



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UnB)**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**BRUNA SARTÓRIO DE CASTRO**

**DEPOSIÇÃO DE CARBONO EM MCF PARA USO COMO SUPORTE  
CATALÍTICO NA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

**Brasília – DF**

**2019**

**Bruna Sartório de Castro**

**Deposição de Carbono em MCF para uso como Suporte Catalítico na Aplicação em Células a Combustível**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

**Orientador: Prof. Dr. Gesley Alex Veloso Martins**

**Brasília – DF**

**2019**

SB894d

