

|                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>TRABALHOS PRODUZIDOS.....</b>                                                                   | <b>130</b> |
| <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                                                                  | <b>133</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                                                      | <b>134</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                            | <b>135</b> |
| <b>APÊNDICE A – Síntese de óxido de grafeno reduzido com PDDA e Nafion<sup>®</sup> .....</b>       | <b>149</b> |
| <b>APÊNDICE B – Cinética de deposição dos materiais sintetizados .....</b>                         | <b>151</b> |
| <b>APÊNDICE C – Catálise da reação de oxidação de metanol por platina .....</b>                    | <b>153</b> |
| <b>APÊNDICE D – Teste de estabilidade eletroquímica dos eletrodos de ITO com filmes de Pt.....</b> | <b>156</b> |

## CAPITULO 1

### CONSIDERAÇÕES INICIAIS

#### 1.1 Introdução

Este trabalho busca contribuir no desenvolvimento de células a combustível de metanol direto (DMFC) utilizando filmes ultrafinos de nanofolhas de grafeno. Estes dispositivos são promissores na geração de alta densidade de energia com possibilidade de obtenção do combustível por meio de recursos renováveis. Os filmes nanoestruturados serão aplicados, através da técnica LbL (*layer-by-layer*) sobre a membrana de eletrólito polimérico (PEM, do inglês *Polymer Electrolyte Membrane*) com o objetivo de diminuir sua permeabilidade ao metanol, e também como eletrodos com o intuito de aumentar a capacidade catalítica para oxidação de metanol, parâmetros importantes para o bom desempenho de uma DMFC.

Atualmente, a principal fonte de energia continua sendo os combustíveis fósseis, cada vez mais escassos e altamente poluentes, o que levou a um crescente interesse nos últimos 20 anos pela busca de uma matriz energética alternativa, sem a liberação de gases tóxicos, principalmente, os óxidos de enxofre e de nitrogênio. Sob este prisma, as células a combustível têm se destacado devido à possibilidade de oferecerem alta eficiência, redução das dimensões e simplicidade de operação. Contudo, o elevado custo e os problemas inerentes aos materiais empregados em sua construção têm atrapalhado a entrada das células a combustível no mercado.

Nas DMFCs, a oxidação do metanol no ânodo produz gás carbônico, prótons, elétrons e outros subprodutos. Este último deve percorrer um circuito externo gerando energia elétrica enquanto os prótons permeiam através de uma PEM. No cátodo, o oxigênio é reduzido produzindo água. Dois aspectos fundamentais para o bom funcionamento de uma DMFC são discutidos abaixo:

i) as PEMs devem apresentar alta condutividade protônica e baixa permeação ao metanol. Atualmente, o Nafion<sup>®</sup> é o polímero comercial mais empregado devido à alta

condução protônica, no entanto, possui alta permeabilidade ao metanol (cerca de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s), fato que reduz drasticamente a eficiência das DMFCs (AHMAD et al., 2010). Pesquisadores vêm investigando diversas técnicas na modificação de PEMs para diminuição da permeação ao metanol e aumento da condutividade protônica, por meio de tratamentos térmicos (RAMYA; DHATHATHREYAN, 2008), deposição de camadas ultrafinas poliméricas (DELIGÖZ et al., 2010; VINHOLA et al., 2012; YILMAZTURK et al., 2010) e tratamentos a plasma (CHOI; KIM; WOO, 2001).

ii) os catalisadores devem ser capazes de acelerar a cinética de oxidação do metanol e devem ser tolerantes à contaminação por monóxido de carbono (CO) originado na reação de oxidação parcial do metanol (ARICÒ; SRINIVASAN; ANTONUCCI, 2001). Atualmente, em meio ácido e à temperatura ambiente, a platina é o único material capaz de quebrar a ligação C–H do metanol de forma satisfatória. Entretanto, o CO é formado espontaneamente e se adsorve na superfície da platina, ocupando os sítios ativos e causando o envenenamento do eletrodo (LÉGER, 2001). Neste sentido, uma das vertentes de pesquisa envolvem a aplicação de nanopartículas de platina em diferentes suportes, como nanotubos e nanofibras de carbono (HUNG et al., 2011; LIAO et al., 2006; MU et al., 2011; YANG et al., 2006), e nanofolhas de grafeno (LUO et al., 2012; QIU et al., 2011; SEGER; KAMAT, 2009) estão em grande ascensão, com o objetivo de reduzir os custos, aumentar o rendimento dos processos de oxidação de metanol e diminuir a contaminação do catalisador por CO.

Filmes ultrafinos automontados têm apresentado resultados promissores na área de células a combustível, podendo contribuir significativamente no desenvolvimento de novos MEAs (do inglês, *Membrane Electrode Assemblies*). A técnica de automontagem por adsorção física, denominada LbL (do inglês, *Layer-by-Layer*), é uma das mais versáteis no processo de funcionalização de superfícies e imobilização de nanopartículas, e baseia-se na estruturação espontânea de moléculas sobre um substrato sólido através do equilíbrio de forças eletrostáticas, ligações Hidrogênio e interações de van der Waals (DECHER, 1997). Nanopartículas inorgânicas, polímeros funcionais, biopolímeros (DNA, enzimas e proteínas) e diversos outros materiais podem ser empregados na técnica LbL, permitindo aplicações em diversas áreas, como fabricação de sensores e biossensores (CRESPILHO et al., 2006; DOS SANTOS et al., 2003; MORAES et al., 2009), funcionalização de superfícies para a área biomédica (MIYAZAKI et al., 2013), desenvolvimento de dispositivos ópticos e na geração de energia (HE et al., 2003; TAYLOR et al., 2008).

No campo de aplicação em células a combustível a técnica LbL foi aplicada com sucesso por Taylor et al. (2008), que sintetizaram compósitos Pt/MWCNT (nanotubos de

carbono de paredes múltiplas, do inglês *Multiwalled Carbon Nanotubes*) via fluido supercrítico<sup>1</sup>, chegando a 55 %m de Pt. A polianilina foi empregada como policação e o compósito Pt/MWCNT-Nafion<sup>®</sup> como poliânion e, depositando-se 400 bicamadas através da técnica LbL, obtiveram uma membrana autossustentável que, posteriormente, foi empregada como MEA em uma célula a combustível de hidrogênio. Foi obtida uma densidade de potência de 127 mW.cm<sup>-2</sup> e aproveitamento de platina de 2540 mW.mgPt<sup>-1</sup>, valor muito superior aos obtidos por MEAs convencionais (pintados à mão com tinta de Pt) que estão na ordem de 219 mW.mgPt<sup>-1</sup> (TAYLOR et al., 2008).

No que diz respeito à escolha dos materiais empregados para a fabricação dos filmes LbL, o grafeno é um material promissor em relação ao transporte de cargas, capaz de suportar densidades de corrente superiores ao cobre, exibindo condutividade térmica surpreendente, além de propriedades mecânicas únicas (GEIM, 2009). Devido à suas características, têm sido foco de pesquisa nas mais diversas áreas, como no desenvolvimento de eletrodos flexíveis (XU et al., 2008), suporte para catalisadores (LI; TANG; LI, 2009; QIU et al., 2011; SEGER; KAMAT, 2009), desenvolvimento de sensores (SHAN et al., 2009) e barreira para gases (JIANG; COOPER; DAI, 2009; KIM; MIURA; MACOSKO, 2010), entre outros.

Dessa forma, duas diferentes vertentes foram exploradas em relação à melhoria de desempenho das DMFCs: i) a modificação de PEMs comerciais através da automontagem de filmes de nanofolhas de óxido de grafeno e de óxido de grafeno reduzido, visando estancar a passagem de metanol. A melhor estrutura LbL em relação à permeabilidade ao metanol e condutividade protônica foram aplicados em uma DMFC. ii) construir eletrodos com alta capacidade catalítica usando nanopartículas de platina ancoradas em diferentes arquiteturas LbL, visando minimizar o uso do metal e eliminar a contaminação do eletrodo por CO, diminuindo os custos. Para tanto, nanofolhas de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de platina, foram sintetizadas e caracterizadas antes da fabricação dos filmes LbL.

---

<sup>1</sup> Método de fluido supercrítico: uma mistura de SWCNT, acetilacetato de platina (II) e metanol são misturados e submetidos à 300 °C por 30 minutos em um reator apropriado. O metanol assume a condição de fluido supercrítico capaz de reduzir a platina.

### 1.1.1 Células a combustível de metanol direto - DMFC

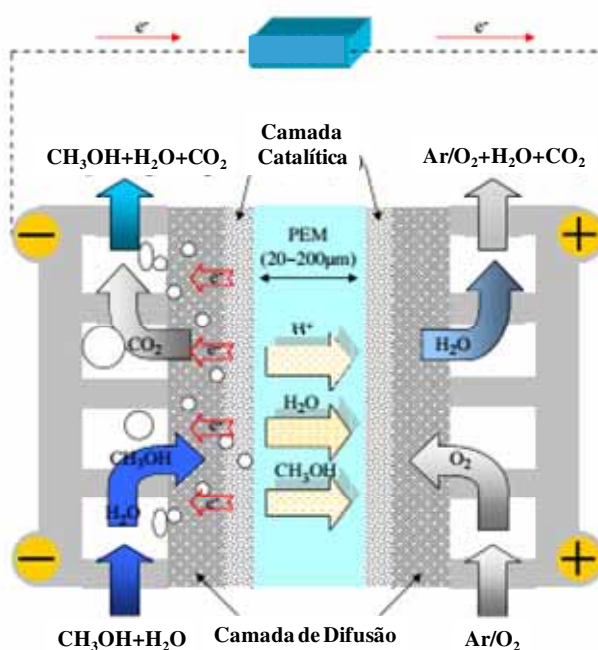
Células a combustível são definidas como conversores diretos de energia química em energia elétrica pela combustão eletroquímica de um combustível produzindo corrente contínua (LINARDI, 2010). Uma célula a combustível consiste de dois eletrodos separados por um eletrólito, e o tipo de eletrólito usado distingue os diferentes tipos de célula a combustível, que podem ser: (i) AFC (célula a combustível alcalina, do inglês *Alkaline Fuel Cells*), (ii) PEMFC (célula a combustível de membrana de troca protônica, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), (iii) DMFC (célula a combustível de metanol direto, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*), (iv) PAFC (célula a combustível de ácido fosfórico, do inglês *Phosphoric Acid Fuel Cell*), (v) MCFC (célula a combustível de carbonato fundido, do inglês *Molten Carbonate Fuel Cell*) e (vi) SOFC (célula a combustível de óxido sólido, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*) (GHENCIU, 2002; VOIGT; HOELLER; KUETER, 2005). As células de baixa temperatura de operação ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ) são as AFCs, PEMFCs, DMFCs e PAFCs, enquanto as MCFCs e SOFCs operam em altas temperaturas (LINARDI, 2010).

Apesar de o hidrogênio ser o melhor combustível em termos de eficiência, sua produção, estocagem e transporte são extremamente perigosos, tornando os combustíveis líquidos uma alternativa interessante (SCHULTZ; ZHOU; SUNDMACHER, 2001). Dentre as células a combustível alimentadas por combustíveis líquidos, as DMFCs e as DEFC (do inglês *Direct Ethanol Fuel Cells*), dispositivos que utilizam, respectivamente, metanol e etanol como combustível, se destacam pela possibilidade de obtenção de fontes renováveis e potencial de geração de alta densidade de energia (ARICÒ; SRINIVASAN; ANTONUCCI, 2001; LARMINIE; DICKS, 2003; ZHOU et al., 2003). Particularmente para o Brasil, o etanol é uma alternativa atraente, entretanto, a oxidação de moléculas maiores exige maior custo energético para conversão de energia devido às fortes ligações C–C (MANN; YAO; BOCARSLY, 2006; ZHOU et al., 2005).

Apesar da descoberta da célula a combustível de hidrogênio por volta 1839 (PERRY; FULLER, 2002), apenas em 1990 a primeira DMFC foi desenvolvida no *Jet Propulsion Laboratory* da NASA, em conjunto com a Universidade do Sul da Califórnia. As principais vantagens das DMFCs são a rápida recarga, maior potencial de geração de energia e maior segurança na estocagem e distribuição em relação ao hidrogênio (LIU et al., 2006). Grandes empresas como a Samsung (Coréia), Toshiba, Hitachi e Sanyo (Japão) trabalham no desenvolvimento destes dispositivos (ANDÚJAR; SEGURA, 2009).

O coração de uma DMFC consiste de um MEA composto pelas camadas catalíticas e de difusão, e por uma PEM, como ilustrado na Figura 1. A PEM tem função de transportar prótons do ânodo para o cátodo (alta condutividade iônica) e fornecer isolamento elétrico (de elétrons) entre os dois eletrodos (ZHAO et al., 2009). A camada de difusão é composta por um tecido ou papel de carbono com uma camada porosa de um polímero hidrofóbico, geralmente o Teflon<sup>®</sup>, e tem a função de dar suporte mecânico e distribuir os reagentes para a camada catalítica, além de conduzir corrente elétrica (ZHAO et al., 2009).

Figura 1 – Esquema de funcionamento da célula a combustível de metanol direto.



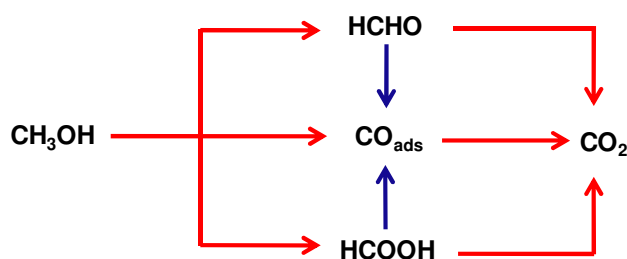
Fonte: Adaptado de Zhao et al. (2009).

No ânodo, o metanol é oxidado à  $\text{CO}_2$  liberando 6 prótons e 6 elétrons por molécula de metanol (Equação 1). Os elétrons são conduzidos por um circuito externo enquanto os prótons permeiam pela PEM e reagem com o oxigênio no cátodo (Equação 2). A reação global de uma DMFC é dada pela Equação 3.



O potencial padrão de uma DMFC é +1,199 V (à 25 °C), muito próximo ao valor da célula a hidrogênio, igual a +1,229 V (O'HAYRE et al., 2009). No entanto, esse potencial não é atingido experimentalmente devido, em parte, ao fenômeno de permeação de metanol pela PEM (HACQUARD, 2005), denominada *crossover*, e à lenta cinética de oxidação do metanol (ARICÒ; SRINIVASAN; ANTONUCCI, 2001), esta última consistindo de uma série de reações em paralelo, apresentadas de forma simplificada na Figura 2. O processo é complexo e amplamente investigado na área da catálise (HAMNETT, 1997; IWASITA, 2002; LÉGER, 2001).

Figura 2 – Esquema das vias de oxidação do metanol.



Fonte: Adaptado de Godoi (2011).

Todas as vias de oxidação de metanol à CO<sub>2</sub>, ilustradas na Figura 2, necessitam de um catalisador, e a platina é o único elemento capaz de quebrar as ligações envolvidas nas moléculas de metanol, dando origem a outros compostos adsorvidos (HAMNETT, 1997) que, por sua vez, precisam de oxigênio (proveniente da água) para gerar o produto final, CO<sub>2</sub>. Caso as moléculas adsorvidas não sejam efetivamente oxigenadas, os sítios ativos da platina ficam ocupados (LÉGER, 2001) por estes compostos e ocorre o efeito de envenenamento do catalisador. No entanto, a Pt é capaz de dissociar a água apenas em potências acima de ~ 0,4 V (potencial muito elevado para aplicações práticas), o que impulsiona o avanço na pesquisa de catalisadores bimetálicos contendo Ru (CHRZANOWSKI; WIECKOWSKI, 1998; DING et al., 2005), capazes de dissociar a água e remover os compostos adsorvidos gerando CO<sub>2</sub>.

Ao contrário da eletro-oxidação do hidrogênio que ocorre com uma rápida cinética, mesmo a baixas cargas de platina (cerca de 0,1 mg.cm<sup>-2</sup>), a reação de oxidação de metanol é cerca de três ordens de magnitude mais lenta e exige uma alta proporção de catalisador (cerca de 2 mg.cm<sup>-2</sup>) (ARICÒ; SRINIVASAN; ANTONUCCI, 2001). Atualmente, compósitos de grafeno e nanotubos de carbono com nanopartículas de platina têm sido amplamente investigados com o propósito de aumentar a área superficial eletroquimicamente ativa de

catalisadores, e produzir materiais menos suscetíveis a contaminação por intermediários adsorvidos (LI et al., 2010; QIU et al., 2011; SEGER; KAMAT, 2009).

### 1.1.2 Técnica de automontagem por adsorção física

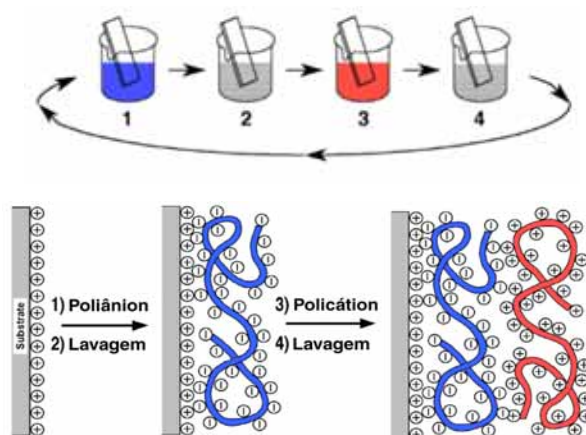
Existem várias estratégias para a fabricação de filmes ultrafinos, como a técnica Langmuir-Blodgett (LB) e o método de monocamadas automontadas (SAM, do inglês *self-assembled monolayer*). No entanto, a técnica LB requer instrumentos caros e não pode ser aplicada a uma série de materiais não-anfifílicos (ARIGA; HILL; JI, 2007), enquanto os sistemas de SAMs são baseados em ligações covalentes e na química de coordenação, ficando restritos a determinados tipos de compostos orgânicos (DECHER, 1997). A técnica de automontagem por adsorção física (LbL, do inglês *layer-by-layer*) proposta por Decher e colaboradores em 1992 (DECHER, 1997; DECHER; HONG; SCHMITT, 1992) é uma alternativa simples e barata para a formação de multicamadas de polieletrólitos aniônicos e catiônicos sobre um substrato também carregado, através de soluções de polieletrólitos (DECHER; HONG; SCHMITT, 1992). A técnica LbL explora a estruturação espontânea de moléculas sob a influência de forças eletrostáticas, ligações Hidrogênio e forças de van der Waals (DECHER, 1997) e vem sendo utilizada na funcionalização de superfícies planares e não-planares (SCHÖNHOF, 2003), com aplicações diversas (SCHÖNHOF, 2003), entretanto, tem sido pouco explorada na área de células a combustível.

A Figura 3 apresenta uma ilustração esquemática da formação de multicamadas a partir de soluções de cargas opostas, sugerida por Decher. Neste esquema, a etapa 1 indica a adsorção do poliânion no substrato, seguido pelo processo de lavagem, indicado na etapa 2. A etapa 3 indica a adsorção da camada subsequente de policátion, ilustrado em 4. Esse processo pode ser repetido várias vezes, obtendo-se um filme multicamadas. As etapas de adsorção são separadas por etapas de lavagem (etapas 2 e 4) para remoção de polieletrólitos fracamente adsorvidos e para evitar a contaminação cruzada entre as soluções (MICHEL et al., 2012).

A energia livre associada ao processo de formação dos filmes consiste de contribuições entálpicas, devido às interações das cargas nos polímeros, e de contribuições entrópicas devido à desidratação dos grupos ionizados, gerando mudanças conformacionais e distribuição de pequenos contra-íons (BHARADWAJ; MONTAZERI; HAYNIE, 2006; MICHEL et al., 2012). Em solução, as cadeias poliméricas estão circundadas pelos contra-íons, mas durante o processo de interação entre os polímeros, alguns íons são liberados para a

solução, causando, consequentemente, um aumento na entropia do sistema (LAUGEL et al., 2006; MICHEL et al., 2012).

Figura 3 – Etapas de fabricação de um filme multicamadas: 1 – Adsorção do poliânion; 2 – Lavagem para remoção de excesso de poliânion; 3 – Adsorção do policátion; 4 – Lavagem para remoção de excesso de policátion.



Fonte: Adaptado de Decher (1997).

No que diz respeito a estruturação dos filmes automontados, estudos indicam que as multicamadas de polieletrólitos apresentam pequenas interpenetrações (MICHEL et al., 2012; SCHLENOFF; LY; LI, 1998), sendo que as quatro primeiras camadas diferem em espessura do restante do filme, que apresenta um equilíbrio na espessura (MICHEL et al., 2012). Há uma compensação de cargas entre os polieletrólitos de cargas opostas na formação dos filmes, sendo que a compensação intrínseca ocorre se o polímero positivo é balanceado pelo polímero de carga negativa, e vice-versa, e a compensação extrínseca ocorre quando a maior parte da carga do polímero é balanceada por contra-íons salinos derivados da solução usada para fabricação do filme LbL (SCHLENOFF; LY; LI, 1998). Estudos indicam que há uma baixa compensação de cargas na superfície do filme com a deposição de uma camada de baixa força iônica, enquanto que altas forças iônicas promovem alta compensação de cargas devido à alta concentração de contra-íons (BHARADWAJ; MONTAZERI; HAYNIE, 2006). Em geral, multicamadas contendo sais são mais finas, apresentam menor interpenetração, as cadeias individuais podem ter mais mobilidade e, consequentemente, apresentam menor estabilidade (SCHLENOFF; LY; LI, 1998). Além dos contra-íons, moléculas de água estão presentes em quantidade considerável no interior dos filmes LbL (SCHMITT et al., 1993), que também apresentam poros em escala nanométrica, o que permite a permeabilidade à íons (MICHEL et al., 2012).

A técnica LbL vem sendo aplicada em DMFCs visando minimizar os efeitos de permeação de metanol (DELIGÖZ et al., 2010; LIN et al., 2009a; YILMAZTURK et al., 2010) e aumentar a condutividade de prótons em membranas de Nafion<sup>®</sup> (YILMAZTURK et al., 2010). Para ilustrar, Tieke et al. (2001) fabricaram filmes LbL de diferentes polieletrólitos sobre membranas porosas comerciais e verificaram que quando ocorre a formação de camadas de polieletrólitos altamente carregados, pares iônicos fortes são formados, fato que favorece o transporte de moléculas altamente polares, como a água, e retarda a passagem de álcoois mais hidrofóbicos (TIEKE et al., 2001). Zhao et al. (2010) fabricaram bicamadas de polianilina e ácido fosfotungstênico sobre membranas de SPAEK-C (*sulfonated poly(arylene ether ketone)*) e obtiveram valores de permeação de metanol inferiores e condutividades superiores à membrana pura (ZHAO et al., 2010).

## 1.2 Objetivos

O objetivo inicial deste trabalho foi explorar a técnica de automontagem na diminuição da permeabilidade do Nafion<sup>®</sup> ao metanol através da deposição de nanofolhas de grafeno. Com o desenvolver do trabalho e devido ao grande potencial das nanofolhas de grafeno na melhoria do desempenho catalítico da platina, um segundo objetivo foi traçado, a aplicação dos filmes ultrafinos de nanofolhas de grafeno em eletrodos para catalisar a oxidação do metanol, reação fundamental para a geração de energia em DMFCs. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- i) Sintetizar e caracterizar nanofolhas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido estabilizado PSS (GPSS);
- ii) Estudar o crescimento e a caracterização de filmes LbL destes materiais empregando-se o PAH como polieletrólito positivo;
- iii) Fabricar e caracterizar os filmes LbL sobre membranas comerciais de Nafion<sup>®</sup> 212 (N212), analisando a influência destes na permeabilidade ao metanol e condutividade protônica;
- iv) Aplicar a melhor arquitetura LbL (que demonstre menor permeabilidade ao metanol e maior condutividade iônica) em uma DMFC.
- v) Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de platina;
- vi) Investigar o crescimento de filmes automontados compostos por nanopartículas de platina, nanofolhas de grafeno e polieletrólitos convencionais;

vii) Testar os filmes ultrafinos na eletrocatalise de metanol.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

No Capítulo 1 foi apresentada a introdução ao tema, bem como conceitos preliminares acerca do funcionamento de uma DMFC e da técnica de automontagem LbL, além dos objetivos deste trabalho. Devido a importância e complexidade dos processos de síntese das nanofolhas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (GPSS), os procedimentos para suas obtenções e caracterizações serão descritas no Capítulo 2. O Capítulo 3 aborda o estudo da permeabilidade ao metanol e da condutividade protônica das PEMs modificadas pelos filmes LbL de GO e GPSS, enquanto o Capítulo 4 contempla o estudo sobre a catálise da reação de oxidação de metanol através das nanopartículas de platina sintetizadas e depositadas na forma de filmes LbL. Por fim, são apresentados as produções bibliográficas no período e considerações finais deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### NANOFOLHAS DE ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO

#### 2.1 Introdução

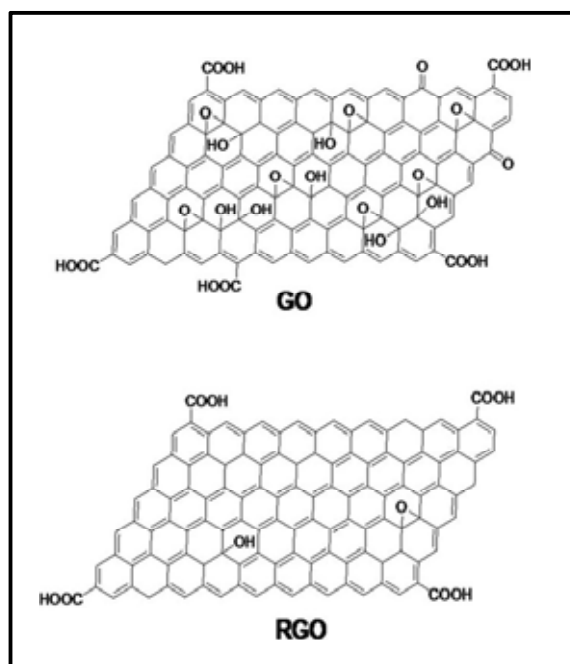
O grafite e o diamante são os alótropos de carbono mais conhecidos, no entanto, nos últimos vinte anos, outras formas alotrópicas, como os fulerenos, nanotubos e o grafeno têm sido amplamente investigados. O grafeno é composto por uma rede bidimensional de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010), onde cada átomo possui um orbital  $s$  e dois orbitais  $p$  ligando-se no plano, fato que contribui para a alta estabilidade mecânica. Os orbitais  $p$  remanescentes, orientados perpendicularmente ao plano da folha de grafeno, unem-se para formar as bandas de valência ( $\pi$ ) e de condução ( $\pi^*$ ), responsáveis pela condução eletrônica no plano (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). O comprimento da ligação C–C é igual a 1,42 Å, e o ângulo de ligação é de 120° (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

Andre Geim e K. S. Novoselov isolaram e investigaram o grafeno pela primeira vez em 2004 pelo método *Scotch-tape* (MARCANO et al., 2010; NOVOSELOV et al., 2004). Desde então, surgiram outros métodos de produção de grafeno, como por exemplo, o crescimento de grafeno em substratos sólidos, seja por decomposição térmica de carbetos ou por crescimento epitaxial por CVD (*Chemical Vapor Deposition*) de hidrocarbonetos (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Algumas das técnicas de deposição exigem aparatos e materiais de alto custo, que dificultam sua produção em larga escala e limitam sua produção apenas a aplicações em dispositivos de alto padrão tecnológico. Neste contexto, o método químico é uma alternativa interessante na diminuição dos custos e no aumento da produção.

A produção de grafeno por rota química inicia-se com o grafite, que é oxidado, esfoliado à óxido de grafeno (GO) e novamente reduzido. A Figura 4 ilustra as estruturas do GO e do óxido de grafeno reduzido (RGO). Em 1958, Hummers e Offeman reportaram a

oxidação de grafite através de uma mistura de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). O óxido de grafite produzido pode ser esfoliado à GO via banho ultrassônico e reduzido por vias térmicas ou químicas (ALLEN; TUNG; KANER, 2010; SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Na síntese química há dificuldade no controle de espessura, podendo gerar folhas únicas de grafeno e também folhas múltiplas empilhadas umas sobre as outras, devido à falhas no processo de esfoliação. Somente em 2006 Ruoff e colaboradores demonstraram a produção de camadas únicas de grafeno através do método de Hummers seguido de redução com hidrazina (STANKOVICH et al., 2006b, 2006c). Além das vantagens econômicas, a rota química ainda possibilita a funcionalização das folhas durante o processo, permitindo por exemplo, a ancoragem de nanopartículas (GUO et al., 2010; KAMAT, 2010) e inserção de grupamentos químicos carregados para a fabricação de filmes LbL, por exemplo (LU et al., 2010; STANKOVICH et al., 2006a).

Figura 4 – Modelos esquemáticos das estruturas do GO e do óxido de grafeno reduzido (RGO).



Fonte: Xu e Shi (2011).

A síntese química através do grafite gera certa confusão em relação à nomenclatura dos diferentes produtos obtidos a cada etapa. O termo *grafite expandido* diz respeito ao material obtido pela intercalação de ácido sulfúrico entre as camadas de grafite (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Neste caso, o grafite permanece intacto, mas o

espaçamento interplanar é maior. Com o processo de oxidação do grafite origina-se um material denominado *óxido de grafite* que por sua vez, quando colocado em água e banho de ultrassom, separa-se em folhas únicas de *óxido de grafeno* (GO). Após o processo de redução, origina-se um produto denominado *óxido de grafeno reduzido* (RGO), pois o termo grafeno diz respeito à folhas com espessura de um único átomo de carbono, lembrando que a síntese química pode originar folhas com espessuras maiores. Os termos nanofolhas e *nanoplatelets* de grafeno, assim como *grafeno derivado quimicamente* também são rotineiramente empregados para definir RGO produzido por síntese química.

Por via química, o grafeno pode ser funcionalizado e/ou combinado com outros materiais. No que diz respeito à células a combustível, é possível reduzir sais metálicos promovendo a deposição de nanopartículas metálicas na superfície do grafeno. A mais comum é a formação de compósitos com nanopartículas de platina através da redução simultânea de sal de platina e GO. Li et al. (2009) prepararam um nanocompósito de grafeno e platina através da adição do agente redutor boroidreto de sódio à uma mistura de GO e sal de platina, promovendo a redução simultânea (LI; TANG; LI, 2009). Kovtyukhova et al. (1999) fabricaram filmes de GO/polications usando a técnica LbL com dois polications testados, PAH, um polication não-condutor, e PANI (polianilina) em sua forma condutora. Os filmes contendo (GO/PAH)<sub>14</sub> e (GO/PANI)<sub>30</sub> apresentaram densidades de corrente iguais a 17 e 70 mA.cm<sup>-2</sup>, respectivamente (KOVTYUKHOVA et al., 1999).

Os compósitos do tipo Pt/C vem sendo aplicados como catalisadores em ânodos e cátodos de células a combustível devido à sua atividade catalítica. Um estudo feito por Kauffman e Star (2010) constatou que quando se compara a união de Pt com as diferentes formas de carbono (Vulcan, nanotubos e grafeno), o compósito Pt/grafeno apresentou maior atividade eletrocatalítica. O menor potencial de oxidação e maior densidade de corrente indicaram uma maior atividade eletrocatalítica na oxidação de metanol, fato atribuído à maior área superficial do grafeno e à melhor dispersão das nanopartículas de platina (KAUFFMAN; STAR, 2010).

Filmes LbL de grafeno/azopolímero foram fabricados com sucesso e testados como eletrodos para capacitores por Wang e Wang (2011). A suspensão aquosa de grafeno foi preparada usando o método de Hummers seguido de redução com hidrazina e amônia, originando uma suspensão estável de carga negativa. O azopolímero de carga positiva utilizado foi o QP4VP-co-PCN, e a imobilização pela técnica LbL preveniu aglomerações das folhas de grafeno, aumentando a área superficial acessível. O filme apresentou baixa resistência e grande área acessível para reação, tornando-se promissor como eletrodo ideal

em capacitores eletroquímicos. Medidas de voltametria cíclica indicaram que a capacitância dos filmes LbL foi proporcional ao número de bicamadas depositadas (WANG; WANG, 2011). Adicionalmente, pesquisas com grafeno e outras formas alotrópicas de grafite vêm crescendo e apresentando resultados promissores em diversas áreas devido às propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas únicas (HONG et al., 2008; LI; TANG; LI, 2009; SEGER; KAMAT, 2009; STOLLER et al., 2008; WANG et al., 2009; WANG; ZHI; MULLEN, 2007; YOO et al., 2008).

Neste trabalho, o GO foi sintetizado pelo método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) e o GPSS foi produzido pela redução de GO por hidrazina na presença de PSS (*poly(styrene sulfononic acid) sodium salt*). Ambos originaram suspensões aquosas estáveis para a fabricação de filmes LbL. Aplicados sobre as membranas de Nafion<sup>®</sup>, espera-se uma redução na permeação ao metanol e um aumento na condutividade protônica. Quando imobilizados sobre os eletrodos juntamente com nanopartículas de platina, espera-se uma contribuição no processo catalítico de oxidação de metanol.

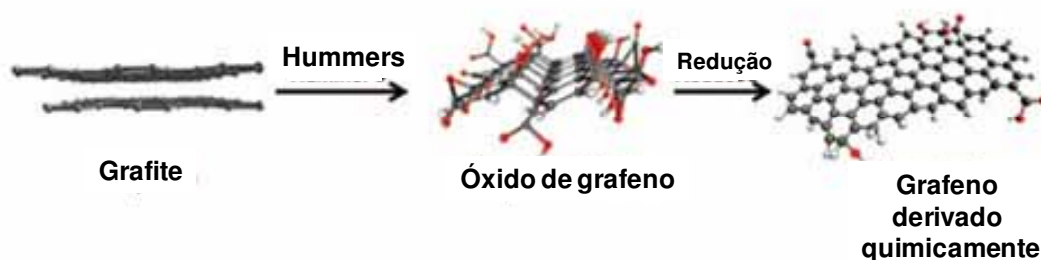
## 2.2 Síntese química de nanofolhas de grafeno

A síntese química envolve, basicamente, dois principais processos: a oxidação do grafite à GO e a redução à RGO, como ilustrado na Figura 5. Tradicionalmente, a oxidação do grafite é realizada pelo método de Hummers e Offeman (1958) no qual a reação ocorre em meio oxidante ácido, composto por permanganato de sódio, nitrato de sódio e ácido sulfúrico concentrado.

Para evitar a incompleta oxidação do grafite, uma etapa adicional de pré-oxidação foi realizada submetendo-se o grafite à oxidação com ácido sulfúrico concentrado, sulfato de potássio e pentóxido de fósforo à 80 °C (KOVTYUKHOVA et al., 1999). Esta etapa adicional garante maior oxidação do grafite, aumentando a solubilidade do GO e, consequentemente, nanofolhas mais finas de grafeno.

Entretanto, pesquisadores têm investigado a modificação do método de Hummers visando o aumento na eficiência e menor toxicidade dos resíduos (LI; WU, 2009; MARCANO et al., 2010). Marcano et al. (2010) propuseram uma nova rota de síntese com a exclusão do nitrato de sódio, o aumento de permanganato de potássio e o emprego de uma mistura 1:9 de ácido sulfúrico e ácido fosfórico. A modificação não produziu gases tóxicos, como NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e facilitou o controle de temperatura.

Figura 5 – Modelo do processo de conversão de grafite à GO, e subsequente redução ao RGO.



Fonte: Adaptado de Allen, Tung e Kaner (2010).

Com o processo de oxidação, os grupamentos químicos hidroxila e epóxido ocupam o plano basal e localizam-se no interior da estrutura do GO, enquanto grupos carbonila e carboxila ocupam a periferia da folha (SI; SAMULSKI, 2008; STANKOVICH et al., 2006c, 2007), como pode ser visto na Figura 4. A presença desses oxigrupos no GO aumenta o espaçamento interplanar (SI; SAMULSKI, 2008) e permite a esfoliação do GO por banho ultrassônico, no entanto, quando o ultrassom é utilizado extensivamente as folhas não são somente separadas, mas também podem fragmentar-se em partes menores (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010).

Os métodos de redução mais comuns são os tratamentos térmicos e os processos químicos via redução por boroidreto ou hidrazina (ZHANG et al., 2011a). Com a remoção dos grupamentos oxigenados, as folhas de grafeno perdem sua afinidade pela água e tendem à formação de agregados (SI; SAMULSKI, 2008). Para garantir uma suspensão estável de nanofolhas de grafeno é possível realizar uma modificação química na superfície das nanofolhas, como proposto por Si e Samulski (2008), que introduziram grupos p-fenil-SO<sub>3</sub>H na estrutura do GO antes do processo de redução, ou ainda fazer uso de surfactantes e estabilizantes (LIU et al., 2009; ZHANG et al., 2011a, 2011b).

A estabilização de nanofolhas de grafeno obtidos quimicamente através de polímeros é amplamente utilizada. Stankovich et al. (2006) foram pioneiros empregando o polímero PSS como estabilizante na redução de GO. As nanofolhas de óxido de grafeno reduzido tiveram cerca de 4 nm de espessura. Zhang et al. (2011) verificaram que o polímero PDDA é capaz de agir tanto como estabilizante quanto como agente redutor, eliminando a necessidade do emprego de agentes redutores tóxicos e explosivos, como o boroidreto de sódio e a hidrazina. Outro grupo de pesquisadores empregaram polivinilpirrolidona (PVP) e dimetilformamida (DMF), à 140 °C, e obtiveram RGO com alta solubilidade em água e

menor citotoxicidade quando comparado àquele reduzido por hidrazina (ZHANG et al., 2011b). Liu et al. (2009) sintetizaram uma dispersão estável de grafeno em uma mistura 1:1 de água e metanol empregando-se Nafion<sup>®</sup> e hidrazina como estabilizante e agente redutor, respectivamente. Acredita-se que o Nafion<sup>®</sup> é capaz de se adsorver sobre a superfície do grafeno através de interações hidrofóbicas do grupo fluorado do Nafion<sup>®</sup> com a camada de grafeno. O produto, em forma de filme, exibiu baixa resistência elétrica (abaixo de 30 k $\Omega$ /sq) e uma transmitância de 80% em 550 nm.

### 2.3 Técnicas de caracterização aplicadas à nanofolhas

Várias técnicas de caracterização podem ser empregadas na investigação da morfologia e propriedades das nanofolhas, sendo mais usuais os métodos de microscopia eletrônica (de transmissão e de varredura) e de força atômica, e diferentes técnicas espectroscópicas (UV-vis, FTIR, XPS, Raman e difração de raios X).

A microscopia de força atômica (AFM) foi uma das primeiras técnicas utilizadas para análise de monocamadas de grafeno por permitir visualizar características morfológicas e estimar o número de camadas de grafeno sobre o substrato (DONG; CHEN, 2010), além de visualização de possíveis dobras e sobreposições. No entanto, uma única camada de grafeno depositada sobre um substrato isolante apresenta altura de 0,8 – 1,2 nm (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010), sendo que a espessura esperada seria de 0,34 nm (ALLEN; TUNG; KANER, 2010). Este fato está relacionado à diferenças na atração/repulsão entre a ponta de prova e o substrato contendo o grafeno, o que dificulta a obtenção do perfil de altura (ALLEN; TUNG; KANER, 2010). A caracterização por AFM também é limitada para varreduras laterais em folhas com grandes dimensões (ALLEN; TUNG; KANER, 2010).

A análise do número de camadas de grafeno compondo a amostra, assim como a observação das extremidades das folhas, que comumente podem criar dobras (DONG; CHEN, 2010), são realizadas através das microscopias eletrônicas de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) e de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). A TEM permite ainda monitorar a ancoragem de nanopartículas sobre a folha de GO ou GPSS, com larga aplicação na área da catálise (GUO et al., 2010; LI et al., 2010; QIU et al., 2011). Na SEM, geralmente, imobiliza-se a amostra sobre um substrato de silício, e o contraste de cores permite visualizar as diferentes camadas, bem como nanopartículas ancoradas em sua superfície (LUO et al., 2012; SEGER; KAMAT, 2009).

As espectroscopias ópticas também são importantes na investigação desses materiais. O processo de redução de GO para RGO pode ser monitorado por espectroscopia de absorvância no UV-vis, uma vez que as transições eletrônicas  $n-\pi^*$  de ligações C=O e  $\pi-\pi^*$  de ligações C-C aromáticos podem ser identificadas (LIU et al., 2009; VILLAR-RODIL et al., 2009). A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite confirmar o processo de oxidação do grafite e também a redução para RGO através do monitoramento das vibrações das ligações correspondentes aos grupos oxigenados, dentre eles -OH, C=O e -COOH. Além disso, os processos de funcionalização das nanofolhas também podem ser investigados por esta técnica (FENG et al., 2012; HUANG et al., 2011).

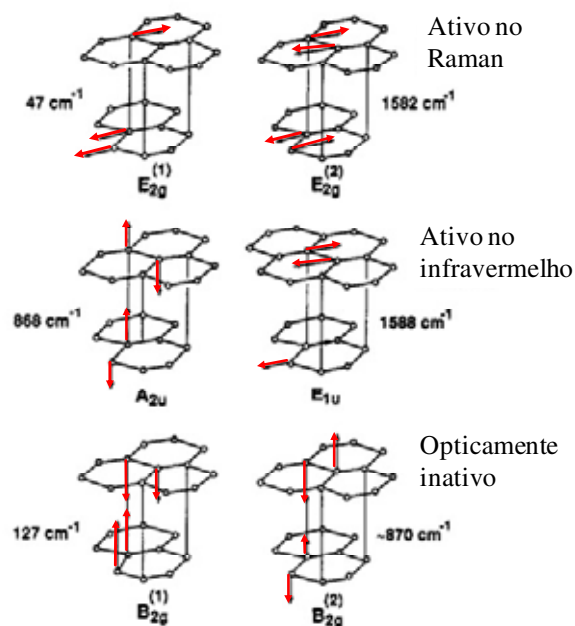
A espectroscopia fotoeletrônica induzida por raios X (XPS, do inglês *X ray photoelectron spectroscopy*) é capaz de fornecer informações importantes em relação ao nível de oxidação das amostras de GO, assim como confirmar o processo de redução. A análise do espectro de alta resolução na posição do C 1s possui componentes de diferentes grupos funcionais oxigenados, permitindo análises quali- e quantitativa. A razão C/O para o GO varia tipicamente de 4 – 2, enquanto que dependendo do método de redução, C/O para RGO pode variar de 12,5 usando monóxido de hidrazina até 8,6 com boridreto de sódio (PEI; CHENG, 2012).

A espectroscopia de espalhamento Raman traz informações importantes a respeito do grafeno, havendo vários artigos especializados na literatura para a caracterização de materiais derivados do grafite através da análise Raman (CASIRAGHI et al., 2009; FERRARI et al., 2006; KUDIN et al., 2008; MALARD et al., 2009; PIMENTA et al., 2007; WANG; ALSMEYER; MCCREERY, 1990). A técnica é relativamente simples, não-destrutiva, sem contato e de rápida análise à temperatura e pressão ambientes, através do espalhamento de luz provocado pelas vibrações das ligações presentes na amostra (PIMENTA et al., 2007). Permite analisar o número de camadas de grafeno (FERRARI et al., 2006), os defeitos (CASIRAGHI et al., 2009; PIMENTA et al., 2007) e o tamanho dos cristalitos formados (PIMENTA et al., 2007), características que refletem diretamente nas propriedades do material.

Os modos vibracionais do grafite são apresentados na Figura 6. O modo vibracional  $E_{2g}$  devido a vibração no plano da rede do grafite, denominada banda G, aparece em torno de  $1582\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a banda D (de desordem) aparece em  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Sabe-se que a banda D é devido a presença de defeitos, mas não há um consenso sobre sua origem, pois as vibrações de óxidos ou de grupos C=C podem ocorrer nas extremidades das nanofolhas (WANG;

ALSMEYER; MCCREERY, 1990). A razão entre as intensidades dos picos D e G ( $I_D/I_G$ ) é um indicativo do tamanho médio dos domínios  $sp^2$  e, usualmente, aumenta com o processo de redução do GO, indicando a diminuição da estrutura  $sp^2$ . Além disso, interações entre as nanofolhas e polímeros podem ser analisadas por deslocamentos na posição das bandas D e G (LU et al., 2010).

Figura 6 – Modos vibracionais do grafite.



Fonte: Adaptado de Wang et al. (1990).

A banda D\* ou 2D, devido ao *overtone*<sup>2</sup> da banda D, aparece entre 2700 a 2800  $cm^{-1}$  (LU et al., 2010), e sua forma, posição e intensidade relativa à banda D fornecem informações em relação ao número de camadas de grafeno (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Por exemplo, uma monocamada de grafeno apresenta um pico evidente e simétrico com intensidade quatro vezes maior que a banda G (ALLEN; TUNG; KANER, 2010). No entanto, aparecem apenas para grafenos livres de defeitos.

A técnica de difração de raios X (XRD, do inglês *X Ray Diffraction*) também contribui fortemente para o monitoramento do processo de síntese química. A partir da Lei de Bragg pode-se estimar a distância interplanar, dada pela Equação 4, na qual  $\lambda$  e  $\theta$  são, respectivamente, o comprimento de onda e o ângulo de incidência. A posição dos picos é

<sup>2</sup>*Overtone ou sobretom*: O estado vibracional de uma molécula pode ser excitado pela absorção de um quantum de energia ( $E = h \cdot \nu$ ,  $h$  = constante de Planck e  $\nu$  = frequência de vibração). Quando a molécula absorve um quantum de energia, ele passa do estado fundamental para o primeiro estado excitado, caso absorva dois quantuns de energia, o primeiro *overtone* é excitado.

característica e pode ser encontrada na literatura, assim como a distância interplanar para cada um dos materiais (SEGER; KAMAT, 2009; ZHANG et al., 2011a, 2011b). O grafite apresenta um pico de difração característico em  $26,4^\circ$ , que corresponde a um espaçamento interplanar  $d = 3,37 \text{ \AA}$ . Após a oxidação, o GO apresenta um pico em  $11,10^\circ$  que corresponde a  $d = 7,96 \text{ \AA}$ . O aumento no espaçamento interplanar enfraquece as forças de van de Waals entre as camadas e facilita o processo de esfoliação para produção do GO, e ocorre devido à formação de grupamentos epóxido, carboxil e até mesmo à moléculas de água que ficam aprisionadas entre as folhas (ZHANG et al., 2011b). Após a redução, o pico em  $11,10^\circ$  desaparece e uma banda larga surge em aproximadamente  $20^\circ$  devido à restauração das características do grafeno e eliminação dos oxi-grupos da estrutura (ZHANG et al., 2011a).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (4)$$

## 2.4 Materiais e métodos

### 2.4.1 Materiais

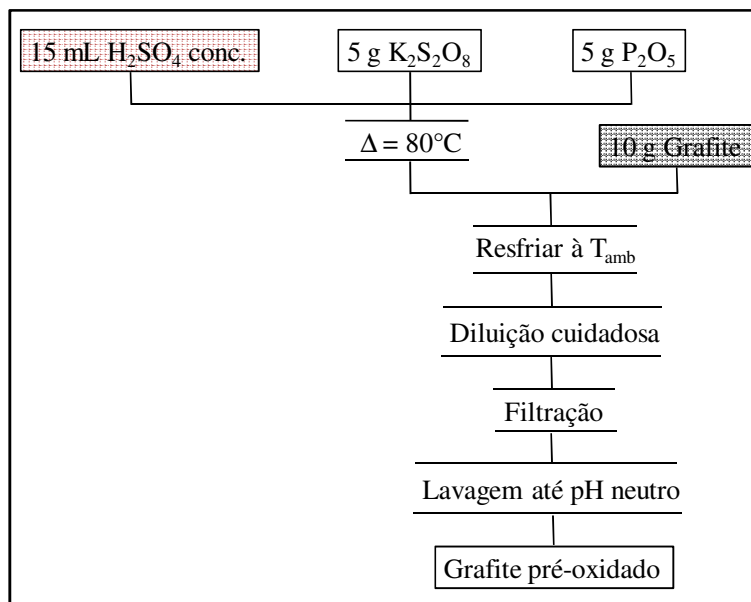
Os materiais utilizados nas sínteses de GO e GPSS foram: grafite 98% e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95%, da marca Synth,  $\text{KMnO}_4$  (99%) e  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (99%), da marca Ecibra Reagentes Analíticos,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  (hidrazina sulfato), da marca Vetec Química Fina e PSS (*Poly(styrene sulfonic acid) sodium salt*) ( $M_w = 70000$ ) da Sigma-Aldrich. O PDDA (*Poly(diallyldimethylammonium chloride)*) ( $M_w = 100000\text{-}200000$ , 20% em água) e a solução de Nafion<sup>®</sup> (20% em alcoóis alifáticos e água) empregados nas sínteses também são da Sigma-Aldrich.

### 2.4.2 Síntese

Para a síntese de GO uma etapa de pré-oxidação foi empregada para maior rendimento do processo (KOVTYUKHOVA et al., 1999), como ilustrado na Figura 7. O produto da pré-oxidação foi submetido ao tradicional método de oxidação de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; KOVTYUKHOVA et al., 1999), como apresentado no

fluxograma na Figura 8. A síntese exige grande cautela, uma vez que água deve ser adicionada sobre ácido sulfúrico concentrado, causando uma reação altamente exotérmica.

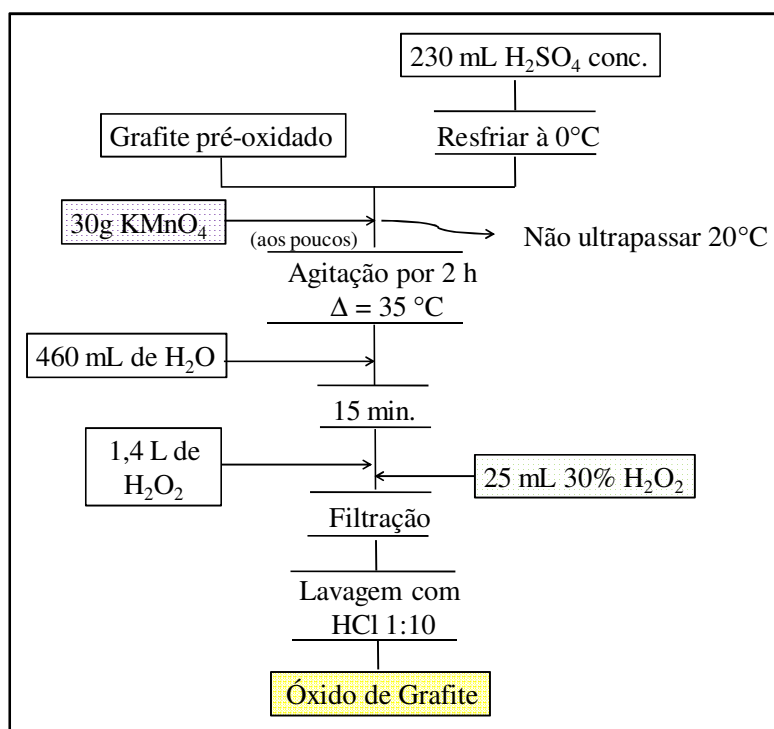
Figura 7 – Fluxograma da etapa de pré-oxidação do grafite.



Fonte: Elaborada pelo autor.

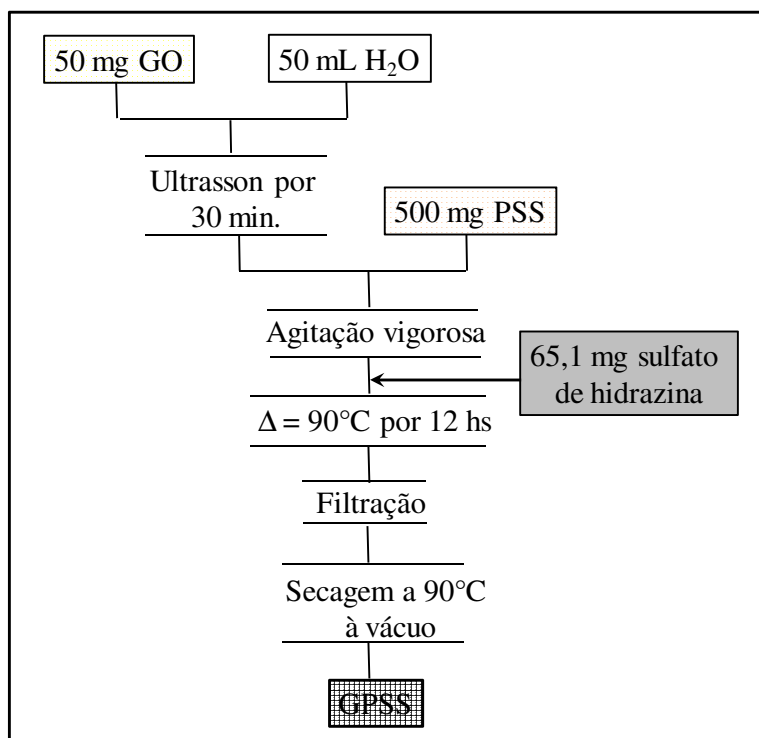
A redução de GO na ausência de estabilizantes produziu RGO que não pôde ser disperso em água, o que impossibilitou a fabricação de filmes LbL. Três diferentes tipos de síntese foram testados para a redução do GO com estabilizantes, no entanto, apenas o óxido de grafeno reduzido em meio de PSS (GPSS) formou uma suspensão estável para a fabricação dos filmes LbL. A Figura 9 apresenta o fluxograma de síntese do GPSS. As demais sínteses testadas são apresentadas no APÊNDICE A.

Figura 8 – Fluxograma do processo de oxidação de Hummers do grafite pré-oxidado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 – Fluxograma da etapa de redução de GO à GPSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.4.3 Caracterização

As amostras de GO reduzidas em diferentes meios foram analisadas por FTIR, em pastilhas de KBr e modo transmissão, no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, do Instituto de Física de São Carlos, em um equipamento Thermo Nicolet, modelo Nexus 470. As amostras de grafite, GO e GPSS (na forma de pó) foram analisadas por XRD sobre uma superfície de vidro, em um equipamento da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, com ânodo rotatório de Cu ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ), na direção normal ao plano da amostra, no Instituto de Física de São Carlos – USP. As suspensões produzidas através dos produtos das sínteses foram analisadas por espectroscopia UV-vis (modo absorbância, leitura a cada 0.5 nm, no intervalo de 190 – 800 nm), empregando-se um equipamento Thermo Scientific Genesys 6, do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, na UFSCar – Campus de Sorocaba.

Para as análises de XPS, a fonte de raios X utilizada foi a linha de Mg K $\alpha$  de 1253,6 eV com potência de 240 W, em um equipamento equipado com um sistema de ultra-alto vácuo (pressão mantida em 10 mbar) e um analisador de elétrons hemisférico com nove canais de detecção. Para as análises *survey*, empregou-se energia de passagem de 30 eV e para as análises de alta resolução, 10 eV. Os dados obtidos foram ajustados usando método de Shirley. A amostra de GO foi preparada adicionando-se água até a obtenção de uma pasta que foi depositada sobre um substrato de silício. Como a amostra ficou eletrizada, o filme de GO autossustentável foi removido do substrato e posicionado sobre uma fita de carbono. A amostra de GPSS foi fabricada através de uma suspensão 0,1 mg.mL<sup>-1</sup> em água, na forma de filme *cast*<sup>3</sup> (o processo de secagem e deposição foi realizado várias vezes até que a superfície do substrato ficasse completamente recoberta). O GPSS não apresentou carregamento e foi analisado sobre silício. As análises foram realizadas no IFGW, na UNICAMP.

A análise de espectroscopia Raman foi realizada no Departamento de Física, Química e Biologia, na UNESP de Presidente Prudente, em um equipamento Micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, equipado com um microscópio Leica com lentes objetivas de 50x e laser de 633 nm, sobre amostras na forma de pó, sobre uma lâmina de vidro. Micrografias AFM foram obtidas de filmes *cast* de GO e GPSS depositados sobre mica e analisados no Laboratório de Microscopia Eletrônica, no Instituto de Física de São Carlos-USP, em um microscópio MultiMode Nanoscope 3a (VEECO - *Digital Instruments*), no modo contato

---

<sup>3</sup> Filme *cast*: filme formado pela secagem de uma solução/suspensão gotejada sobre um substrato sólido.

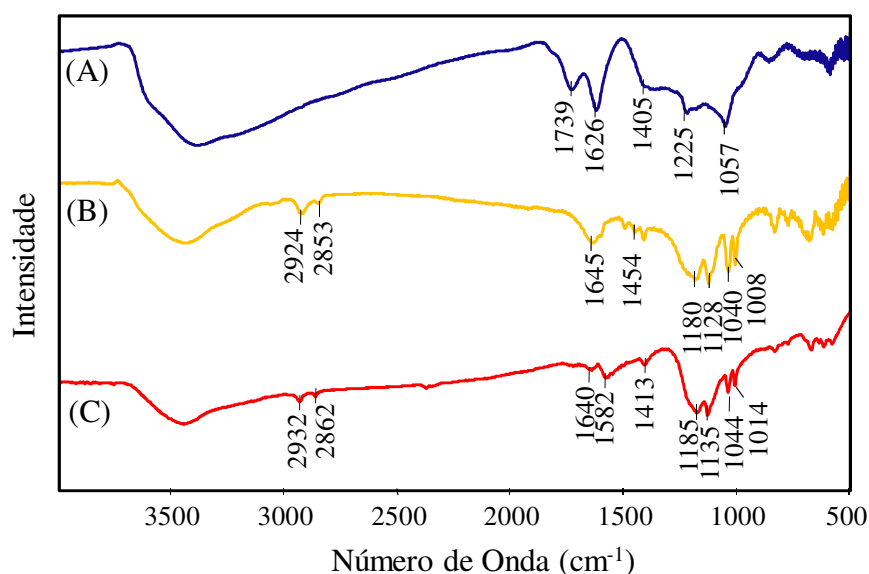
intermitente. A análise das imagens foi realizada através do programa WSxM 5.0 (HORCAS et al., 2007).

## 2.5 Resultados e discussões

Para avaliar o desempenho da síntese e a interação entre as nanofolhas e o polímero PSS, as amostras de GO, obtidas pela oxidação do grafite, e de GPSS, obtidas pela redução do GO em meio de PSS, foram analisados por FTIR, no modo transmissão, na forma de pastilhas de KBr. As curvas espectrais apresentaram bandas características similares às identificadas na literatura (ver bandas e atribuições na Tabela 1). O espectro do GO (Figura 10 A) apresentou uma banda relacionada à vibração da ligação C=C em  $1626\text{ cm}^{-1}$ , e as demais bandas devido à vibração dos oxi-grupos em  $1739\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de ligações C=O),  $1057\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de ligações C-O),  $1405\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de ligações C=OH) e  $1225\text{ cm}^{-1}$  (grupo epóxi) (WANG et al., 2011). A acentuada banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento dos grupos C-OH (ZHANG et al., 2011b).

O PSS (Figura 10 B) apresentou bandas características em  $1128\text{ cm}^{-1}$  devido à vibração do anel benzênico no plano, em  $1180\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento assimétrico da ligação S=O do grupo  $\text{SO}_3^-$ , em  $1454\text{ cm}^{-1}$  devido à vibração C=C do anel benzênico, e em  $1498$  e  $1603\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento de ligações C=C do anel benzênico (CHEN; LU, 2006). O produto GPSS (Figura 10 C) apresentou bandas em  $1044$ ,  $1135$ ,  $1185$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$ , sendo as três primeiras devido ao PSS (SI; SAMULSKI, 2008), enquanto a banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  pode ser proveniente da sobreposição das bandas do PSS e do GO, uma vez que os dois materiais puros exibem bandas nesta região, situadas em  $1645\text{ cm}^{-1}$  no espectro do PSS, devido à vibrações S-O (MOYA et al., 2001), e em  $1626\text{ cm}^{-1}$  no GO, decorrente das vibrações C=C (ZHANG et al., 2011a). Comparando-se os espectros das amostras de PSS e GPSS foi notado que a banda devido à vibração do anel benzênico sofreu deslocamento para maior energia (de  $1128$  para  $1135\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a possibilidade de interações hidrofóbicas entre o anel benzênico do PSS e a rede  $\text{sp}^2$  do grafeno. Devido a esta interação, os demais grupamentos sulfônicos do PSS apresentaram deslocamentos de menor magnitude para maiores energias de vibração, indicando que passaram a vibrar com maior dificuldade após a interação entre os dois materiais.

Figura 10 – Espectros de FTIR de GO (A), PSS (B) e GPSS (C) obtidos de pastilhas de KBr.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 1 – Bandas de absorção no infravermelho e atribuições.

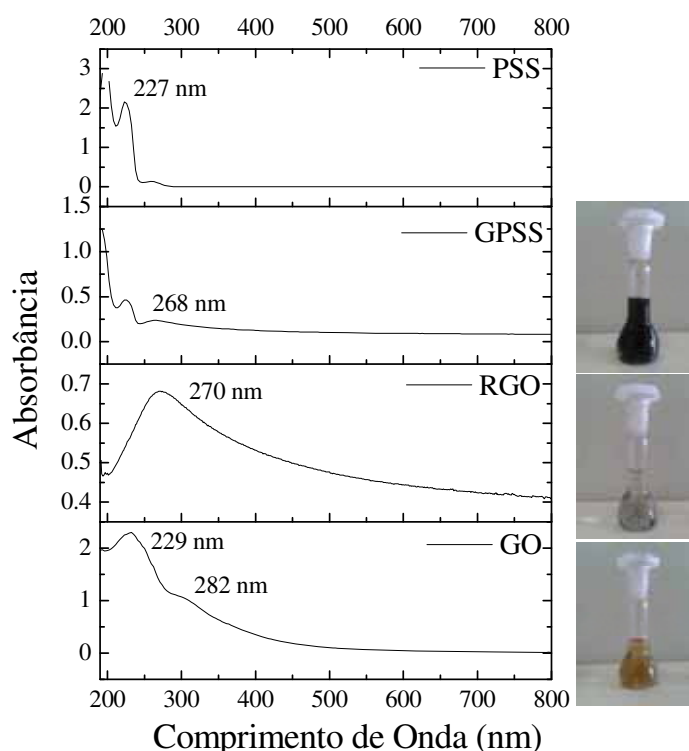
| Amostra | Posição da banda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição            | Amostra | Posição da banda (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                                  |
|---------|--------------------------------------|-----------------------|---------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| GO*     | 1057                                 | $\nu$ C–O (alcóxi)    | PSS**   | 1008                                 | $\delta$ anel (plano)                       |
|         | 1225                                 | $\nu$ C=O (epóxi)     |         | 1040                                 | $\nu_s$ S=O ( $-\text{SO}_3^-$ )            |
|         | 1405                                 | $\nu$ C–OH (carboxil) |         | 1128                                 | anel (plano)                                |
|         | 1626                                 | $\nu$ C=C             |         | 1180                                 | $\nu_{\text{ass}}$ S=O ( $-\text{SO}_3^-$ ) |
|         | 1739                                 | $\nu$ C=O (carbonila) |         | 1454                                 | $\nu$ C=C (anel)                            |
|         | 3400                                 | $\nu$ O–H             |         | 1645                                 | $\nu$ C=C (anel)                            |
|         |                                      |                       |         | 2853                                 | $\nu_s$ C–H ( $\text{CH}_2$ )               |
|         |                                      |                       |         | 2924                                 | $\nu_{\text{ass}}$ C–H ( $\text{CH}_2$ )    |

Fonte: \* (GUO et al., 2009; TUNG et al., 2011); \*\* (CHEN; LU, 2006).

Os espectros de absorvância no UV-vis indicaram a redução do GO tanto na presença do PSS (GPSS) quanto na amostra de RGO (óxido de grafeno reduzido sem estabilizante) (Figura 11). A suspensão de GO apresentou bandas em 229 e 282 nm, correspondentes às transições  $\pi-\pi^*$  em C–C aromáticos, e transições  $n-\pi^*$  em ligações C=O, respectivamente (KHANRA et al., 2012; LIU et al., 2009). O produto obtido é um sólido preto que, quando disperso em água à 0,1 mg.mL<sup>-1</sup>, origina uma suspensão de coloração amarela, como ilustrado na fotografia da Figura 11. Após a redução, RGO e GPSS tiveram a banda relacionada a transição  $\pi-\pi^*$  deslocada para maiores comprimentos de onda, para 270 e 268 nm, respectivamente, indicando o restabelecimento da conjugação eletrônica após o processo de redução (KHANRA et al., 2012; VILLAR-RODIL et al., 2009). Na ausência do

estabilizante PSS, o RGO 0,1 mg.mL<sup>-1</sup> não foi suspenso em água (ver fotografia da Figura 11), no entanto, o sobrenadante apresentou sua banda caracterísitica na posição mencionada. Na amostra de GPSS, além da banda relacionada ao grafeno, foi possível observar uma banda em 227 nm devido à absorção do grupo benzeno do PSS (JIANG; BABA; ADVINCULA, 2007).

Figura 11 – Espectros de absorbância no UV-vis de suspensões de PSS, GO, RGO e GPSS. No detalhe, fotografias de suspensões 0,1 mg.mL<sup>-1</sup>.

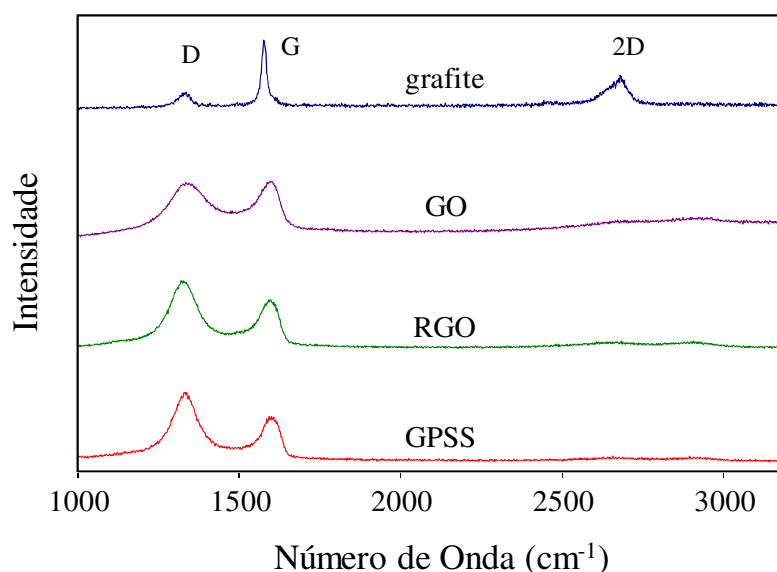


Fonte: Elaborada pelo autor.

Espectros de espalhamento Raman foram obtidos (Figura 12) para caracterização das amostras, fornecendo indicativos do processo de redução, tamanho dos domínios  $sp^2$  e tipo de interação entre as nanofolhas e o PSS. Materiais provenientes do grafite apresentam duas bandas características, a banda G referente ao modo de vibração  $E_{2g}$  na rede de carbonos  $sp^2$  (PIMENTA et al., 2007), e a banda D devido a presença de defeitos (FERRARI et al., 2006; WANG; ALSMEYER; MCCREERY, 1990). As posições das bandas G e D das diferentes amostras são apresentadas na Tabela 2. A banda 2D, em  $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ , não ficou evidente na análise apresentada na Figura 12, pois esta se apresenta apenas em folhas únicas de grafeno completamente livre de defeitos.

A presença de cadeias poliméricas na superfície das folhas causam alterações no movimento dos átomos de carbono (LU et al., 2010), o que pode ser observado pela posição das bandas do espectro Raman. Lu et al. (2010) investigaram a modificação de folhas de grafite esfoliadas com polieletrólitos como o PEI (*polyethyleneimine*) e o PSS e observaram uma modificação na intensidade e posição das bandas G e D. A variação da posição da banda D para valores de número de onda maiores é devido às forças hidrofóbicas e de van der Waals entre o polímero e as folhas de grafeno, que aumentam a energia necessária para que ocorram as vibrações (LU et al., 2010). Lu et al. (2010) concluíram que a interação entre as folhas de grafeno com o PSS é maior do que com PEI devido à maior variação na posição da banda D. Na Figura 12 apresentam-se os espectros Raman obtidos das amostras de GO, RGO e GPSS, pela qual foi possível verificar uma variação da posição da banda D de 1321 para 1334  $\text{cm}^{-1}$ , da amostra de RGO para GPSS, corroborando a literatura.

Figura 12 – Espectros Raman de amostras de pó de grafite, GO, RGO e GPSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A espectroscopia Raman ainda permitiu relacionar a razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) com o tamanho dos cristalitos das amostras (PIMENTA et al., 2007), na qual o aumento da razão é indicativo de aumento no número de pequenos domínios  $\text{sp}^2$  (PHAM et al., 2010). Na Tabela 2 são apresentados os valores da razão  $I_D/I_G$  das diferentes amostras, que indicam aumento de  $I_D/I_G$  com a oxidação de grafite à GO, bem como com o processo de redução do GO à RGO e à GPSS, devido ao aumento de pequenos domínios  $\text{sp}^2$  e

diminuição da área das nanofolhas de grafeno com os etapas de síntese (WANG, S. et al., 2011; ZHANG, Y. et al., 2011).

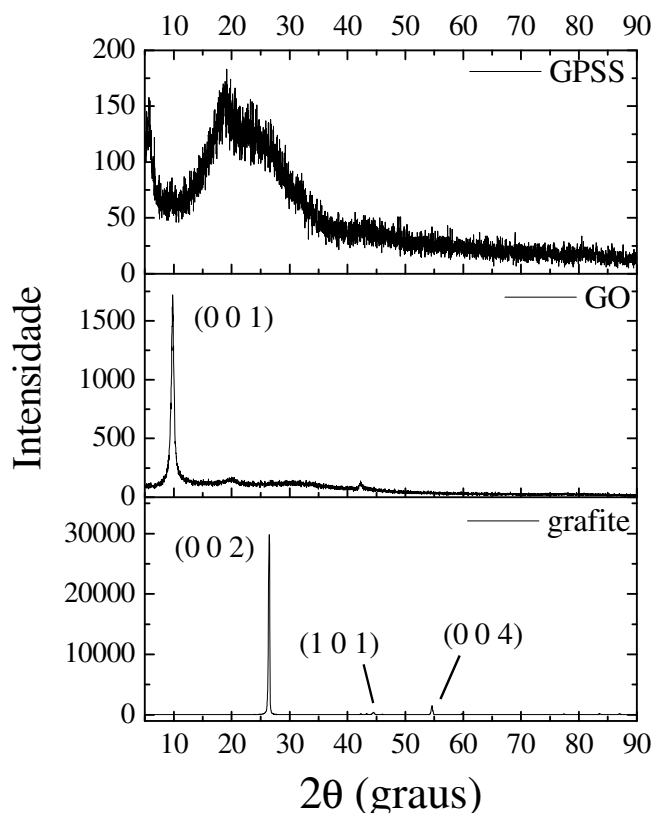
Tabela 2 – Análise dos espectros Raman em função dos picos D e G.

|         | <b>Posição do<br/>pico D</b> | <b>Posição do<br/>pico G</b> | <b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b> |
|---------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Grafite | 1329                         | 1579                         | 0,24                               |
| GO      | 1336                         | 1596                         | 1,03                               |
| RGO     | 1321                         | 1599                         | 1,37                               |
| GPSS    | 1334                         | 1604                         | 1,54                               |

A espectroscopia Raman também permite relacionar a posição das bandas com efeitos de transferência de carga causados pelas interações entre moléculas doadores/aceitadoras de elétrons com o plano basal do grafeno. Segundo a literatura, a banda G sofre deslocamentos para frequências menores por grupos doadores de elétrons, e para frequências maiores com aceitadores de elétrons (DONG et al., 2009; SU et al., 2009). Retomando-se a Figura 12, verifica-se que a banda G apresentou uma variação de 1599 (RGO) para 1604  $\text{cm}^{-1}$  (GPSS) (deslocamento para o vermelho), comportamento atribuído a dopagem química do tipo *p* (por buracos) do grafeno quando moléculas contendo grupos aromáticos capazes de remover elétrons são empregadas (LIU et al., 2009), como o caso do PSS, no qual os grupos sulfônicos do polímero PSS podem estar agindo como aceitadores de carga. O mesmo comportamento é observado quando grupos aceitadores de elétrons como  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são usados como agentes oxidantes em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) (GRAUPNER et al., 2003).

Os padrões de difração obtidos das amostras em forma de pó são apresentados na Figura 13. Verificou-se que o grafite apresentou um pico intenso em  $2\theta = 26,5^\circ$ , referente ao plano (0 0 2), outro em  $44,4^\circ$ , devido ao plano (1 0 1), e um último em  $54,5^\circ$ , referente ao plano (0 0 4) (PAUL; MOHANTA, 2011). Após o processo de oxidação do grafite para obtenção do GO, surge um pico em  $\sim 10^\circ$  devido ao plano (0 0 2) do GO. Na literatura, esse pico foi encontrado em  $10,5^\circ$  (PAUL; MOHANTA, 2011),  $11,1^\circ$  (ZHANG et al., 2011b) e  $11,4^\circ$  (ZHANG et al., 2011a). Após o processo de redução com hidrazina, o pico característico do GO desaparece, indicativo da redução do material (LIAN et al., 2010; ZHANG, S. et al., 2011), condizente com os resultados de espectroscopia FTIR.

Figura 13 – Padrões de difração de raios X de amostras de grafite, GO e GPSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 3 são ilustrados os valores de distância interplanar  $d$  da literatura e calculados a partir de valores experimentais (apresentados na Figura 13). Com o processo de oxidação do grafite, o GO apresentou um espaçamento interplanar superior (antes da oxidação  $d = 0,34$  e após,  $d = 0,90$  nm) devido à modificação da estrutura do grafite (ZHANG, Y. et al., 2011), resultado do rompimento das forças de van der Waals entre as camadas de carbono que compõe o grafite, a intercalação de moléculas de água (PAUL; MOHANTA, 2011) e a inserção de átomos de oxigênio entre as camadas atômicas (LIAN et al., 2010).

Tabela 3 – Dados de distância intercamada do grafite e GO.

| Material | Experimental |                   |          | Literatura |               |                |
|----------|--------------|-------------------|----------|------------|---------------|----------------|
|          | Índice       | $2\theta$ (graus) | $d$ (nm) | $d^*$ (nm) | $d^{**}$ (nm) | $d^{***}$ (nm) |
| grafite  | (0 0 2)      | 26,48             | 0,34     | 0,335      | 0,34          | 0,337          |
| GO       | (0 0 1)      | 9,78              | 0,90     | 0,779      | 0,85          | 0,796          |

Fonte: \*(LIAN et al., 2010); \*\* (PAUL; MOHANTA, 2011), \*\*\* (ZHANG et al., 2011b).

Informações detalhadas sobre a estrutura química e o grau de oxidação do GO e GPSS podem ser obtidas através de análises espectrais de XPS, que são apresentadas na Figura 14 A e C, respectivamente. O espectro de GO apresentou picos característicos do C (~284 eV) e O (~533 eV), além do pico de elétrons Auger KLL (~744 eV) e outros de pequena intensidade relacionados à impurezas provenientes do processo de síntese, como o S (2p, ~169 eV) e o Cl (~200 eV). O espectro de alta resolução do C 1s do GO (Figura 14 B) apresentou três componentes principais correspondentes à diferentes grupos funcionais: C–C proveniente da rede  $sp^2$  (284,5 eV), C em ligações C–O (grupos hidroxila e epóxi, 286,6 eV), e C=O (carbonilas, 288,5 eV).

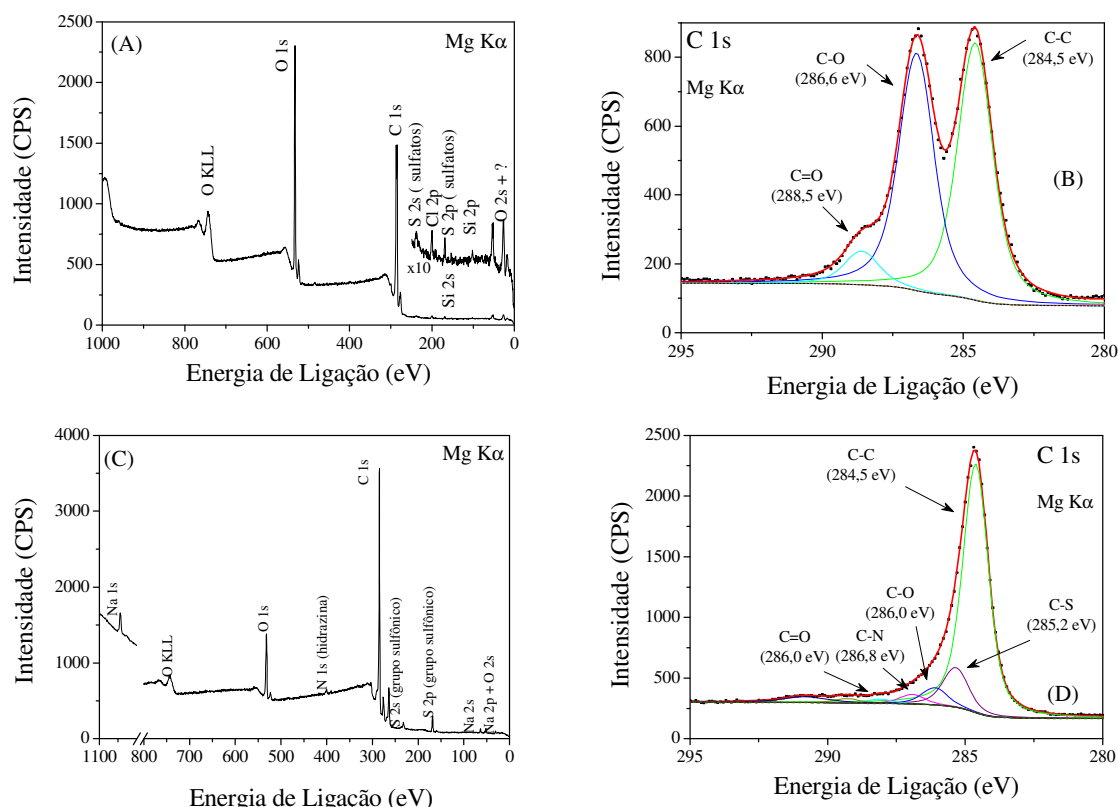
A análise espectral de GPSS indicou os picos dos elementos C e O, além da presença de S, oriundo do PSS, e outros relacionados a resíduos dos processos de oxidação e redução, como Na (~1072 eV) e N (~400 eV), próximo a valores encontrados na literatura (RANI et al., 2011). O espectro de alta resolução de C 1s do GPSS (Figura 14 D) indicou uma diminuição significativa dos picos referentes à C oxigenados, indicando redução química do material, e um pico adicional de C–S devido a presença do PSS (~285 eV), correspondente ao valor encontrado na literatura (RANI et al., 2011).

A Tabela 4 apresenta a porcentagem dos átomos de C envolvidos em diferentes ligações. Com o processo de redução de GO para GPSS, as ligações C=C aumentaram de 48,7% para 74,3%, indicando o restabelecimento da rede  $sp^2$  das nanofolhas. A relação C/O do GO foi de 2,0 e aumentou para 6,5, indicando significativo processo de redução da amostra, similar à valores encontrados na literatura (KHANRA et al., 2012; SHIN et al., 2009). Apesar do nível de oxidação ser comumente investigado pela razão C/O, esse valor pode conter erros devido à presença de moléculas de água no GO (MARCANO et al., 2010).

Tabela 4 – Porcentagem atômica relativa de vários grupos funcionais envolvendo C obtidos por XPS de alta resolução do C 1s.

| <b>Amostra</b> | <b>Ligação</b>     | <b>%</b> | <b>Amostra</b> | <b>Ligação</b>     | <b>%</b> |
|----------------|--------------------|----------|----------------|--------------------|----------|
| GO             | C=C (rede $sp^2$ ) | 48,7     | GPSS           | C=C (rede $sp^2$ ) | 74,3     |
|                | C–O                | 44,9     |                | C–S                | 11,8     |
|                | C=O                | 6,5      |                | C–O                | 5,2      |

Figura 14 – Análise espectral de XPS e espectro de alta resolução do C 1s para as amostras de GO (A e B) e GPSS (C e D), na forma de pó e sobre substrato de silício.

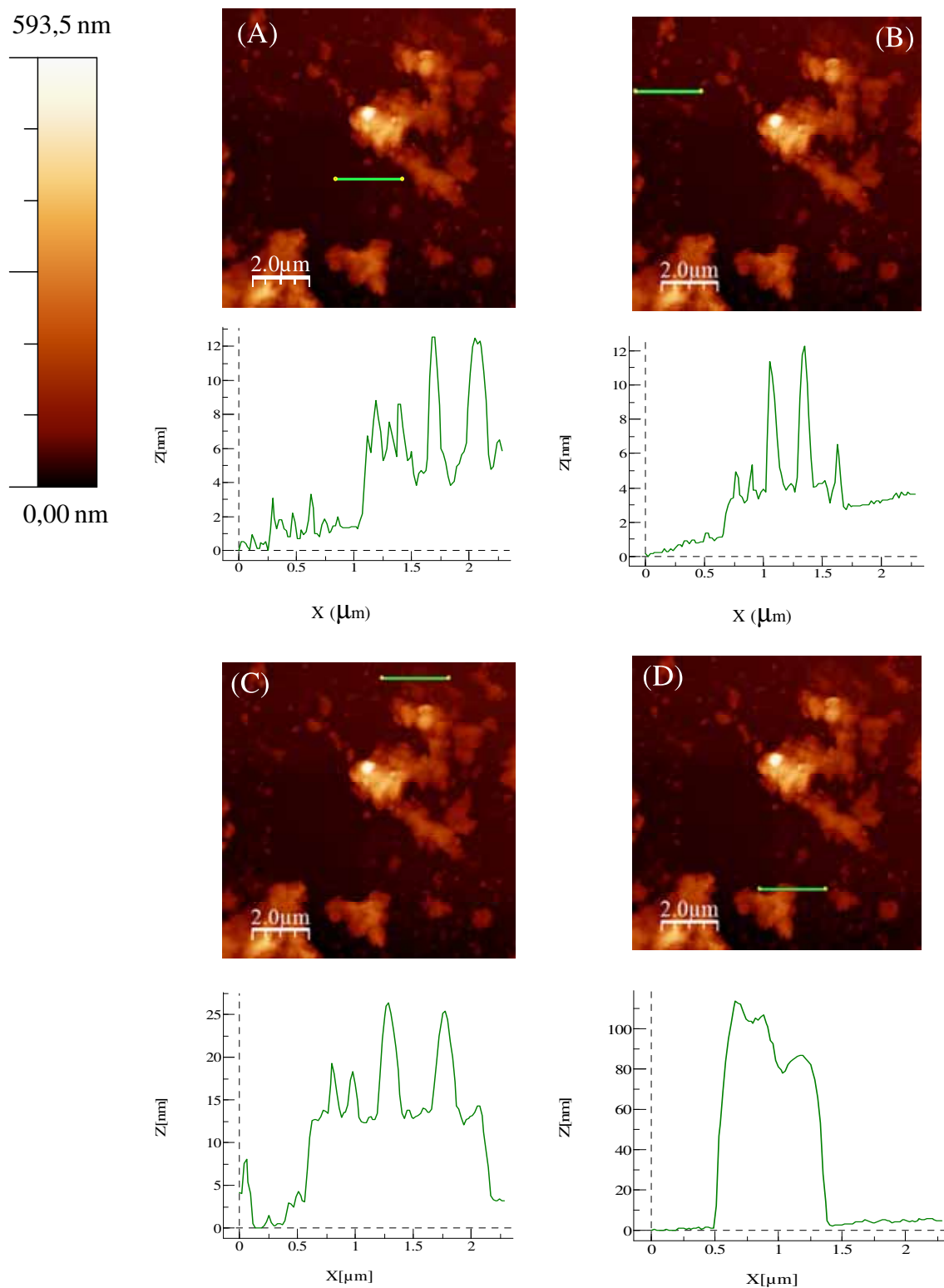


Fonte: Elaborada pelo autor.

Por fim, foram obtidas imagens por microscopia de força atômica de filmes *cast* de soluções diluídas de GO e GPSS (concentração de  $0,01 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) (Figura 15 e Figura 16, respectivamente). O perfil de altura indicou estruturas com espessuras variadas em uma mesma região, com folhas únicas de GO ( $\sim 1 \text{ nm}$  na Figura 15 A) e aglomerados de várias camadas (altura de até  $100 \text{ nm}$  na Figura 15 D). A espessura de  $\sim 1 \text{ nm}$  é condizente com camadas únicas de GO encontradas na literatura (SI; SAMULSKI, 2008; STANKOVICH et al., 2006a; ZHANG et al., 2011b), e a presença de estruturas não esfoliadas (aglomerados) pode ter sido favorecida pelo processo de secagem do filme *cast*. No Capítulo 3 será verificado nanofolhas de GO menos espessas quando depositadas pela técnica de LbL.

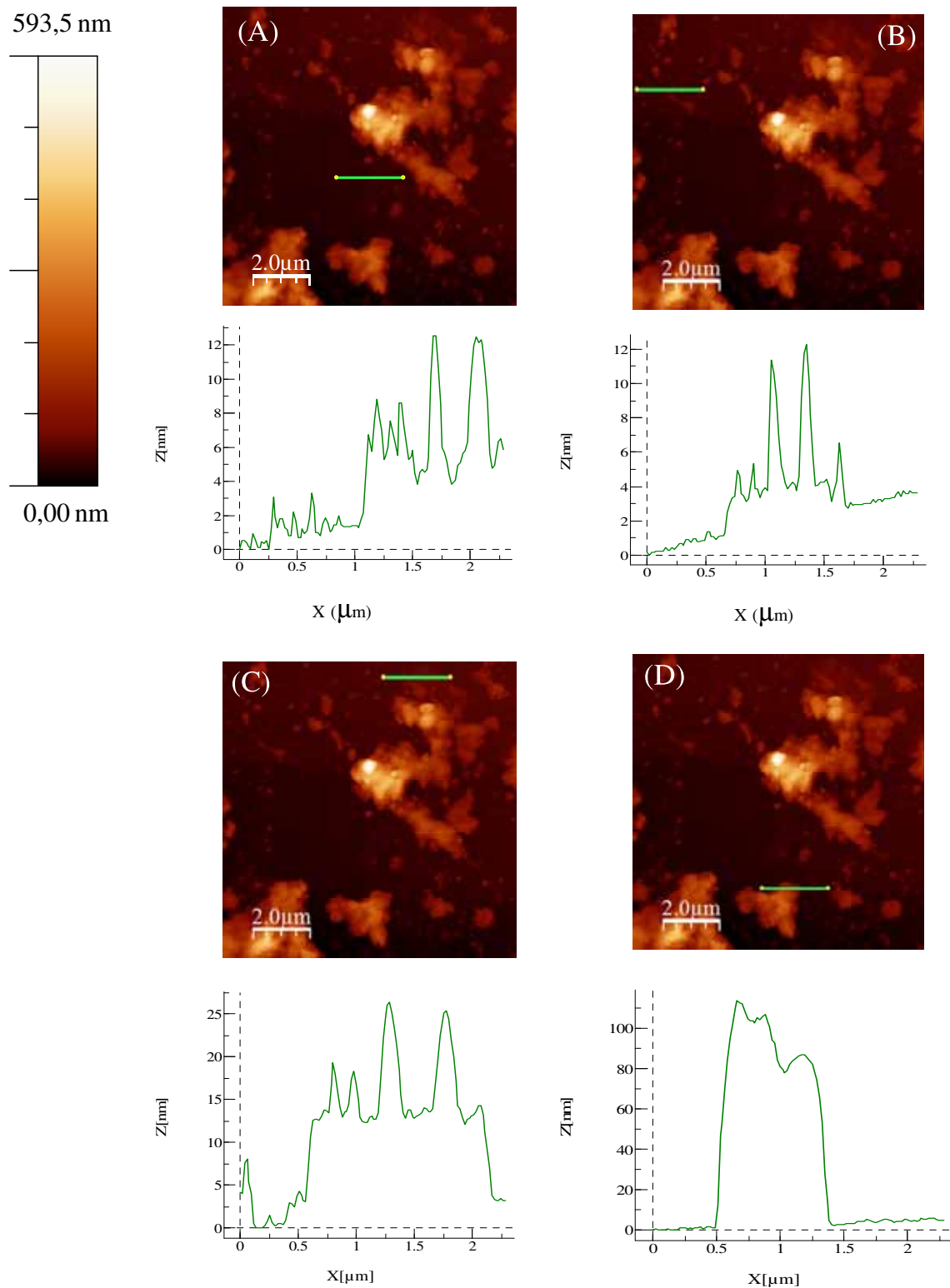
Sabe-se que uma espessura de  $0,67 \text{ nm}$  foi obtida de única folha de grafeno por AFM (LEE et al., 2010). Nas Figura 16 A e C foram reportados nanoestruturas com  $\sim 0,8 \text{ nm}$  que, provavelmente, são folhas únicas de grafeno recobertas pelo estabilizante polimérico PSS. Stankovich et al. (2006) produziram folhas de GO com espessura de  $\sim 1 \text{ nm}$ , e folhas de RGO reduzidos em PSS com  $\sim 4 \text{ nm}$  de espessura.

Figura 15 – Micrografias AFM e perfis de altura para folhas de GO encontradas em uma mesma região, obtida de um filme *cast*. A escala indica 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 – Micrografias por AFM e perfis de altura para folhas de GPSS encontradas em uma mesma região, obtida de um filmes *cast*. A escala indica 2  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante do exposto, verifica-se que os métodos de caracterização confirmaram a oxidação do grafite à GO e também a redução, em meio de PSS, para GPSS. As análises indicam que o PSS e as nanofolhas interagem por meio de interações hidrofóbicas. As suspensões de GO e GPSS apresentaram boa estabilidade em meio aquoso, fato que possibilita a construção de filmes nanoestruturados pela técnica LbL. Em síntese, como indicado na literatura, o processo de redução química de GO à GPSS originou folhas de dimensões laterais menores (menores domínios  $sp^2$ ) e também com espessuras variadas, de uma única folha a dezenas de nanômetros.

## 2.6 Conclusões

O GO foi obtido através da síntese química pelo método de Hummers com uma etapa adicional de pré-oxidação. A análise de XRD indicou o aumento do espaçamento interplanar com a oxidação de grafite à GO, indicando que oxi-grupos foram inseridos entre as camadas, enquanto espectros de FTIR indicaram o surgimento de bandas relacionadas a ligações entre C e O. A redução com sulfato de hidrazina na presença de PSS permitiu a obtenção de amostras de GPSS suspensas e estáveis em meio aquoso. Após a redução, foi verificado o desaparecimento das bandas referentes aos grupos oxigenados nos espectros de FTIR e o restabelecimento de ligações C–C, verificado por XPS. Através de espectroscopia Raman e micrografias AFM foi observado uma diminuição do tamanho dos cristalitos com o processo de redução. As micrografias de AFM permitiram, também, constatar que as folhas de GO exibiram espessuras que variaram de ~ 1 nm até dezenas de nanômetros, confirmando a presença de monocamadas até aglomerados de muitas camadas. No caso do GPSS, as espessuras variaram de ~ 0,8 a 6 nm. Tanto o GO quanto o GPSS formaram suspensões estáveis em água por longo período de tempo (várias semanas), o que permite a fabricação de filmes LbL. Os filmes LbL destes materiais serão aplicados na modificação das membranas trocadoras de prótons, a ser apresentado no Capítulo 3, e na funcionalização dos eletrodos para a oxidação de metanol, a ser apresentado no Capítulo 4.

## CAPÍTULO 3

### FILMES LbL APLICADOS NA DIMINUIÇÃO DA PERMEABILIDADE AO METANOL

#### 3.1 Introdução

O Nafion<sup>®</sup> é um polímero perfluorosulfonado largamente empregado como PEM em PEMFCs e DMFCs devido à sua alta condutividade protônica, estabilidade mecânica, química e térmica. No entanto, a alta permeabilidade ao metanol permite a passagem de combustível do ânodo para o cátodo, o que prejudica o desempenho de DMFCs (DELIGÖZ et al., 2010; SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2005). Por se tratar de um parâmetro que influencia diretamente o desempenho das DMFCs, pesquisadores têm investido no desenvolvimento de novos materiais, como Li et al. (2003), que desenvolveram membranas de poli(éter éter cetona) sulfonada (SPEEK, do inglês *sulfonated poly(etheretherketona)*) com condutividade semelhante ( $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) e permeabilidade menor ( $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) que o Nafion<sup>®</sup> 115, à uma temperatura de 80 °C (LI; ZHANG; WANG, 2003). Mosa et al. (2010) sintetizaram uma membrana híbrida orgânica-inorgânica composta por poliestireno, sílica e ácido tungstofosfórico, com capacidade de troca iônica semelhante ao Nafion<sup>®</sup> e condutividade na ordem de  $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>, inferior ao Nafion<sup>®</sup> 117 ( $4,2 \cdot 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) (MOSA; DURÁN; APARICIO, 2010).

Como o Nafion<sup>®</sup> exibe a maior condutividade protônica entre as membranas de troca iônica, têm-se investido também na modificação superficial das membranas comerciais através de recobrimento com filmes ultrafinos (DELIGÖZ et al., 2009, 2010; LIN et al., 2009a; YILMAZTURK et al., 2010). Deligöz et al. (2009) fabricaram filmes automontados de polieletrólitos e verificaram uma diminuição no *crossover* de metanol de  $6,04 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Nafion<sup>®</sup> puro) para  $1,4 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, o que representa uma redução de 77%. Por outro lado, a condutividade de prótons foi prejudicada com a deposição de filmes ultrafinos, por exemplo, de 0,042 S.cm<sup>-1</sup> para o Nafion<sup>®</sup> puro a 0,0075 S.cm<sup>-1</sup> com recobrimento de 10 bicamadas de PAH/PSS. Ok et al. (2008) obtiveram um decréscimo na permeabilidade ao metanol de 78% com a deposição de 10 bicamadas de filme automontado de APES (*aminated poly(ethersulfone)*) e SPES (*sulfonated poly(ethersulfone)*). Entretanto, a condutividade iônica

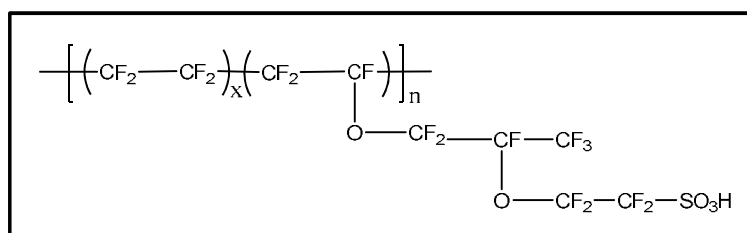
foi prejudicada com um decréscimo de 32% (OK et al., 2008). Nesse sentido, o emprego de novos materiais, como as nanofolhas de grafeno, mostram-se promissoras devido à propriedade de estanqueidade, neste trabalho tratada como propriedade de barreira, termo comum adotado em artigos científicos. Neste contexto, foram fabricados filmes LbL sobre membranas comerciais de Nafion<sup>®</sup>, empregando-se GO e GPSS, buscando a redução da permeação ao metanol e aumento da condutividade protônica.

Neste capítulo, serão detalhados os aspectos físico-químicos do Nafion<sup>®</sup> e será apresentado o estado da arte sobre a investigação da permeabilidade ao metanol. Em seguida, serão apresentados os métodos adotados e os resultados referentes à fabricação de filmes LbL de GO e GPSS e a ação dessas nanoestruturas na capacidade de troca iônica, absorção de água, condutividade protônica e permeabilidade do Nafion<sup>®</sup> 212 ao metanol. Por fim, apresentam-se os testes em DMFCs aplicando-se a melhor arquitetura LbL sobre a membrana de Nafion<sup>®</sup> 212.

### 3.2 Nafion<sup>®</sup>

O Nafion<sup>®</sup>, um polímero perfluorosulfonado desenvolvido pela DuPont em 1960, possui alta capacidade de condução de prótons e elevada estabilidade química em temperatura ambiente, quando comparado a outros polímeros (AHMAD et al., 2010), sendo empregado como PEM em células a combustível do tipo PEMFC e DMFC. Sua estrutura química é apresentada na Figura 17 e consiste de cadeias de PTFE (*poly(tetrafluoroethylene)*), regularmente espaçadas por longas cadeias de perfluorovinil-eter terminadas em grupos iônicos sulfonados pendentes.

Figura 17 – Estrutura química do Nafion<sup>®</sup>, polímero perfluorosulfonado utilizado como condutor de prótons em células a combustível do tipo PEMFC e DMFC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Existem diferentes tipos de Nafion<sup>®</sup>, sendo que as nomenclaturas se referem a massa equivalente (EW, do inglês *Equivalent weight*)<sup>4</sup> combinada com sua espessura. Por exemplo, o Nafion<sup>®</sup> 117 (ou N117) possui massa equivalente igual a 1100 EW e espessura de 0,007 polegadas (MAURITZ; MOORE, 2004). Sabe-se que membranas mais finas como o Nafion<sup>®</sup> 112 (de 0,002 polegadas) favorecem a condutividade protônica (AHMAD et al., 2010), tornando-as atrativas. Entretanto, essas membranas apresentam a desvantagem da rápida taxa de envelhecimento em condições de umidade atmosférica devido a condensação dos grupos sulfônicos, formando anidridos (COLLETTE et al., 2013; NAUDY et al., 2014). Ao contrário das membranas até agora fabricadas por extrusão, o Nafion<sup>®</sup> 212 é fabricado via *casting* da solução de Nafion<sup>®</sup> estabilizado quimicamente, fornecendo redução nas cadeias carboxílicas terminais, menor contaminação por cátions metálicos e menor ocorrência de defeitos quando comparado às membranas extrudadas (COLLETTE et al., 2013). Neste trabalho, foi empregado o Nafion<sup>®</sup> 212, com espessura de 51,8  $\mu\text{m}$  e EW de 1100  $\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$  (NAUDY et al., 2014), denominado pela abreviação N212 no decorrer do texto.

As membranas perfluorosulfonadas apresentam decréscimo de condutividade em baixa umidade e/ou elevada temperatura, bem como instabilidade à temperaturas superiores a 100 °C (AHMAD et al., 2010). Sabe-se que o efeito de *crossover* de metanol em PEMs diminui com o aumento da espessura da membrana, entretanto, o aumento da espessura reduz a condutividade protônica. Sendo assim, o desempenho de uma DMFC depende da combinação dos efeitos causados pela espessura sobre a condutividade iônica e a permeação do metanol. Trabalhos recentes indicam que filmes LbL têm sido utilizados para minimizar os efeitos de contaminação por metanol em DMFCs (DELIGÖZ et al., 2010; LIN et al., 2009a; YILMAZTURK et al., 2010) sem aumentar significativamente a espessura da membrana.

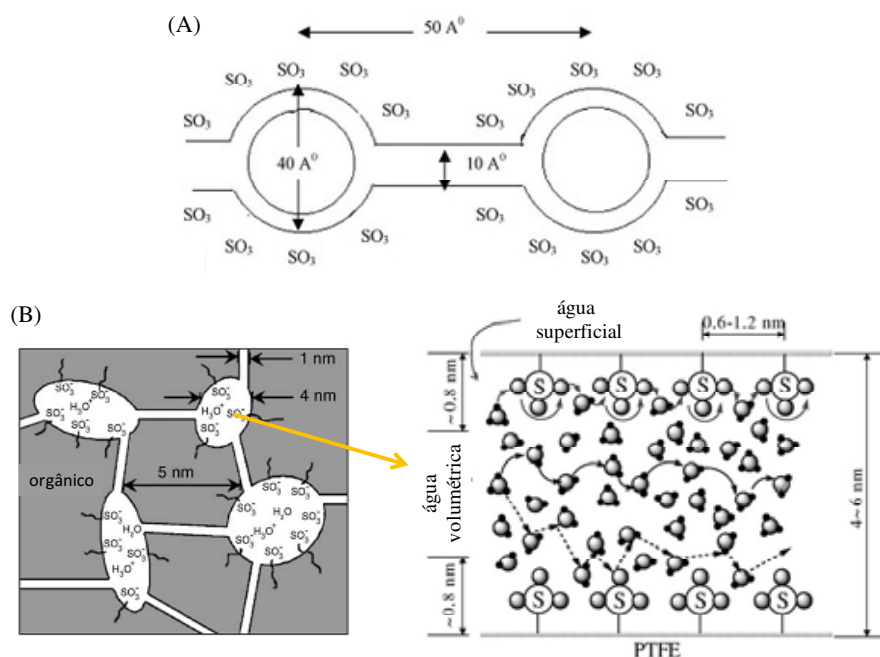
Existem alguns modelos microscópicos que buscam esclarecer os processos de difusão e condutividade de prótons em membranas de Nafion<sup>®</sup>. Em 1983, Gierke e Hsu propuseram o modelo de rede de agregados (Figura 18 A), no qual a membrana polimérica é formada por estruturas micelares invertidas, onde os sítios de troca iônica estão separados da cadeia fluorocarbônica formando agregados esféricos (poros) conectados por canais estreitos (HSU; GIERKE, 1983; SMITHA; SRIDHAR; KHAN, 2005). Na forma hidratada, o diâmetro das esferas é  $\sim 4$  nm, contendo cerca de 70 grupos  $\text{SO}_3^-$  com poros preenchidos com cerca de 1000 moléculas de água e canais de conexão possuindo diâmetro e comprimento de 1 nm.

---

<sup>4</sup> EW ou massa equivalente é a massa, em gramas, de Nafion<sup>®</sup> seco por mol de grupos sulfônicos quando o material está na forma ácida.

Gierke e Hsu (1983) relacionaram a condutividade da membrana e o conteúdo de água com a teoria da percolação.

Figura 18 – Esquema do modelo de rede de *clusters* (A) e modelo de rede aleatória (B) para uma membrana de Nafion<sup>®</sup> hidratada. PTFE indica a região orgânica composta por *poly(tetrafluoroethylene)*.



Fonte: Adaptado de Smitha, Sridhar e Khan (2005) e Choi, Jalani e Datta (2005).

Estudos mais recentes propõem o modelo de rede aleatória (EIKERLING; KORNYSHEV; STIMMING, 1997) (Figura 18 B) na qual as propriedades de percolação da condutividade de prótons ocorrem a partir de um conteúdo mínimo de água. Dois diferentes tipos de poros podem ser encontrados: i) aqueles em que a água está solvatando tanto a superfície quanto seu interior, onde a mobilidade de prótons é rápida e o transporte ocorre por difusão na superfície e na parte central (região de propriedades volumétricas) (CHOI; JALANI; DATTA, 2005); e ii) poros em que a água está contida apenas na superfície, denominado água superficial, onde a mobilidade dos prótons é limitada pela atração eletrostática com os grupos  $\text{SO}_3^-$  (ver detalhe na Figura 18 B) (EIKERLING; KORNYSHEV; STIMMING, 1997). Com baixo conteúdo de água, nem todos os grupos sulfônicos estão dissociados e com isso a interação com a água é baixa, resultando em baixa condutividade protônica.

Okada et al. (1998) investigaram o transporte de íons e água em membranas de Nafion<sup>®</sup> e constataram que a condutividade está relacionada não somente com a mobilidade

dos íons, mas também com as interações entre estes e a água, bem como com as estruturas dos canais. Da mesma forma, a transferência de água está relacionada com interações eletrostáticas entre o íon e os dipolos da água, e ao efeito do tamanho do cátion. Foi determinado que 50% das moléculas de água contidas na membrana estão associadas aos grupos  $\text{SO}_3^-$  ou aos prótons, estando a outra metade livre no interior dos poros (OKADA et al., 1998). O aumento do conteúdo de água acaba elevando o número de domínios hidrofílicos, promovendo o transporte de íons (OKADA et al., 1998).

Três mecanismos para a condução protônica são conhecidos: difusão em massa, difusão de Grotthuss e difusão superficial. No primeiro, também denominado difusão veicular, os prótons se ligam às moléculas de água e são arrastados por difusão. Geralmente, o gradiente de concentração induz o transporte dos veículos (RAMANI; KUNZ; FENTON, 2004). O mecanismo de Grotthuss propõe que a condução de prótons é determinada pela taxa de formação de ligações hidrogênio entre o próton e a molécula de água, ou seja, pela taxa de formação do íon hidrônio (CHOI; JALANI; DATTA, 2005). Neste caso, os veículos encontram-se estacionados e os prótons "saltam" de molécula para molécula em um processo denominado *hopping* (RAMANI; KUNZ; FENTON, 2004). Esses dois mecanismos dominam o processo de condutividade protônica em membranas hidratadas, no entanto, em baixos níveis de hidratação, o processo de difusão superficial prevalece (CHOI; JALANI; DATTA, 2005), no qual a condutividade se dá pelo processo de "*surface hopping*", quando os prótons "saltam" através de sítios sulfônicos adjacentes. Uma vez que a distância entre os grupos iônicos é relativamente grande, de 0,6 a 1,2 nm, como ilustrado na Figura 18 B, os prótons devem saltar por meio de moléculas de água (CHOI; JALANI; DATTA, 2005).

Acredita-se que a água, os álcoois e outros solutos de natureza polar sejam adsorvidos e transportados através dos domínios hidrofílicos (ZHAO et al., 2012), por meio de interações entre o grupo hidroxila dos alcoóis e os grupos sulfônicos do Nafion<sup>®</sup>. Um menor número de moléculas de álcool fica adsorvido, comparado ao número de moléculas de água, devido a necessidade de maior energia necessária para dilatar os domínios hidrofílicos para acomodação de moléculas maiores (ZHAO et al., 2012). O fenômeno ocorre por diferentes mecanismos: transporte ativo, juntamente com os prótons e moléculas de água de solvatação (arraste eletro-osmótico) por meio de difusão pelos poros devido ao gradiente de concentração (SCHULTZ; ZHOU; SUNDMACHER, 2001; ZHAO et al., 2009), e por convecção devido à pressão hidráulica entre o ânodo e o cátodo (ZHAO et al., 2009). Dessa forma, a taxa de permeação pode ser reduzida dificultando-se a difusibilidade através do aumento da espessura da membrana, ou pela redução da concentração de metanol no ânodo

(ZHAO et al., 2009). Entretanto, tanto o aumento da espessura quanto a diminuição da concentração reduzem a eficiência da célula, no primeiro caso porque a maior espessura aumenta a distância de difusão dos prótons, e no segundo caso porque em baixas concentrações pouco álcool é oxidado e, conseqüentemente, menor energia é gerada.

### 3.3 Técnicas potenciométricas na análise de permeabilidade ao metanol

O método mais comum para a determinação de *crossover* de metanol é o monitoramento do fluxo de gás carbônico gerado no cátodo devido à oxidação de metanol, através de um sensor de CO<sub>2</sub> (infravermelho), em condições reais de operação de uma DMFC. Isto é possível pois o metanol que atravessa a membrana chega ao cátodo, também composto por platina, onde é oxidado. No entanto, assume-se que todo o metanol permeado foi completamente oxidado no cátodo e não considera que o CO<sub>2</sub> gerado no ânodo pode permear pela membrana chegando ao cátodo (REN et al., 2000), tampouco que parte do combustível pode evaporar devido ao fluxo de ar/oxigênio (MOLLÁ et al., 2011), originando uma taxa de metanol superestimada. O processo ainda exige exaustiva calibração do fluxo e do sensor de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, métodos mais simples são recomendados na fase de desenvolvimento de membranas (MOLLÁ et al., 2011).

Mantendo-se a membrana entre dois compartimentos separados, um deles contendo água e o outro contendo uma mistura água+metanol, a concentração do álcool pode ser analisada por diferentes técnicas *ex situ*. Os mais comuns são a cromatografia gasosa (CHOI; KIM; WOO, 2001; JIANG; TANG, 2012; KIM et al., 2004; LIN et al., 2009a, 2009b; MUKOMA; JOOSTE; VOSLOO, 2004), técnicas óticas (DELIGÖZ et al., 2009, 2010; JUNG; KIM; YANG, 2004; YILMAZTURK et al., 2010) e os métodos eletroquímicos (HUANG et al., 2008; RAMYA; DHATHATHREYAN, 2003, 2008; VINHOLA et al., 2012), como os empregados neste trabalho. Em um estudo comparativo entre os métodos, Mollá et al. (2011) encontraram resultados muito semelhantes pelas três técnicas, concluindo que apesar da técnica de densimetria ser a mais eficiente, o aspecto econômico favorece as técnicas eletroquímicas.

A permeabilidade das membranas de Nafion<sup>®</sup> apresenta uma forte dependência com fatores experimentais e ambientais, o que explica diferentes valores encontrados na literatura. Dessa forma, é sempre importante realizar medidas com a membrana pura nas mesmas condições experimentais para análises comparativas (DELIGÖZ et al., 2009). Usando o método de densimetria, Deligöz et al. (2009) encontraram um valor de permeabilidade para o

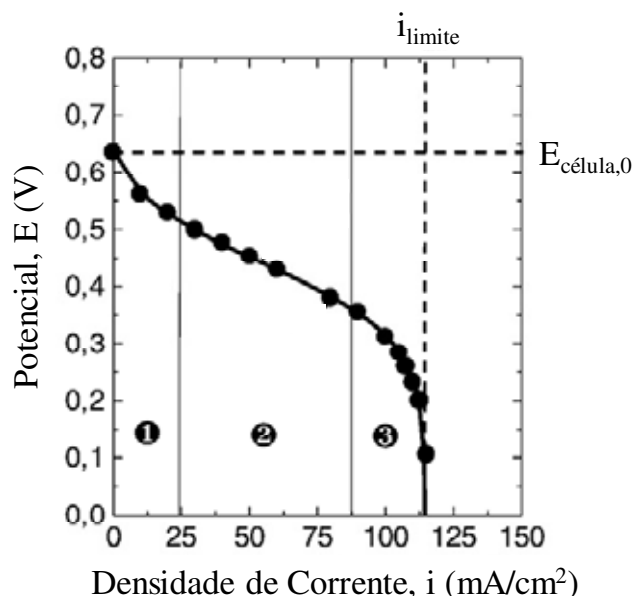
N117 de  $6,04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , enquanto Juang et al. (2004) encontram um valor igual a  $2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  usando o mesmo método. Usando voltametria cíclica, Huang et al. (2008) e Ramya e Dhathathreyan (2008) encontraram valores de permeabilidade iguais a  $1,09 \times 10^{-6}$  e  $3,52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Por cromatografia gasosa, Lin et al. (2009) e Choi et al. (2001) encontraram valores de  $1,0 \times 10^{-6}$  e  $2,39 \times 10^{-6}$ , respectivamente.

Neste trabalho, optou-se por medidas eletroquímicas para analisar a permeabilidade ao metanol, empregando-se o método de voltametria cíclica e cronoamperometria. A voltametria permite acompanhar a relação entre o potencial e a corrente elétrica durante um processo eletroquímico. Na voltametria cíclica, aplica-se uma rampa de potencial linear que é invertida quando atinge um valor de potencial determinado (HARRIS, 2008). No caso de soluções de metanol, a varredura é realizada, geralmente, a partir de potenciais próximos de -0,2 V até ~ 1,0 V (vs ECS), quando o potencial é invertido e volta ao valor inicial. Uma solução de metanol exibe um pico de oxidação em ~ 0,6 V devido a oxidação do metanol à  $\text{CO}_2$  e à produtos intermediários como formaldeído, CO e ácido fórmico. No pico de varredura reversa, o voltamograma cíclico exibe outro pico de oxidação em ~ 0,5 V devido à oxidação dos compostos intermediários juntamente com o metanol da solução. Na cronoamperometria mede-se a corrente elétrica pelo tempo em um determinado potencial, e uma vez que o potencial de oxidação do metanol é conhecido, as análises cronoamperométricas são realizadas em potencial igual a 0,6 V. Como a corrente elétrica é proporcional à concentração do analito, estudos quantitativos podem ser realizados (HARRIS, 2008).

### 3.4 Investigação do desempenho de DMFCs

Uma típica curva de polarização do potencial elétrico aplicado em função da densidade de corrente medida ( $E \times i$ ) para uma DMFC é apresenta na Figura 19. Quando  $i = 0$ , a célula apresenta o maior valor de potencial, denominado potencial de circuito aberto (OCV, do inglês *open circuit voltage*), dado como  $E_{\text{célula},0} = 0,65 \text{ V}$  na Figura 19. Esse valor difere do potencial teórico de uma DMFC reversível (1,2 V) devido à perdas oriundas do processo de *crossover* (SILVA, 2005), no qual o processo de oxidação de metanol permeado do ânodo para o cátodo compete com a redução de oxigênio formando um potencial misto que reduz o OCV da célula (SILVA et al., 2005).

Figura 19 – Típica curva de polarização de uma DMFC. 1 – polarização por ativação, 2 – polarização ôhmica, 3 – polarização por transporte de massa,  $E_{\text{célula},0}$  = potencial de circuito aberto (OCV), e  $i_{\text{limite}}$  – densidade de corrente limite.



Fonte: Modificado de Schultz, Zhou e Sundmacher (2001).

Uma curva de polarização obtida de uma DMFC (Figura 19) apresenta uma forma característica de S, com cada região de declínio devido a mecanismos de perda durante a operação da célula (SCHULTZ; ZHOU; SUNDMACHER, 2001). Em baixas densidades de corrente as perdas ocorrem devido a fatores cinéticos (1), denominado área de polarização por ativação, devido a barreira energética (energia de ativação) para ocorrência das reações eletroquímicas, principalmente, a eletro-oxidação do metanol. Em valores de densidade de energia intermediária (2), denominado região de polarização ôhmica, as perdas são devido à resistência ao fluxo de elétrons nos eletrodos e de prótons no eletrólito. No caso das DMFCs, como os eletrodos possuem baixa resistência ao fluxo de elétrons, prevalece a influência da resistência iônica da membrana (SILVA et al., 2005). À altas densidades de corrente (3), a limitação é devido ao processo de transporte de massa, também denominado perda por concentração, e ocorre devido à falta de reagentes tanto no ânodo quanto no cátodo, devido ao fato de o consumo dos combustíveis ser maior do que sua reposição (SILVA, 2005). A uma determinada densidade de corrente, o potencial da célula cai para zero, atingindo a densidade de corrente limite,  $i_{\text{limite}}$ . Para a análise da potência elétrica da célula, uma curva de potência *versus* densidade de corrente pode facilitar a visualização do potencial máximo da célula e é tradicionalmente apresentada em conjunto com a curva de polarização.

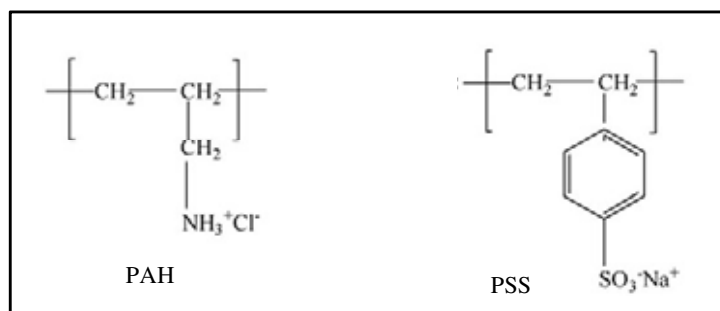
Em geral, a deposição de filmes LbL sobre a membrana de troca protônica proporciona um aumento do OCV da célula (ARGUN; ASHCRAFT; HAMMOND, 2008; JIANG; LIU; TIAN, 2006; OK et al., 2008), indicando menor cruzamento de metanol para o cátodo. No entanto, caso a presença do filme prejudique consideravelmente a condutividade protônica da membrana, perdas ôhmicas significativas ocorrerão, prejudicando o desempenho da célula.

### 3.5 Materiais e métodos

#### 3.5.1 Materiais

O PAH (*poly(allylamine hydrochloride)*) empregado como polieletrólito positivo foi obtido da Sigma-Aldrich, com  $M_w = \sim 15000$ . Como suspensão negativa para a automontagem foram utilizados as soluções de GO e de GPSS sintetizadas no Capítulo 2. As estruturas química do GO e do RGO foram apresentadas na Figura 4 (Capítulo 2) enquanto que as estruturas do PAH e do PSS (agente estabilizante para GPSS) encontram-se na Figura 20.

Figura 20 – Estruturas químicas do PAH e PSS.



Fonte: Modificado de (DELIGÖZ et al., 2009).

O N212 (da DuPont) foi adquirido da Sigma-Aldrich, com espessura de 50,8  $\mu\text{m}$ , massa específica de 100  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , capacidade ácida total de 0,95 à 1,01 meq/g e absorção de água de 50% à 100  $^\circ\text{C}$ . Para os testes de permeação, foi empregado  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 2,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  da marca Qhemis. Todos os experimentos foram realizados utilizando água ultrapura produzida pelo sistema de purificação Direct-Q System, da Millipore, com resistividade 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ , à 25 $^\circ\text{C}$  e teor de carbono total abaixo de 10 ppb.

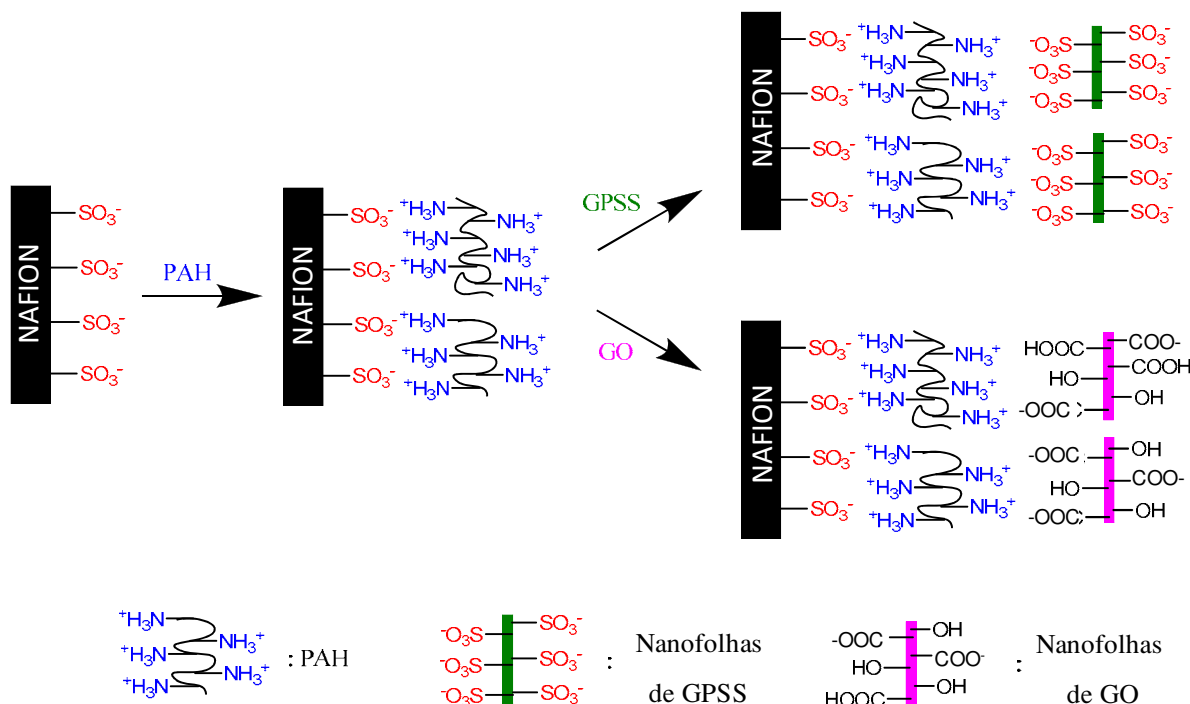
### 3.5.2 Fabricação e caracterização dos filmes LbL

A técnica de espectroscopia de absorbância no UV-vis foi empregada para monitoramento do crescimento dos filmes LbL. Foram utilizados substratos de quartzo previamente hidrofílicos submetendo as lâminas à um aquecimento à 80 °C em solução  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:5), por aproximadamente 10 minutos. Esse processo garante a remoção de contaminantes orgânicos que podem prejudicar a adsorção de materiais na superfície. Após o resfriamento, os substratos são lavados extensivamente em água ultrapura antes de serem usados.

Foram fabricadas duas arquiteturas LbL: PAH/GO e PAH/GPSS, como esquematizado na Figura 21. Como as suspensões de GO e GPSS apresentam carga negativa em meio aquoso, o PAH foi empregado como polieletrólito positivo. Os tempos de imersão do substrato em cada solução foram previamente determinados por um estudo de cinética de crescimento, apresentado no APÊNDICE B. Os tempos determinados foram de 180 s para a suspensão de GO e 300 s para a suspensão de GPSS. O tempo de imersão e a concentração do PAH foram, respectivamente, 180 s e  $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ . As concentrações das suspensões de GO e GPSS foram iguais a  $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . O pH de todas as suspensões foram ajustados para 3,5 com solução aquosa de HCl. Os filmes automontados foram fabricados com um braço mecânico de uma cuba de Langmuir da marca NIMA Technology, modelo 612D mantendo-se a velocidade de imersão igual a  $60 \text{ mm.min}^{-1}$ , e a de retirada igual a  $10 \text{ mm.min}^{-1}$ . A retirada lenta permite a secagem natural do filme, evitando o processo de secagem por fluxo de nitrogênio, que pode interferir na nanoestruturação. A cada camada depositada, o substrato foi imerso em uma solução de lavagem (água ultrapura, pH 3,5) para remoção do excesso de material adsorvido.

Os filmes LbL foram caracterizados por espectroscopia Raman e FTIR para confirmação da presença e análise de possíveis interações entre os materiais que compõe as nanoestruturas. Para tanto, os filmes automontados foram fabricados sobre substratos de silício previamente limpos com álcool isopropílico em banho ultrassônico por aproximadamente 10 minutos. A obtenção das micrografias por AFM permitiu investigar a morfologia e a rugosidade dos filmes PAH/GO e PAH/GPSS. As amostras foram fabricadas parte sobre placas de mica (esfoliadas com a ajuda de uma fita adesiva antes da deposição dos filmes LbL) e parte sobre substratos de vidro (hidrofílicos pelo procedimento descrito anteriormente). Os equipamentos usados nas análises foram os mesmos citados no Capítulo 2.

Figura 21 – Ilustração esquemática dos filmes LbL PAH/GO e PAH/GPSS depositados sobre substrato de Nafion®.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.5.3 Modificação de membranas de Nafion®

Foram testados 2 e 5 bicamadas de filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS sobre membranas de Nafion® comerciais. Devido a dependência dos resultados com as condições ambientais e experimentais, todas as análises foram realizadas comparativamente com a membrana pura. Antes de qualquer experimento (seja a fabricação dos filmes ou medidas eletroquímicas) as membranas N212 foram hidratadas em água deionizada por pelo menos 24 horas.

Devido a dependência da condutividade iônica com a capacidade de absorção de água (devido ao aumento dos domínios hidrofílicos) (DELIGÖZ et al., 2008), foram realizados testes de absorção de água ( $\Delta m$ ), no qual as membranas foram secas em estufa por 24 horas à 60 °C, para obtenção da massa seca ( $m_{seca}$ ), sendo então imersas em água por 24 horas para hidratação e pesadas após a remoção do excesso de água com um lenço de papel, obtendo-se o valor de  $m_{molhada}$ . A absorção de água foi calculada através da Equação 5.

$$\Delta m (\%) = \frac{m_{molhada} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100\% \quad (5)$$

A dilatação por absorção de água,  $\Delta A$ , foi calculada através da Equação 6 (HUNG et al., 2011), na qual  $A_{molhada}$  e  $A_{seca}$  são, respectivamente, as áreas da membrana molhada e seca:

$$\Delta A (\%) = \frac{A_{molhada} - A_{seca}}{A_{seca}} \times 100\% \quad (6)$$

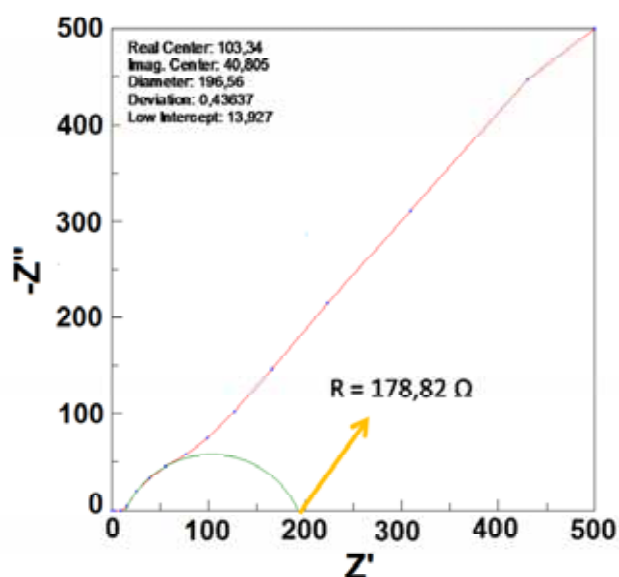
Para os testes de capacidade de troca iônica (CTI) as membranas puras e tratadas com os filmes LbL foram analisadas através de titulação (DELIGÖZ et al., 2008, 2010). Para isso, as membranas foram imersas por 48 h em solução saturada de NaCl à temperatura ambiente, para que ocorra a troca de íons  $H^+$  por  $Na^+$ . Os íons  $H^+$  em solução foram titulados empregando-se solução de NaOH padronizada com biftalato de potássio, e fenolftaleína foi empregada como indicador. A CTI foi calculada de acordo com a Equação 7 (DELIGÖZ et al., 2008), na qual  $V$  é o volume de titulante empregado para atingir o ponto de equivalência (mL),  $M$  é a concentração molar do titulante e  $m_{seca}$  é a massa seca da amostra (g):

$$CTI = \frac{V \times M}{m_{seca}} \quad (7)$$

A condutividade protônica através da membrana (perpendicular ao plano da membrana) foi investigada empregando-se um analisador de impedância Solartron SI 1260 com interface dielétrica Solartron 1296, com micrômetro digital Solartron modelo 12962, obtendo-se espectros de 1 MHz a 1 Hz e 5 pontos/década. Através dos valores de resistência elétrica obtidos do diagrama de Nyquist (impedância real ( $Z'$ ) vs impedância imaginária ( $Z''$ )) (exemplificado na Figura 22) foi possível calcular a condutividade das membranas através da Equação 8 (SOBOLEVA et al., 2008), na qual  $\sigma$  é a condutividade protônica,  $L$  é a espessura da membrana hidratada,  $A$  é a área seccional da membrana, e  $R$  é a resistência da membrana.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (8)$$

Figura 22 – Diagrama de Nyquist indicando a resistência de uma membrana de Nafion<sup>®</sup> recoberta com 2 bicamadas de PAH/GPSS indicando o valor da resistência da membrana obtido através do *software* Z-View.

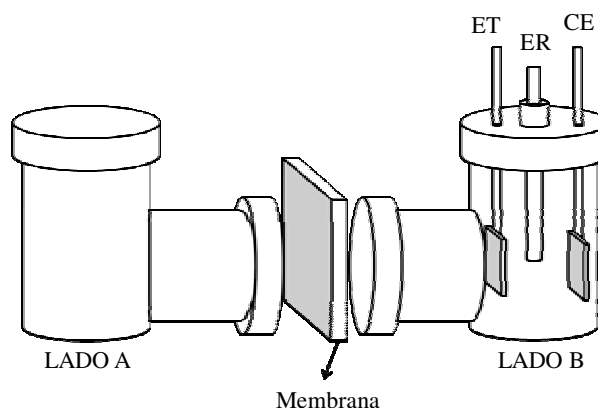


Fonte: Elaborada pelo autor através do *software* Z-View.

Para os testes de permeação de metanol foi empregado um tubo de vidro em forma de U com a membrana posicionada no centro, como ilustrado na Figura 23. Um volume de 40 mL de solução  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol em eletrólito foi adicionada ao lado A, enquanto apenas eletrólito é adicionado ao lado B (40 mL). A área da membrana exposta às soluções foi de  $0,27 \text{ cm}^2$ . Com o decorrer do tempo, medidas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA) foram obtidas do lado B com um potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT 30. Como eletrólito foi utilizado  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  e eletrodos de platina foram empregados como eletrodo de trabalho ( $1 \text{ cm}^2$ ) e contra-eletrodo ( $1 \text{ cm}^2$ ), enquanto o eletrodo de calomelano saturado – ECS (cloreto de mercúrio I –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) foi empregado como eletrodo de referência. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma faixa de potencial de  $-0,2 \text{ V}$  à  $1,0 \text{ V}$  com velocidade de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  de acordo com Ramya e Dhathathreyan (2008), e as medidas de CA foram tomadas em  $E = +0,65 \text{ V}$ , devido ao potencial de oxidação do metanol.

A metodologia adotada para a análise da permeação de metanol foi: 1) montagem do aparato com a membrana previamente hidratada por 24 h; 2) adição de eletrólito do lado B; 3) adição de eletrólito do lado A; 4) após 1 h, adição de metanol do lado A para obtenção de concentração final igual  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , e homogeneização seguido da primeira medida de voltametria cíclica ( $t = 0$ ).

Figura 23 – Tubo em forma de U utilizado nos testes de permeação de metanol. Uma solução 2,5 mol.L<sup>-1</sup> foi adicionada ao lado A enquanto o lado B recebeu apenas a solução eletrolítica. Com o passar do tempo, medidas eletroquímicas foram tomadas no lado B para quantificação do metanol permeado pela membrana. ET: eletrodo de trabalho de platina, ER: eletrodo de referência de calomelano saturado e CE: contra-eletrodo de platina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A permeabilidade das membranas foi calculada de acordo com a Equação 9, tomando os valores de concentração das primeiras cinco horas de permeação conforme literatura (VINHOLA et al., 2012).

$$P = \frac{kV_B L}{AC_A} \quad (9)$$

na qual  $C_A$  é concentração no compartimento A (de origem) (2,5 mol.L<sup>-1</sup>),  $V_B$  é o volume da solução no compartimento B, e  $L$  e  $A$  são, respectivamente, a espessura e a área da membrana.  $k$  é o coeficiente angular da curva obtida pelo gráfico de concentração no compartimento B em função do tempo de permeação, obtido através de medidas eletroquímicas.

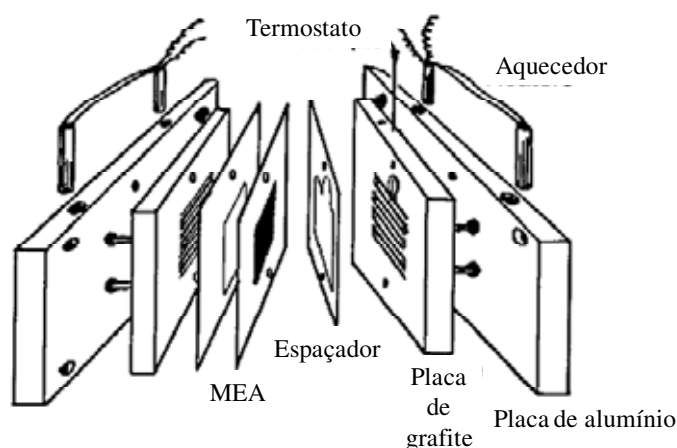
### 3.5.4 Curvas de polarização e análise de impedância em DMFCs

Os eletrodos foram preparados no Laboratório de Células a Combustível do Grupo de Eletroquímica, no IQSC – USP conforme procedimento adotado pelo grupo (PAGANIN; TICIANELLI; GONZALEZ, 1996), constituindo-se de uma camada difusora composta por carbono Vulcan XC-72R (Cabot) e 15% de politetrafluoretileno (PTFE, TE3893, DuPont) e de uma camada catalisadora composta de 1 mgPt.cm<sup>-2</sup> e Nafion® (SE-5112, DuPont), depositadas em um tecido de carbono (Panex 30, Zoltek). No ânodo, foi utilizado o

catalisador de PtRu/C (comercial E-TEK) com 40% em peso de metal e no cátodo Pt/C (comercial E-TEK) com 30 % em peso de metal.

O MEA foi preparado pela prensagem a quente de um par de eletrodos interfaciados à membrana N212 recoberta ou não com o filme LbL de grafeno, a 125 °C e 5 MPa, por 2 min. Este conjunto, unido aos espaçadores, foi então acondicionado entre placas de grafite com canais de distribuição dos reagentes na direção dos eletrodos, como esquematizado na Figura 24 (PAGANIN et al., 1997). As medidas de polarização e de espectroscopia de impedância eletroquímica das células a combustível foram realizadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 munido do analisador de resposta em frequência FRA-2 (EcoChemie). Antes da alimentação com metanol, a célula foi ativada, recebendo H<sub>2</sub> no ânodo e O<sub>2</sub> no cátodo, ambos umidificados por borbulhamento em água, à temperatura ambiente, por pelo menos 4 h. Para os testes da DMFC, os fluxos de metanol (2 mol.L<sup>-1</sup>) e de oxigênio foram iguais a 0,5 mL.min<sup>-1</sup> e 30 mL.min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 24 – Esquema de teste de uma célula unitária.



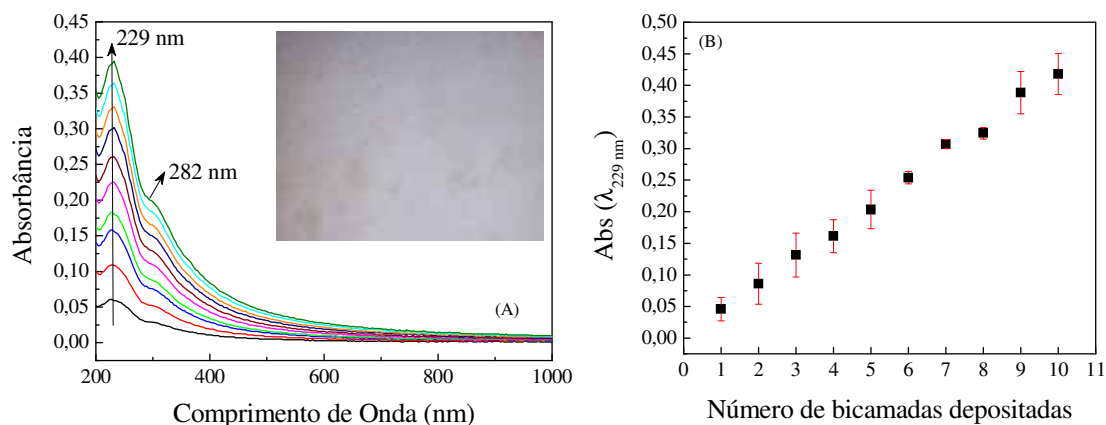
Fonte: Modificado de (PAGANIN et al., 1997).

### 3.6 Resultados e discussões

#### 3.6.1 Fabricação de filmes LbL contendo GO e GPSS

A Figura 25 A apresenta os espectros de absorbância obtidos durante o crescimento de um filme de 10 bicamadas de PAH/GO, empregando-se 180 segundos como tempo de imersão de ambos os materiais. Os espectros apresentaram bandas características em 229 nm (transição  $\pi-\pi^*$ ) e 282 nm (transição  $n-\pi^*$ ) provenientes do GO. No detalhe, uma fotografia com 40x de aumento indica boa uniformidade do filme. Um gráfico de máximo de absorbância, em 229 nm, vs número de bicamadas depositadas foi traçado (Figura 25 B), indicando crescimento linear do filme com a nanoestruturação das multicamadas.

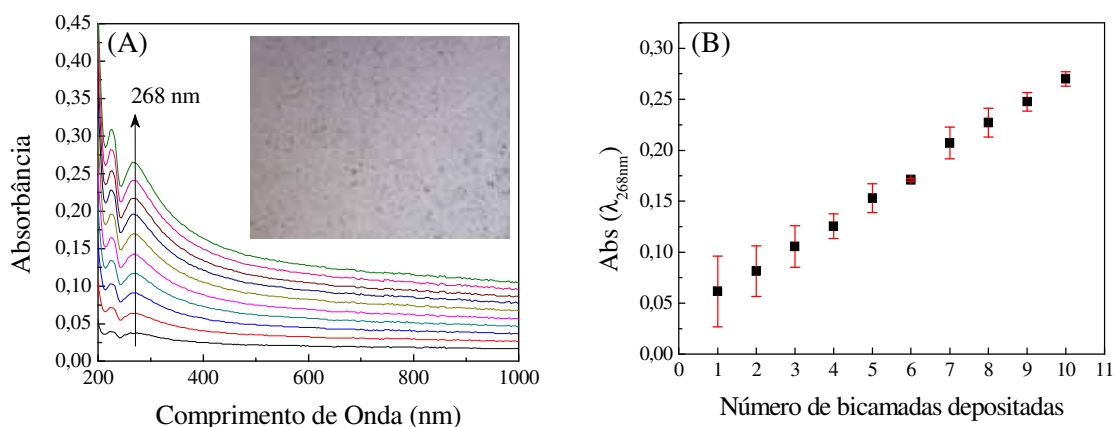
Figura 25 – Espectros de absorção de 10 bicamadas de PAH/GO sobre substrato de quartzo (A), apresentando duas bandas características, em 229 nm devido a transição  $\pi-\pi^*$  entre carbonos e, 282 nm devido a transição  $n-\pi^*$  de ligações C=O. No detalhe uma imagem com 40x de magnificação. Em (B), o crescimento do filme em 229 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a arquitetura PAH/GPSS foram usados tempos de imersão iguais a 180 e 300 segundos, respectivamente. A Figura 26 A ilustra os espectros de absorção durante a fabricação do filme, apresentando bandas em 268 nm devido à transição  $\pi-\pi^*$  de ligações C=C. O crescimento monitorado em 268 nm é apresentado na Figura 26 B. Através da fotografia com 40x de aumento, no detalhe, é possível observar a formação de um filme homogêneo, no entanto, com aglomerados maiores (pontos pretos) quando comparado ao filme LbL de PAH/GO.

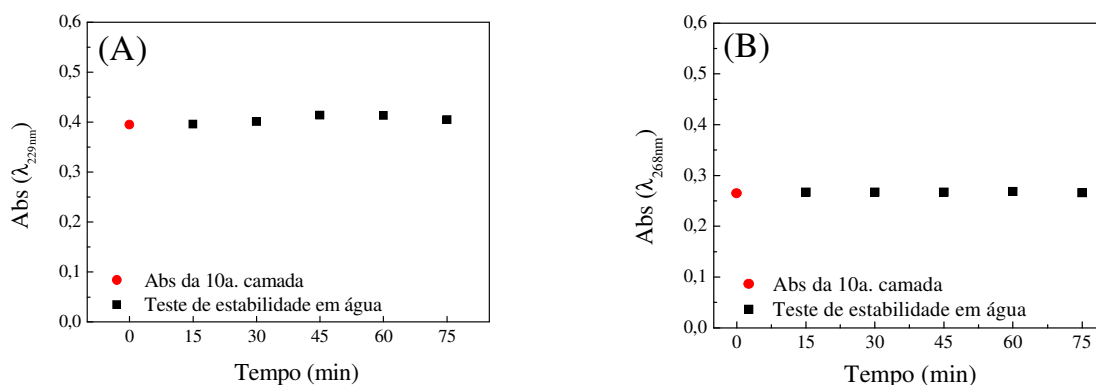
Figura 26 – Espectros de absorção de 10 bicamadas de PAH/GPSS sobre substrato de quartzo (A), apresentando uma banda característica em 268 nm devido a transição  $\pi-\pi^*$  entre carbonos. No detalhe, uma imagem com 40x de magnificação. Em (B), o crescimento do filme em 268 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para testar a estabilidade dos filmes em sistemas aquosos, o filme LbL foi deixado em um béquer com água sob agitação moderada por 5 ciclos de 15 minutos. A Figura 27 ilustra a absorbância medida pelo tempo de imersão na água. Os filmes de PAH/GO e PAH/GPSS não foram removidos, com variações na absorbância de 5% para o filme PAH/GO e de 1% para PAH/GPSS.

Figura 27 – Processo de lavagem dos filmes LbL com 10 bicamadas de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B) para teste da estabilidade do filme em água.

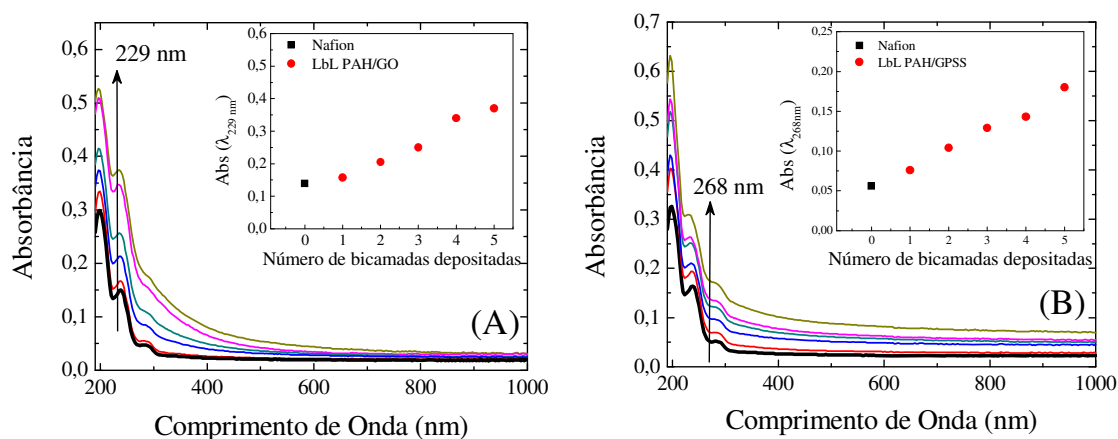


Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a análise do crescimento dos filmes LbL sobre quartzo, os mesmos foram depositados sobre membranas N212. Na Figura 28, o espectro em cor preta foi obtido de uma membrana de Nafion<sup>®</sup> pura, com bandas em 196 e 230 nm, associadas à ligação C=C e à presença de dienos (originadas nos processos de polimerização), respectivamente, enquanto a

banda em 273 nm é atribuída a grupos carbonila (DE ALMEIDA; KAWANO, 1997). Com a deposição das bicamadas dos materiais foi notado um crescimento linear na absorbância, bem como um deslocamento dos espectros para absorbâncias mais altas, mesmo em comprimentos de onda maiores, no caso das estruturas contendo as bicamadas de PAH/GPSS devido à formação de agregados e consequente espalhamento de luz. Sendo assim, a análise por espectroscopia de absorbância no UV-vis indicou que os filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS foram efetivamente depositados sobre N212.

Figura 28 – Crescimento de 5 bicamadas de filme LbL de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B) sobre membranas N212. No detalhe, o crescimento monitorado em 229 nm e 268 nm para PAH/GO e PAH/GPSS, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

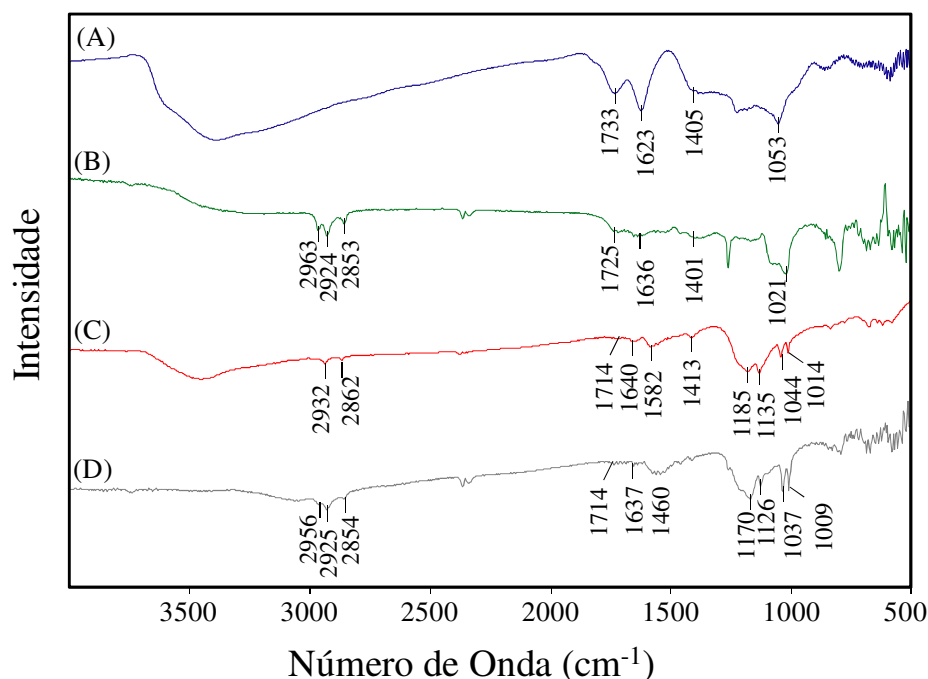
### 3.6.2 Caracterização dos filmes LbL – espectroscopia FT-IR e Raman

A Figura 29 ilustra espectros FTIR dos filmes LbL de PAH/GO e de PAH/GPSS (25 bicamadas), juntamente com espectros das amostras sólidas de GO e GPSS. O espectro do GO apresentou bandas em  $1739$  e  $1626\text{ cm}^{-1}$  que referem-se ao estiramento das ligações C=O e C=C, respectivamente, que também aparecem no espectro do filme automontado PAH/GO com leves deslocamentos. A banda em  $1626\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para  $1637\text{ cm}^{-1}$  (deslocamento para o azul), indicando que maior energia é necessária para ocasionar a vibração da ligação C=C no plano, provavelmente, devido à estruturação das nanofolhas nos filmes LbL que diminui o grau de liberdade desta vibração. Entretanto, picos relacionados aos grupos periféricos,  $1057$  (C–O) e  $1739\text{ cm}^{-1}$  (C=O), tiveram deslocamentos para energias menores, possivelmente devido ao fato de que a nanoestruturação LbL esteja facilitando a vibração destas ligações quando comparado à amostra na forma de pó, que pode depender destes

grupamentos para formar os aglomerados sólidos. Além disso, o filme LbL apresentou uma banda larga, variando de  $1530 - 1576 \text{ cm}^{-1}$  devido ao grupamento  $-\text{NH}_2$  do PAH (ZUCOLOTTO et al., 2003).

O espectro do GPSS na Figura 29 indica que o material se mantém na forma reduzida nos filme LbL devido à ausência da banda em  $\sim 1739 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro do filme LbL de PAH/GPSS apresentou uma banda característica em  $1463 \text{ cm}^{-1}$  e outra banda larga na faixa de  $1580 - 1524 \text{ cm}^{-1}$ , ambas devido ao grupamento  $-\text{NH}_2$  do PAH (ZUCOLOTTO et al., 2003). Além disso, apresentou as bandas características do PSS ( $1037$ ,  $1135$  e  $1170 \text{ cm}^{-1}$ , discutidas anteriormente) e uma banda discreta em  $1640 \text{ cm}^{-1}$  devido à vibrações  $\text{C}=\text{C}$  da folha de grafeno. As bandas presentes na região de  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  são devido ao estiramento de grupos metileno presente nos polímeros (BONAZZOLA; CALVO; NART, 2003), mais acentuada devido ao PAH.

Figura 29 – Espectros de FTIR de GO (A), GPSS (C) e 25 bicamadas de filme LbL de PAH/GO (B) e PAH/GPSS (D). Os materiais puros foram analisados em pastilhas de KBr enquanto que os filmes foram depositados sobre substratos de silício.

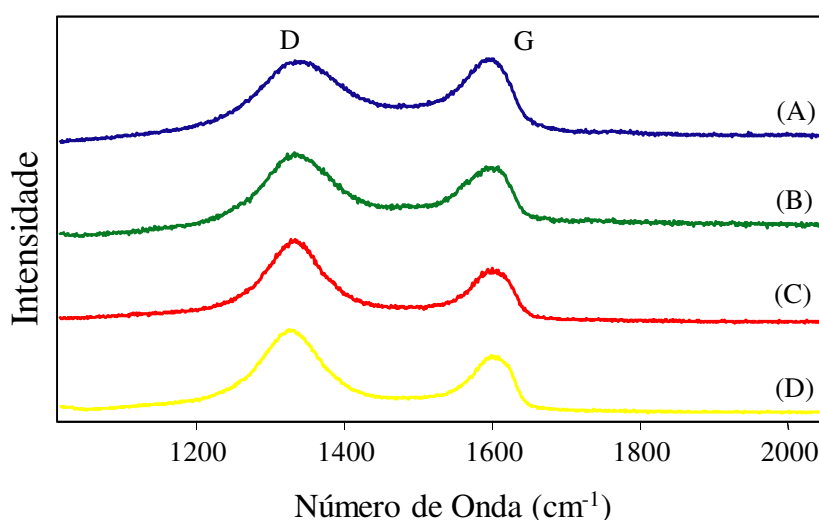


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de espalhamento Raman obtidos são apresentados na Figura 30, com as posições e intensidades das bandas D e G apresentadas na Tabela 5. Os deslocamentos nas posições das bandas após a formação dos filmes LbL foram discretos, indicativo de interações

não-covalentes (LU et al., 2010), e ocorreram para energias menores (deslocamento para o vermelho).

Figura 30 – Espectros Raman de GO sólido (A), 10 bicamadas de PAH/GO (B), GPSS sólido (C) e 10 bicamadas de PAH/GPSS (D). Os materiais puros foram analisados na forma de pó enquanto que os filmes foram depositados sobre substratos de silício.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 – Análise dos espectros Raman dos filmes LbL em função dos picos D e G.

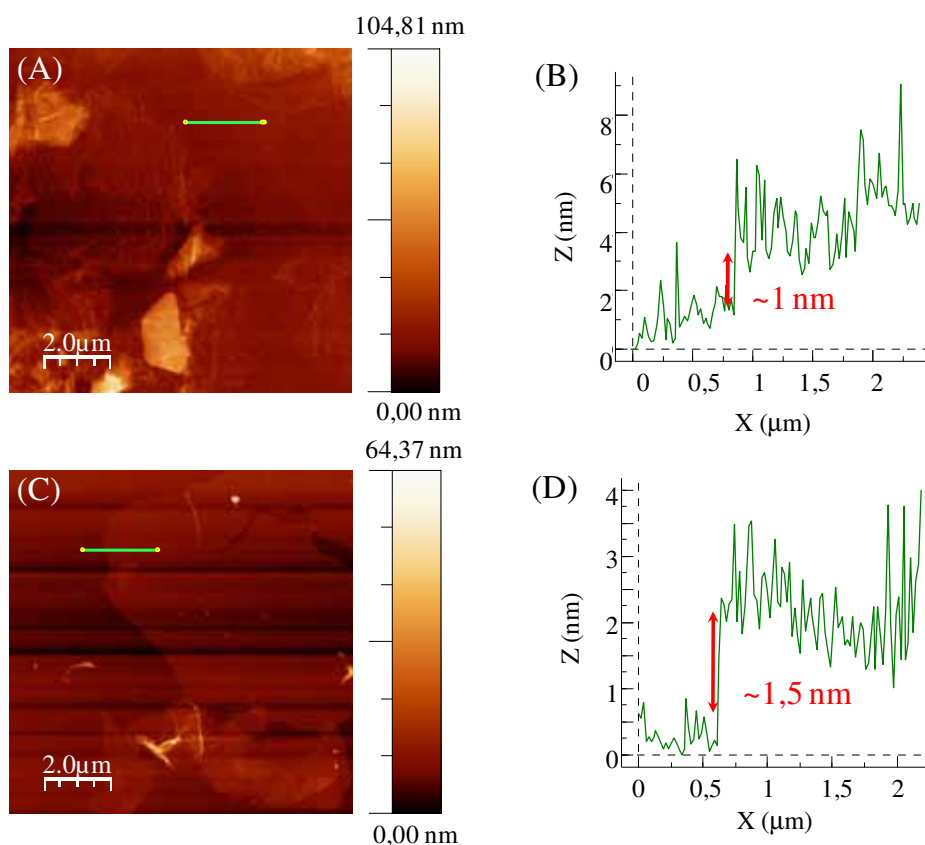
| Amostra      | Posição do pico D ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Posição do pico G ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|--------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| GO           | 1338                                   | 1597                                   |
| LbL PAH/GO   | 1333                                   | 1591                                   |
| GPSS         | 1334                                   | 1599                                   |
| LbL PAH/GPSS | 1333                                   | 1591                                   |

### 3.6.3 Microscopia de força atômica dos filmes LbL

Os filmes LbL depositados sobre mica tiveram morfologia e perfil de altura (indicado por barras horizontais nas micrografias) analisados através de AFM. Na imagem de morfologia de uma bicamada de PAH/GO, apresentada na Figura 31 A, é possível observar folhas de GO de diferentes espessuras, sendo que o perfil de altura (Figura 31 B) indicou 1 nm, valor consistente com a literatura para uma única camada de GO (SI; SAMULSKI, 2008; ZHANG et al., 2011b). Outras regiões demonstraram folhas mais espessas, com dezenas de nm. Nas Figura 31 C e D apresentam-se a morfologia e o perfil de altura, respectivamente, de um filme de 5 bicamadas de PAH/GPSS na qual pode-se observar uma folha de GPSS com ~

1,5 nm de altura, valor semelhante à 1,4 nm, encontrado na literatura para compósitos grafeno-polímero (LIU et al., 2010).

Figura 31 – (A) Imagem de AFM de 1 bicamada de PAH/GO e (B) perfil de altura da linha verde em (A). (C) Imagem de AFM de 5 bicamadas de PAH/GPSS e (D) perfil de altura da linha verde ilustrada em (C). O substrato utilizado foi mica.



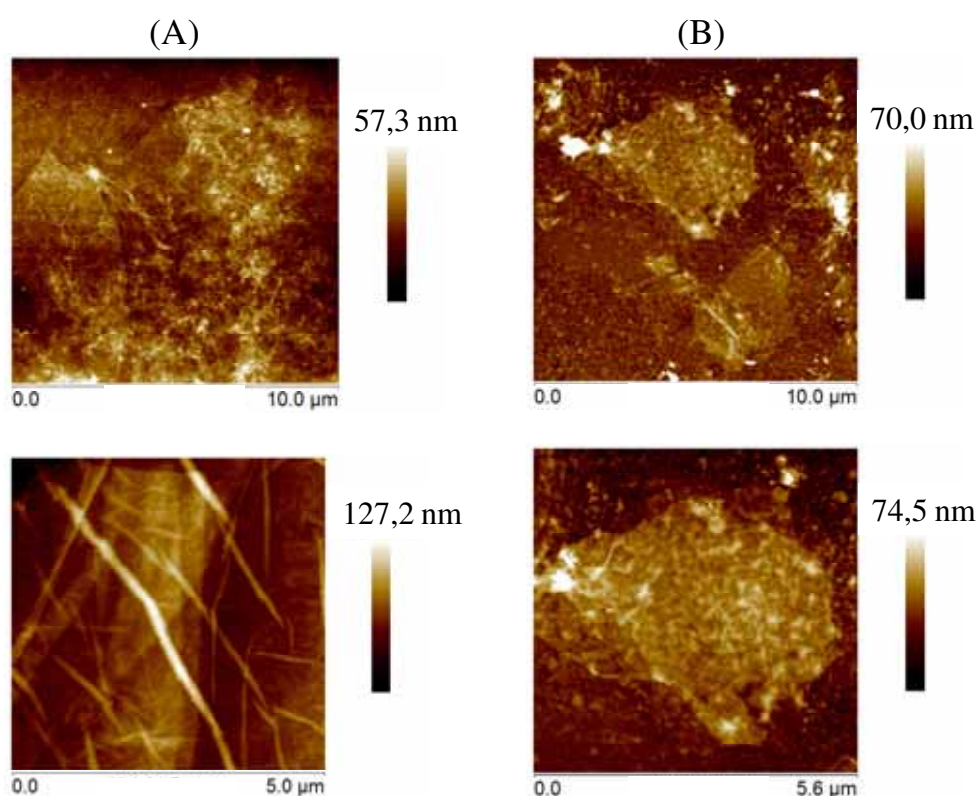
Fonte: Elaborada pelo autor.

Como os filmes LbL não apresentaram crescimento uniforme sobre os substratos de mica, optou-se por analisar os filmes depositados também sobre vidro. As imagens dos filmes contendo 5 bicamadas de PAH/GO e PAH/GPSS em diferentes magnificações são apresentadas nas Figura 32 A e B, respectivamente, demonstrando que ambos os filmes recobriram a superfície do substrato. Uma análise em diferentes regiões do filme permitiu estimar que as nanofolhas de GO na superfície dos filmes LbL apresentaram espessuras entre 5 e 30 nm e dimensões laterais que variaram de 10 a 20 μm. No caso do filme de PAH/GPSS, as espessuras das nanofolhas variaram de 5 a 20 nm, enquanto que as dimensões laterais variaram de 1 a 5 μm. Esses dados estão de acordo com a análise por espectroscopia Raman, que indica uma razão  $I_D/I_G$  maior para o GPSS, indicando uma diminuição dos domínios  $sp^2$

com o processo de redução química, ou seja, as nanofolhas de GPSS possuem dimensões laterais menores que as nanofolhas de GO.

A rugosidade rms, obtida de uma área de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , foi de 5,6 e 10,5 nm para os filmes de PAH/GO e PAH/GPSS, respectivamente, enquanto que o vidro sem filme apresentou uma rugosidade de 5,0 nm. A proximidade dos valores de rugosidade do vidro sem filme e deste revestido com o filme de PAH/GO é devido às folhas de GO terem dimensões laterais maiores, suficientes para que uma única folha possa estar recobrendo uniformemente toda a superfície da área analisada (da qual foi calculada a rugosidade). No caso do filme de PAH/GPSS, a rugosidade obtida foi superior, fato associado ao recobrimento da área analisada por várias nanofolhas de pequenas dimensões, que intercalam-se formando o filme nanoestruturado e levando à maior rugosidade.

Figura 32 – Imagens de AFM de 5 bicamadas de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (C) depositadas sobre substratos de vidro.

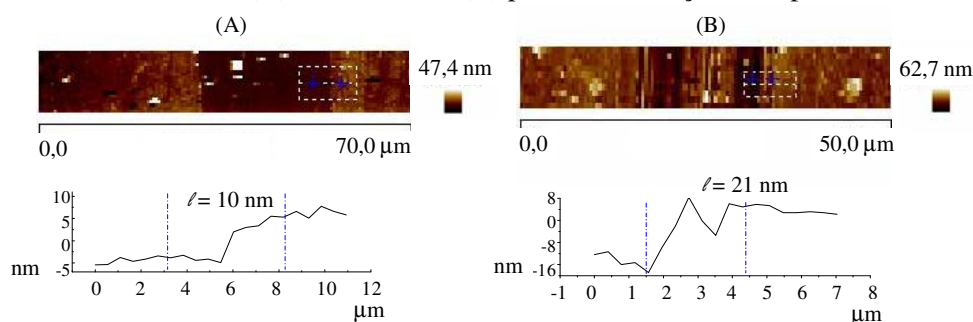


Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise por AFM também permitiu a determinação da espessura dos filmes LbL através de um risco realizado em sua superfície. As Figura 33 A e B apresentam, respectivamente, a imagem de morfologia e o perfil de altura, obtidos em filmes de PAH/GO

e PAH/GPSS. O filme contendo 5 bicamadas de PAH/GO apresentou espessura de 10 nm, indicando uma média de 2 nm por bicamada, enquanto o filme contendo 5 bicamadas de PAH/GPSS apresentou espessura de 21 nm, indicando pouco mais de 4 nm por bicamada depositada. Uma bicamada formada por PAH/GPSS é 2 nm mais espessa do que uma bicamada composta por PAH/GO, podendo este fato ser atribuído à presença de PSS em torno das nanofolhas de óxido de grafeno reduzido, responsável pela estabilidade do GPSS em solução aquosa.

Figura 33 – Imagens de AFM obtidas das áreas onde foram realizadas riscos sobre filmes LbL de 5 bicamadas de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B) para determinação da espessura dos filmes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.6.4 Absorção de água, dilatação e capacidade de troca iônica

Por serem parâmetros diretamente relacionados à condutividade protônica, a capacidade de absorção de água e de troca iônica das membranas pura e revestidas com os filmes LbL foram investigados. A Tabela 6 apresenta os valores obtidos para absorção de água ( $\Delta m$ ), dilatação ( $\Delta A$ ) e capacidade de troca iônica (CTI) das diferentes amostras. Como o procedimento de remoção de excesso de água da membrana é manual, valores distintos de  $\Delta m$  podem ser encontrados na literatura. Para o N212, o valor encontrado por Hung et al., (2011) foi de 28%, Jeong, Lee e Lee (2009) obtiveram um valor de 32,8%, enquanto Einsla et al. (2008) encontraram um valor de 19%. Neste trabalho, obteve-se o valor de  $\Delta m$  de 15% para a membrana pura enquanto que as membranas recobertas com os filmes automontados demonstraram maior absorção de água, chegando a apresentar  $\Delta m = 18\%$ .

Lin et al. (2009) modificaram membranas N117 com filmes LbL de polieletrólitos e em seguida, promoveram um tratamento térmico, originando ligações cruzadas entre os polieletrólitos. Por ser uma membrana mais espessa, o N117 possui maior capacidade de

absorção de água do que o N212, utilizado neste trabalho. Foi observado que a  $\Delta m$  diminui com a formação das ligações cruzadas (18% para a membrana pura e 15% com a presença das camadas de polieletrólitos), que impediram a entrada de moléculas de água na estrutura da membrana (LIN et al., 2009a). Entretanto, neste trabalho ocorreu um aumento da capacidade de absorção de água (15% da membrana pura para ~ 18% das membranas com filme LbL), possivelmente porque as moléculas de água conseguiram passar pela estruturação das folhas de GO e GPSS, acumulando-se também entre as camadas automontadas de nanofolhas de GO e GPSS.

A variação da área ( $\Delta A$ ) para a membrana N212 pura foi igual a 21%, valor condizente com a literatura ( $22\% \pm 2$ ) (HUNG et al., 2011), entretanto, as membranas recobertas com os filmes LbL apresentaram menor variação em suas áreas, 12,4% e 11,4%, respectivamente, para as arquiteturas PAH/GO e PAH/GPSS, podendo este fato estar relacionado com a formação de camadas fortemente ligadas e menos flexíveis, que impedem o processo de dilatação da membrana com a hidratação.

Embora a CTI da membrana N212 seja dada como 0,95 à 1,01 meq.g<sup>-1</sup> pela Sigma-Aldrich, obteve-se, experimentalmente, um valor de 0,62 meq.g<sup>-1</sup>. Comparativamente, a CTI também apresentou valores maiores na presença dos filmes LbL. No entanto, o filme PAH/GO apresentou maior capacidade de troca iônica, possivelmente devido à grande quantidade de grupos oxigenados do GO, como hidroxilas e carboxilas, que disponibilizariam sítios para troca iônica em sua estrutura, além dos grupos sulfônicos contidos na membrana de Nafion<sup>®</sup>.

Tabela 6 – Dados experimentais obtidos para absorção de água ( $\Delta m$ ), dilatação ( $\Delta A$ ) e CTI.

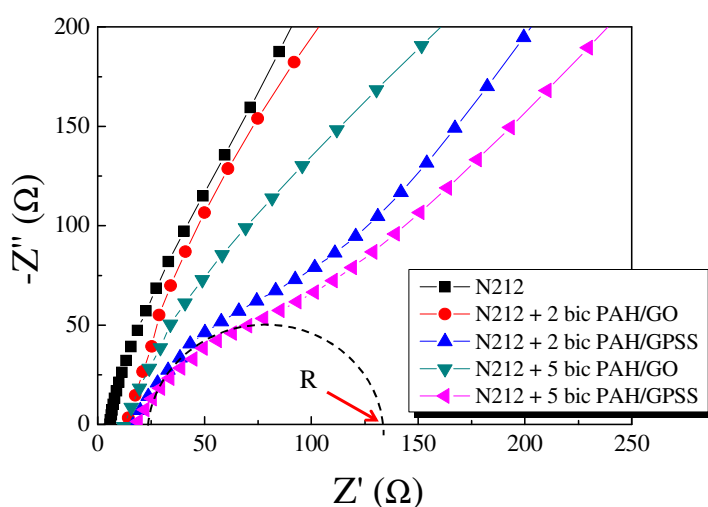
|                              | $\Delta m$ (%) | $\Delta A$ (%) | CTI (meq.g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------------------|
| N212                         | 15,1 ± 0,6     | 20,0 ± 0,2     | 0,62 ± 0,03                |
| N212+5 bicamadas de PAH/GO   | 17,9 ± 0,8     | 12,4 ± 3,1     | 0,67 ± 0,02                |
| N212+5 bicamadas de PAH/GPSS | 18,2 ± 0,7     | 11,4 ± 1,4     | 0,64 ± 0,01                |

Os resultados obtidos nesta etapa são indicativos que ambas as estruturas LbL podem contribuir positivamente no aumento da condutividade protônica, uma vez que a capacidade de absorver água e de trocar prótons estão diretamente relacionadas à essa propriedade (DELIGÖZ et al., 2008).

### 3.6.5 Análise da condutividade protônica

A condutividade protônica das membranas de Nafion<sup>®</sup> é, constantemente, medida ao longo do plano da membrana, mas no entanto, devido a anisotropia morfológica do material é indicado que esse tipo de análise seja realizada na direção perpendicular à membrana (SOBOLEVA et al., 2008), da forma como é exigida em uma DMFC. Dessa forma, as membranas N212 puras e recobertas com os filmes LbL foram analisadas por espectroscopia de impedância, na direção perpendicular ao plano da amostra, e completamente molhadas (excesso de água removido com um lenço de papel), simulando umidade do sistema de 100%. Os diagramas de Nyquist obtidos são apresentados na Figura 34, enquanto os valores de resistência iônica, obtidos por meio do semi-círculo formado na região de alta frequência (YUAN et al., 2010), são apresentados na Tabela 7 juntamente com os valores de condutividade da membrana calculados através da Equação 8 (SOBOLEVA et al., 2008).

Figura 34 – Diagramas de Nyquist das membranas N212 pura e recobertas com filmes LbL obtidas à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Valores de resistência e condutividade iônica obtidos a partir dos diagramas de Nyquist.

| Amostra              | Resistência ( $\Omega$ ) | Condutividade $\times 10^{-5}$ ( $S.cm^{-1}$ ) |
|----------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| N212                 | $294 \pm 82$             | $2,2 \pm 0,6$                                  |
| N212+2 bic. PAH/GO   | $1678 \pm 89$            | $0,39 \pm 0,04$                                |
| N212+5 bic. PAH/GO   | $1580 \pm 231$           | $0,45 \pm 0,07$                                |
| N212+2 bic. PAH/GPSS | $188 \pm 13$             | $3,6 \pm 0,4$                                  |
| N212+5 bic. PAH/GPSS | $216 \pm 30$             | $3,3 \pm 0,5$                                  |

Através dos dados de resistência iônica das membranas é possível observar a dificuldade de reprodução dos dados, além de uma discrepância em relação aos valores encontrados na literatura ( $\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Esse fato é devido à forte dependência da condutividade iônica com parâmetros experimentais, como temperatura, umidade relativa e pressão de compressão entre os eletrodos. Em uma medida na direção normal ao plano da membrana, o aumento da compressão entre os eletrodos ocasiona uma diminuição na rugosidade e aumento no contato membrana/eletrodo promovendo, consequentemente, diminuição da resistência de contato interfacial (SOBOLEVA et al., 2008; YUN et al., 2012). Em relação à temperatura, seu aumento acarreta a expansão dos poros e canais da PEM, permitindo mais água de hidratação em seu interior e consequente favorecimento da condução protônica (PERLES, 2008). A condução iônica em eletrólitos poliméricos também sofre influência da umidade relativa, pois depende fortemente da quantidade de água disponível para transporte dos íons (COOPER, 2010). Além disso, no caso da amostra N212 com filme PAH/GO, ocorre a formação de agregados de GO durante a fabricação dos filmes LbL, que possuem maiores dimensões laterais e maior espessura quando comparado às nanofolhas de GPSS, o que prejudicou ainda mais a reprodução dos resultados, demonstrando um desvio muito elevado.

No entanto, mantendo-se sempre as mesmas condições experimentais, um estudo comparativo permite analisar o comportamento da condução protônica nas amostras. A Tabela 7 apresenta os valores de condutividade protônica obtidos para a membrana N212 pura e recobertas com os filmes LbL. Enquanto o N212 apresentou condutividade igual a  $2,18 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , quando recoberto com filme de PAH/GO apresentou menor condutividade devido ao aumento da resistência iônica pelo aumento do caminho a ser percorrido pelos íons e/ou pela obstrução dos poros. Com a deposição de 2 bicamadas de GPSS a condutividade apresentou ligeiro aumento, indo de  $2,2 \times 10^{-5}$  para  $3,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . O aumento do número de bicamadas de GPSS para cinco não influenciou significativamente a condução protônica ( $\sigma = 3,3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ). Sabe-se que o conteúdo de água está diretamente relacionado com o transporte dos íons e, dessa forma, a maior capacidade de absorção de água nas membranas N212 recobertas com os filmes LbL de GPSS indicam um aumento do número de transportadores de íons na membrana. Outro fator importante é a presença dos grupos sulfônicos do GPSS, sítios utilizados pela água no transporte iônico.

As bordas das membranas revestidas com os filmes LbL foram recortadas para evitar medidas equivocadas devido a condutividade eletrônica do grafeno. No entanto, é possível que a presença das nanofolhas de GPSS na interface eletrodo/membrana esteja diminuindo a

resistência de contato. Estudos complementares são necessários para elucidar o motivo do aumento na condutividade iônica medida.

O aumento na condutividade protônica de PEMs através da técnica LbL foi observado por alguns pesquisadores. Yilmazturk et al. (2010) fabricaram filmes automontados de PAH/PVS sobre membranas N117 obtendo aumento na condutividade (no plano) de 37,78  $\text{mS.cm}^{-1}$  (membrana pura) para 61,27  $\text{mS.cm}^{-1}$  com a deposição de 5 bicamadas de polieletrólitos, fato atribuído pelos autores ao aumento do número de carreadores de prótons. Com o aumento do número de bicamadas a condutividade reduziu para 49,58  $\text{mS.cm}^{-1}$  e 39,82  $\text{mS.cm}^{-1}$  com 10 e 20 bicamadas, respectivamente (YILMAZTURK et al., 2010). Lin et al. (2009) observaram um aumento na condutividade protônica de membranas N117 (0,146  $\text{S.cm}^{-1}$ ) através da deposição de filmes LbL de quitosana/SPAEEK-C (0,156  $\text{S.cm}^{-1}$ ) e atribuíram o fato à presença de numerosos grupos sulfônicos e carboxílicos, que auxiliaram na condução protônica (LIN et al., 2009a). Deligöz et al. (2010) fabricaram filmes LbL de polieletrólitos (PAH/PSS) com diferentes concentrações de NaCl e encontraram condutividade superior à membrana N112. O aumento da condutividade foi devido à formação de domínios hidrofílicos adicionais sobre a membrana, que conduzem mais efetivamente os prótons e/ou está relacionada ao aumento da quantidade de água na membrana (DELIGÖZ et al., 2010).

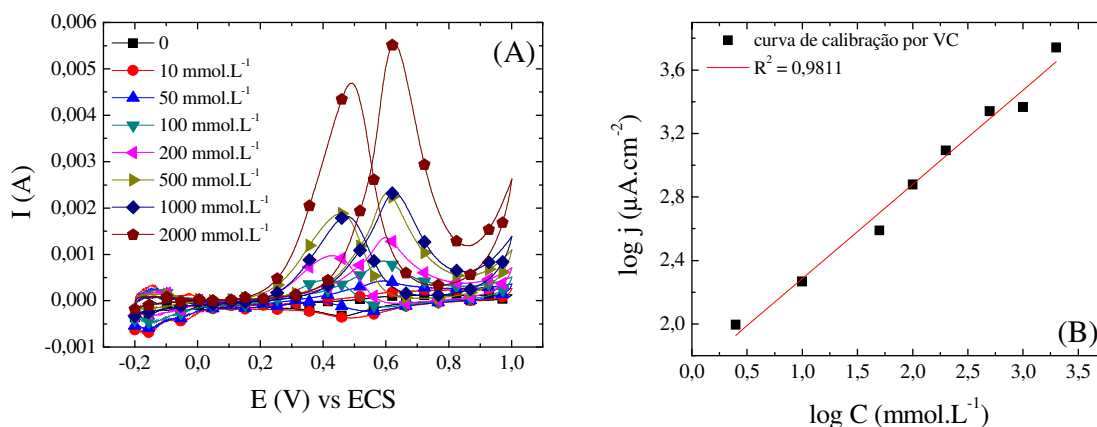
### 3.6.6 Análise de permeação de metanol das PEMs modificadas por filmes LbL

A permeação das membranas ao metanol foi monitorada empregando-se o aparato apresentado na Figura 23, por meio de técnicas de voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA). A faixa de potencial para as varreduras de VC foi de -0,2 V – 1,0 V com velocidade de varredura de 100  $\text{mV.s}^{-1}$ . As medidas de CA foram obtidas em  $E = + 0,65$  V.

Foram ajustadas curvas de calibração para estimar a concentração de metanol a partir de VC e CA. Para tanto, foram medidas soluções de metanol de concentrações conhecidas através das duas técnicas. A Figura 35 A apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos das soluções de metanol com diferentes concentrações, indicando um pico anódico devido à oxidação de metanol (tanto ao  $\text{CO}_2$  quanto a outros compostos intermediários) em + 0,65 V (ECS) da varredura direta e um pico anódico em + 0,46 V da varredura reversa decorrente da oxidação dos compostos intermediários aderidos anteriormente na superfície do eletrodo. O comportamento voltamétrico do eletrodo de platina em solução de metanol será melhor discutido no Capítulo 4. A curva de calibração obtida por VC em  $E = + 0,65$  V da varredura

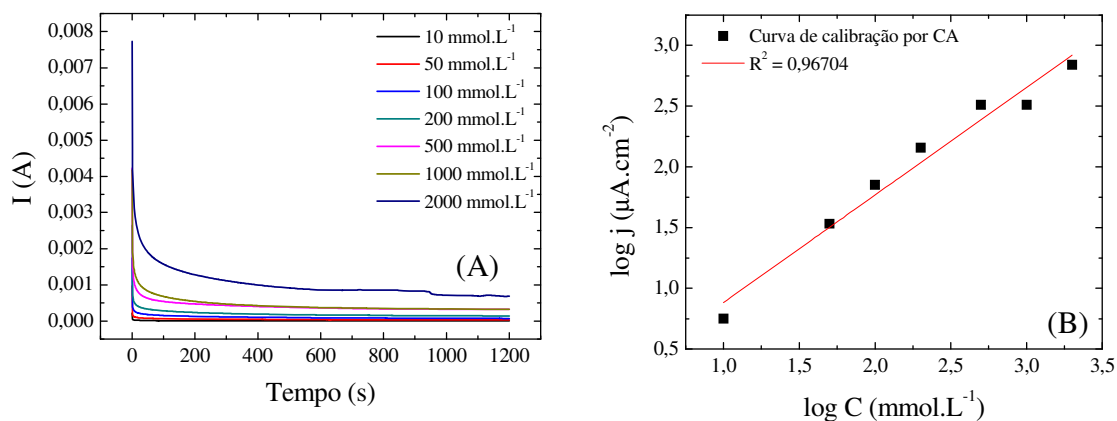
direta é ilustrada na Figura 35 B. As curvas de CA e a respectiva curva de calibração, obtida em  $t = 1200$  s, são ilustradas na Figura 36 A e B. Sobre o gráfico de dispersão, foram ajustados funções lineares, cujos valores de  $R^2$  foram superiores a 0,96.

Figura 35 – Curva de calibração para quantificação da concentração de metanol através de VC. A curva de calibração foi obtida tomando-se a corrente em  $E = +0,65$  V da varredura direta.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36 – Curva de calibração para quantificação da concentração de metanol através da técnica de CA. A curva de calibração foi obtida tomando-se o valor de corrente em  $t = 1200$  s.

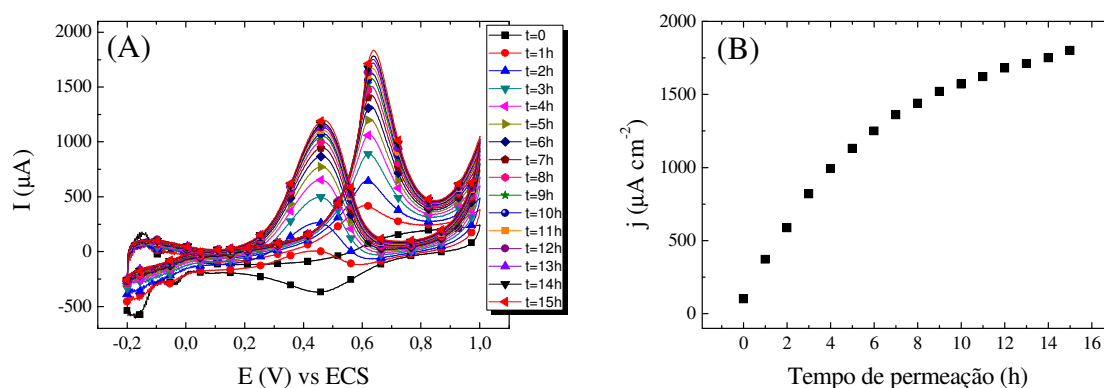


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os voltamogramas cíclicos obtidos do lado da permeação de metanol com o passar do tempo são apresentados na Figura 37 A. Os valores de densidade de corrente ( $j$ ) (calculados através da área geométrica do eletrodo) em função do tempo de permeação são apresentados na Figura 37 B, na qual a permeação de combustível ocorre mais acentuadamente nas seis primeiras horas de permeação. As curvas de CA para a membrana N212 pura são apresentas na Figura 38 A, enquanto a análise da densidade de corrente  $j$  (em t

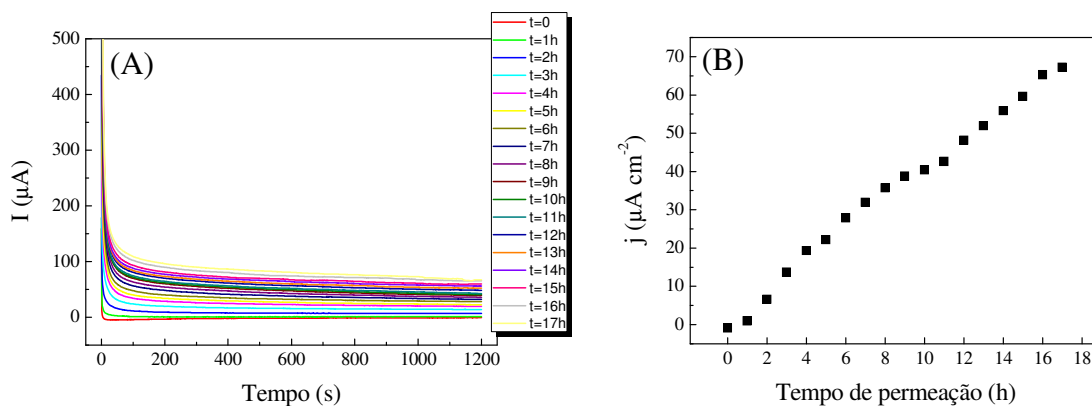
= 1200 s) em função do tempo de permeação é apresentada na Figura 38 B. A curva de densidade de corrente  $j$  *versus* tempo de permeação obtida por CA indica que a permeação ao metanol aumenta linearmente (limite do ensaio foi de  $\Delta t = 15$  horas), enquanto que a permeação por VC indica um comportamento de crescimento não linear.

Figura 37 – Curvas de VC (A) e densidade de corrente  $j$ , proveniente da oxidação do metanol, *versus* tempo de permeação (B) para a membrana N212 pura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 – Curvas de CA (A) e densidade de corrente  $j$ , proveniente da oxidação do metanol, *versus* tempo de permeação (B) para a membrana N212 pura.

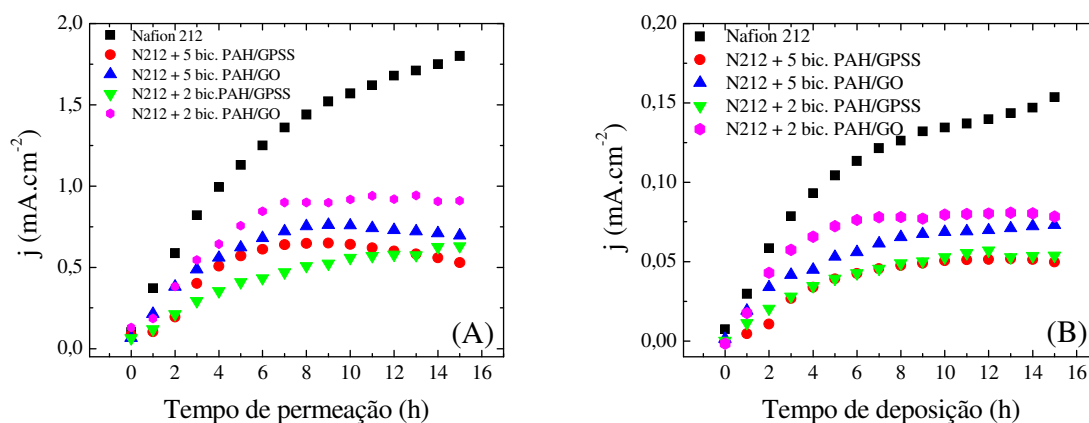


Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de densidade de corrente em função do tempo de permeação traçadas para membranas N212 recobertas com diferentes filmes LbL são apresentadas na Figura 39 A e B, cujos resultados foram obtidos, respectivamente, por VC e CA. Em todos os casos, as membranas recobertas com os filmes apresentaram densidade de corrente, proveniente da oxidação do metanol, significativamente reduzidas em comparação à membrana pura, sendo

observado ainda uma permeação mais acentuada de metanol nas primeiras 6 horas, seguido de estabilização.

Figura 39 – Densidade de corrente de oxidação de metanol  $j$  versus tempo de permeação, obtidos por VC (A) e CA (B), de membranas puras e recobertas com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS. Área geométrica:  $1\text{ cm}^2$ .

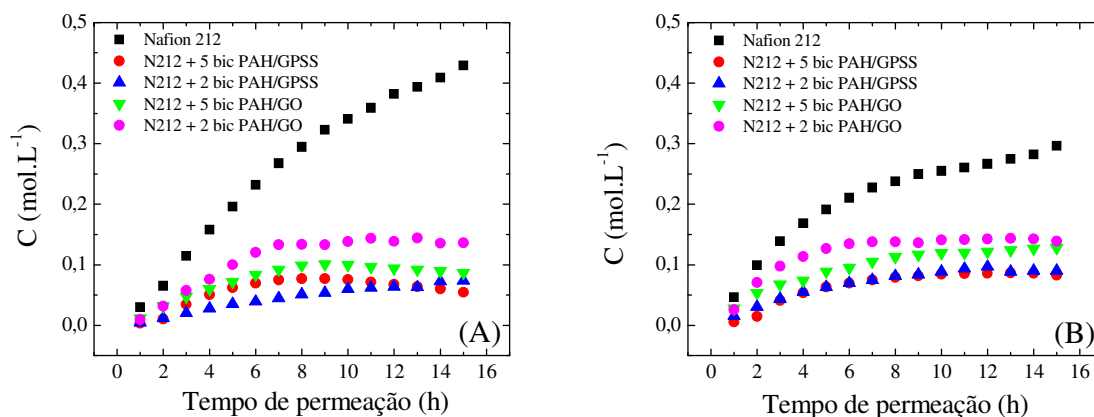


Fonte: Elaborada pelo autor.

Filmes LbL de polieletrólitos já foram investigados devido à capacidade de separação de íons e moléculas em soluções por Tieke et al. (2001). Entretanto, até o momento, filmes LbL de grafeno foram aplicados apenas na separação de gases (YANG et al., 2013). Yang et al. (2013) fabricaram filmes LbL de PEI/GO e investigaram a permeabilidade à gases, constatando a diminuição da permeabilidade à oxigênio e dióxido de carbono e obtendo ótima seletividade entre  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . Os autores justificaram essa propriedade à barreira causada pela estrutura de parede de nanoestruturas compactadas que aumentam a distância de difusão das moléculas de gases (YANG et al., 2013). Da mesma forma, os filmes LbL de PAH combinados com GO e GPSS podem criar barreiras compactas que dificultam a passagem do metanol e permitem a passagem de prótons, mesmo com o aumento da distância de difusão para esses íons.

A partir das curvas de calibração foi possível calcular as concentrações de metanol em função do tempo, apresentados na Figura 40, empregando-se o método de VC (A) e CA (B). A presença dos filmes automontados diminuiu, significativamente, a quantidade de metanol permeado com o tempo pela membrana N212. Os filmes contendo GPSS demonstraram maior capacidade de barreira, no entanto, o número de bicamadas parece não influenciar fortemente na concentração de metanol ao final das 15 horas de ensaio.

Figura 40 – Variação da concentração de metanol com o tempo de permeação, obtidos por VC (A) e CA (B), de membranas puras e recobertas com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A concentração de metanol que atravessa a PEM estabilizou-se em valores e tempos menores com a deposição dos filmes LbL de GO e GPSS. A Tabela 8 e a Tabela 9 apresentam, respectivamente, os valores de tempo e concentração de estabilização obtidos através de VC e CA. Através das curvas apresentadas nas Figura 40 A e B, é possível observar que a membrana N212 pura não apresentou um padrão claro de estabilização, enquanto os demais filmes recobertos com os filmes LbL apresentaram estabilização à baixas concentrações de metanol e em tempos de permeação menores. Dessa forma, os filmes nanoestruturados de GO e GPSS podem estar formando um caminho mais sinuoso para a passagem de metanol, aumentando o trajeto a ser percorrido pelas moléculas do álcool, dificultando a permeação pela PEM.

A permeabilidade ao metanol ( $P$ ) foi calculada tomando-se valores de concentrações das primeiras 5 horas de permeação conforme Vinhola et al. (2012), período que representa comportamento linear crescente. Os valores de permeabilidade ao metanol, calculados por VC e CA são apresentados, respectivamente, nas Tabela 8 e Tabela 9. É importante ressaltar que os experimentos de permeação foram repetidas ~ 5 vezes, com grande dificuldade de reprodução dos resultados.

Tabela 8 – Valores de concentração de metanol, tempo de estabilização e permeabilidade  $P$ , empregando-se o método da VC, aplicando-se N212 tratados com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS.

| Membrana             | Concentração de estabilização (mol L <sup>-1</sup> ) | Tempo de estabilização (h) | $P$ (10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------|
| N212                 | n.o.                                                 | n.o.                       | 3,98                                                     |
| N212 + 5bic PAH/GPSS | 0,08                                                 | 7                          | 1,48                                                     |
| N212 + 2bic PAH/GPSS | n.o.                                                 | n.o.                       | 0,728                                                    |
| N212 + 5bic PAH/GO   | 0,10                                                 | 8                          | 1,39                                                     |
| N212 + 2bic PAH/GO   | 0,14                                                 | 7                          | 2,11                                                     |

\*n.o.: não observado.

Tabela 9 – Valores de concentração de metanol, tempo de estabilização e permeabilidade  $P$ , empregando-se o método da CA, aplicando-se N212 tratados com filmes LbL de PAH/GO e PAH/GPSS.

| Membrana             | Concentração de estabilização (mol L <sup>-1</sup> ) | Tempo de estabilização (h) | $P$ (10 <sup>-7</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------|
| N212                 | 0,25                                                 | 9                          | 3,37                                                     |
| N212 + 5bic PAH/GPSS | 0,08                                                 | 8                          | 1,45                                                     |
| N212 + 2bic PAH/GPSS | 0,08                                                 | 8                          | 1,13                                                     |
| N212 + 5bic PAH/GO   | 0,11                                                 | 8                          | 1,34                                                     |
| N212 + 2bic PAH/GO   | 0,14                                                 | 6                          | 2,73                                                     |

Observou-se que os valores de permeabilidade ao metanol calculados por VC e CA são semelhantes, apresentando variação média de 21%. De acordo com as técnicas de VC e CA, a permeabilidade da membrana N212 pura, em temperatura ambiente, é de  $3,98 \times 10^{-7}$  e  $3,37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente, valores semelhantes aos encontrados na literatura para a membrana N112 (de mesma espessura que a 212), iguais a  $2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 30 °C (OKAMOTO et al., 2005) e  $9,25 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 25 °C (DELIGÖZ et al., 2010). Dentre as amostras testadas, o melhor resultado para redução da  $P$  foi obtida com a membrana de Nafion<sup>®</sup> revestida com 2 bicamadas de PAH/GPSS ( $7,28 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  contra  $3,98 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para a membrana pura, obtidos por VC), implicando em uma redução de 81,7%, superior a valores encontrados atualmente na literatura. Através de CA, técnica que garante o estado estacionário durante as medidas eletroquímicas, o valor de  $P = 3,37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para a N212 pura enquanto que a revestida com 2 bicamada de PAH/GPSS foi de  $1,13 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , uma redução de ~ 66,5%. Vinhola et al. (2012) investigaram a permeabilidade ao metanol também pelo método de VC e os valores obtidos foram iguais a  $1,75 \times 10^{-6}$  e  $7,8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente, para as membranas de Nafion<sup>®</sup> pura e recoberta com 30 bicamadas de quitosana/PVS (redução de 55,4% na permeabilidade). Kim et al. (2004) modificaram

membranas de Nafion<sup>®</sup> com filmes LbL de argila e poliacetileno iônico, calculando-se  $P$  através de valores de concentrações obtidas por cromatografia gasosa. Para a membrana pura, a permeabilidade foi de  $1,91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e com 20 bicamadas do filme de argila, a permeabilidade foi de  $7,58 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (KIM et al., 2004), uma redução de 60,3 %. Em um recente trabalho, Yuan et al. (2014) demonstraram como a fabricação de filmes LbL de PDDA (polycation) e óxido de grafeno (GO) podem reduzir a permeabilidade ao metanol de membranas de N212 em até 63%.

Outros métodos também foram estudados com o objetivo de reduzir a permeabilidade ao metanol. Xue e Yin (2006) desenvolveram membranas de SPEEK com diferentes graus de sulfonação e compararam os valores de permeabilidade ao metanol com o Nafion<sup>®</sup>. A detecção da concentração de metanol foi realizada através de cromatografia gasosa e a permeabilidade foi igual a  $1,77 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para N117, e variou de  $1,54 \times 10^{-6}$  a  $2,71 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dependendo do grau de sulfonação dos diferentes tipos de SPEEK (XUE; YIN, 2006). Apesar dos reduzidos valores de  $P$ , as membranas sintetizadas apresentaram valores de condutividade protônica inferiores ao N117 puro. Choi et al. (2001) modificaram membranas de Nafion<sup>®</sup> com tratamento a plasma e *sputtering* de paládio e verificaram a diminuição da permeação de metanol com a mudança da morfologia da membrana. Os cálculos, baseados em valores de concentração obtidos por cromatografia gasosa, indicaram  $P = 2,392 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para a membrana pura, redução de 12% com tratamento a plasma, redução de 29% com *sputtering* de Pd e decréscimo de 33% tratando-se a membrana com a combinação de plasma e Pd (CHOI; KIM; WOO, 2001). Huang et al. (2008) empregaram métodos eletroquímicos para modificação de membranas N117 com polianilina. A  $P$  das membranas pura e modificadas variaram de  $1,09 \times 10^{-6}$  a  $7,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , dependendo da quantidade de polímero depositado. Neste caso, apesar da redução na  $P$  de até 93%, trata-se de uma técnica mais trabalhosa em relação ao método de automontagem por adsorção física sugeridos neste trabalho.

No que diz respeito à influência do número de bicamadas depositadas, a fabricação de 2 e 5 bicamadas de GPSS forneceram, respectivamente, uma redução de 81,7% e 62,8% na permeabilidade ao metanol em relação ao N212 puro. As membranas recobertas com filme de PAH/GO apresentaram redução de 47,0% e 65,1%, com 2 e 5 bicamadas, respectivamente. Yilmaztürk et al. (2010) constataram uma redução da permeabilidade ao metanol de 45,8% e 55,1% com a deposição de 5 e 10 camadas de PAH/PVS, respectivamente (YILMAZTURK et al., 2010). Deligöz et al. (2010) também estudaram a influência de filmes automontados de

polieletrólitos sobre membranas N112 e verificaram uma redução de 17, 35 e 38% para as membranas recobertas com 5, 10 e 20 bicamadas (DELIGÖZ et al., 2010).

Neste sentido, a redução na permeabilidade ao metanol com a deposição de filmes LbL de GO e GPSS, somado aos resultados de condutividade de prótons, indicaram que essas nanoestruturas podem ser promissoras na aplicação em DMFCs, combinando propriedades de boa condutividade protônica e reduzida permeabilidade ao metanol. Em especial, destaca-se que a membrana contendo 2 bicamadas de PAH/GPSS apresentou os melhores resultados na redução da permeabilidade ao metanol e na condutividade protônica, sendo selecionada para a continuidade dos estudos em DMFCs.

### 3.6.7 Curvas de polarização e análise de impedância em DMFCs

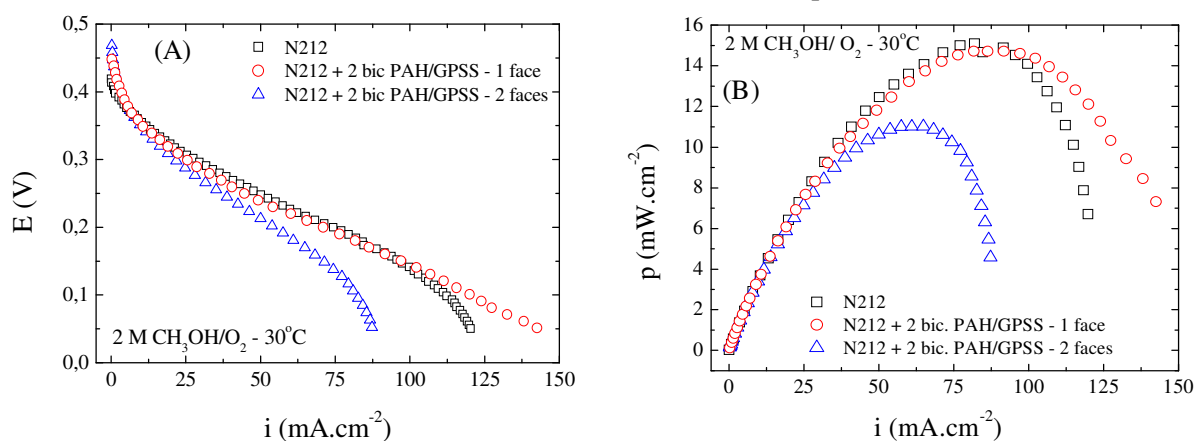
As Figura 41 A e B ilustram as curvas de polarização e de densidade de potência, respectivamente, de DMFCs alimentados com metanol  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (fluxo de  $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ ) e  $\text{O}_2$  (fluxo de  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ ) à  $30^\circ\text{C}$ , empregando-se um MEA composto por uma PEM (a N212 pura ou recoberta com 2 bicamadas de PAH/GPSS), ânodo de Pt/Ru e cátodo de Pt/C. A carga de Pt nos eletrodos foi de  $1 \text{ mg Pt.cm}^{-2}$ . Foram obtidas amostras compostas por Nafion<sup>®</sup> revestidas com filmes LbL apenas em uma das faces e também nas duas faces da membrana.

A Figura 41 A apresenta as curvas de polarização das DMFCs compostas pelas diferentes amostras de PEMs. Nota-se que os recobrimentos com o filme LbL PAH/GPSS aumentam os OCVs: 402 mV empregando-se o Nafion<sup>®</sup> puro; 448 e 471 mV, respectivamente, para membranas com uma e duas faces revestidas com o filme LbL, indicando diminuição do cruzamento do metanol, sendo que o OCV é maior na presença do filme LbL nos dois lados da membrana, como esperado, devido à maior resistência ao *crossover* de metanol. Com o aumento da densidade de corrente e devido ao arraste eletro-osmótico de água (contendo metanol dissolvido), a redução do cruzamento de metanol deixa de ser predominante e o sistema com o Nafion<sup>®</sup> puro apresenta melhor desempenho devido à menor resistência (perda ôhmica) do eletrólito. A região de perda ôhmica é acentuada no filme recoberto nas duas faces com PAH/GPSS devido à sua maior resistência iônica, como evidenciado pelos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 42), obtidos à  $30^\circ\text{C}$ . Conforme a literatura (LIN; WANG, 2014), a resistência da membrana é igual a  $Z'$  quando  $-Z'' = 0$ . Como esperado, o Nafion<sup>®</sup> revestido dos dois lados apresentou

maior resistência ( $R = 0,13 \, \Omega$ ) que aquela encontrada em sistemas com filme de apenas um dos lados ( $R = 0,12 \, \Omega$ ) ou com a membrana N212 pura ( $R = 0,12 \, \Omega$ ).

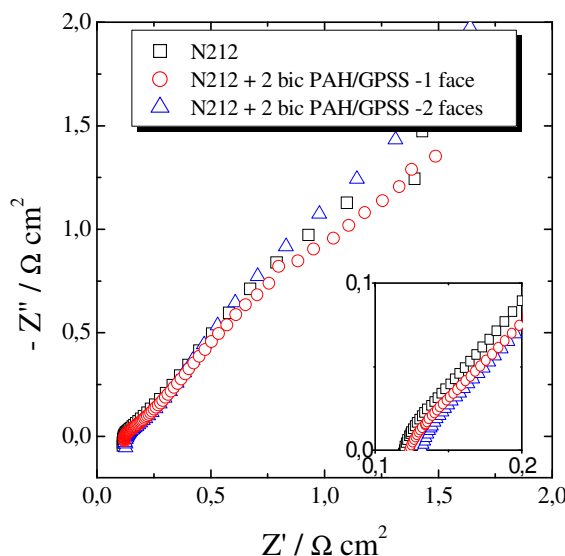
Na região de alta densidade de potência, onde o transporte de massa é predominante, observa-se que o sistema contendo a membrana recoberta nos dois lados possui a menor corrente limite ( $87 \, \text{mA.cm}^{-2}$ ) comparada aos demais sistemas. Esse efeito pode estar associado à problemas difusionais que dificultam o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos do eletrodo, podendo o filme nas duas faces estar prejudicando a chegada de metanol ao ânodo, e/ou prejudicando o fornecimento de oxigênio no cátodo devido ao encharcamento excessivo provocado pelo arraste eletro-osmótico de água do ânodo para o cátodo (FERNANDES, 2009).

Figura 41 – Curva de polarização (A) e densidade de potência (B) para células unitárias alimentadas com metanol  $2 \, \text{mol.L}^{-1}$  no ânodo e  $\text{O}_2$  no cátodo na temperatura de  $30 \, ^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42 – Diagramas de Nyquist para célula unitária operando à 30 °C e alimentada com metanol 2 mol.L<sup>-1</sup> no ânodo e O<sub>2</sub> no cátodo, medidas em OCV.

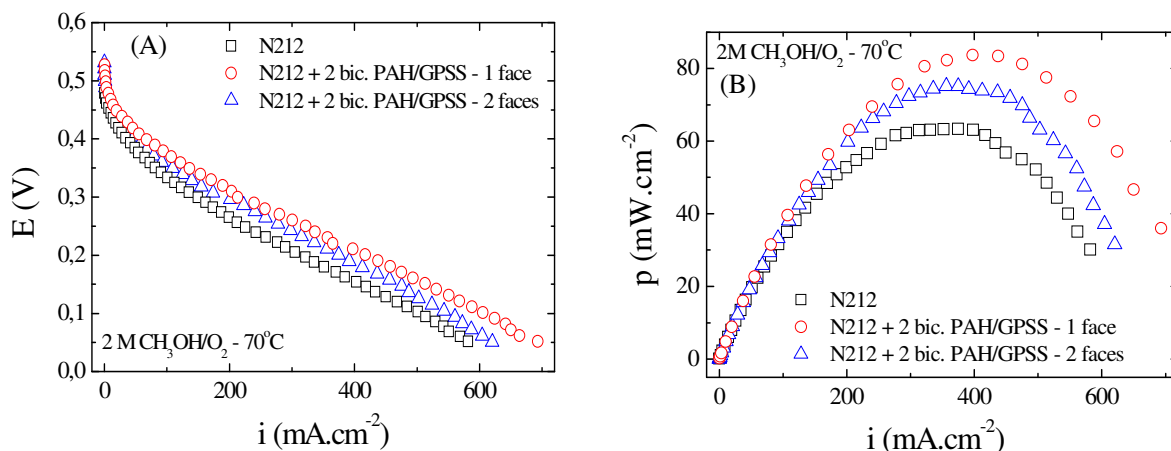


Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se pela curva de densidade de potência (Figura 41 B) que N212 recoberto nas duas faces forneceu 11,0 mW.cm<sup>-2</sup> em 64,7 mA.cm<sup>-2</sup>. Quando recoberta apenas em uma das faces, a potência foi de 14,9 mW.cm<sup>-2</sup> em 91,7 mA.cm<sup>-2</sup>, próximo aos valores encontrados para a membrana pura (15,0 mW.cm<sup>-2</sup> em 82,3 mA.cm<sup>-2</sup>). Yuan et al. (2014) testaram membranas N212 com filmes LbL de PDDA/GO e obtiveram densidade de potência de 28,9 mW.cm<sup>-2</sup> com 2 bicamadas do filme enquanto a membrana pura produziu 18,0 mW.cm<sup>-2</sup>. O recobrimento foi realizado nas duas faces. Vale ressaltar que os autores utilizaram carga de platina de 4 mgPt.cm<sup>-2</sup> nos eletrodos, quatro vezes a carga utilizada nos resultados aqui apresentados.

As Figura 43 A e B apresentam as curvas de polarização e de densidade de potência obtidos de DMFCs alimentadas com metanol 2,0 mol.L<sup>-1</sup> no ânodo e O<sub>2</sub> no cátodo à 70 °C. Novamente, verificou-se que os OCVs foram maiores para os sistemas compostos por membranas de Nafion<sup>®</sup> recobertos com os filmes LbL de PAH/GPSS (532 mV para os dois sistemas, recoberto de um e dos dois lados), indicando menor cruzamento de metanol quando comparado ao sistema composto pela membrana pura (450 mV).

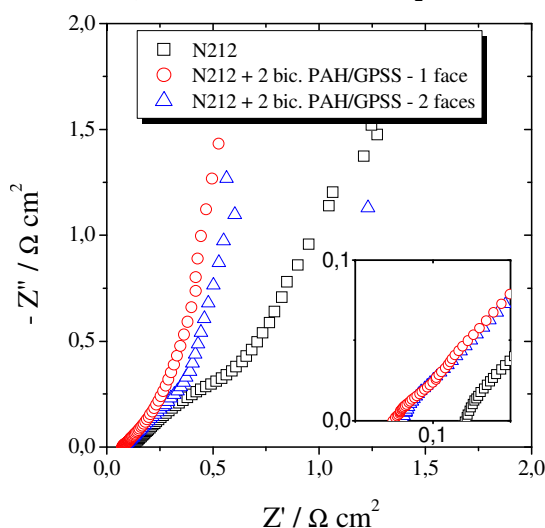
Figura 43 – Curvas de polarização (A) e densidade de potência (B) para células unitárias alimentadas com metanol 2,0 mol.L<sup>-1</sup> no ânodo e O<sub>2</sub> no cátodo à 70 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na região de perda ôhmica, a curva de polarização (Figura 43A) também indicou menor resistência dos sistemas contendo membranas recobertas com o filme PAH/GPSS. Os diagramas de Nyquist, apresentados na Figura 44, confirmaram menor resistência iônica das membranas recobertas ( $R = 0,08 \, \Omega$  para membranas recobertas em uma e duas faces) com relação ao Nafion<sup>®</sup> não recoberto ( $R = 0,12 \, \Omega$ ). O aumento na condutividade iônica com a deposição dos filmes LbL de PAH/GPSS pode ser devido à maior capacidade de absorção de água ( $\Delta m$ ) e maior capacidade de troca iônica (CTI), como discutido anteriormente, na Seção 3.6.4. Como o transporte de prótons ocorre através de moléculas de água, maior absorção de água pode proporcionar maior transporte de íons.

Figura 44 – Diagramas de Nyquist de impedância para células unitárias operando a 70 °C e alimentadas com metanol 2,0 mol.L<sup>-1</sup> no ânodo e O<sub>2</sub> no cátodo, obtidas em OCV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A potência máxima obtida foi de  $83,5 \text{ mW.cm}^{-2}$  empregando-se uma membrana recoberta apenas em uma das faces, e de  $74,8 \text{ mW.cm}^{-2}$  com a membrana recoberta nas duas faces. A comparação destes valores com a literatura é complicada pois diversas variáveis devem ser consideradas, como a carga de Pt nos eletrodos, o fluxo e concentração dos reagentes, assim como a pressão e a temperatura do sistema. Entretanto, relacionando-se o aumento da potência em relação ao resultado da célula composta por uma membrana pura de N212, houve um aumento de 33% e 19% para os sistemas contendo 2 bicamadas de PAH/GPSS apenas em uma das faces e nas duas faces, respectivamente. Xiang et al. (2011) obtiveram um aumento na potência de 26% (19 para  $24 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) modificando membranas de Nafion<sup>®</sup> com ácido fosfotungstico e íons  $\text{Cs}^+$  (XIANG et al., 2011). Jiang, Liu e Tian (2006) recobriram membranas N1135 com bicamadas de PDDA/PSS e PAZO [(poly(1-(4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)benzene sulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodium salt)]/PSS e obtiveram resultados promissores em relação à potência máxima da célula: com quatro bicamadas de PDDA/PSS a potência foi de  $37 \text{ mW.cm}^{-2}$ , aumento de 42% em relação a membrana pura ( $26 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) (JIANG; LIU; TIAN, 2006). No entanto, o aumento do número de bicamadas para cinco reduziu a potência da célula para  $33 \text{ mW.cm}^{-2}$  porque a resistência iônica da membrana passa a prevalecer, ou seja, tem maior influência do que a redução no *crossover* de metanol. Dessa forma, a potência resultante da célula é oriunda de um balanço entre as contribuições positivas na redução da permeação de metanol e a contribuição negativa no aumento da resistência iônica da membrana quando se trata do número de bicamadas de filmes LbL depositados sobre membranas de Nafion<sup>®</sup>. A Tabela 10 apresenta um resumo do desempenho das DMFCs construídas com a PEM pura e recoberta com 2 bicamadas de filme PAH/GPSS em uma e duas faces.

Tabela 10 – Resumo dos resultados das DMFCs operando com N212 pura e com 2 bicamadas de PAH/GPSS em uma e nas duas faces, à 30 °C e 70 °C.

| Sistema                          | OCV (mV) | $p_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$ (mW.cm <sup>-2</sup> ) | R (Ω) |
|----------------------------------|----------|---------------------------------------------------------------|-------|
|                                  | 30 °C    |                                                               |       |
| N212                             | 402      | 15,0                                                          | 0,12  |
| N212 + 2 bic. PAH/GPSS - 1 face  | 448      | 14,9                                                          | 0,12  |
| N212 + 2 bic. PAH/GPSS - 2 faces | 471      | 11,0                                                          | 0,13  |
| Sistema                          | OCV (mV) | $p_{\text{m}\acute{\text{a}}\text{x}}$ (mW.cm <sup>-2</sup> ) | R (Ω) |
|                                  | 70°C     |                                                               |       |
| N212                             | 450      | 63,1                                                          | 0,12  |
| N212 + 2 bic. PAH/GPSS - 1 face  | 532      | 83,5                                                          | 0,08  |
| N212 + 2 bic. PAH/GPSS - 2 faces | 532      | 74,8                                                          | 0,08  |

OCV (potencial de circuito aberto, V), p (densidade de potência,  $\text{mW.cm}^{-2}$ ),  $i_{\text{máx}}$  (densidade de corrente máxima,  $\text{mA.cm}^{-2}$ ) e R (resistência, ohm).

Em relação ao aumento do OCV com a deposição dos filmes LbL devido à diminuição do cruzamento de metanol, outros pesquisadores também observaram esse comportamento. Argun et al. (2008) modificaram membranas N1135 com filmes LbL de diferentes polieletrólitos e os valores de OCV aumentaram cerca de 40 mV em relação a utilização da membrana pura devido ao bloqueio de metanol pelos filmes LbL (ARGUN; ASHCRAFT; HAMMOND, 2008). Lian, Liu e Tian (2006) obtiveram um aumento no OCV de 520 (N1135 puro) para 560 mV depositando-se 4 bicamadas de PDDA/PSS. Neste trabalho, obteve-se um aumento de 46 e 69 mV no OCV, para o Nafion<sup>®</sup> com filme em uma e nas duas faces, respectivamente, à 30 °C. No entanto, à 70 °C, o aumento no OCV foi ainda mais significativo, de 82 mV para os dois sistemas (revestido em um e dos dois lados), indicando uma alta capacidade de bloqueio de metanol.

Observou-se que houve uma inversão no desempenho das células com o aumento da temperatura de operação: à 30 °C, o sistema composto pela membrana pura apresentou desempenho superior aos demais, enquanto que à 70 °C, os sistemas contendo as PEMs recobertas com filme apresentaram densidade de potência superiores. À 70 °C, a permeabilidade ao metanol é favorecida devido ao aumento da temperatura (HEINZEL; BARRAGÁN, 1999), e o efeito da deposição dos filmes LbL sobre a membrana foi mais significativo, gerando um melhor desempenho da célula devido à menor perda devido ao potencial misto.

### 3.7 Conclusões

Filmes ultrafinos nanoestruturados de PAH/GO e PAH/GPSS apresentaram crescimento linear e satisfatório, através da técnica LbL. A caracterização por espectroscopia FTIR indicou a presença de ambos os materiais na estruturação dos filmes, sem indícios de alterações químicas nos materiais. Quando aplicados sobre membranas N212, influenciaram positivamente os parâmetros de  $\Delta m$  e CTI. A condutividade protônica das membranas foi alterada com a deposição dos filmes automontados, sendo que N212 recoberto com filme PAH/GO demonstrou aumento da resistência à passagem dos íons enquanto a N212 com filme PAH/GPSS demonstrou condutividade superior. Medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria indicaram que os filmes LbL, tanto de GO quanto de GPSS, são capazes de minimizar a permeação de metanol pela membrana de troca iônica, resultando em um decréscimo na permeabilidade ao metanol de ~ 82% com duas bicamadas de PAH/GPSS. As DMFC compostas por membranas de Nafion<sup>®</sup> recobertas com os filmes de PAH/GPSS indicaram aumento de 18,2% no OCV (70 °C), indicando menor cruzamento de metanol. Operando a 70 °C, a célula montada com a membrana recoberta apenas em uma das faces com filme PAH/GPSS apresentou densidade de potência igual a 83,5 mW.cm<sup>-2</sup>, aumento de 32,3% em relação ao sistema composto pelo Nafion<sup>®</sup> puro (63,1 mW.cm<sup>-2</sup>).

## CAPÍTULO 4

### FILMES LbL DE NANOPARTÍCULAS DE PLATINA COM NANOFOLHAS DE GO E GPSS NA OXIDAÇÃO DE METANOL

#### 4.1 Introdução

A platina e suas ligas são os únicos materiais capazes de oxidar o metanol de forma satisfatória, mas seu alto custo e a suscetibilidade à contaminação por produtos intermediários da reação de oxidação de metanol prejudicam fortemente o funcionamento das DMFCs. A intensa investigação na área da catálise envolve a síntese de partículas nanométricas visando o aumento da área ativa e consequente redução de custos, uma vez que a atividade catalítica de um metal está diretamente relacionada à sua forma, tamanho e distribuição das nanopartículas (LIU et al., 2004).

A completa oxidação de metanol à  $\text{CO}_2$  pode ser descrita, resumidamente, por duas principais etapas: i) adsorção do metanol sobre a superfície do catalisador e dissociação das ligações C–H do metanol, formando produtos intermediários e; ii) reação destes compostos parcialmente oxidados com espécies oxigenadas para formação de  $\text{CO}_2$  (IWASITA, 2002). O processo engloba uma série de reações em paralelo e os mecanismos complexos desta reação são apresentados no APÊNDICE C.

Diferentes meios podem ser explorados na obtenção de nanopartículas com propriedades ótimas, como os métodos de sol-gel (LIN; KHAN; LIN, 2006; ZHU et al., 2010), microemulsão (SOLLA-GULLON et al., 2000), sonoquímico (FUJIMOTO et al., 2001), irradiação de microondas (LIU et al., 2004), entre outros. O tradicional processo de síntese pelo método de Rampino e Nord (1941) fornece uma suspensão aquosa de nanopartículas de platina através de uma mistura de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  e ácido poliacrílico reduzido por hidrogênio gasoso (RAMPINO; NORD, 1941). No desenvolvimento de catalisadores para PEMFCs, Hao Lin et al. (2004) obtiveram bom desempenho empregando-se uma síntese de nanopartículas de platina modificadas com Nafion<sup>®</sup>, de tamanho aproximado de 4 nm, e adsorvidas sobre a superfície de nanotubos de carbono (HAO-LIN et al., 2004).

Durante a preparação das suspensões coloidais de nanopartículas, a presença de estabilizantes tais como polímeros, surfactantes ou outros tipos de ligantes previne a formação de partículas metálicas insolúveis (KULESZA et al., 2004; YANG et al., 2006). Tian et al. (2007) sintetizaram nanopartículas de platina estabilizadas com diferentes polieletrólitos (PDDA, PSS, Nafion<sup>®</sup>, PAA, PAMP e PVP) com uma faixa de diâmetro de 2 a 4 nm. Entretanto, as nanopartículas apresentaram diferentes atividades catalíticas frente à oxidação de metanol e à redução de oxigênio, sendo que os melhores resultados foram obtidos com partículas estabilizadas em PDDA e PSS (TIAN et al., 2007).

Para serem aplicadas em eletrodos, as nanopartículas de platina precisam ser depositadas sobre um suporte. Atualmente, o carbono é o material mais empregado, promovendo boa distribuição das partículas e aumento da área superficial disponível para reações eletroquímicas, facilitando a transferência de carga e permitindo melhor transporte de massa dos reagentes até os catalisadores (SEGER; KAMAT, 2009). O negro de fumo é usual nesta função devido à alta condutividade elétrica e baixo custo, mas outros materiais têm apresentado resultados relevantes, como os nanotubos de carbono (LIAO et al., 2006; MU et al., 2011; TAYLOR et al., 2008), nanofibras (HUNG et al., 2011; TAYLOR et al., 2008) e nanofolhas de grafeno (LI et al., 2010; LUO et al., 2012; SEGER; KAMAT, 2009; ZHOU et al., 2009). No caso do negro de fumo algumas partículas de platina ficam inativas no interior dos poros do material (TAYLOR et al., 2008), sendo que a vantagem dos novos materiais não está somente relacionada ao aumento da condutividade e da área superficial, mas também à estabilidade em longos períodos de tempo (SEGER; KAMAT, 2009). Mu et al. (2011) compararam o desempenho catalítico de eletrodos comerciais de Pt/C e Pt/NTC na oxidação de metanol e verificaram maior capacidade catalítica, assim como maior tolerância ao envenenamento por compostos intermediários com o emprego dos NTC, fato atribuído pelos autores ao maior nível de dispersão das nanopartículas (MU et al., 2011).

Remetendo à necessidade de materiais com grande área superficial de maneira a favorecer a movimentação de massa e carga através de menores distâncias para o transporte de elétrons e íons, o grafeno, um nanomaterial 2D com alta área superficial, se enquadra perfeitamente nestas características podendo ser explorado para a ancoragem de nanopartículas (LI; TANG; LI, 2009). Li et al. (2009) construíram eletrodos de compósitos Pt/grafeno através da redução de GO e H<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> com NaBH<sub>4</sub> em meio aquoso e relataram o dobro de densidade de corrente em menor potencial em relação ao Pt/Vulcan, demonstrando maior capacidade catalítica na oxidação de metanol (LI; TANG; LI, 2009).

O grafeno possui estabilidade semelhante aos nanotubos de carbono e área superficial ainda maior (LI et al., 2010; LI; TANG; LI, 2009). Li et al. (2010) produziram compósitos de Pt/MWCNT e Pt/grafeno via decomposição térmica de  $\text{H}_2\text{PtCl}_2$  em suspensões de MWCNT e GO, obtendo partículas com diâmetro aproximado de 3 nm. Os testes para oxidação de metanol indicaram maior capacidade catalítica e maior tolerância à adsorção de contaminantes pelo compósito contendo grafeno, fato atribuído à presença de grupos oxigenados nos defeitos das nanofolhas produzidas (oriundos da redução incompleta do GO), como  $-\text{COOH}$  e  $-\text{OH}$  (LI et al., 2010).

Além dos processos de síntese de nanopartículas em solução, pesquisadores também têm investigado a síntese via redução *in situ*, na qual as partículas metálicas são obtidas pela redução química de íons metálicos previamente imobilizados sobre um substrato por meio de adsorção física de uma solução do sal metálico (CHANG; OYAMA; HIRAO, 2006; DOTZAUER et al., 2009; ZHANG et al., 2011a). Chang et al. (2006) depositaram nanopartículas de platina via redução *in situ* sobre substratos de ITO, usando ácido ascórbico como agente redutor, obtendo bons resultados para oxidação de metanol e redução de oxigênio (CHANG; OYAMA; HIRAO, 2006). Zhang et al. (2011) fabricaram filmes de nanopartículas de platina via redução *in situ* sobre filmes de polieletrólitos (PDDA/PSS), observando diferenças significativas na oxidação de metanol dependendo do número de camadas de polieletrólitos empregado como suporte (ZHANG et al., 2011a).

Outros pesquisadores utilizaram a polimerização *in situ* de polímeros com platina (LIU, J. et al., 2007; SMIT et al., 2003). Li et al. (2007) propuseram a modificação de membranas de Nafion<sup>®</sup> por polimerização *in situ* de pirrol seguida da redução de sal de platina em solução para aplicação em DMFCs. Tanto a condutividade de prótons quanto a permeabilidade ao metanol diminuíram com o tempo de impregnação do monômero pirrol (LI; ZHANG, et al., 2007).

Sabe-se que a técnica LbL é versátil e eficiente na imobilização de partículas coloidais sobre um substrato (DOTZAUER et al., 2009; MIYAZAKI et al., 2013; ZHU et al., 2010). Zhu et al. (2010) fabricaram filmes automontados alternando-se camadas de grafeno e nanopartículas de platina, testando as atividades catalíticas através de voltametria cíclica. O grafeno foi modificado com um líquido iônico gerando uma suspensão positivamente carregada, enquanto as nanopartículas de platina (estabilizadas em citrato) foram empregadas como suspensão de carga negativa (ZHU et al., 2010). O filme LbL eletrostaticamente formado apresentou crescimento linear e alta atividade eletrocatalítica para redução de oxigênio.

Neste contexto, para o desenvolvimento do eletrodo foram sintetizadas nanopartículas de platina através de diferentes métodos, sintetizadas em solução e estabilizadas em PSS, resultando em uma suspensão negativamente carregada para fabricação de filmes LbL, ou obtidas via redução *in situ* sobre filmes LbL de polieletrólitos previamente depositados, para posteriormente serem testados na oxidação de metanol. As diferentes arquiteturas de filmes LbL foram avaliadas quanto à capacidade catalítica para reação de oxidação de metanol, assim como na suscetibilidade à contaminação pelos compostos intermediários oriundos da oxidação parcial de metanol.

A seguir, apresenta-se uma breve discussão sobre as técnicas de caracterização de nanopartículas empregadas neste trabalho. Na próxima seção são apresentados a metodologia aplicada para a síntese, caracterização e aplicação das nanopartículas de platina. Os resultados obtidos na síntese, assim como na fabricação dos filmes automontados e sua aplicação na oxidação de metanol são apresentados em seguida. Por fim, se segue uma breve conclusão a cerca dos resultados desta etapa.

## **4.2 Técnicas de caracterização de nanopartículas**

As propriedades de nanopartículas dependem fortemente de sua forma e tamanho, como a capacidade de absorção plasmônica, comportamento magnético e catalítico, e portanto, sua caracterização é de extrema importância (CAO, 2004a). A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica precisa e amplamente empregada para determinação da forma e distribuição de tamanho, porém, seu alto custo e a limitação do porta-amostras são empecilhos para sua utilização. A microscopia de força atômica (AFM) permite também analisar a distribuição das partículas, sua forma e tamanho, e possibilita a análise da morfologia/rugosidade formada no substrato na qual estão ancoradas. A difração de raios X (XRD) permite uma investigação relacionada a cristalinidade da amostra e é um método indireto para determinação das dimensões médias de partículas. As técnicas aqui mencionadas foram empregadas na investigação das partículas sintetizadas neste trabalho.

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) elétrons são acelerados e incididos sobre a amostra e espalhados elástica ou inelasticamente. Os espalhamentos inelásticos ocorrem em regiões heterogêneas, como limites entre grão, defeitos, variações de densidade, etc, e causam efeitos de espalhamento que resultam em diferenças nas intensidades dos elétrons transmitidos (CAO, 2004b). Susut e Tong (2011) sintetizaram nanopartículas de

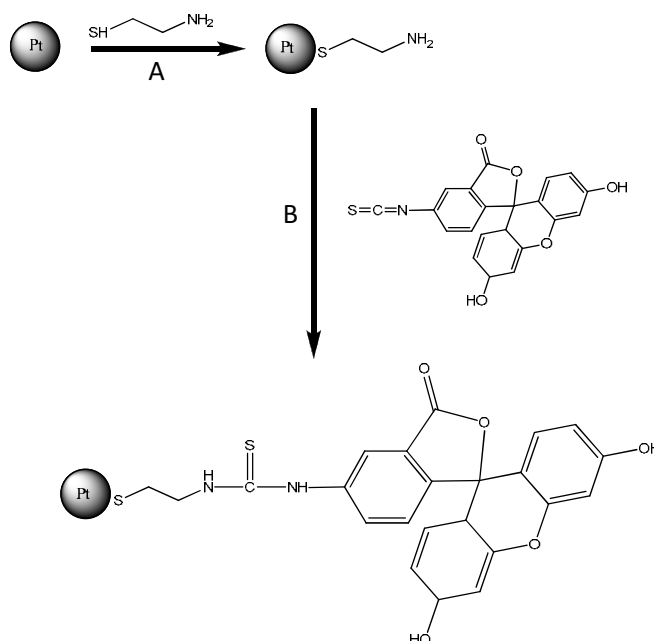
platina e investigaram como diferentes formas e tamanhos influenciam o processo de oxidação de metanol. A análise por TEM permitiu bom detalhamento sobre a forma, se cúbica ou octaédrica, e sobre a distribuição do tamanho através de histogramas. Su et al. (2005) obtiveram estruturas de carbono altamente ordenadas através de CVD de benzeno sobre silício para posterior emprego como suporte para deposição de nanopartículas de platina e aplicação em DMFCs. As imagens de TEM em diferentes direções cristalográficas possibilitou inferir, até mesmo, valores de distância interplanar de poucos nanômetros através de imagens bem definidas (SU et al., 2005).

O microscópio de força atômica (AFM) pode ser empregado em três diferentes formas, de acordo com o tipo de amostra: o modo contato, na qual a ponta está em contato direto com a amostra e as deformações no *cantilever* são devido à repulsões eletrostáticas; o modo não-contato, na qual a ponta se mantém a uma certa distância e são detectados interações entre a ponta e o material e; por fim, o modo contato intermitente, no qual a ponta não está em contato, mas situa-se mais próxima do que o modo não-contato, oscilando em uma frequência de ressonância sobre a amostra. As interações (atração ou repulsão) da ponta com a superfície são representadas por oscilações na amplitude e fase do cantilever (CAO, 2004a). Apesar da análise das dimensões de partículas isoladas através da técnica de AFM estar sujeita à erros devido ao tamanho e formato da ponta utilizada para varredura [que podem causar distorções nas imagens de amostras muito pequenas ou com curvas íngremes (HENRY, 2005; KELLER, 1991)], a análise de superfícies recobertas, por outro lado, torna-se interessante, pois permite uma estimativa das dimensões das partículas, assim como a análise da sua distribuição e influência sobre a rugosidade de uma superfície. Pesquisadores vêm empregando a técnica para análises das partículas ancoradas sobre folhas de grafeno (KAMAT, 2010; MUSZYNSKI; SEGER; KAMAT, 2008), como Kamat (2010) que preparou compósitos de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com grafeno e empregou a técnica de AFM para verificar as dimensões da folha, espessura de 2,2 nm, e das partículas, de 2,6 a 4 nm (KAMAT, 2010).

A microscopia de fluorescência confocal também pode contribuir na análise da superfície de filmes contendo nanopartículas metálicas. Para tal, um marcador fluorescente, como o isotiocianato de fluoresceína (FITC, do inglês *Fluorescein isothiocyanate*), deve ser ancorado ao metal através de uma monocamada automontada. A automontagem de monocamadas de compostos orgânicos também é uma importante ferramenta para adicionar funcionalidades desejadas a materiais inorgânicos (CAO, 2004b), como o emprego de grupos tiol para funcionalização da superfície de nanopartículas metálicas, principalmente ouro, ou

para ancoragem de biomateriais e outros compostos (BLONDER et al., 1996; XIAO; JU; CHEN, 1999). A cisteamina, por exemplo, possui grupos tiol e amina, sendo o primeiro responsável pela ancoragem sobre o metal enquanto o grupamento amina resulta em ligações com o material de interesse, neste caso, com o marcador fluorescente, como ilustrado na Figura 45. Na etapa A, a cisteamina se liga à platina por meio do enxofre, formando uma ligação covalente. Na etapa B, o grupo amina da cisteamina se liga com o carbono do grupo tiocianato da fluoresceína, permitindo a funcionalização das nanopartículas de platina com a FITC.

Figura 45 – Ilustração esquemática das etapas de funcionalização de uma nanopartícula de Pt através de cisteamina (A), e interação do marcador FITC com a nanopartícula funcionalizada (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A técnica de XRD permite a investigação do grau de cristalinidade e tamanho de cristalitos de diversos materiais, inclusive de nanopartículas (POOLE JR.; OWENS, 2003). Quando raios X de comprimento de onda  $\lambda$  são incididos sobre um cristal em um ângulo  $\theta$ , estes podem passar diretamente sem interrupções ou interagirem com átomos da rede cristalina do material. Segundo a Lei de Bragg (apresentado no Capítulo 2, Equação 4), quando raios X de comprimento de onda  $\lambda$  e ângulo de incidência  $\theta$  são direcionados sobre uma rede cristalina, é possível detectar raios X difratados de várias intensidades, que representam um espaçamento interplanar  $d$  específico na rede. Mantendo-se o comprimento de onda fixo e varrendo-se diferentes ângulos, a contagem do número de diferentes fótons de

raios X gera um padrão de difração (MITCHELL, 2004). A determinação do tamanho da cela unitária e das distâncias atômicas interplanares pode ser realizada pela posição angular dos picos no difratograma (CALLISTER, 2008). Através da Equação 10 é possível calcular o parâmetro de rede  $a$ .

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (10)$$

na qual  $h$ ,  $k$  e  $l$  representam os índices de Miller para o plano cristalográfico.

A equação de Debye-Scherrer (Equação 11) possibilita uma estimativa do tamanho de nanopartículas  $L$  através da relação entre a largura do pico de difração à meia altura com o tamanho do cristalito (CAO, 2004a; HUNG et al., 2011; LIU et al., 2004).

$$L = \frac{K\lambda}{w \cos \theta} \quad (11)$$

na qual  $\lambda$  é o comprimento de onda dos fótons incidentes (nm),  $\theta$  é o ângulo de reflexão de Bragg,  $w$  é a largura do pico à meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) e  $K$  é uma constante dependente de fatores geométricos (BORCHERT et al., 2005), igual a 0,9 para partículas esféricas (HUNG et al., 2011; LIU et al., 2004). Borchert et al. (2005) investigaram o tamanho de nanopartículas através de diferentes métodos: MET, SAXS (*Small-angle X-ray scattering*) e XRD e obtiveram valores muito semelhantes pelos três métodos: 8,5 nm por MET, 8,11 por SAXS e 8,4 através da equação de Scherrer.

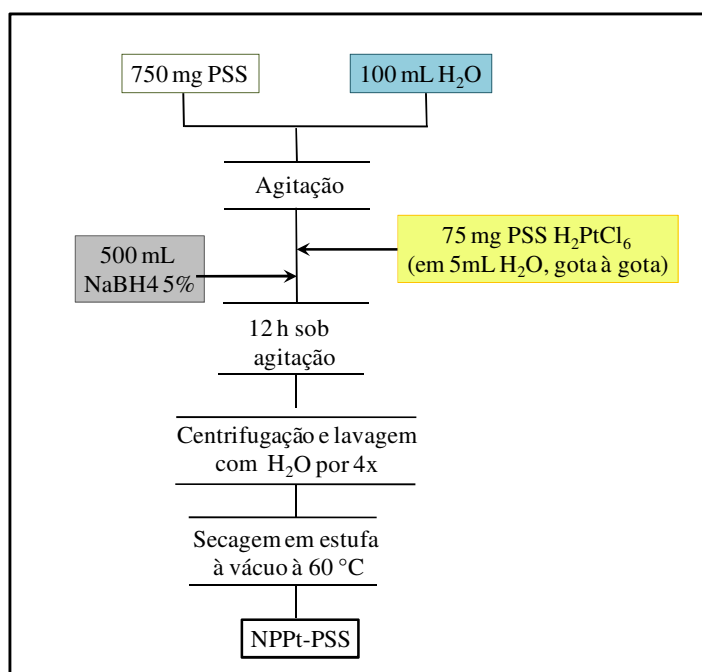
### 4.3 Materiais e métodos

#### 4.3.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de platina

Para síntese das nanopartículas de platina foram empregados PSS (*Poly(4-styrenesulfonic acid) sodium salt*) ( $M_w \sim 70000$ ), ácido cloroplatínico hexahidratado ( $H_2Cl_6Pt.6H_2O$ ) e boroidreto de sódio ( $NaBH_4$ ), todos da Sigma-Aldrich e empregados sem tratamento prévio. A água utilizada é proveniente de um sistema de purificação *Direct-Q System*, da Millipore, com resistividade  $18,2 M\Omega.cm$  a  $25^\circ C$ .

Para a síntese de nanopartículas de platina estabilizadas com PSS, denominado NPt-PSS, uma solução de  $H_2PtCl_6$  foi reduzida com  $NaBH_4$  na presença de PSS (estabilizante). A proporção de agente redutor e sal de platina foi mantida, conforme trabalho de Yang et al.(2006)<sup>5</sup>. O processo de síntese de NPt-PSS é descrito no fluxograma apresentado na Figura 46.

Figura 46 – Fluxograma de síntese de NPt-PSS.

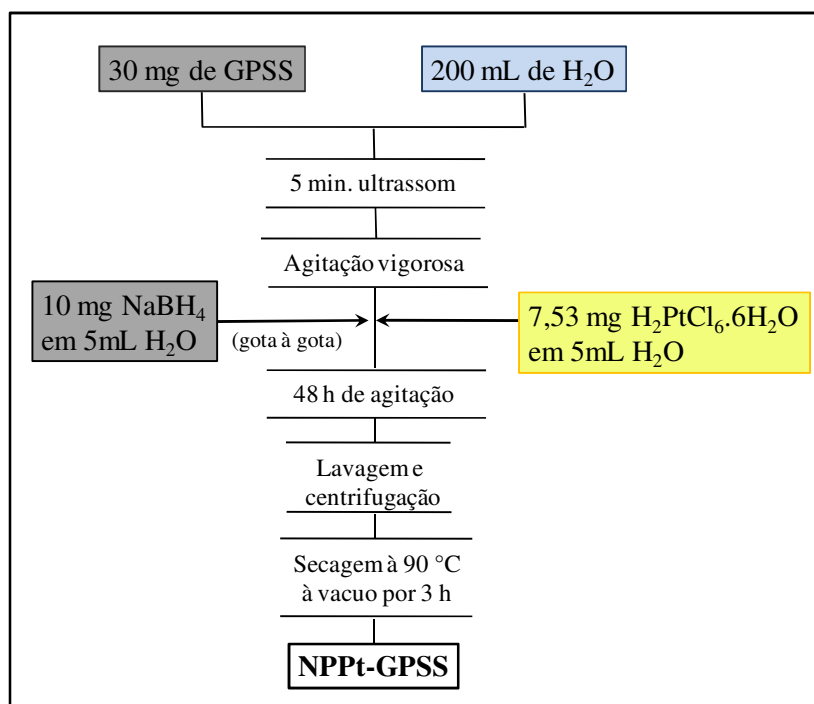


Fonte: Elaborada pelo autor.

<sup>5</sup>Yang et al. (2006) verificaram o uso de quitosana como estabilizante para nanopartículas de platina reduzidas com  $NaBH_4$  e aplicadas na forma de filme LbL na construção de um biossensor para determinação de colesterol.

As nanopartículas metálicas podem ser ancoradas sobre diferentes substratos condutores, como o negro de fumo, nanotubos de carbono, nanofolhas de grafeno, etc, possibilitando explorar suas propriedades catalíticas. Neste trabalho, as nanopartículas de platina foram ancoradas sobre nanofolhas de grafeno conforme ilustrado no fluxograma da Figura 47, metodologia semelhante à adotada por Zhang et al. (2011), na qual  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  é reduzido na presença das nanofolhas de grafeno a partir de  $\text{NaBH}_4$ .

Figura 47 – Fluxograma de síntese de NPpt-GPSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para caracterização das nanopartículas sintetizadas, espectros de absorção no UV-vis foram obtidos de amostras na forma de suspensões, empregando-se um equipamento Thermo Scientific Genesys 6, do Laboratório de Materiais Nanoestruturados, na UFSCar – Campus de Sorocaba. As análises de XRD (ângulo normal e rasante) foram realizadas em amostras na forma de filme *cast* depositadas sobre substratos de vidro com um equipamento da marca Rigaku Rotaflex, modelo RU200B, anodo rotatório de Cu, usando  $\lambda$  igual a 1,542 Å, câmara Multiposser com goniômetro horizontal.

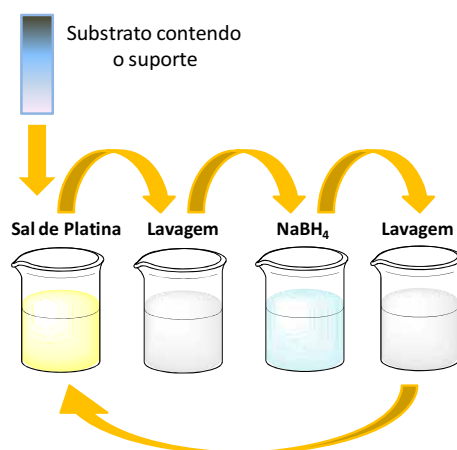
Para a investigação das dimensões das nanopartículas foram realizados análises de TEM nas amostras de NPpt-PSS e de AFM nas amostras de nanopartículas reduzidas *in situ* ( $\text{Pt}_{\text{situ}}$ ). As amostras para TEM foram obtidas depositando-se 20  $\mu\text{L}$  de suspensão 1  $\text{mg.mL}^{-1}$

de NPt-PSS sobre grades de Cu revestido com filme de carbono (CF200-Cu 200 mesh). As amostras ficaram pelo menos 24 horas em dessecadora com vácuo antes da medida, e analisadas em um equipamento Philips CM120, no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, no Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, na UFSCar – São Carlos. Para as análises de AFM, uma camada automontada de PAH foi depositada sobre vidro hidrofílico (conforme descrito no Capítulo 3) e posteriormente, 5 camadas de platina reduzida *in situ* foram depositadas. As análises foram realizadas no mesmo equipamento citado no Capítulo 2.

#### 4.3.2 Fabricação e caracterização dos filmes LbL

O estudo da cinética de crescimento foi realizado para a determinação do tempo ideal de imersão dos novos materiais sintetizados (NPt-PSS e NPt-GPSS) e são apresentados no APÊNDICE B. Foram fabricados filmes LbL de PAH/NPt-PSS e PAH/NPt-GPSS, além dos sistemas em que as nanopartículas foram obtidas pelo método de redução *in situ* (Pt<sub>situ</sub>). Neste último caso, diferentes multicamadas (de polieletrólitos ou nanofolhas) foram depositadas como suporte para subsequente redução de camadas de Pt<sub>situ</sub>. A Figura 48 apresenta um esquema do processo de deposição de camadas de Pt<sub>situ</sub> por redução com NaBH<sub>4</sub> sobre um substrato contendo um suporte. Os suportes testados foram filmes LbL contendo 5 bicamadas de PAH/PSS, PAH/GO e PAH/GPSS. Os tempos de imersão na solução de sal de platina e no agente redutor foram de 5 minutos, conforme adotado por Zhang et al. (2011).

Figura 48 – Esquema de deposição dos filmes de nanopartículas de platina reduzidos *in situ* sobre diferentes suportes de filme LbL.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A microscopia de fluorescência permitiu analisar a morfologia dos filmes e a distribuição dos materiais devidamente funcionalizados com os marcadores fluorescentes. Antes da marcação dos filmes, foi analisada a interação entre o marcador fluorescente FITC (*Fluorescein isothiocyanate isomer I*, da Sigma-Aldrich) e as nanopartículas de platina. Para tanto, uma amostra de NPPT-PSS foi suspensa em uma solução 10 mmol.L<sup>-1</sup> de cisteamina (*Cysteamine hydrochloride*, da Sigma-Aldrich) e, posteriormente, receberam a FITC para concentração final de 1,3×10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. A amostra foi analisada por espectroscopia de absorvância no UV-vis e de fluorescência antes e após a centrifugação, para verificação da incorporação do marcador fluorescente às nanopartículas. Os equipamentos empregados foram um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC e um espectrofotômetro UV-vis HITACHI U-2900, no Laboratório de Química do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" do IFSC – USP – São Carlos. Após a confirmação da interação entre a FITC e as nanopartículas, os filmes LbL foram fabricados sobre substratos de vidro e imersos em uma solução de cisteamina 10 mmol.L<sup>-1</sup> por 12 horas. Posteriormente, os filmes foram retirados, imersos em água para remoção de excesso e imersos em solução de FITC 10<sup>-7</sup> mol.L<sup>-1</sup> por 1h15min. Em seguida, foram imersos em água para remoção de excesso e secos para a realização das medidas em um microscópio confocal de fluorescência LSM 780, da Zeiss.

#### 4.3.3 Filmes LbL na catálise de oxidação de metanol

As diferentes arquiteturas LbL (listadas na Tabela 11) foram fabricadas sobre substratos de ITO com área igual a 1 cm<sup>2</sup> e testadas conforme Zhang et al. (2011). Os substratos foram previamente limpos em clorofórmio (5 minutos) e álcool isopropílico (30 minutos) em banho ultrassônico. Todas as análises eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT 30 (UFSCar-Sorocaba), empregando uma célula eletroquímica com 3 eletrodos e à temperatura ambiente. O eletrodo de trabalho foi composto de ITO recoberto com os filmes LbL contendo nanopartículas de platina, enquanto um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e uma folha de platina foram empregados como referência e contra-eletrodo, respectivamente. Uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> foi empregada como eletrólito e medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções de metanol 2,0 mol.L<sup>-1</sup>, no intervalo de -0,2 – 1,0 V, e velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.

Tabela 11 – Diferentes filmes LbL testados na oxidação de metanol.

| Arquitetura LbL                                          | Especificações                                                        |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| PAH(Pt <sub>situ</sub> ) <sub>30</sub>                   | Suporte de 1 camada de PAH + 30 camadas de Pt <sub>situ</sub>         |
| (PAH/PSS) <sub>5</sub> Pt <sub>situ</sub> <sub>30</sub>  | Suporte de 5 bicamadas de PAH/PSS + 30 camadas de Pt <sub>situ</sub>  |
| (PAH/GPSS) <sub>5</sub> Pt <sub>situ</sub> <sub>30</sub> | Suporte de 5 bicamadas de PAH/GPSS + 30 camadas de Pt <sub>situ</sub> |
| (PAH/RGO) <sub>5</sub> Pt <sub>situ</sub> <sub>30</sub>  | Suporte de 5 bicamadas de PAH/GO + 30 camadas de Pt <sub>situ</sub>   |
| (PAH/Pt <sub>situ</sub> ) <sub>30</sub>                  | 30 bicamadas de PAH/Pt <sub>situ</sub>                                |
| (PAH/NPPt-PSS) <sub>30</sub>                             | 30 bicamadas de PAH/NPPt-PSS                                          |

Em relação ao número de bicamadas de filme LbL utilizado como suporte para deposição de Pt<sub>situ</sub>, Zhang, Zan e Su (2011) investigaram a redução de platina sobre filmes LbL com diferentes números de bicamadas de polieletrólitos, (PAH/PSS)<sub>n</sub> e verificaram uma melhoria da atividade catalítica com o aumento do número de camadas depositadas devido à maior quantidade de platina incorporada no suporte de polieletrólitos. No entanto, após atingir seu máximo em  $n = 5$ , o pico de corrente começa a decair porque a transferência eletrônica e a difusão de metanol são dificultadas pelo aumento na espessura do filme (ZHANG; ZAN; SU, 2011). Dessa forma, optou-se neste trabalho por utilizar 5 bicamadas de suporte, equilibrando a quantidade de partículas de platina ancoradas e a espessura do filme.

Os testes de estabilidade eletroquímica foram realizados varrendo-se o mesmo filme por 30 ciclos de varredura direta e reversa (-0,2 – 1,0 V). Uma vez que o processo de oxidação do metanol gera intermediários que envenenam o eletrodo de Pt, a voltametria cíclica pode fornecer um indicativo da tolerância de um catalisador ao envenenamento através da análise das intensidades dos picos de oxidação da varredura direta e reversa (SEO, 2012). Na varredura direta, o pico anódico é devido à oxidação do metanol à CO<sub>2</sub> e outros compostos intermediários contaminantes, enquanto que na varredura reversa o pico anódico deve-se à remoção dos resíduos carbonáceos acumulados durante a varredura direta (LIU et al., 2004; SEO, 2012; ZHANG; ZAN; SU, 2011). Se a relação  $I_F/I_R$  for alta ( $I_F$ : intensidade do pico da varredura direta, do inglês *forward*;  $I_R$ : intensidade do pico de varredura reversa), indica boa capacidade de oxidação de metanol à CO<sub>2</sub> e pouco acúmulo de espécies carbonáceas intermediárias na superfície do catalisador.

A área eletroquimicamente ativa (AEA) foi determinada através dos picos de adsorção/dessorção de hidrogênio em um voltamograma cíclico em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>), seguindo-se as seguintes etapas: i) dividindo-se o eixo do potencial (eixo x) pela velocidade de varredura, obtendo-se agora uma curva de corrente pelo tempo (segundos); ii) integrando-se a região da curva devido a adsorção de hidrogênio (descontando a influência da

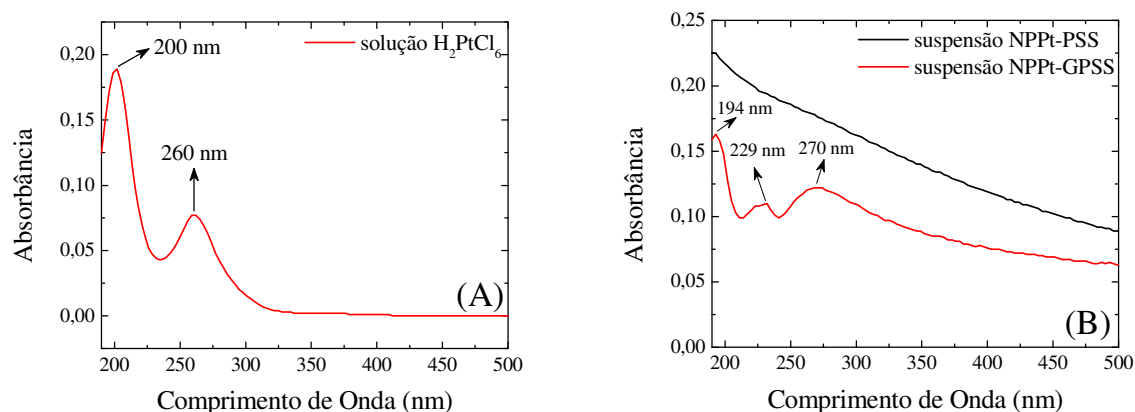
dupla camada elétrica), obteve-se a carga de hidrogênio associada à platina -  $Q_H$ . Considerando-se a carga total para formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície da platina como sendo  $210 \mu\text{C.cm}^{-2}$  (LIU et al., 2007; TICIANELLI; GONZALEZ, 2006), iii) a AEA foi calculada dividindo-se  $Q_H$  por  $210 \mu\text{C.cm}^{-2}$ .

## 4.4 Resultados e discussões

### 4.4.1 Síntese e caracterização das nanopartículas de platina

Espectros de absorbância no UV-vis foram obtidos para confirmar a síntese das nanopartículas de platina. A Figura 49 A ilustra um espectro típico de uma solução de sal de platina, com duas bandas características, em 200 e 260 nm, devido à absorbância das espécies  $\text{PtCl}_4^{2-}$  e  $\text{PtCl}_6^{2-}$  (transferência de carga ligante-metal), respectivamente (LIU et al., 2004; TERANISHI et al., 1999; ZHANG; ZAN; SU, 2011). Na Figura 49 B são apresentados os espectros das amostras de nanopartículas sintetizadas através da redução pelo  $\text{NaBH}_4$ . No espectro correspondente à amostra de NPt-GPSS (vermelho) foi possível notar as bandas características do GPSS em 270 nm devido à transição  $\pi-\pi^*$  em materiais grafíticos (WANG; WANG, 2011), e as bandas em 194 e 229 nm devido ao PSS. Acredita-se que a ausência de bandas de PSS no espectro de NPt-PSS (curva preta) seja decorrente do grande espalhamento de luz provocado pelas nanopartículas, que estão em maior quantidade do que o polímero, ao contrário da amostra de NPt-GPSS, na qual as partículas estão em menor quantidade do que as nanofolhas de GPSS. Na Figura 49 B é possível observar o fenômeno de espalhamento de luz para ambas as amostras (deslocamento do espectro como um todo, na região de comprimentos de onda maiores), característico de nanopartículas metálicas.

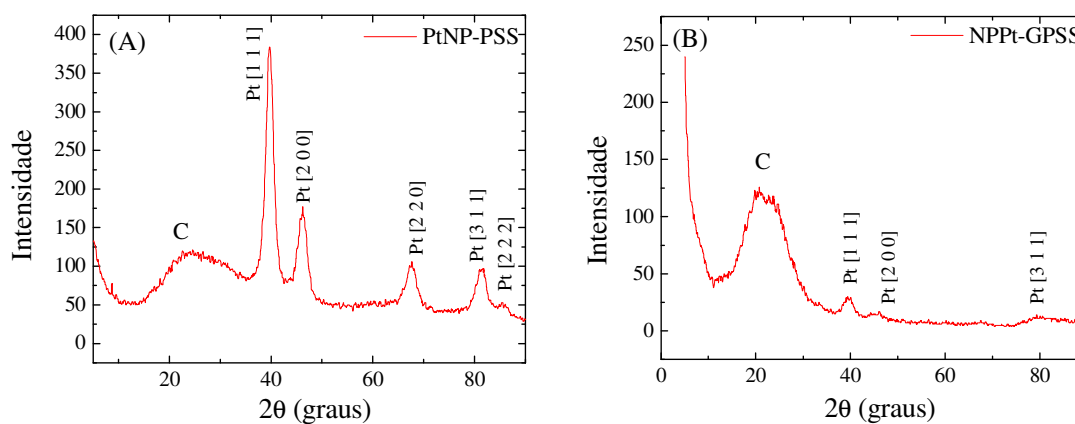
Figura 49 – Espectros de absorbância no UV-vis do sal de platina ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (A) e das amostras de NPt-PSS (em preto) e NPt-GPSS (em vermelho) (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Padrões de XRD foram obtidos das amostras de NPt-PSS e NPt-GPSS, e são apresentados na Figura 50 A e B, respectivamente. As amostras apresentaram um pico largo em  $2\theta \sim 28^\circ$  devido à presença de C, enquanto que os picos em  $2\theta = 39,78^\circ$ ,  $46,20^\circ$ ,  $67,72^\circ$ ,  $81,60^\circ$  e  $85,60^\circ$  são devido aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2), respectivamente, referentes à reflexão da estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) da platina (HUNG et al., 2011; LIU et al., 2004). Os valores de constante de rede foram calculados (Equação 10) e os resultados indicaram  $a_{\text{CFC}} = 3,924 \text{ \AA}$  e  $a_{\text{CFC}} = 3,925 \text{ \AA}$ , respectivamente, para NPt-PSS e NPt-GPSS, condizentes com o valor da literatura, de  $3,923 \text{ \AA}$  (LIU et al., 2004). Foi possível estimar o tamanho médio das nanopartículas através da equação de Debye-Scherrer (Equação 11) através da largura do pico [1 1 1] à meia altura, (HUNG et al., 2011; LIU et al., 2004), sendo de 3,9 nm para NPt-PSS e 3,4 nm para NPt-GPSS.

Figura 50 – Difratogramas de raios X das amostras de NPt-PSS (A) e NPt-GPSS (B).



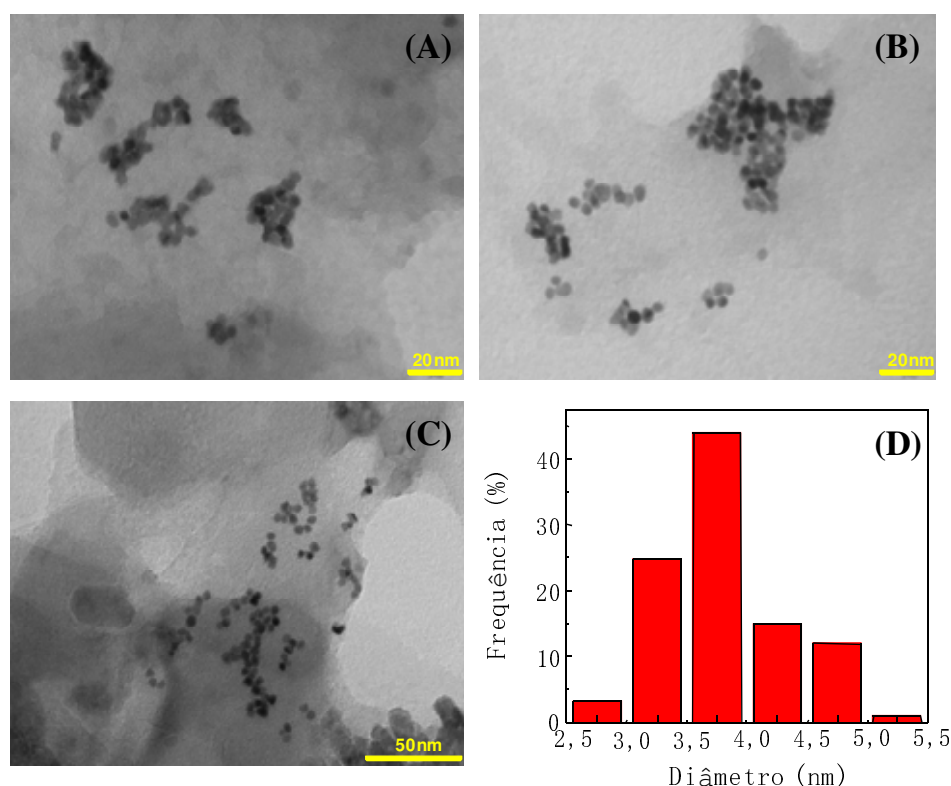
Fonte: Elaborada pelo autor.

O difratograma apresentado para a amostra de NPpt-GPSS (Figura 50 B) indicou picos referentes à platina pouco acentuados em relação ao pico do C ( $2\theta \sim 20^\circ$ ). Proporções maiores de platina foram testadas, mas sem modificação no perfil de XRD indicando que o máximo de platina foi ancorado empregando-se essa metodologia de síntese. Outros pesquisadores obtiveram melhores resultados no que diz respeito à quantidade de platina ancorada, como Luo et al. (2012) que funcionalizaram as nanofolhas com PDDA, gerando cargas positivas que facilitaram a deposição dos íons cloroplatínicos para posterior processo de redução (LUO et al., 2012). Neste sentido, novas sínteses foram realizadas com o objetivo de promover uma melhor interação entre as nanofolhas de grafeno e a platina, visando aumentar a quantidade do metal ancorado. Sínteses com PDDA e Pt em diferentes proporções foram testadas, no entanto, a solubilidade das nanofolhas em água foi prejudicada, o que impediu sua aplicação em filmes LbL. Nesta fase, optou-se a continuidade dos trabalhos apenas com o sistema NPpt-PSS.

Imagens de TEM foram obtidas de amostras de NPpt-PSS em duas diferentes regiões da amostra e são apresentados na Figura 51 A e B, com escala de 20 nm. Na Figura 51 C, apresenta-se uma imagem com escala de 50 nm, da qual foi obtido o histograma de distribuição de tamanhos, apresentado na Figura 51 D. Observa-se que todas as partículas apresentaram formato esférico e diâmetros uniformes. O histograma apresentou característica de distribuição normal, com dimensões variando de 2,5 a 5 nm e valor médio de 3,8 nm, próximo ao diâmetro calculado pelos dados obtidos por XRD, de 3,9 nm.

O tamanho e a forma das nanopartículas não estão relacionados somente à capacidade de oxidação do metanol, mas também à tolerância a contaminação por compostos carbonáceos (SUSUT; TONG, 2011). Susut e Tong (2011) demonstraram a dependência do tamanho e forma das nanopartículas de platina na eletroxidação de metanol. A atividade aumentou com o decréscimo do tamanho para estruturas cúbicas e diminuiu com as estruturas octaédricas (SUSUT; TONG, 2011). Bergamaski et al. (2006) investigaram os efeitos do tamanho de nanopartículas de platina suportadas em carbono na oxidação de metanol. O processo de oxidação de metanol à  $\text{CO}_2$  ocorre de forma mais eficiente com nanopartículas com tamanho entre 3 e 10 nm. Partículas menores que 3 nm ou maiores que 10 nm induzem à uma perda de eficiência do catalisador, levando à oxidação parcial de metanol a formaldeído (BERGAMASKI et al., 2006). Neste contexto, as NPpt-PSS sintetizadas neste trabalho apresentaram dimensões ideais para a catálise de reações de oxidação de metanol segundo o trabalho de Bergamaski et al. (2010).

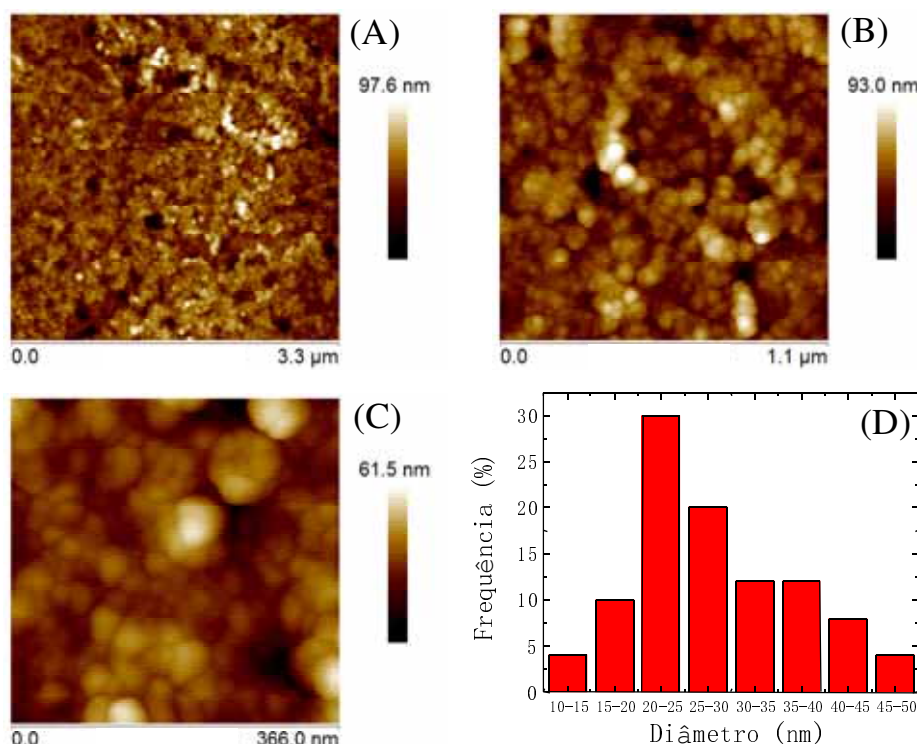
Figura 51 – Imagens de TEM de amostras de NPpt-PSS em duas diferentes escalas. (A), (B) e (C) ilustram diferentes regiões da amostra e (D) apresenta o histograma de distribuição obtida da imagem (C).



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras contendo nanopartículas de platina reduzidas *in situ* ( $Pt_{\text{situ}}$ ) com  $NaBH_4$  também foram analisadas por MET, entretanto, observou-se que o substrato (grade de cobre com filme de carbono) foi degradado pelo agente redutor durante o processo de redução de platina, fato que impossibilitou a análise. No entanto, análises por XRD e AFM permitiram estimar o diâmetro médio destas partículas. As Figura 52 A, B e C apresentam imagens de topografia de um filme formado pela redução de 5 camadas de  $Pt_{\text{situ}}$  sobre uma única camada de PAH em diferentes magnificações indicando que toda a superfície está coberta pelas nanopartículas que não exibem formato perfeitamente esférico como aquelas obtidas por redução em meio aquoso de PSS. Um gráfico de distribuição de tamanhos é apresentado na Figura 52 D, podendo ser observado um filme de  $Pt_{\text{situ}}$  com larga distribuição de tamanhos, com a maior parte das partículas com dimensão entre 20 e 30 nm, e diâmetro médio de 29,2 nm.

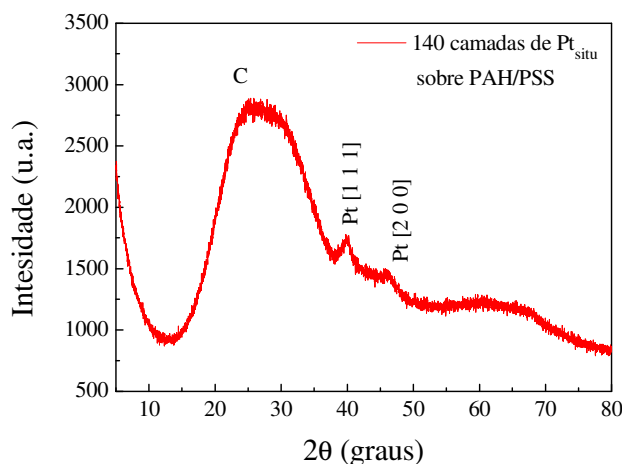
Figura 52 – Imagens de topografia obtidas por AFM, em diferentes magnificações, de um filme de 5 camadas de Pt<sub>situ</sub> sobre 1 camada de PAH depositados sobre vidro (A, B e C) e histograma de distribuição de tamanhos obtidos pela imagem C (D).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de XRD (Figura 53) obtido de um filme de 110 camadas de Pt<sub>situ</sub> depositados sobre suporte de PAH/PSS (5 bicamadas de PAH/PSS a cada 30 camadas de Pt<sub>situ</sub>) apresentou picos característicos em  $2\theta = 39,94^\circ$  e  $46,20^\circ$ , referente aos planos (1 1 1) e (2 0 0), respectivamente (HUNG et al., 2011), além do intenso pico devido ao C, na região de  $\sim 25^\circ$ . O parâmetro de rede  $a$  foi calculado através da distância interplanar  $d_{111}$  (Equação 10) e é igual a  $3,9 \text{ \AA}$ , condizente com valores da literatura para a estrutura CFC da Pt (LIU et al., 2004). O cálculo do tamanho dos cristalitos através da Equação 11 forneceu diâmetros médios de 57,8 nm, superior aos valores encontrados por AFM, de 29,2 nm. A variação encontrada pelos dois métodos pode estar relacionada ao número de camadas de Pt<sub>situ</sub> depositados para cada uma das análises, uma vez que o método de obtenção por redução *in-situ* provoca a formação de aglomerados cada vez maiores a cada etapa de deposição, como pode ser observado na Figura 54.

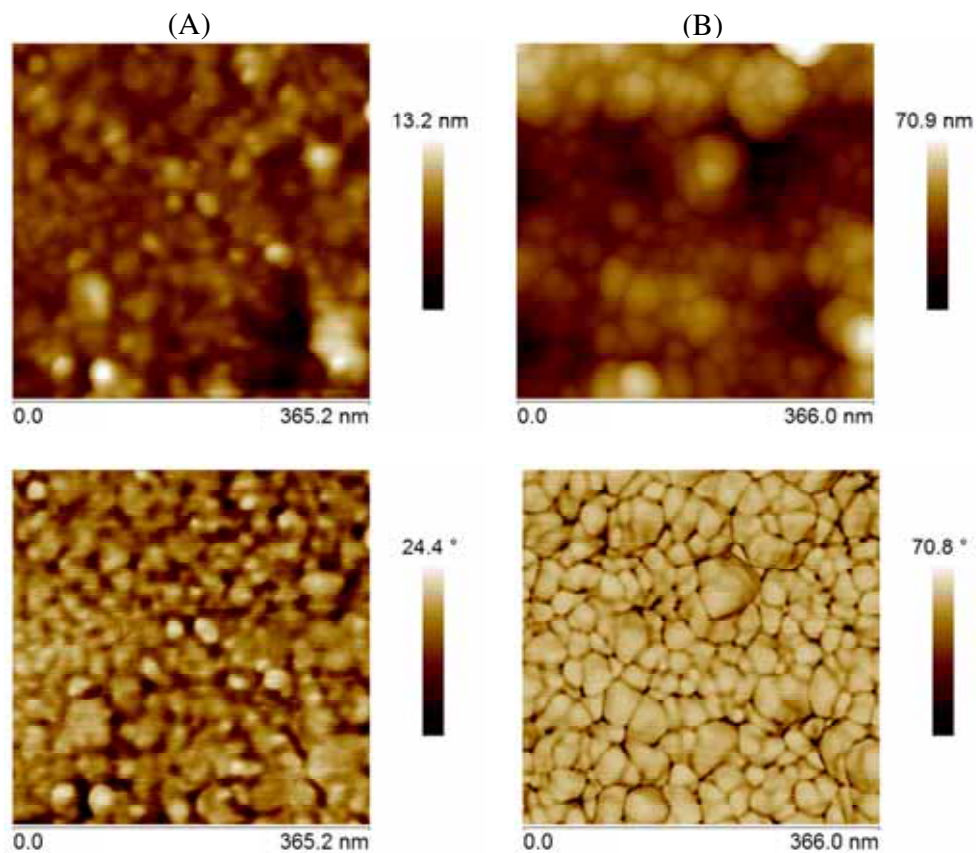
Figura 53 – Difratoograma de raios X obtido de 110 camadas de  $Pt_{situ}$  sobre suporte de filme LbL PAH/PSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figura 54 A e B, apresentam micrografias de AFM de filmes contendo 1 e 5 camadas de platina reduzidos *in situ*, respectivamente, sobre uma camada de PAH depositada sobre vidro. No filme de uma única camada de platina, observa-se o início da nucleação das partículas com rugosidade rms dada por  $R_q = 1,57$  nm. No filme de 5 camadas, a superfície encontra-se preenchida, com partículas mais aglomeradas e  $R_q = 10,1$  nm. Zhang et al. (2011) tiveram nanopartículas de platina depositadas *in situ* sobre 5 bicamadas de polieletrólitos (PDDA/PSS), uniformemente dispersas no filme, com o tamanho e a densidade destas aumentando com o número de ciclos de deposição. Após 30 camadas depositadas, a densidade de platina é suficientemente elevada para dificultar a distinção das nanopartículas que estão muito próximas uma das outras (ZHANG; ZAN; SU, 2011). Dessa forma, é esperado que um filme contendo 110 camadas de  $Pt_{situ}$  apresente partículas maiores comparado ao diâmetro obtido por AFM através de uma amostra contendo 5 bicamadas.

Figura 54 – Micrografias de AFM indicando a topografia (superior) e fase (inferior) de 1 camada (A) e 5 camadas (B) de  $\text{Pt}_{\text{situ}}$  sobre uma camada de PAH depositada sobre vidro.

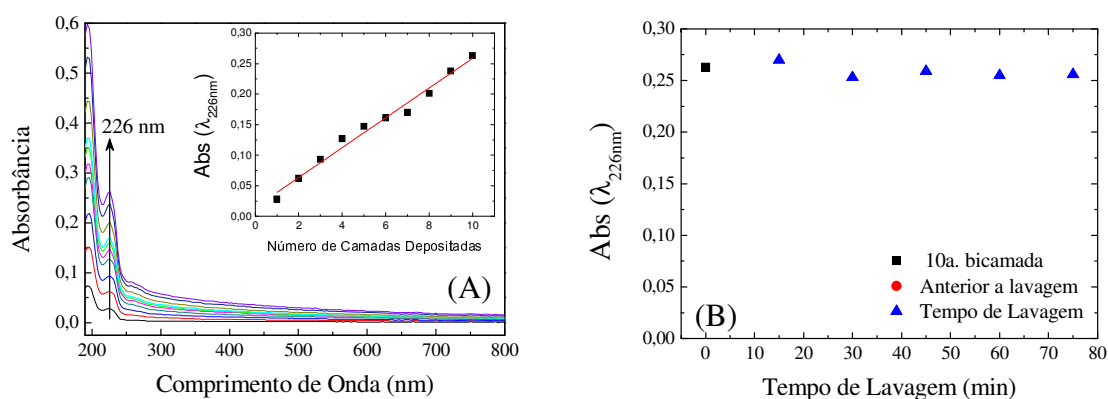


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4.2 Fabricação e caracterização dos filmes LbL

Após a determinação do tempo de imersão do NPt-PSS pelo estudo da cinética de deposição (APÊNDICE B) o filme PAH/NPt-PSS foi fabricado imergindo-se o substrato de quartzo por 3 minutos na solução de PAH e 8 minutos na suspensão de NPt-PSS. Os espectros de absorção obtidos durante o crescimento de 10 bicamadas são apresentados na Figura 55 A, e no detalhe apresenta-se uma curva de crescimento obtido pelo máximo de absorvância em 226 nm (devido à banda característica do PSS). O filme apresentou crescimento linear e estabilidade em meio aquoso mesmo após sucessivas lavagens em água sob agitação moderada (Figura 55 B), indicando a possibilidade de aplicação em sistemas aquosos.

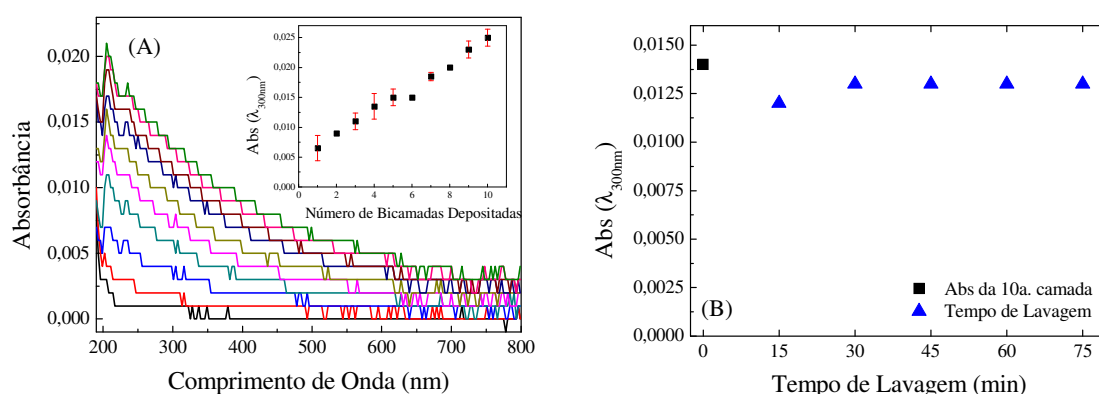
Figura 55 – Crescimento de 10 bicamadas de PAH/NPpt-PSS monitorado através de espectros de absorvância no UV-vis e no detalhe, o aumento da absorvância, em 226 nm, em função do número de bicamadas depositadas (A). Processo de lavagem do filme com 10 bicamadas (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 56 A apresenta os espectros de absorção no UV-vis obtidos durante a deposição de 10 camadas de  $Pt_{situ}$  sobre uma camada de PAH. Como a platina pura não apresenta bandas características, o crescimento foi monitorado pelo espalhamento de luz provocado pela presença das nanopartículas. O comprimento de onda tomado para a investigação do crescimento do filme foi de 300 nm, e o teste de estabilidade do filme em água é apresentado na Figura 56 B, indicando que o filme não foi removido após sucessivas lavagens em água destilada sob agitação.

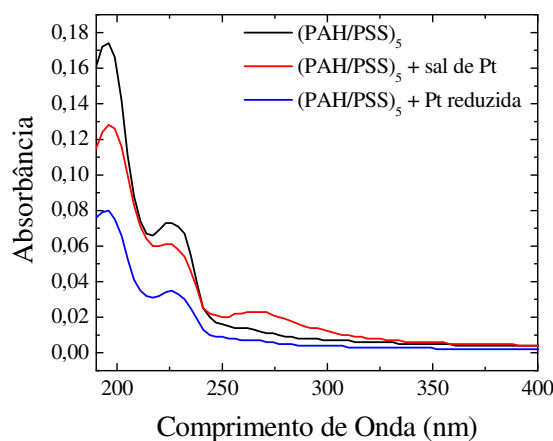
Figura 56 – Crescimento de 10 camadas de  $Pt_{situ}$  sobre uma única camada de PAH, monitorado através de espectros de absorvância no UV-vis e no detalhe, o aumento da absorvância, em 300 nm, em função do número de camadas depositadas (A). Processo de lavagem do filme com 10 camadas (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Posteriormente, os filmes de  $Pt_{\text{situ}}$  foram depositados sobre suportes de diferentes filmes LbL. Na Figura 57 verifica-se que o espectro de 5 bicamadas de PAH/PSS apresentou as bandas características do PSS em 196 e 226 nm e após a imersão em solução de  $H_2PtCl_6$  por 5 minutos, o espectro apresentou uma banda adicional, em aproximadamente 270 nm, devido à incorporação de íons  $PtCl_4^{2-}$  e  $PtCl_6^{2-}$  (ZHANG; ZAN; SU, 2011). Após o processo de redução com imersão do substrato por 5 minutos em solução de  $NaBH_4$ , a banda em 270 nm desapareceu devido à completa redução do sal. Constatou-se, também, uma diminuição da absorbância, provavelmente devido à remoção de parte do material com a ação do agente redutor.

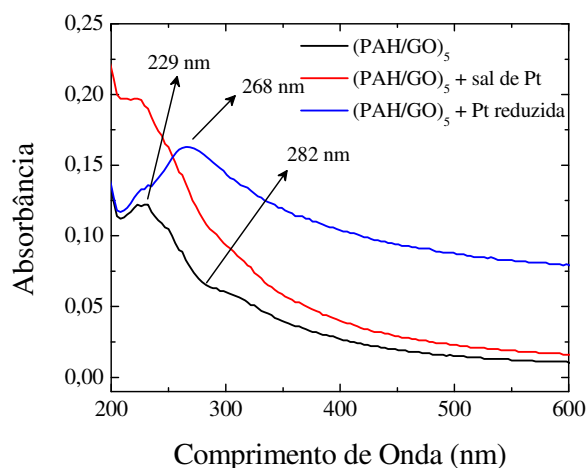
Figura 57 – Espectros de absorbância no UV-vis do filme de polieletrólito  $(PAH/PSS)_5$ , após a deposição de uma camada de sal de platina e após a redução com  $NaBH_4$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 58 apresenta o espectro de absorbância no UV-vis do filme de 5 bicamadas de PAH/GO, com bandas características do GO em 229 nm (transição  $\pi-\pi^*$ ) e 282 nm (transição  $n-\pi^*$ ) (KHANRA et al., 2012; LIU et al., 2009), que se tornaram pouco definidas após a deposição da primeira camada de sal de platina devido à sobreposição da banda referente aos íons cloretoplatínicos (270 nm). Após a redução com  $NaBH_4$  observou-se a redução do GO para a forma reduzida, confirmada pelo deslocamento da banda de 230 nm para 268 nm (transição  $\pi-\pi^*$  das ligações  $C=C$ ), indicando o re-estabelecimento da conjugação eletrônica das folhas de grafeno após o processo de redução (KHANRA et al., 2012; VILLAR-RODIL et al., 2009). Além disso, o espalhamento de luz (verificado pelo deslocamento do espectro para cima, mesmo em regiões de comprimentos de onda maiores) foi observado devido a formação de agregados de nanopartículas e/ou de GO.

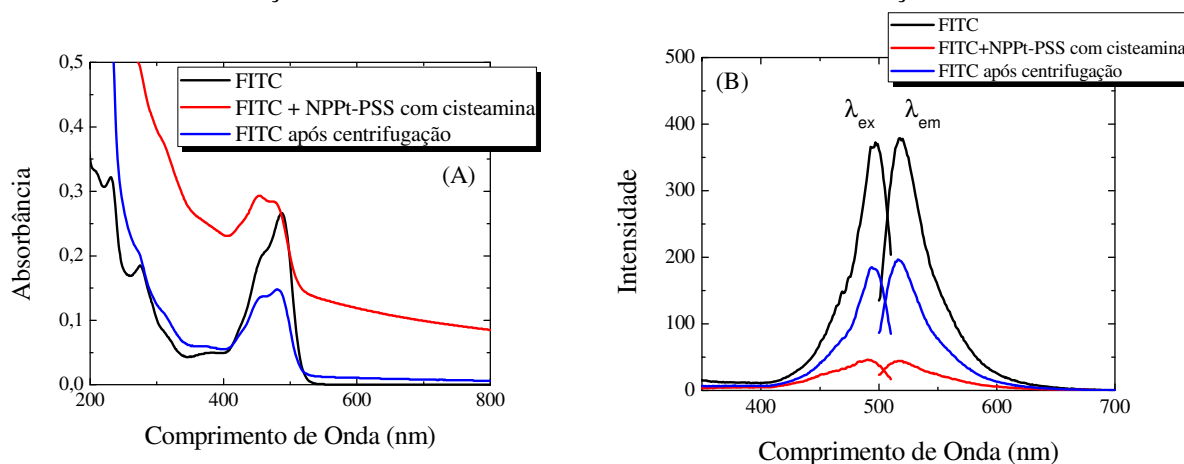
Figura 58 – Espectros de absorvância no UV-vis do filme de  $(\text{PAH/GO})_5$ , após a deposição de uma camada de sal de platina e após a redução com  $\text{NaBH}_4$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para analisar a morfologia das diferentes arquiteturas moleculares de filmes LbL contendo nanopartículas de platina empregou-se a microscopia de fluorescência confocal. Para tal, uma investigação prévia da interação entre o marcador fluorescente e as partículas foi realizada através de espectroscopia de fluorescência e de absorvância no UV-vis. Para o ensaio de marcação das partículas, as NPpT-PSS foram funcionalizadas com cisteamina como descrito anteriormente (Seção 4.3.2) e adicionadas à uma solução de FITC. A Figura 59 A apresenta espectros de absorção no UV-vis de uma solução pura do marcador fluorescente FITC (em preto), apresentando bandas de absorção em 462 e 486 nm, sendo o primeiro devido à forma enol e o segundo devido à forma cetona (SASAZAWA et al., 2005). Uma suspensão de NPpT-PSS foi adicionada e verificou-se um deslocamento significativo do espectro para valores maiores de absorvância devido ao espalhamento de luz causado pela suspensão de partículas (em vermelho). Por fim, o conjunto NPpT-PSS + FITC foi centrifugado para que as nanopartículas decantem levando consigo a FITC adsorvida em sua superfície e por consequência, ocorra uma diminuição da concentração do marcador no sobrenadante, indicando que houve interação entre o marcador e as partículas, como pode ser observado (espectro azul). Paralelamente, espectros de fluorescência foram obtidos da mesma amostra (Figura 59 B). A FITC apresentou bandas em 497 nm (excitação) e em 520 nm (emissão) (MAKAROVA et al., 1999). Com a adição das NPpT-PSS houve uma diminuição significativa da fluorescência devido à presença das partículas em suspensão. Após a centrifugação, o sobrenadante contendo FITC apresentou clara diminuição na fluorescência, confirmando que o marcador foi arrastado pelas NPpT-PSS.

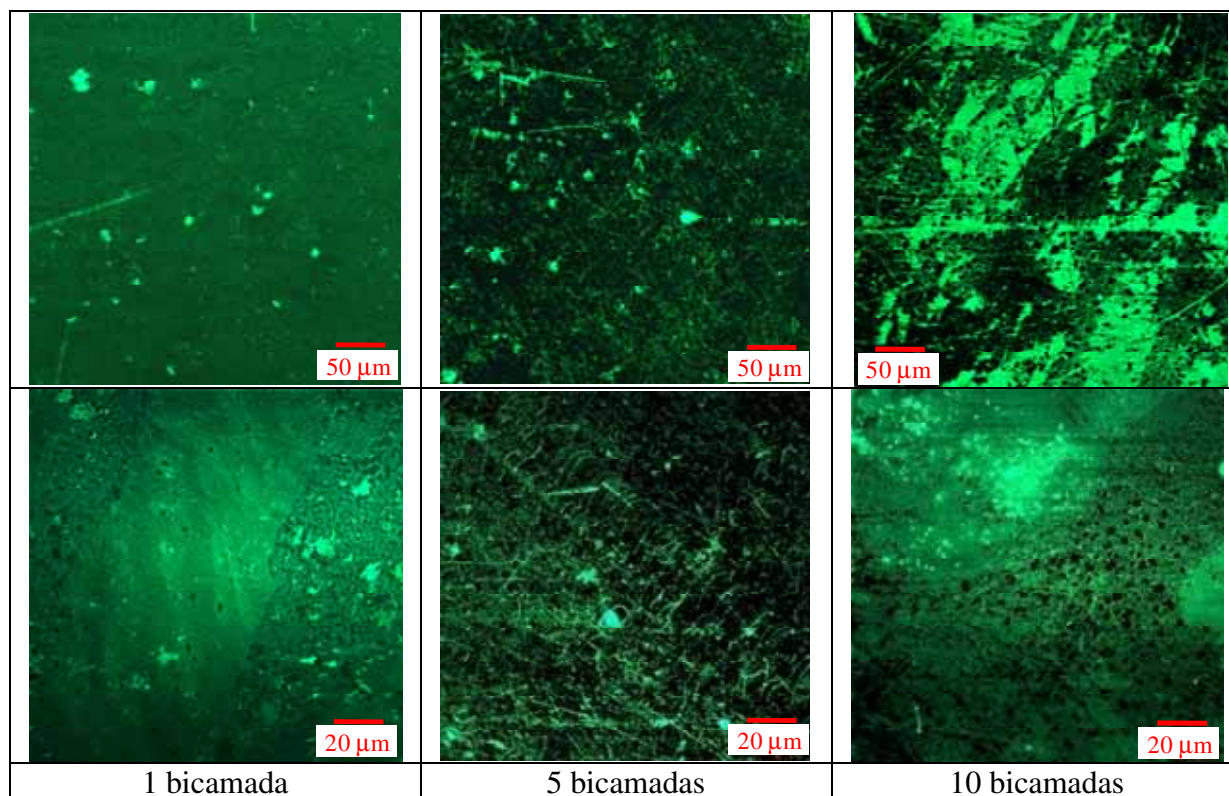
Figura 59 – Espectros de absorvância UV-vis (A) e espectros de excitação e fotoemissão (B) para análise da interação do marcador FITC com as NPpt-PSS em em solução de cisteamina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após confirmação do arraste do marcador pelas nanopartículas de platina foi estabelecido um procedimento para a funcionalização dos filmes LbL: os filmes foram depositados sobre vidro, funcionalizados com solução de cisteamina (12 horas de imersão) e, posteriormente, imersos em uma solução de FITC por ~ 1h. A Figura 60 apresenta imagens de microscopia de fluorescência da superfície de filmes LbL de PAH/NPpt-PSS de 1, 3 e 10 bicamadas. O filme LbL contendo 1 bicamada (Figura 60 A) aparenta superfície uniforme, enquanto que o filme de 5 bicamadas apresentou característica diferenciada, com morfologia de fios emaranhados. O filme de 10 bicamadas indicou uma superfície mais preenchida, porém, aparentemente porosa. O indicativo de superfícies com alta rugosidade e porosidade é positivo, uma vez que o aumento da superfície de contato favorece a catálise da oxidação de metanol pelas nanopartículas.

Figura 60 – Imagens de microscopia de fluorescência confocal dos filmes LbL de 1, 5 e 10 bicamadas de PAH/NPpt-PSS (superiores com objetiva de 50x e inferiores com objetiva de 20x).



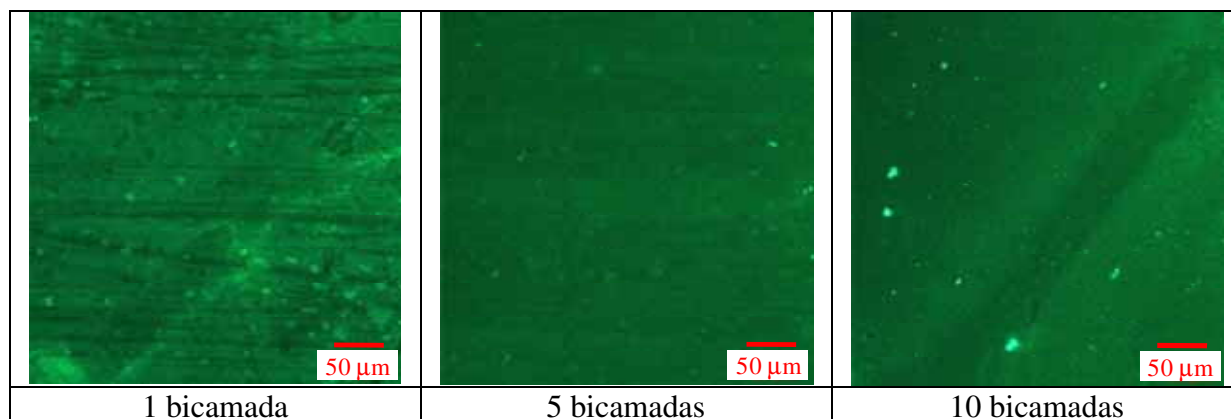
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela análise do filme de 5 bicamadas da Figura 60, aventou-se a possibilidade que o marcador fluorescente pudesse estar ancorado também sobre o PAH (empregado como policação na automontagem LbL), e não somente sobre as nanopartículas. Neste sentido, filmes LbL contendo apenas os polieletrólitos (PAH/PSS) foram fabricados com 1, 5 e 10 bicamadas para comparação (Figura 61). Os resultados indicaram que este filme também foi marcado com a FITC, provavelmente, pelos grupos amina do PAH que estão livres (não participaram da formação do filme LbL). No entanto, a superfície se apresentou homogênea, sem alterações significativas com o aumento do número de bicamadas e sem a morfologia de fios emaranhados.

A diferença entre as morfologias dos filmes de PAH/NPpt-PSS e PAH/PSS é evidente, a primeira delas apresentando uma morfologia de fios emaranhados e a segunda com uma superfície homogênea. Conclui-se que a morfologia complexa dos filmes está relacionada à presença das nanopartículas, mas não é possível afirmar se as próprias nanopartículas se estruturam nesta forma na presença dos polímeros, ou se a presença das partículas induz a formação de emaranhados poliméricos durante a estruturação LbL. Uma

análise mais aprofundada através de EDX poderá, futuramente, indicar a composição dos filmes LbL.

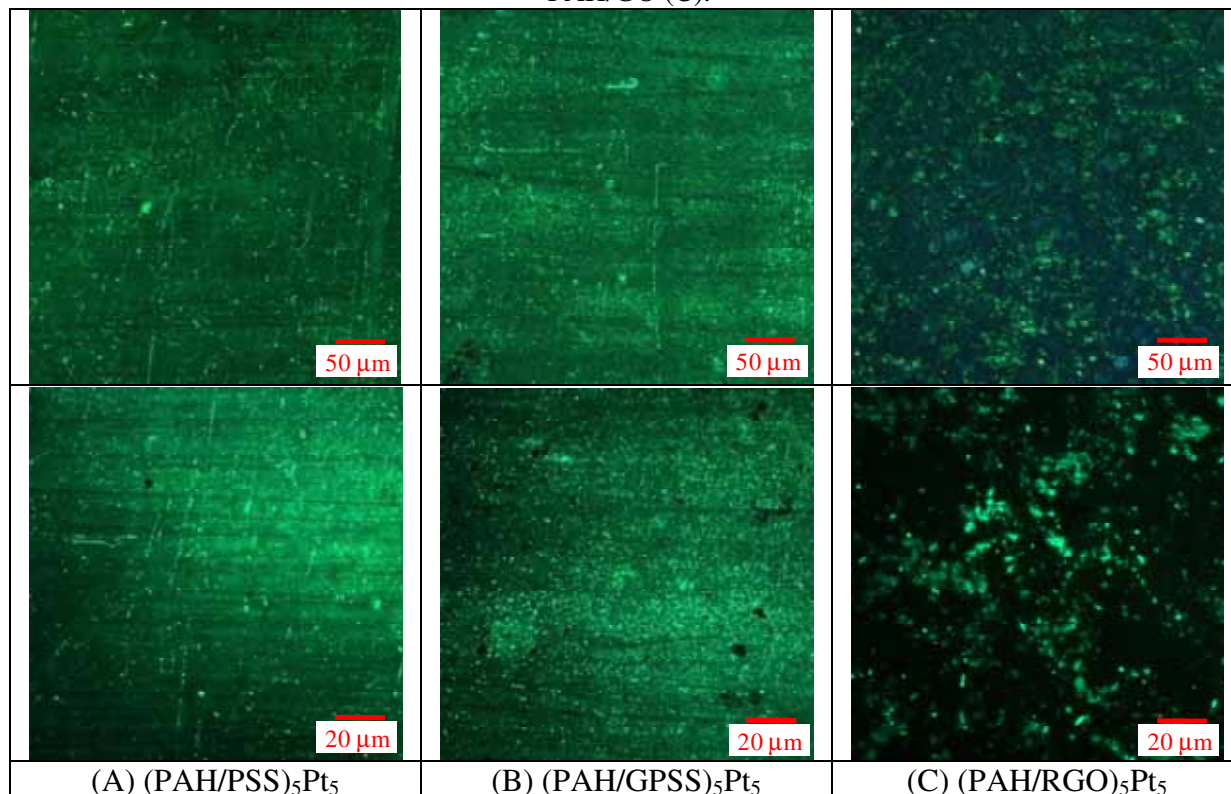
Figura 61 – Imagens de microscopia de fluorescência confocal de filmes LbL de 1, 5 e 10 bicamadas de PAH/PSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 62 são apresentadas as imagens referentes aos filmes de platina (5 camadas) depositadas via redução *in situ* sobre diferentes suportes: 5 bicamadas de filmes LbL de (PAH/PSS), (PAH/GPSS) e (PAH/GO). As imagens das arquiteturas (PAH/PSS)<sub>5</sub>Pt<sub>situ5</sub> e (PAH/GPSS)<sub>5</sub>Pt<sub>situ5</sub> indicaram superfícies homogêneas, e no caso do filme (PAH/RGO)<sub>5</sub>Pt<sub>situ5</sub> foi possível observar uma morfologia mais rugosa, explicada pelo fato de que durante a redução *in situ* da platina sobre o filme LbL de (PAH/GO) as camadas de GO do suporte também sofrem redução (confirmado pelos espectros de absorbância no UV-vis, apresentados na Figura 58), o que ocasiona liberação de gases e favorece o aumento da rugosidade e porosidade do filme.

Figura 62 – Imagens de microscopia de fluorescência confocal de filmes contendo 5 camadas de Pt reduzidos *in situ* sobre 5 camadas de suporte contendo filme LbL de PAH/PSS (A), PAH/GPSS (B) e PAH/GO (C).



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4.3 Catálise da reação de oxidação de metanol

A Figura 63 A apresenta um voltamograma cíclico de uma folha de Pt policristalina obtida em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Na faixa de potenciais de -0,2 – 0,06 V (vs ECS), denominado região do hidrogênio, encontram-se os picos de adsorção/dessorção de hidrogênio, sendo os picos da varredura positiva correspondentes à reação de oxidação do hidrogênio adsorvido (Equação 12), e os da varredura negativa devido à adsorção de hidrogênio atômico a partir do íon H<sup>+</sup> presente em solução (Equação 13) (PEREZ, 2010).

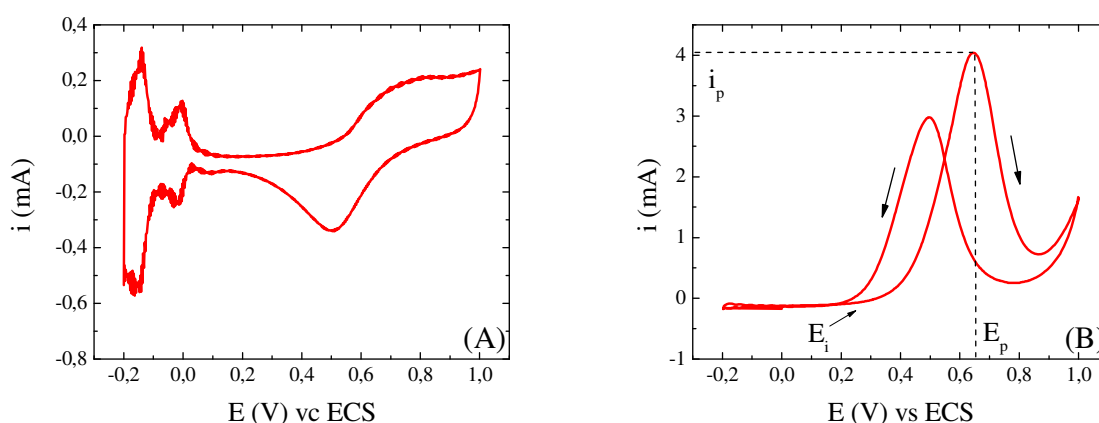


A faixa de potencial entre 0,16 e 0,56 V (vs ECS) consiste de processos não faradaicos em que o eletrodo é polarizável, apresentando somente corrente capacitiva proveniente da carga da dupla camada (PEREZ, 2010). Nessa faixa, não ocorre transferência

de carga entre o eletrodo e a solução e, portanto, o voltamograma apresenta corrente constante. O intervalo de potencial de 0,56 à 1,0 V (vs ECS) corresponde à região de óxidos de platina, onde ocorre, na varredura anódica, a oxidação da platina devido à adsorção de  $\text{OH}^-$  (proveniente da dissociação da água) e formação de óxidos de platina hidratados que, posteriormente, na varredura catódica, são reduzidos e desorvidos (PEREZ, 2010; TICIANELLI; GONZALEZ, 2006).

Em uma solução  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  de metanol (Figura 63 B) o comportamento voltamétrico de um eletrodo de Pt policristalina em meio ácido apresenta alguns parâmetros importantes a serem considerados, como o potencial de início de oxidação ( $E_i$ ), que corresponde à energia necessária para o início do processo de oxidação, diretamente relacionado às características de adsorção das moléculas reagentes sobre a superfície do eletrodo; a corrente de pico ( $i_p$ ), indicativo da velocidade da reação e ligado diretamente à capacidade catalítica; e o potencial de corrente de pico ( $E_p$ ), que é o potencial na qual  $i_p$  é atingido. O pico de oxidação do metanol na varredura positiva aparece em  $E_p = 0,64 \text{ V}$ , enquanto o  $E_i = 0,26 \text{ V}$  e  $i_p = 4 \text{ mA}$ . Após a corrente atingir um valor máximo em  $E_p$ , diminui devido à ocupação dos sítios ativos e à formação de óxidos na superfície do eletrodo, que passa a inibir a oxidação das moléculas de metanol (PEREZ, 2010).

Figura 63 – Voltamogramas cíclicos da platina policristalina em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (A) e  $\text{CH}_3\text{OH}$   $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  em meio ácido (B). Área geométrica do eletrodo de  $1 \text{ cm}^2$ .

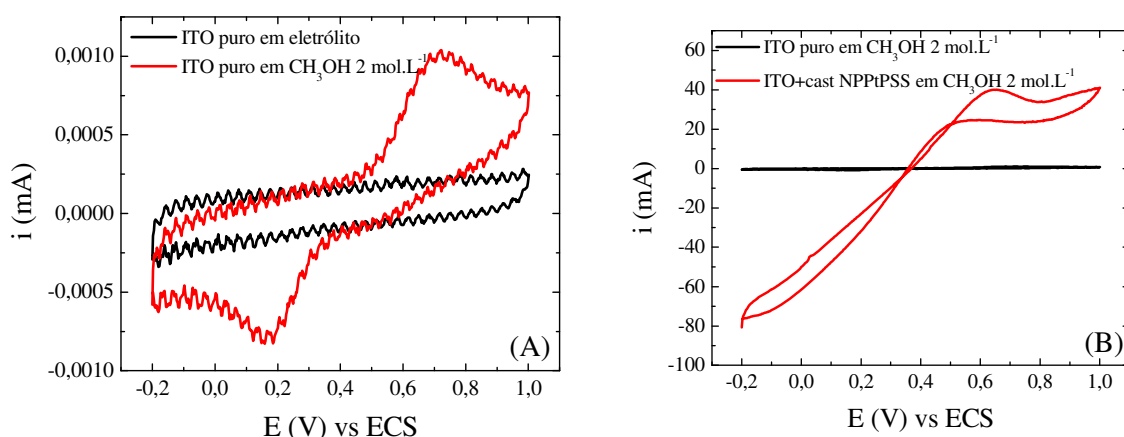


Fonte: Elaborada pelo autor.

Antes das análises voltamétricas dos substratos de ITO contendo os filmes LbL, foram testadas as atividades do ITO puro (sem filme) no eletrólito e em solução de metanol  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (Figura 64 A). No eletrólito, o ITO não apresentou nenhuma atividade, enquanto que na solução de metanol ocorreu um pico de oxidação em  $E = +0,72 \text{ V}$  na varredura direta, e um pico de redução em  $E_p = +0,17 \text{ V}$  na varredura reversa, apesar de apresentarem baixas

correntes. Na Figura 64 B, apresenta-se um voltamograma cíclico de um eletrodo de ITO recoberto por um filme *cast* de NPpT-PSS em solução de metanol, indicando um pico de oxidação em  $E_p = + 0,64$  V, contudo, por se tratar de um filme espesso, o material foi removido durante o ensaio. A resposta do ITO puro em solução de metanol tornou-se insignificante frente à resposta do eletrodo contendo as NPpT-PSS.

Figura 64 – VC do ITO em eletrólito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{mol.L}^{-1}$ ) e em solução de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $2,0\text{mol.L}^{-1}$  (A) e ITO recoberto com filme *cast* de NPpT-PSS (B). Velocidade de varredura de  $50\text{mV.s}^{-1}$ .



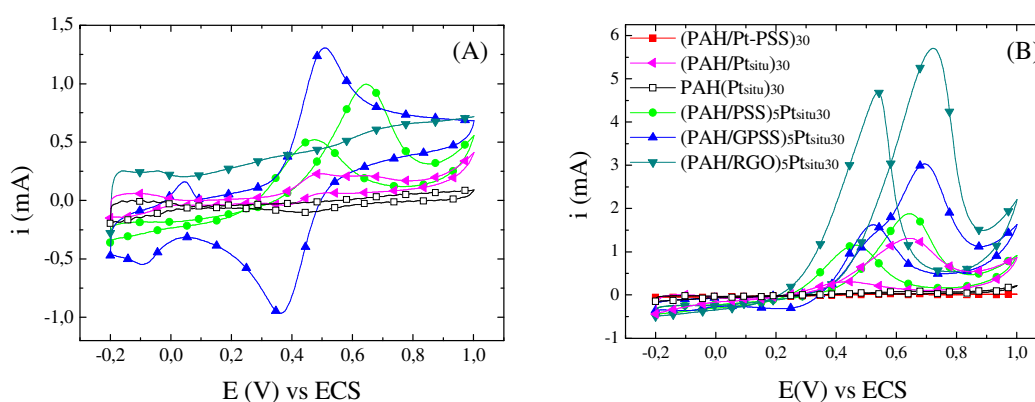
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os eletrodos contendo os diferentes filmes LbL tiveram seu comportamento voltamétrico analisado em meio ácido para obtenção da área eletroquimicamente ativa (AEA). Os valores de AEA foram calculados através do *software* OriginPro 8 da região de adsorção/dessorção do hidrogênio dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 65 A, apresentados na Tabela 12. Foi avaliado que a menor AEA foi encontrada para o eletrodo composto por  $\text{Pt}_{\text{situ}}$  sem suporte de filmes LbL<sup>6</sup>, o filme  $\text{PAH}(\text{Pt}_{\text{situ}})_{30}$ , com AEA de  $0,05\text{ cm}^2$ , indicando a importância dos filmes LbL como suporte para as nanopartículas. As maiores AEA foram apresentadas pelos filmes  $(\text{PAH/GPSS})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$  e  $(\text{PAH/Pt}_{\text{situ}})_{30}$ , com AEA de  $2,82\text{ cm}^2$  e  $2,49\text{ cm}^2$ , respectivamente. Os eletrodos com filme  $(\text{PAH/RGO})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ,  $(\text{PAH/Pt}_{\text{situ}})_{30}$  e  $(\text{PAH/PSS})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$  apresentaram AEA iguais a  $1,68$ ;  $1,36$  e  $0,57\text{ cm}^2$ , respectivamente. O filme  $(\text{PAH/NPpT-PSS})_{30}$  não apresentou claramente o pico de adsorção/dessorção de hidrogênio, impossibilitando o cálculo da AEA.

<sup>6</sup>Para análise da influência da presença ou não de suportes de filmes LbL, foi fabricado um eletrodo composto apenas por 30 camadas de  $\text{Pt}_{\text{situ}}$  (empregou-se uma única camada de PAH para facilitar a adsorção do sal de platina ao ITO), amostra denominada  $\text{PAH}(\text{Pt}_{\text{situ}})_{30}$ .

Maiores AEAs podem estar relacionados à maior rugosidade dos filmes e à disponibilidade de mais sítios de ancoragem, e consequente aumento da área de Pt exposta para adsorção das espécies, mas mesmo mantendo-se o mesmo número de camadas de Pt<sub>situ</sub> em todas as arquiteturas LbL, é possível que uma arquitetura favoreça a adsorção de maior massa de Pt do que outras. Futuramente, a determinação da massa de Pt em cada estrutura indicará a AEA em função da massa de catalisador.

Figura 65 – Voltamogramas cíclicos dos diferentes filmes LbL em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (A) e em solução de CH<sub>3</sub>OH 2,0 mol.L<sup>-1</sup> (B). A área geométrica dos eletrodos é de 1 cm<sup>2</sup> e a velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os diferentes filmes foram empregados na oxidação de metanol e os voltamogramas cíclicos (2,0 mol.L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>) são apresentados na Figura 65 B. Todos os filmes apresentaram capacidade de oxidação ao metanol, inclusive o filme (PAH/NPpt-PSS)<sub>30</sub>, que não apresentou um pico de oxidação evidente na Figura 65 B devido à escala. Os valores de E<sub>i</sub>, i<sub>p</sub>, E<sub>p</sub> e AEA para os filmes testados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Dados de E<sub>i</sub>, i<sub>p</sub>, E<sub>p</sub> e AEA das diferentes arquiteturas de filme LbL contendo as nanopartículas de platina.

| Arquitetura LbL                              | E <sub>i</sub> (V) | i <sub>p</sub> (mA) | E <sub>p</sub> (V) | AEA (cm <sup>2</sup> ) |
|----------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| (PAH/Pt-PSS) <sub>30</sub>                   | 0,31               | 0,03                | 0,63               | -                      |
| (PAH/Pt <sub>situ</sub> ) <sub>30</sub>      | 0,34               | 1,31                | 0,64               | 2,49                   |
| PAH(Pt <sub>situ</sub> ) <sub>30</sub>       | 0,38               | 0,63                | 0,64               | 0,05                   |
| (PAH/PSS) <sub>5</sub> Pt <sub>situ30</sub>  | 0,34               | 1,00                | 0,65               | 0,57                   |
| (PAH/GPSS) <sub>5</sub> Pt <sub>situ30</sub> | 0,34               | 3,03                | 0,69               | 2,82                   |
| (PAH/RGO) <sub>5</sub> Pt <sub>situ30</sub>  | 0,31               | 5,72                | 0,72               | 1,68                   |

\* dados obtidos do 3º ciclo voltamétrico.

Dentre os filmes contendo  $Pt_{situ}$ , observou-se que o filme sem suporte de filme LbL,  $PAH(Pt_{situ})_{30}$  apresentou a menor  $i_p$ , indicando menor capacidade catalítica e maior  $E_i$ , demonstrando necessidade de maiores potenciais para início da oxidação, relacionado à baixa AEA. O filme  $(PAH/RGO)_5Pt_{situ30}$  apresentou o menor valor de  $E_i$  (+ 0,31 V) indicando que esta arquitetura favoreceu o início da oxidação devido à maior capacidade de adsorção das moléculas reagentes sobre a superfície do eletrodo. Esta mesma arquitetura apresentou  $i_p$  muito elevado em relação aos demais filmes ( $i_p = 5,72$  mA) em  $E_p = + 0,72$  V, indicando que a oxidação de metanol prevalece por um intervalo de potencial maior do que nos demais eletrodos, que apresentaram  $E_p = + 0,65$  V, quando cessa a reação de oxidação devido à formação de óxidos de Pt. Para Li et al. (2010) a oxidação de água nos defeitos do RGO adicionam grupos OH à estrutura das nanofolhas, e os processos de adsorção e oxidação aumentam gradativamente com o aumento do potencial até valores superiores à + 0,65 V. A alta capacidade catalítica deste sistema pode estar relacionada ao fato do suporte de  $(PAH/RGO)_5$  contribuir para o escoamento dos elétrons para o eletrodo. Na área de sensores e biosensores o grafeno vem sendo aplicado devido à suas propriedades eletroquímicas, principalmente pela cinética de transferência de elétrons e habilidade de agir como “nanoconectores” eletrônicos entre o eletrodo e o substrato (PUMERA, 2009). Neste sentido, as nanofolhas de RGO podem estar facilitando a transferência eletrônica oriunda da oxidação de metanol até o eletrodo de ITO.

O filme  $(PAH/GPSS)_5Pt_{situ30}$ , apesar de apresentar a maior AEA, exibiu  $i_p$  menor que o filme  $(PAH/RGO)_5Pt_{situ30}$ . Esse eletrodo, apesar de também conter nanofolhas de grafeno como suporte para deposição da  $Pt_{situ}$ , as nanofolhas estão estabilizadas em PSS, um polímero isolante que pode estar interferindo no escoamento dos elétrons gerados pela reação de oxidação para o eletrodo de ITO. O fato de que polímeros isolantes dificultam o processo de oxidação também pode ser observado no filme  $(PAH/NPPt-PSS)_{30}$ , na qual a atividade catalítica se mostrou muito pobre em comparação aos demais. Nesta arquitetura, além das nanopartículas estarem estabilizadas em PSS, cada camada de NPt-PSS está intercalada com outra de PAH, prejudicando fortemente o processo catalítico.

Para o ensaio de curta estabilidade os eletrodos contendo as nanopartículas de platina foram testados em 30 repetitivos ciclos de VC em metanol  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os voltamogramas cíclicos referentes aos testes de estabilidade dos filmes encontram-se no APÊNDICE D. Os valores de  $i_p$  ao longo dos ciclos são apresentados na Figura 66 A, pela qual se observa um aumento de  $i_p$  nos primeiros ciclos devido à difusão do metanol nos sítios ativos internos ao filme de platina. Com excessão dos filmes contendo nanofolhas de grafeno, o comportamento

da  $i_p$  foi estável. Os eletrodos contendo  $(PAH/GPSS)_5Pt_{situ30}$  e  $(PAH/RGO)Pt_{situ30}$  apresentaram um decréscimo de  $i_p$  durante o decorrer dos ciclos, instabilidade que pode estar relacionada com modificações no filme com a ciclagem de VC, podendo se tratar de uma remoção ou degradação de material.

O pico de oxidação da varredura direta é devido à oxidação do metanol, e o pico da varredura reversa reflete a oxidação de CO e demais compostos intermediários oriundos da oxidação incompleta do metanol durante a varredura direta (HU et al., 2012; PATRA; MUNICHANDRAIAH, 2008). A relação das intensidades do pico de oxidação da varredura positiva e negativa ( $I_F/I_R$ ) fornece outro importante parâmetro na análise de voltametrias cíclicas de oxidação de metanol, a tolerância de cada eletrodo à contaminação por compostos orgânicos oriundos da oxidação parcial do metanol (LIU et al., 2004; LI et al., 2010). A relação  $I_F/I_R$  é um indicativo da suscetibilidade do eletrodo à contaminação: se for alta, maior é a tolerância ao envenenamento e, se a relação for baixa, indica que os compostos intermediários ficaram fortemente adsorvidos na superfície do eletrodo, mantendo os sítios ativos da platina ocupados (LIU et al., 2004; LI et al., 2010). A Figura 66 B apresenta a variação de  $I_F/I_R$  com o número de ciclos de VC. No caso dos filmes  $(PAH/NPPt-PSS)_{30}$  e  $(PAH/Pt_{situ})_{30}$  ficou evidente uma pequena redução de  $I_F/I_R$  nos primeiros ciclos, decorrente da contaminação de alguns sítios ativos (ZHANG; ZAN; SU, 2011). No entanto, ao final dos 30 ciclos de VC essas arquiteturas contendo camadas alternadas de PAH apresentaram os maiores valores de  $I_F/I_R$ , indicando que a estruturação multicamadas do polímero entre as nanopartículas de platina contribuiu para uma maior tolerância ao envenenamento do eletrodo. A arquitetura  $(PAH/RGO)_5Pt_{situ30}$  apesar de apresentar a maior  $i_p$  indicou maior contaminação comparado à outros filmes, como menor  $I_F/I_R$ .

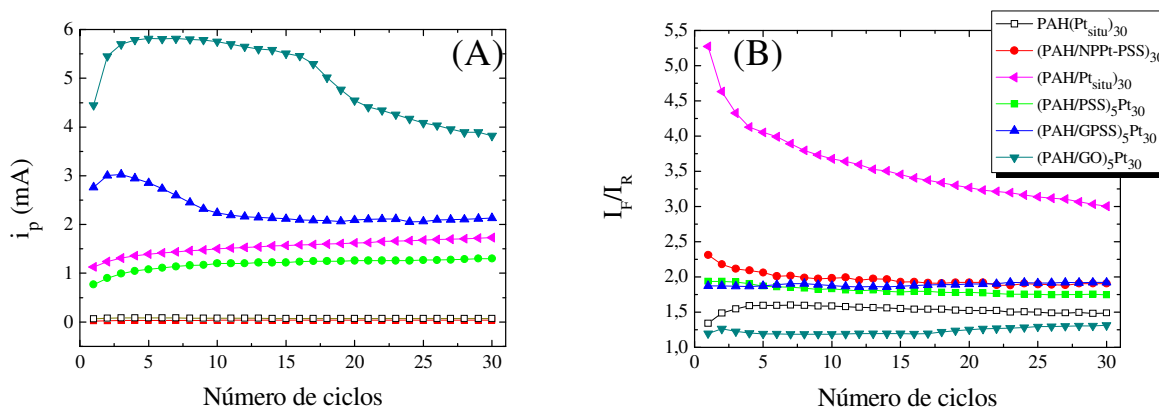
No entanto, todos os filmes testados apresentaram valores de  $I_F/I_R$  maiores que os encontrados na literatura para um eletrodo de *Pt Black*<sup>7</sup>, igual a 1,11 (Zhang et al., (2011)), e para eletrodo de Pt/C, igual a 0,87 (Liu et al., (2004)). Seo (2012) obteve compósitos de Pt/argila visando redução no envenenamento do eletrodo e chegaram a valores de  $I_F/I_R$  que variaram entre 1,41 e 2,38, de acordo com a proporção dos dois materiais. Liu et al. (2004) obtiveram valores de  $I_F/I_R$  entre 0,95 e 2,30, variando-se a proporção de Pt e Ru nos compósitos aplicados à oxidação de metanol. No que diz respeito a filmes ultrafinos, os melhores resultados foram obtidos por Zhang, Zan e Su (2011),  $I_F/I_R$  iguais a 3,86; 2,82 e 1,66

---

<sup>7</sup>*Platinum Black* ou platina negra: Pt metálica comercial, em forma de pó e empregada tradicionalmente em aplicações para células a combustível.

para filmes via redução *in situ* de Pt sobre suportes de PAH/PSS, com 10, 20 e 30 camadas de Pt, respectivamente.

Figura 66 –  $i_p$  (A) e  $I_F/I_R$  (B) em função do número de ciclos de VC para as diferentes arquiteturas de filmes LbL.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A tecnologia para desenvolvimento de novos eletrodos para catálise da oxidação de metanol é foco de inúmeras publicações nos últimos anos devido a necessidade de desenvolvimento de materiais de baixo custo com propriedades catalíticas, e que evite o envenenamento por orgânicos intermediários proporcionando consequente ascensão das DMFCs. Neste sentido, a nanoestruturação por automontagem é uma ferramenta interessante para o desenvolvimento de novos eletrodos para catálise, permitindo a fabricação de arquiteturas que ofereçam maior área ativa, que sejam mais tolerantes à contaminação por compostos orgânicos intermediários e que favoreçam o transporte eletrônico.

## 4.5 Conclusões

As nanopartículas de platina foram sintetizadas com sucesso reduzindo-se o sal de platina na presença de PSS (NP<sub>Pt</sub>-PSS) e exibiram formato esférico e distribuição monodispersa com aproximadamente 3,8 nm, comprovadas por XRD e MET. O filme LbL composto por esse material apresentou capacidade catalítica para oxidação de metanol relativamente baixa comparada aos outros sistemas compostos por Pt<sub>situ</sub>, possivelmente, devido a presença do estabilizante polimérico que interferiu na adsorção do metanol sobre a superfície catalítica. As nanopartículas de platina reduzidas *in situ* apresentaram diâmetros variados de acordo com o número de ciclos de adsorção e redução, diâmetro de 29 nm em filme de 5 camadas (determinado por AFM) e igual a 50 nm para filme de 120 camadas (determinado por XRD). A presença de filmes LbL como suporte para nanopartículas reduzidas *in situ* contribuiu para o aumento da área superficial eletroquimicamente ativa do eletrodo, possivelmente, devido à disponibilidade de sítios de ancoragem e melhor distribuição das nanopartículas. O filme de (PAH/GPSS)<sub>5</sub>Pt<sub>situ30</sub> demonstrou a maior área ativa, no entanto, foi a arquitetura (PAH/RGO)<sub>5</sub>Pt<sub>situ30</sub> que apresentou a maior  $i_p$ , apesar de demonstrar instabilidade eletroquímica e maior envenenamento do eletrodo. Aparentemente, o PAH entre as camadas de platina contribuiu para a diminuição da contaminação por compostos intermediários, indicado pelo alto valor de  $I_F/I_R$  na arquitetura (PAH/Pt<sub>situ</sub>)<sub>30</sub>.

## TRABALHOS PRODUZIDOS

### *Capítulos de Livro*

1. Riul Jr, A.; Miyazaki, C. M.; Dantas, C. A. R.; Oliveira Jr, O.N. *The use of nanostructured films in sensing applications*. In: Larisa Lvova; Dmitry Kirsanov; Andrey Legin; Corrado Di Natale. (Org.) *Multisensor Systems for Chemical Analysis: Materials and Sensors*. 1ed. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2013, ch 8, p. 303-323.
2. Celina Massumi Miyazaki, Antonio Riul Jr. *SISTEMAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE: NANOPARTÍCULAS*, a ser publicado na *Coleção Nanociência e Nanotecnologia* pela Elsevier, vol. 1, ISBN: 978-85-352-8089-0.

### *Artigos publicados em periódicos*

1. Riul Jr., Antonio; Dantas, Cléber A. R.; Miyazaki, Celina M.; Oliveira Jr., Osvaldo N. *Recent advances in electronic tongues*. *Analyst*, v. 135, p. 2481-2495, 2010.
2. Miyazaki, Celina; Riul, Antonio; Dos Santos, David; Ferreira, Mariselma; Constantino, Carlos; Pereira-Da-Silva, Marcelo; Paupitz, Ricardo; Galvão, Douglas, Jr., Osvaldo *Bending of Layer-by-Layer Films Driven by an External Magnetic Field*. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 14, p. 12953-12969, 2013.
3. Tiago P. Almeida, Celina M. Miyazaki, Valdecir A. Paganin, Marystela Ferreira, Margarida J. Saeki, Joelma Perez, Antonio Riul Jr. *PEDOT:PSS self-assembled films to methanol crossover reduction in Nafion membranes*. *Applied Surface Science*, aceito.

### *Trabalhos publicados em anais de congressos*

1. C. M. Miyazaki<sup>1</sup>, T. P. Almeida, C. A. R. Dantas, A. Riul Jr. *Layer-by-Layer Films Applied in Proton Conductivity Enhanced*, em 7<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures, de 20 a 23 maio de 2012, em Sorocaba – SP (Pôster).

2. Celina M. Miyazaki, Tiago P. Almeida, Antonio Riul Jr. *Preparation of Stable Aqueous Suspension of Graphene for Layer-by-Layer Films Fabrication*, em XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, de 23 a 27 de setembro de 2012, em Florianópolis (Pôster).
3. Tiago P. Almeida, Celina M. Miyazaki, Marystela Ferreira, Antonio Riul Jr. *Ultrathin film influence to reduce methanol crossover in a Nafion<sup>®</sup> membrane*, em XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, de 23 a 27 de setembro de 2012, em Florianópolis.
4. Celina M. Miyazaki, Tiago P. Almeida, Marystela Ferreira, Antonio Riul Jr. *Graphene LbL Thin Films Applied on Nafion<sup>®</sup> Membranes*, em 2012 Materials Research Society Fall Meeting, de 25 a 30 de novembro de 2012, em Boston – Massachusetts – Estados Unidos (Oral).
5. Antonio Riul Jr., Tiago P. Almeida, Celina M. Miyazaki, Marystela Ferreira *LbL Films Deposited on Nafion<sup>®</sup> Membranes*, em 2012 Materials Research Society Fall Meeting, de 25 a 30 de novembro de 2012, em Boston – Massachusetts – Estados Unidos.
6. Celina M. Miyazaki, Tiago P. Almeida, Marystela Ferreira, Antonio Riul Jr. *Graphite Oxide and Reduced Graphite Oxide Nanosheets Applied on Nafion<sup>®</sup> Membranes*, em II USP Conference on Nanotechnology, de 6 a 9 de dezembro de 2012, em Itirapina – SP (Pôster).
7. Celina M. Miyazaki, Tiago P. Almeida, Marcelo. A. Pereira-da-Silva, Antonio Riul Jr. *Graphene-PSS and Graphite Oxide LbL films in Proton Exchange Capacity Enhancement of Nafion<sup>®</sup> 212*, em V Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica – INEO, de 24 a 27 de março de 2013, Nazaré Paulista – SP (Pôster).
8. Celina M. Miyazaki, Tiago P. Almeida, Marystela Ferreira, Antonio Riul Jr. *Electrochemical Analysis of Methanol Permeation in Nafion<sup>®</sup> Membranes treated with Graphene Nanosheets by LbL Technique*, em XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, de 01 a 05 de abril de 2013, em Campos do Jordão – SP (Pôster).

9. Celina M. Miyazaki, Marystela Ferreira, Antonio Riul Jr. *Filmes automontados de nanofolhas de grafeno visando aplicações em células combustível de metanol direto*, em I Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais, dias 20 e 21 de agosto de 2013, em Sorocaba – SP (Pôster).
10. Daniela B. T. Mascagni, José Roberto Ribeiro Bortoleto, Celina M. Miyazaki, Antonio Riul Jr. *Filmes automontados de nanofolhas de grafeno depositados pelo método dinâmico utilizando microcanais*, em I Workshop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais, dias 20 e 21 de agosto de 2013, em Sorocaba – SP.
11. C. M. Miyazaki, M. Ferreira, A. Riul Jr. *LbL films of Graphene Nanosheets in the Methanol Permeability of Nafion<sup>®</sup> 212 Membranes*, em XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, do dia 29 de setembro a 3 de outubro de 2013, em Campos do Jordão – SP (Pôster).
12. Daniela Branco Tavares Mascagni, Celina Massumi Miyazaki, Cristiane Margarete Daikuzono e Antonio Riul Jr. *Graphene nanosheets films deposited by the dynamic layer-by-layer technique*, em XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, do dia 29 de setembro a 3 de outubro de 2013, em Campos do Jordão – SP (Pôster).
13. Celina Massumi Miyazaki, Marystela Ferreira, Antonio Riul *Graphene Nanosheets and Platinum Nanoparticles Composite Layer-by-Layer Films Applied to Methanol Oxidation Aiming DMFC Application*, em 2013 Materials Research Society Fall Meeting, de 1 a 6 de dezembro de 2013, em Boston – Massachusetts – Estados Unidos (Pôster).
14. C. M. Miyazaki, M. Ferreira, C. J. L. Constantino, Abner de Siervo e A. Riul Jr *Graphene oxide and reduced graphene oxide in the DMFC applications*, em VI Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica – INEO, de 24 a 27 de março de 2013, Nazaré Paulista – SP (Pôster).
15. Celina M. Miyazaki, Marystela Ferreira, Francisco E. G. Guimarães, Marcelo A. Pereira-da-Silva, Antonio Riul Jr. *Filmes nanoestruturados de nanopartículas de Pt e nanofolhas de grafeno aplicados como eletrodos para oxidação de metanol*, em 37a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, de 26 a 29 de maio de 2014, Natal – RN (Pôster).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Filmes automontados de nanofolhas de grafeno foram aplicados em dois diferentes âmbitos no desenvolvimento de DMFCs, na diminuição da permeação ao metanol e no aumento da capacidade catalítica para o processo de oxidação de metanol. Nanofolhas de grafeno foram sintetizadas por via química e foram automontadas sobre membranas comerciais de Nafion<sup>®</sup> 212 e reduziram, significativamente, a permeação de metanol pela membrana comercial, sendo que o recobrimento com 2 bicamadas de PAH/GPSS apresentou redução de aproximadamente 82% na permeabilidade em relação à membrana pura. A condutividade protônica das membranas N212 com 2 bicamadas de PAH/GPSS foram superiores ao N212 puro. A DMFC contendo a membrana modificada com 2 bicamadas de PAH/GPSS forneceu OCV maiores, demonstrando diminuição do *crossover* e densidade de potência superior, 75 mW.cm<sup>-2</sup>, comparada ao sistema com N212 puro, 60 mW.cm<sup>-2</sup>, à 70 °C. Para aplicação nos eletrodos, as nanopartículas de platina foram sintetizadas por diferentes metodologias, fornecendo partículas com diâmetro de ~ 3,8 nm através de redução em solução de PSS e diâmetro variando de 29 nm (5 camadas) a 50 nm (110 camadas) por redução *in situ*. Os filmes contendo nanopartículas estabilizadas em PSS não demonstraram capacidade catalítica significativa, possivelmente porque o polímero ocupa sítios ativos do metal. Os filmes de platina reduzidos *in situ* apresentaram boa corrente de oxidação e a presença dos filmes LbL como suporte afetaram positivamente a capacidade de oxidação por fornecerem mais sítios de ancoragem para as partículas e melhor distribuição. O filme (PAH/RGO)<sub>5</sub>Pt<sub>situ30</sub> apresentou maior corrente de pico de oxidação, fato atribuído às propriedades condutivas do RGO, que podem facilitar o transporte de elétrons no sistema. No entanto, o filme exibiu a menor taxa de tolerância à contaminantes e instabilidade com o decorrer de vários ciclos de oxidação. Sendo assim, a técnica de automontagem permite o desenvolvimento de novos materiais para DMFCs, sendo as nanofolhas de grafeno, um material de grande interesse devido à sua capacidade de agir como barreira para o cruzamento de metanol assim como auxiliar no transporte eletrônico dos elétrons oriundos da oxidação do metanol, dois importantes fatores para o bom desempenho de uma DMFC.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para conclusão das análises envolvendo as nanopartículas de platina para oxidação de metanol, apresentados no Capítulo 4, propõe-se i) análises de EDX para elucidar as imagens de microscopia de fluorescência confocal e análise da morfologia por AFM; ii) determinação de massa de Pt depositada em cada arquitetura LbL; iii) testes com DMFCs empregando-se eletrodos constituídos de filmes LbL de (PAH/RGO)<sub>5</sub>Pt<sub>m</sub> (m representando o número de camadas de Pt<sub>situ</sub>) para comparação do desempenho com DMFCs com eletrodos convencionais. Além disso, uma DMFC poderá ser testada aplicando-se a automontagem tanto na PEM quanto no eletrodo, através da modificação da N212 com filme PAH/GPSS e com o eletrodo modificado com o filme (PAH/RGO)<sub>5</sub>Pt<sub>m</sub>. Outra alternativa seria a montagem do MEA através da automontagem de camadas de nanopartículas de platina sobre a membrana de Nafion<sup>®</sup>. Os processos de síntese de nanopartículas podem ser adaptados para estabilização em solução de Nafion<sup>®</sup> para facilitar a ancoragem sobre a membrana.

Acredita-se que a modificação de Nafion<sup>®</sup> através da automontagem pode trazer resultados interessantes, empregando-se filmes fabricados pela intercalação de nanofolhas de grafeno estabilizadas em suspensões positivas e negativas, ou sistemas contendo a mistura de nanotubos de carbono e nanofolhas de grafeno.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, H. et al. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 2160–2175, 2010.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 132–145, 13 jan. 2010.
- ANDÚJAR, J. M.; SEGURA, F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2309–2322, dez. 2009.
- ARGUN, A. A.; ASHCRAFT, J. N.; HAMMOND, P. T. Highly Conductive, Methanol Resistant Polyelectrolyte Multilayers. **Advanced Materials**, v. 20, n. 8, p. 1539–1543, 21 abr. 2008.
- ARICÒ, A. S.; SRINIVASAN, S.; ANTONUCCI, V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. **Fuel Cells**, v. 1, n. 2, p. 133–161, 2001.
- ARIGA, K.; HILL, J. P.; JI, Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 19, p. 2319, 2007.
- BERGAMASKI, K. et al. Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19271–19279, 1 out. 2006.
- BHARADWAJ, S.; MONTAZERI, R.; HAYNIE, D. T. Direct Determination of the Thermodynamics of Polyelectrolyte Complexation and Implications Thereof for Electrostatic Layer-by-Layer Assembly of Multilayer Films. **Langmuir**, v. 22, n. 14, p. 6093–6101, jul. 2006.
- BLONDER, R. et al. Application of redox enzymes for probing the antigen-antibody association at monolayer interfaces: Development of amperometric immunosensor electrodes. **Analytical chemistry**, v. 68, n. 18, p. 3151–3157, 1996.
- BONAZZOLA, C.; CALVO, E. J.; NART, F. C. A Fourier Transform Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy Study of Redox Polyelectrolyte Films. **Langmuir**, v. 19, p. 5279–5286, jun. 2003.
- BORCHERT, H. et al. Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS, and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt<sub>3</sub> Particles. **Langmuir**, v. 21, n. 5, p. 1931–1936, mar. 2005.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 7. ed. [s.l.] LTC, 2008.
- CAO, G. Zero-dimensional nanostructures: Nanoparticles. In: **Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**. London: Imperial College Press, 2004a. p. 51–109.

CAO, G. **Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications**. London: Imperial College Press, 2004b.

CASIRAGHI, C. et al. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. **Nano Letters**, v. 9, n. 4, p. 1433–1441, 8 abr. 2009.

CHANG, G.; OYAMA, M.; HIRAO, K. In Situ Chemical Reductive Growth of Platinum Nanoparticles on Indium Tin Oxide Surfaces and Their Electrochemical Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 4, p. 1860–1865, fev. 2006.

CHEN, L.; LU, G. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hybrid film assembled by polyelectrolyte–surfactant polymer, carbon nanotubes and hemoglobin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 597, n. 1, p. 51–59, nov. 2006.

CHOI, P.; JALANI, N. H.; DATTA, R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 152, n. 3, p. E123, 2005.

CHOI, W. C.; KIM, J. D.; WOO, S. I. Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 96, n. 2, p. 411–414, 15 jun. 2001.

CHYZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. **Langmuir**, v. 14, n. 8, p. 1967–1970, 1998.

COLLETTE, F. M. et al. Structure and transport properties of solution-cast Nafion® membranes subjected to hygrothermal aging. **Journal of Membrane Science**, v. 435, p. 242–252, maio 2013.

COOPER, K. R. Progress Toward Accurate Through-Plane Ion Transport Resistance Measurement of Thin Solid Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 11, p. B1731, 2010.

CRESPILO, F. N. et al. A strategy for enzyme immobilization on layer-by-layer dendrimer–gold nanoparticle electrocatalytic membrane incorporating redox mediator. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 10, p. 1665–1670, out. 2006.

DE ALMEIDA, S. H.; KAWANO, Y. Ultraviolet-visible spectra of Nafion membrane. **European polymer journal**, v. 33, n. 8, p. 1307–1311, 1997.

DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 1997.

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin solid films**, v. 210, p. 831–835, 1992.

DELIGÖZ, H. et al. Preparation and characterization of sulfonated polyimide ionomers via post-sulfonation method for fuel cell applications. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, p. 1126–1132, ago. 2008.

DELIGÖZ, H. et al. Self-assembled polyelectrolyte multilayered films on Nafion with lowered methanol cross-over for DMFC applications. **Journal of Membrane Science**, v. 326, n. 2, p. 643–649, 20 jan. 2009.

DELIGÖZ, H. et al. The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion® 112 based composite membranes for PEM fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 351, n. 1-2, p. 131–140, 2010.

DING, J. et al. Platinum and platinum–ruthenium nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3131–3141, maio 2005.

DONG, L.-X.; CHEN, Q. Properties, synthesis, and characterization of graphene. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 4, n. 1, p. 45–51, 1 mar. 2010.

DONG, X. et al. Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. **Small**, v. 5, n. 12, p. 1422–1426, 2009.

DOS SANTOS, D. S. et al. A Layer-by-Layer Film of Chitosan in a Taste Sensor Application. **Macromolecular Bioscience**, v. 3, n. 10, p. 591–595, 2003.

DOTZAUER, D. M. et al. Wet air oxidation with tubular ceramic membranes modified with polyelectrolyte/Pt nanoparticle films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1-2, p. 180–188, 7 set. 2009.

EIKERLING, M.; KORNYSHEV, A. A.; STIMMING, U. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: a random network model. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 50, p. 10807–10820, 1997.

EINSLA, M. L. et al. Toward Improved Conductivity of Sulfonated Aromatic Proton Exchange Membranes at Low Relative Humidity. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 17, p. 5636–5642, 9 set. 2008.

FENG, Q. et al. Direct electrochemistry of hemoglobin based on nano-composite film of gold nanoparticles and poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 304–308, jan. 2012.

FERNANDES, A. C. **Estudo do desempenho e degradação de catalisadores e membranas em células a combustível de eletrólito polimérico**. Tese de doutorado—São Carlos: Universidade de São Paulo, 2009.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, out. 2006.

FUJIMOTO, T. et al. Sonochemical Preparation of Single-Dispersion Metal Nanoparticles from Metal Salts. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 1057–1060, mar. 2001.

GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, p. 1530–1534, 2009.

GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 5, p. 389–399, out. 2002.

GODOI, D. R. M. **Estudo das reações de metanol e etanol sobre catalisadores bimetálicos suportados preparados por métodos coloidais**. Tese de doutorado—Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2011.

GRAUPNER, R. et al. Doping of single-walled carbon nanotube bundles by Bronsted acids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 24, p. 5472, 2003.

GUO, C.; SUN, H.; ZHAO, X. S. Myoglobin within graphene oxide sheets and Nafion composite films as highly sensitive biosensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 164, n. 1, p. 82–89, mar. 2012.

GUO, H.-L. et al. A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. **ACS Nano**, v. 3, n. 9, p. 2653–2659, 22 set. 2009.

GUO, S. et al. Platinum Nanoparticle Ensemble-on-Graphene Hybrid Nanosheet: One-Pot, Rapid Synthesis, and Used as New Electrode Material for Electrochemical Sensing. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3959–3968, 27 jul. 2010.

HACQUARD, A. **Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance**. Master—Worcester: Worcester Polytechnic Institute, 2005.

HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 38, n. 4, p. 445–457, 29 nov. 1997.

HAO-LIN, T. et al. Synthesis of platinum nanoparticles modified with nafion and the application in PEM fuel cell. **Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition**, v. 19, n. 3, p. 7–9, 2004.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HEINZEL, A.; BARRAGÁN, V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70–74, nov. 1999.

HE, J.-A. et al. Dye-sensitized Solar Cell Fabricated by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly of Amphoteric TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Langmuir**, v. 19, n. 6, p. 2169–2174, mar. 2003.

HENRY, C. R. Morphology of supported nanoparticles. **Progress in Surface Science**, v. 80, n. 3-4, p. 92–116, jan. 2005.

HONG, W. et al. Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 10, p. 1555–1558, out. 2008.

HORCAS, I. et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Review of Scientific Instruments**, v. 78, n. 1, p. 013705, 2007.

HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 13, n. 3, p. 307–326, 1983.

HUANG, K.-J. et al. Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 82, n. 2, p. 543–549, fev. 2011.

HUANG, Q. M. et al. Methanol permeability and proton conductivity of Nafion membranes modified electrochemically with polyaniline. **Journal of Power Sources**, v. 184, n. 2, p. 338–343, 1 out. 2008.

HU, J. et al. Facile preparation of Pt/Polyallylamine/Reduced Graphene Oxide composites and their application in the electrochemical catalysis on methanol oxidation. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 7, p. 10094–10107, 2012.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

HUNG, T. F. et al. Effect of sulfonated carbon nanofiber-supported Pt on performance of Nafion®-based self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 126–132, jan. 2011.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 30 ago. 2002.

JEONG, M.-H.; LEE, K.-S.; LEE, J.-S. Cross-Linking Density Effect of Fluorinated Aromatic Polyethers on Transport Properties. **Macromolecules**, v. 42, n. 5, p. 1652–1658, 10 mar. 2009.

JIANG, D.; COOPER, V. R.; DAI, S. Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4019–4024, 9 dez. 2009.

JIANG, G.; BABA, A.; ADVINCULA, R. Nanopatterning and Fabrication of Memory Devices from Layer-by-Layer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrene sulfonate) Ultrathin Films. **Langmuir**, v. 23, n. 2, p. 817–825, jan. 2007.

JIANG, S. P.; LIU, Z.; TIAN, Z. Q. Layer-by-Layer Self-Assembly of Composite Polyelectrolyte–Nafion Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. **Advanced Materials**, v. 18, p. 1068–1072, 18 abr. 2006.

JIANG, S. P.; TANG, H. Methanol crossover reduction by Nafion modification via layer-by-layer self-assembly techniques. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 49–57, 5 ago. 2012.

JUNG, B.; KIM, B.; YANG, J. M. Transport of methanol and protons through partially sulfonated polymer blend membranes for direct methanol fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1–2, p. 61–69, dez. 2004.

KAMAT, P. V. Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. 520–527, 21 jan. 2010.

KAUFFMAN, D. R.; STAR, A. Graphene versus carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications. **The Analyst**, v. 135, p. 2790, 2010.

KELLER, D. Reconstruction of STM and AFM images distorted by finite-size tips. **Surface Science**, v. 253, n. 1, p. 353–364, 1991.

KHANRA, P. et al. Simultaneous bio-functionalization and reduction of graphene oxide by baker's yeast. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 526–533, fev. 2012.

KIM, D. W. et al. Investigation on methanol permeability of Nafion modified by self-assembled clay-nanocomposite multilayers. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 2–3, p. 659–662, 30 nov. 2004.

KIM, H.; MIURA, Y.; MACOSKO, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3441–3450, 8 jun. 2010.

KOVTYUKHOVA, N. I. et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 771–778, 1999.

KUDIN, K. N. et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. **Nano Letters**, v. 8, n. 1, p. 36–41, 1 jan. 2008.

KULESZA, P. J. et al. Network Films Composed of Conducting Polymer-Linked and Polyoxometalate-Stabilized Platinum Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 4128–4134, out. 2004.

LARMINIE, J.; DICKS, A. Direct Methanol Fuel Cells. In: **Fuel Cell Systems Explained**. 2. ed. England: Wiley, 2003. p. 141–162.

LAUGEL, N. et al. Relationship between the Growth Regime of Polyelectrolyte Multilayers and the Polyanion/Polycation Complexation Enthalpy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19443–19449, out. 2006.

LEE, K. R. et al. Electrochemical oxygen reduction on nitrogen doped graphene sheets in acid media. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1052–1055, 2010.

LÉGER, J.-M. Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, n. 7, p. 767–771, 2001.

LIAN, P. et al. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3909–3914, abr. 2010.

LIAO, S. et al. High Performance PtRuIr Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for the Anodic Oxidation of Methanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 11, p. 3504–3505, mar. 2006.

LI, L.; ZHANG, J.; WANG, Y. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. **Journal of Membrane Science**, v. 226, n. 1-2, p. 159–167, 1 dez. 2003.

LINARDI, M. **Introdução à ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo: Artliber, 2010.

LIN, C.-S.; KHAN, M. R.; LIN, S. D. The preparation of Pt nanoparticles by methanol and citrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 678–685, 15 jul. 2006.

LIN, H. et al. Low water swelling and high methanol resistant proton exchange membrane fabricated by cross-linking of multilayered polyelectrolyte complexes. **Journal of Membrane Science**, v. 345, n. 1-2, p. 242–248, 2009a.

LIN, H. et al. Layer-by-layer self-assembly of in situ polymerized polypyrrole on sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane with extremely low methanol crossover. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 9795–9801, 2009b.

LIN, H.-L.; WANG, S.-H. Nafion/poly(vinyl alcohol) nano-fiber composite and Nafion/poly(vinyl alcohol) blend membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 452, p. 253–262, fev. 2014.

LIU, H. et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 155, n. 2, p. 95–110, 21 abr. 2006.

LIU, J. et al. Synthesis, Characterization, and Multilayer Assembly of pH Sensitive Graphene–Polymer Nanocomposites. **Langmuir**, v. 26, p. 10068–10075, 15 jun. 2010.

LIU, Y. et al. Stable Nafion-functionalized graphene dispersions for transparent conducting films. **Nanotechnology**, v. 20, n. 46, p. 465605, 18 nov. 2009.

LIU, Z. et al. Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 24, p. 8234–8240, 1 jun. 2004.

LIU, Z. et al. Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 2, p. 272–280, 15 maio 2007.

LI, Y. et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1124–1130, abr. 2010.

LI, Y.; TANG, L.; LI, J. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 4, p. 846–849, abr. 2009.

LI, Y.; WU, Y. Coassembly of Graphene Oxide and Nanowires for Large-Area Nanowire Alignment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 5851–5857, 2009.

LU, J. et al. Stable Aqueous Suspension and Self-Assembly of Graphite Nanoplatelets Coated with Various Polyelectrolytes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 11, 2010.

LUO, B. et al. Polyelectrolyte functionalization of graphene nanosheets as support for platinum nanoparticles and their applications to methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 429–434, 1 jan. 2012.

MAKAROVA, O. V. et al. Adsorption and Encapsulation of Fluorescent Probes in Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 43, p. 9080–9084, out. 1999.

MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, abr. 2009.

MANN, J.; YAO, N.; BOCARSLY, A. B. Characterization and Analysis of New Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10432–10436, dez. 2006.

MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010.

MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4535–4586, out. 2004.

MICHEL, M. et al. Deposition Mechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step Deposition Methods: From Elastic and Impermeable Films to Soft Membranes with Ion Exchange Properties. **ISRN Materials Science**, v. 2012, p. 1–13, 2012.

MITCHELL, B. S. The Structure of Materials. In: **A Introduction to Materials Engineering and Science: for Chemical and Materials Engineers**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. p. 1–135.

MIYAZAKI, C. et al. Bending of Layer-by-Layer Films Driven by an External Magnetic Field. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 7, p. 12953–12969, 24 jun. 2013.

MOLLÁ, S. et al. On the Methanol Permeability through Pristine Nafion® and Nafion/PVA Membranes Measured by Different Techniques. A Comparison of Methodologies. **Fuel Cells**, v. 11, n. 6, p. 897–906, 2011.

MORAES, M. L. et al. Immobilization of cholesterol oxidase in LbL films and detection of cholesterol using ac measurements. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 2, p. 442–447, mar. 2009.

MOSA, J.; DURÁN, A.; APARICIO, M. Epoxy-polystyrene-silica sol-gel membranes with high proton conductivity by combination of sulfonation and tungstophosphoric acid doping. **Journal of Membrane Science**, v. 361, n. 1–2, p. 135–142, 30 set. 2010.

MOYA, S. et al. Polyelectrolyte multilayer capsules templated on biological cells: core oxidation influences layer chemistry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 183, p. 27–40, 2001.

MUKOMA, P.; JOOSTE, B. R.; VOSLOO, H. C. M. A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations. **Journal of Membrane Science**, v. 243, n. 1–2, p. 293–299, 1 nov. 2004.

MUSZYNSKI, R.; SEGER, B.; KAMAT, P. V. Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5263–5266, abr. 2008.

MU, Y. et al. Controllable Pt Nanoparticle Deposition on Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 47, p. 22212–22216, 9 out. 2011.

NAUDY, S. et al. Influence of hygrothermal aging on the gas and water transport properties of Nafion® membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 293–304, fev. 2014.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

O'HAYRE, R. et al. **Fuel Cell Fundamentals**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.  
OKADA, T. et al. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3741–3747, 1998.

OKAMOTO, K. et al. Methanol permeability and proton conductivity of sulfonated copolyimide membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 258, n. 1–2, p. 115–122, 1 ago. 2005.

OK, J. et al. Methanol barriers derived from layer-by-layer assembly of poly (ethersulfone)s for high performance direct methanol fuel cells. **BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 29, n. 4, p. 842, 2008.

PAGANIN, V. A. et al. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 9, p. 3540–3543, 1 set. 1997.

PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297–304, 1 mar. 1996.

PATRA, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrooxidation of Methanol on Pt-Modified Conductive Polymer PEDOT. **Langmuir**, v. 25, n. 3, p. 1732–1738, 2008.

PAUL, H.; MOHANTA, D. Hydrazine reduced exfoliated graphene/graphene oxide layers and magnetoconductance measurements of Ge-supported graphene layers. **Applied Physics A**, v. 103, n. 2, p. 395–402, 15 mar. 2011.

PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, ago. 2012.

PEREZ, L. **Estudo da reação de oxidação de metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica**. Dissertação de mestrado—Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2010.

PERLES, C. E. Physicochemical properties related to the development of Nafion® membranes for application in fuel cells. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 281–288, 2008.

PERRY, M. L.; FULLER, T. F. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 7, p. S59, 2002.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 11, p. 1276, 2007.

PUMERA, M. Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage. **The Chemical Record**, v. 9, n. 4, p. 211–223, 2009.

QIU, J.-D. et al. Controllable Deposition of Platinum Nanoparticles on Graphene As an Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 31, p. 15639–15645, 11 ago. 2011.

RAMANI, V.; KUNZ, H. .; FENTON, J. . Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation. **Journal of Membrane Science**, v. 232, n. 1-2, p. 31–44, mar. 2004.

RAMYA, K.; DHATHATHREYAN, K. S. Direct methanol fuel cells: determination of fuel crossover in a polymer electrolyte membrane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 542, p. 109–115, jan. 2003.

RAMYA, K.; DHATHATHREYAN, K. S. Methanol crossover studies on heat-treated Nafion® membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 311, n. 1-2, p. 121–127, mar. 2008.

RANI, A. et al. Multilayer films of cationic graphene-polyelectrolytes and anionic graphene-polyelectrolytes fabricated using layer-by-layer self-assembly. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 11, p. 4982–4989, mar. 2011.

REN, X. et al. Methanol Transport Through Nafion Membranes: Electroosmotic Drag Effects on Potential Step Measurements. **J. Electrochem. Soc.**, v. 147, n. 2, p. 466–474, 2000.

SASAZAWA, K. et al. Preparation of self-assembled fluorinated molecular aggregates, fluorescein nanocomposites: an extremely enhanced light absorption in nanocomposites. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, n. 7, p. 812–816, 1 abr. 2005.

SCHLENOFF, J. B.; LY, H.; LI, M. Charge and mass balance in polyelectrolyte multilayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 30, p. 7626–7634, 1998.

SCHMITT, J. et al. Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and X-ray reflectivity study. **Macromolecules**, v. 26, n. 25, p. 7058–7063, 1993.

SCHÖNHOF, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. R1781–1808, 2003.

SCHULTZ, T.; ZHOU, S.; SUNDMACHER, K. Current Status of and Recent Developments in the Direct Methanol Fuel Cell. **Chem. Eng. Technol.**, v. 24, n. 12, p. 1223–1233, 2001.

SEGER, B.; KAMAT, P. V. Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 19, p. 7990–7995, 2009.

SEO, S. S. Pt/laponite clay-modified gold electrode for direct methanol fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, n. 8, p. 539–544, 22 maio 2012.

SHAN, C. et al. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 2378–2382, 15 mar. 2009.

SHIN, H.-J. et al. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 12, p. 1987–1992, 23 jun. 2009.

SILVA, V. S. et al. Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications: analysis based on characterization, experimentation and modeling. In: ZHANG, X.-W. (Ed.). . **Advances in Fuel Cells**. Kerala, India: Research Signpost, 2005. p. 1–24.

SILVA, V. S. C. F. **Direct methanol fuel cell: analysis based on experimentation and modeling**. Tese de doutorado—Porto: Universidade do Porto, 2005.

SI, Y.; SAMULSKI, E. T. Synthesis of Water Soluble Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1679–1682, jun. 2008.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. **Journal of Membrane Science**, v. 259, n. 1-2, p. 10–26, 15 ago. 2005.

SOBOLEVA, T. et al. Investigation of the through-plane impedance technique for evaluation of anisotropy of proton conducting polymer membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 622, n. 2, p. 145–152, out. 2008.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010.

SOLLA-GULLON, J. et al. Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: how to clean them without loss of crystalline surface structure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, n. 1-2, p. 69–77, 2000.

STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 155, 2006a.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282–286, 20 jul. 2006b.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3342–3347, dez. 2006c.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, jun. 2007.

STOLLER, M. D. et al. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, v. 8, n. 10, p. 3498–3502, 2008.

SU, F. et al. Preparation and Characterization of Highly Ordered Graphitic Mesoporous Carbon as a Pt Catalyst Support for Direct Methanol Fuel Cells. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 15, p. 3960–3967, jul. 2005.

SU, Q. et al. Composites of Graphene with Large Aromatic Molecules. **Advanced Materials**, v. 21, n. 31, p. 3191–3195, 2009.

SUSUT, C.; TONG, Y. J. Size-Dependent Methanol Electro-oxidation Activity of Pt Nanoparticles with Different Shapes. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 75–81, 1 jun. 2011.

TAYLOR, A. D. et al. Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Fabricated by Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly Techniques. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 19, p. 3003–3009, 2008.

TERANISHI, T. et al. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 19, p. 3818–3827, maio 1999.

TIAN, Z. Q. et al. Polyelectrolyte-stabilized Pt nanoparticles as new electrocatalysts for low temperature fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 7, p. 1613–1618, jul. 2007.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2. ed. EDUSP: [s.n.].

TIEKE, B. et al. Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes. **The European Physical Journal E**, v. 5, n. 1, p. 29–39, 1 maio 2001.

TUNG, T. T. et al. Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Organic Electronics**, v. 12, n. 12, p. 2215–2224, dez. 2011.

VILLAR-RODIL, S. et al. Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 22, p. 3591, 2009.

VINHOLA, L. et al. Self-assembled films from chitosan and poly(vinyl sulfonic acid) on Nafion® for direct methanol fuel cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 531–537, mar. 2012.

VOIGT, C.; HOELLER, S.; KUETER, U. **Fuel Cell Technology for Classroom Instruction: Basic Principles, experiments, work sheets**. 1. ed. [s.l.] H-Tec, 2005.

WANG, D. et al. Self-Assembled TiO<sub>2</sub>–Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. **ACS Nano**, v. 3, n. 4, p. 907–914, 2009.

WANG, D.; WANG, X. Self-Assembled Graphene/Azo Polyelectrolyte Multilayer Film and Its Application in Electrochemical Energy Storage Device. **Langmuir**, v. 27, p. 2007–2013, 2011.

WANG, S. et al. Polyelectrolyte-Functionalized Graphene as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction. **ACS Nano**, v. 5, n. 8, p. 6202–6209, 23 ago. 2011.

WANG, X.; ZHI, L.; MULLEN, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. **Nano Lett.**, v. 8, n. 1, p. 323–327, 2007.

WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, v. 2, n. 5, p. 557–563, 1990.

XIANG, Y. et al. Phosphotungstic acid (HPW) molecules anchored in the bulk of Nafion as methanol-blocking membrane for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 368, n. 1–2, p. 241–245, 15 fev. 2011.

XIAO, Y.; JU, H.-X.; CHEN, H.-Y. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase-labeled Au colloids immobilized on gold electrode surface by cysteamine monolayer. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 1, p. 73–82, 26 maio 1999.

XUE, S.; YIN, G. Methanol permeability in sulfonated poly(etheretherketone) membranes: A comparison with Nafion membranes. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 776–785, 2006.

XU, Y. et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 18, p. 5856–5857, 2008.

XU, Y.; SHI, G. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3311, 2011.

YANG, M. et al. Platinum nanoparticles-doped sol–gel/carbon nanotubes composite electrochemical sensors and biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 7, p. 1125–1131, jan. 2006.

YANG, Y.-H. et al. Super Gas Barrier and Selectivity of Graphene Oxide-Polymer Multilayer Thin Films. **Advanced Materials**, v. 25, n. 4, p. 503–508, 2013.

YILMAZTURK, S. et al. Self-assembly of highly charged polyelectrolyte complexes with superior proton conductivity and methanol barrier properties for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 3, p. 703–709, 2010.

YOO, E. et al. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. **Nano Lett.**, v. 8, n. 8, p. 2277–2282, 2008.

YUAN, X.-Z. et al. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. London: Springer, 2010.

YUN, S.-H. et al. Effect of pressure on through-plane proton conductivity of polymer electrolyte membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, p. 210–216, nov. 2012.

ZHANG, S. et al. Polyelectrolyte-Induced Reduction of Exfoliated Graphite Oxide: A Facile Route to Synthesis of Soluble Graphene Nanosheets. **ACS Nano**, v. 5, n. 3, p. 1785–1791, 22 mar. 2011a.

ZHANG, X.; ZAN, X.; SU, Z. Polyelectrolyte multilayer supported Pt nanoparticles as catalysts for methanol oxidation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 44, p. 17783, 2011.

ZHANG, Y. et al. Synthesis of polymer-protected graphene by solvent-assisted thermal reduction process. **Nanotechnology**, v. 22, n. 34, p. 345601, 26 ago. 2011b.

ZHAO, C. et al. Layer-by-layer self-assembly of polyaniline on sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane with high proton conductivity and low methanol crossover. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10482–10488, out. 2010.

ZHAO, Q. et al. Sorption and transport of methanol and ethanol in H<sup>+</sup>-nafion. **Polymer**, v. 53, n. 6, p. 1267–1276, mar. 2012.

ZHAO, T. et al. Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 3, p. 275–292, 2009.

ZHOU, W. et al. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 2, p. 273–285, 10 nov. 2003.

ZHOU, W. J. et al. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50–58, jan. 2005.

ZHOU, X. et al. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10842–10846, 2009.

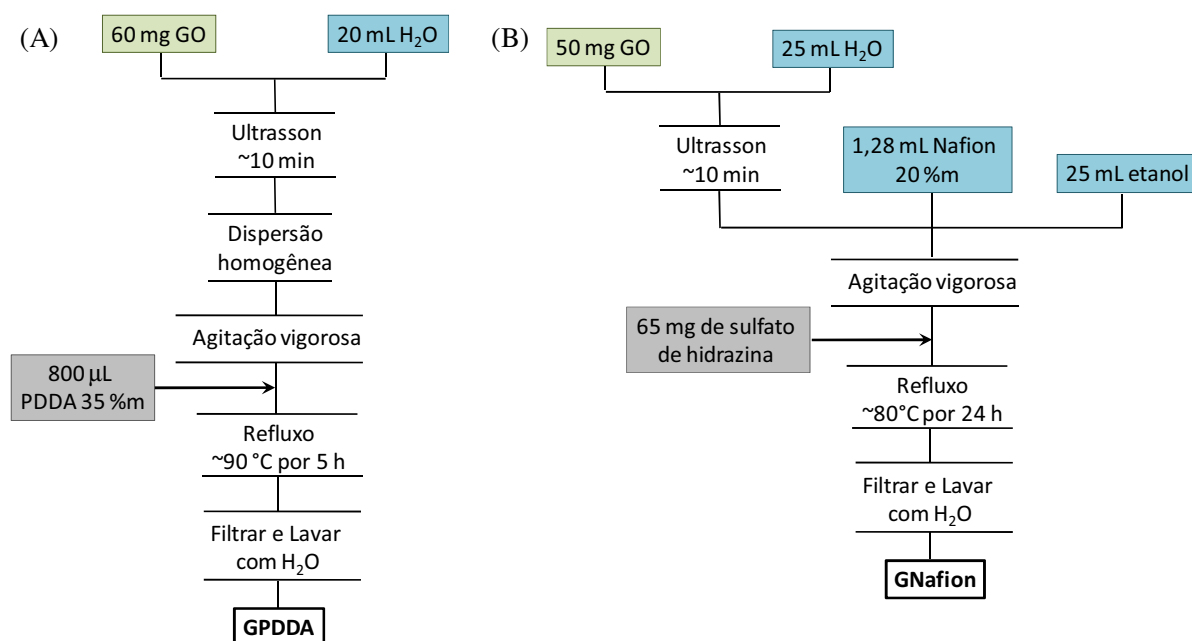
ZHU, C. et al. Layer-by-Layer Self-Assembly for Constructing a Graphene/Platinum Nanoparticle Three-Dimensional Hybrid Nanostructure Using Ionic Liquid as a Linker. **Langmuir**, v. 26, n. 10, p. 7614–7618, 2010.

ZUCOLOTTO, V. et al. Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 3733–3737, abr. 2003.

## APÊNDICE A – Síntese de óxido de grafeno reduzido com PDDA e Nafion<sup>®</sup>

Além da síntese de óxido de grafeno reduzido em meio de PSS (GPSS), outras sínteses foram realizadas em diferentes meios: i) redução de GO com PDDA (como agente redutor e estabilizante) (ZHANG et al., 2011a), gerando GPDDA (fluxograma de síntese apresentado na Figura 67A); ii) redução com hidrazina na presença de Nafion<sup>®</sup> como estabilizante (LIU et al., 2009) gerando GNafion (fluxograma de síntese apresentado na Figura 67B).

Figura 67 – Fluxograma de síntese do óxido de grafeno reduzido em PDDA (GPDDA) (A) e do óxido de grafeno reduzido em Nafion<sup>®</sup> (B).

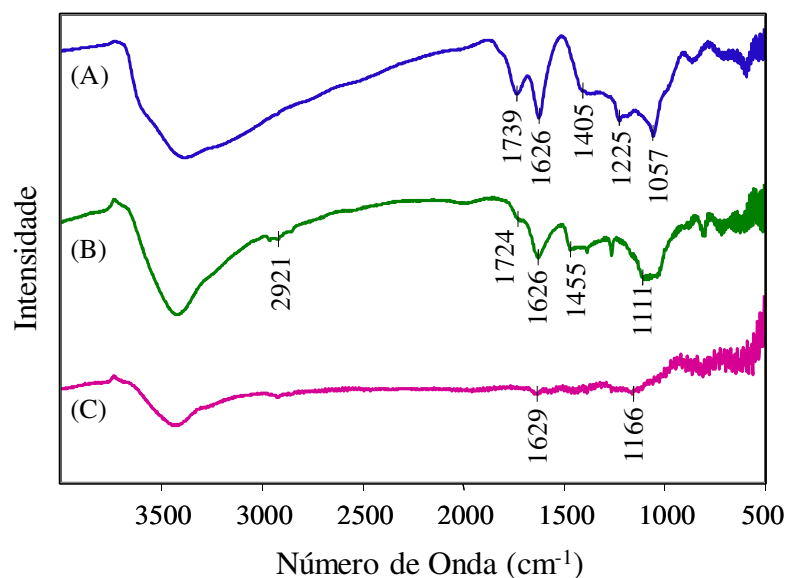


Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a redução, espera-se a atenuação das bandas provenientes das vibrações de oxi-grupos. A Figura 68 indica que a amostra de GPDDA apresenta, ainda que com baixa intensidade, a banda referente a vibração da ligação C=O indicando uma redução parcial do GO, além das bandas que indicam funcionalização da folha com PDDA, em 2925 cm<sup>-1</sup> (–CH<sub>n</sub>–), 1455 cm<sup>-1</sup> (–CH<sub>2</sub>–) e 1111 cm<sup>-1</sup> (C–N) (WANG et al., 2011). A redução de GO na presença de Nafion<sup>®</sup> (GNafion) foi comprovada pela ausência da banda referente à ligação C=O (em 1739 cm<sup>-1</sup>). GNafion apresentou a banda devido a C=C em 1629 cm<sup>-1</sup> e a banda devido ao estiramento simétrico da ligação S–O do Nafion<sup>®</sup> (GUO; SUN; ZHAO, 2012). As

amostras de GPDDA e GNafion não apresentaram solubilidade e estabilidade aceitável em água para a fabricação dos filmes LbL.

Figura 68 – Espectros de FTIR obtidos através de pastilhas de KBr contendo amostras de GO (A), GPDDA (B) e GNafion (C).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 – Bandas de absorção no infravermelho e atribuições.

| Amostra | Posição da banda<br>(experimental) (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição*                |
|---------|--------------------------------------------------------|----------------------------|
| GO      | 1057                                                   | $\nu$ C–O (alcóxi)         |
|         | 1225                                                   | $\nu$ C=O (epóxi)          |
|         | 1405                                                   | $\nu$ C–OH (carboxil)      |
|         | 1626                                                   | $\nu$ C=C                  |
|         | 1739                                                   | $\nu$ C=O (carbonila)      |
|         | 3420                                                   | $\nu$ (O–H)                |
| GPDDA   | 1111                                                   | $\nu$ C–N                  |
|         | 1455                                                   | $\nu$ (–CH <sub>2</sub> –) |
|         | 1626                                                   | $\nu$ C=C                  |
|         | 1719                                                   | $\nu$ C=O (carbonila)      |
|         | 2921                                                   | $\nu$ (–CH <sub>n</sub> –) |
| GNafion | 1166                                                   | $\nu_s$ S–O                |
|         | 1629                                                   | $\nu$ C=C                  |

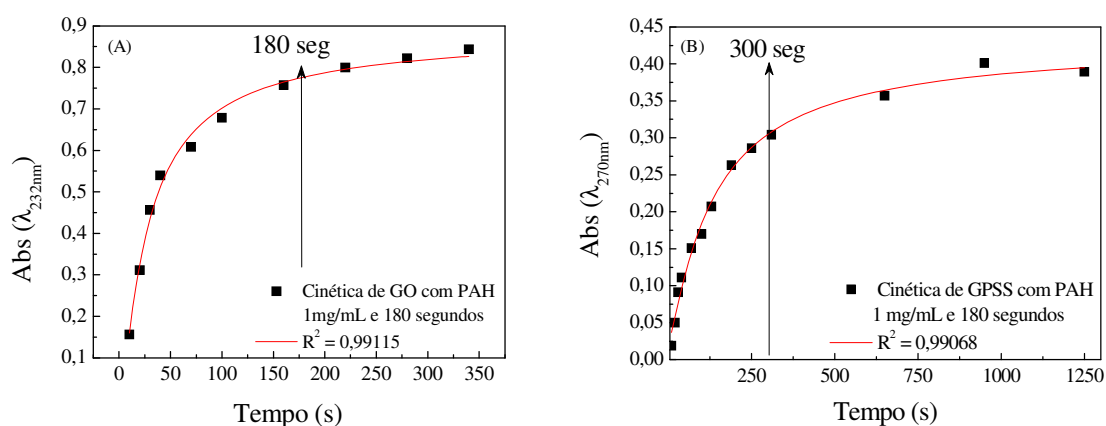
\*(FENG et al., 2012; GUO; SUN; ZHAO, 2012; HUANG et al., 2011).

## APÊNDICE B – Cinética de deposição dos materiais sintetizados

Para a determinação do tempo ideal de imersão do substrato nas suspensões de GO e GPSS, empregou-se o PAH como polieletrólito positivo, com o tempo de imersão fixo de 180 segundos, enquanto o tempo de imersão do material investigado (GO e GPSS) foi variado. A análise foi realizada sobre substratos de quartzo, previamente limpos e hidrofílicos conforme descrito no Capítulo 3 (Seção 3.4.2). Através dos espectros de absorvância no UV-vis foram traçados gráficos (Abs *versus* tempo de imersão) que permitiram a determinação do tempo de imersão ideal para um material, ponto em que ocorre a estabilização da absorvância mesmo com o aumento do tempo de imersão.

As cinéticas de crescimento realizadas para determinação do tempo de imersão do GO e GPSS são apresentadas na Figura 69. Para a suspensão de GO, a estabilização do crescimento ocorreu em 180 segundos, enquanto que para o GPSS a estabilização ocorreu em 300 segundos, sendo possível notar que a estabilização ocorre a valores de absorvância maiores no caso do GO.

Figura 69 – Cinética de deposição de PAH/GO (A) e PAH/GPSS (B), mantendo-se o tempo de imersão de 180 segundos para o PAH.

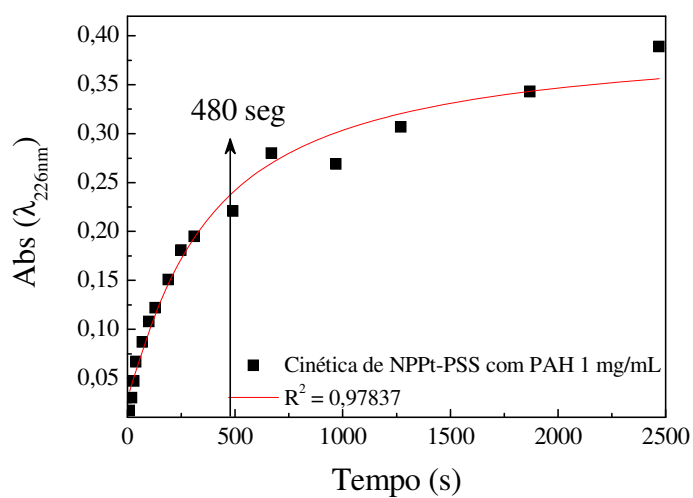


Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso da determinação do tempo de imersão nas suspensões de NPt-PSS e NPt-GPSS, como citado no Capítulo 4, os materiais foram suspensos em água nas concentrações de  $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$  e as cinéticas de crescimento foram obtidas empregando-se PAH  $1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$  com  $\text{pH} = 3,5$  como polieletrólito positivo. O tempo de imersão do PAH foi igual a 180 segundos, enquanto o tempo de imersão das nanopartículas foi variado até que a absorvância se aproximasse da estabilização.

Para monitoramento da cinética de adsorção das NPpt-PSS (Figura 70), a absorbância em 227 nm (absorção pelos grupos benzênicos do PSS (JIANG; BABA; ADVINCULA, 2007)) foi traçada em função do tempo total de imersão. O tempo estipulado foi de 8 minutos, quando o aumento na absorbância passa a ser pequeno em relação ao tempo de adsorção.

Figura 70 – Cinética de deposição de NPpt-PSS, mantendo-se o tempo de imersão de 180 segundos para o PAH.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## APÊNDICE C – Catálise da reação de oxidação de metanol por platina

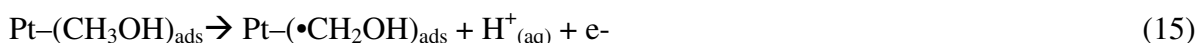
Abaixo, serão tratadas, sucintamente, as principais etapas do processo de oxidação de metanol, conforme estudos de Léger (2001) e Iwasita (2002), que utilizaram métodos de espectroscopia de reflectância no infravermelho *in situ* para explicar o mecanismo da reação de oxidação.

A oxidação do metanol à dióxido de carbono está representada pela equação  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ , e apesar de aparentemente simples, a reação total é composta por uma série de reações intermediárias (HAMNETT, 1997; IWASITA, 2002). O mecanismo depende basicamente de duas etapas (HAMNETT, 1997; IWASITA, 2002; LÉGER, 2001):

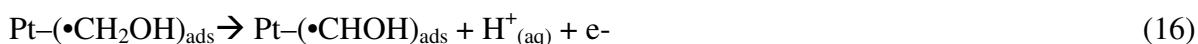
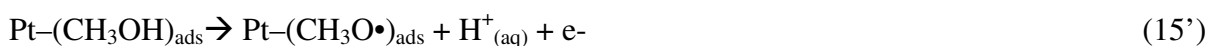
- i) a adsorção de metanol sobre a superfície do eletrodo seguido de dissociação em várias espécies adsorvidas;
- ii) adição de oxigênio aos intermediários contendo C e consequente formação de  $\text{CO}_2$ .

Poucos materiais são capazes de adsorver o metanol sendo a platina e suas ligas os melhores em termos de estabilidade e atividade (HAMNETT, 1997). As diferentes espécies geradas na primeira etapa da reação podem sofrer diferentes reações, formando espécies adsorvidas mais fortemente, causando o envenenamento do eletrodo, o que reduz a eficiência das células a combustível (ARICÒ; SRINIVASAN; ANTONUCCI, 2001).

A Equação 14 descreve a adsorção do metanol sobre a platina, enquanto as Equação 15 – 17 descrevem a dissociação em diferentes espécies adsorvidas.



ou



ou



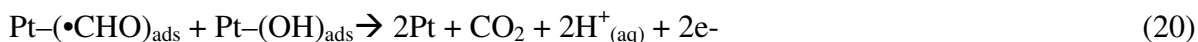
ou



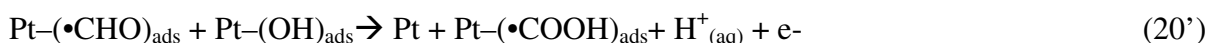
Neste ponto, o intermediário  $(\bullet\text{CHO})_{\text{ads}}$  pode: (i) ser reativo e fornecer o produto final ( $\text{CO}_2$ ), ou (ii) ser o precursor de espécies que causam o envenenamento do eletrodo (Equação 18), bloqueando os sítios ativos (LÉGER, 2001). Essa reação ocorre rapidamente, o que garante a rápida contaminação dos eletrodos compostos por platina na oxidação de metanol.



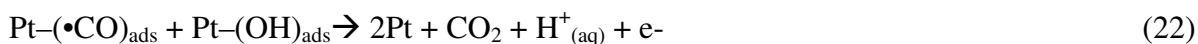
Para que a oxidação da espécie  $(\bullet\text{CHO})_{\text{ads}}$  ocorra sem a formação de CO, é necessário a presença de OH, proveniente da dissociação da água (IWASITA, 2002; LÉGER, 2001). As Equações 19 – 21 explicam como a água participa das reações de geração do  $\text{CO}_2$ , e logo após a formação do intermediário  $\text{Pt}-(\bullet\text{CHO})_{\text{ads}}$ , a formação de  $\text{CO}_2$  pode ocorrer de diferentes maneiras.



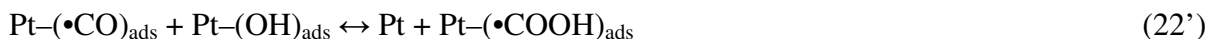
ou



Em valores de potenciais mais positivos, a espécie contaminante CO pode ser oxidada como dada pela Equação 22 (ou Equação 22').



ou



As nanopartículas vêm sendo combinadas a outros materiais visando a melhoria da capacidade catalítica em células a combustível. Mu et al. (2005) depositaram nanopartículas de platina em nanotubos de carbono com uma porcentagem em massa de 24%, para utilização como ânodos em DMFCs. O desempenho na oxidação de metanol foi testado e comparado com um eletrodo comercial E-TEK (20% de Pt) e a melhor capacidade catalítica foi atribuída à maior distribuição do catalisador nos nanotubos. No que diz respeito ao envenenamento do eletrodo por espécies intermediárias, análises eletroquímicas indicaram que o composto

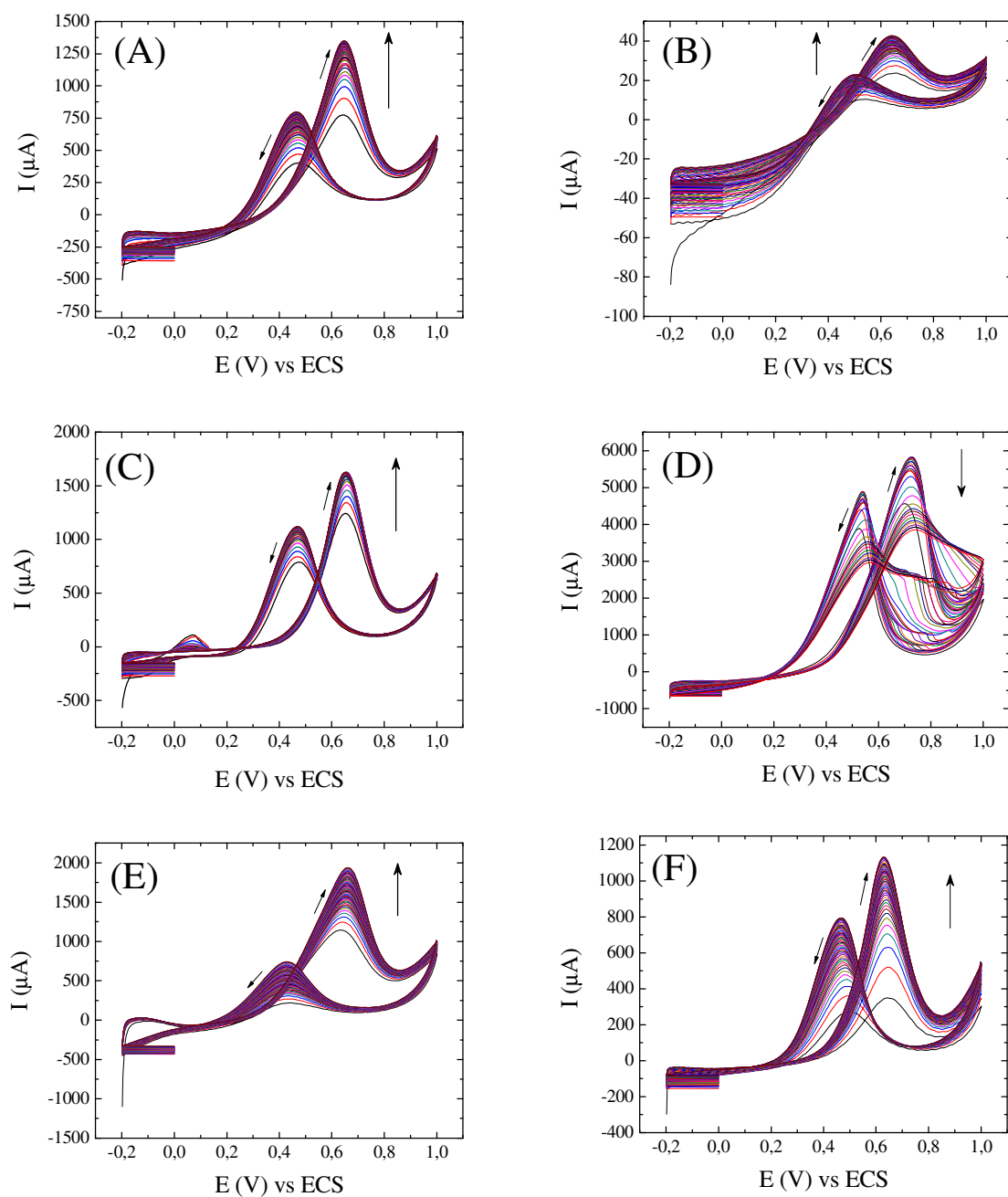
Pt/CNT foi mais tolerante aos contaminantes quando comparado ao Pt/E-TEK (MU et al., 2011).

Catalisadores bimetálicos e trimetálicos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de melhorar os processos catalíticos de oxidação de álcoois. Os mais promissores são aqueles que combinam a platina a algum outro metal, como o rutênio (Ru), estanho, molibdênio, entre outros (IWASITA, 2002), sendo os catalisadores binários Pt-Ru os que têm apresentado os melhores resultados. No entanto, muitos destes metais acabam inibindo a adsorção de metanol, ou não são suficientemente estáveis por longos períodos de tempo. Abaixo de  $E = 0,4$  V, a Pt é boa catalisadora para adsorção de metanol, mas não para a dissociação de água, enquanto o Ru é capaz de dissociar a água, mas não de adsorver metanol. Dessa forma, acredita-se que a combinação destes dois metais origine um catalisador com melhores propriedades (IWASITA, 2002), pois a presença de Ru pode minimizar a formação de espécies contaminantes (LÉGER, 2001). O mecanismo de reação da catálise de metanol para o composto bimetálico é ainda mais complexo e origina diversos intermediários e não será tratado aqui.

## APÊNDICE D – Teste de estabilidade eletroquímica dos eletrodos de ITO com filmes de Pt

A Figura 71 apresenta os 30 ciclos de voltamogramas cíclicos obtidos para testar a estabilidade eletroquímica do filme composto pelos filmes de nanopartículas de platina em diferentes arquiteturas. Os filmes [com escissão do (PAH/RGO)Pt<sub>situ30</sub>] apresentaram um aumento da  $i_p$  até a estabilização, provavelmente, pela difusão do metanol nos sítios ativos internos ao filme de platina ou pelo fato dos intermediários formados, ao invés de ficarem aderidos à superfície dos filmes, retornaram para o eletrólito para que sejam oxidados juntamente com o metanol da solução em um próximo ciclo, produzindo um aumento no  $i_p$ . O eletrodo composto pelo filme (PAH/RGO)Pt<sub>situ30</sub> (Figura 66 D) apresentou uma diminuição da  $i_p$  com o decorrer dos ciclos de VC, que pode ser atribuído à contaminação de alguns sítios ativos da platina por espécies intermediárias durante os primeiros ciclos, como observado por Zhang, Zan e Su (2011), seguido de modificação e/ou remoção de material com o decorrer dos ciclos voltamétricos.

Figura 71 – 30 ciclos consecutivos de VC usando eletrodo de trabalho de ITO recoberto com (A)  $(\text{PAH/PSS})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ; (B)  $(\text{PAH/Pt-PSS})_{30}$ ; (C)  $(\text{PAH/GPSS})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ; (D)  $(\text{PAH/RGO})_5\text{Pt}_{\text{situ}30}$ ; (E)  $(\text{PAH/Pt}_{\text{situ}})_{30}$  e; (F)  $\text{PAH}(\text{Pt}_{\text{situ}})_{30}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.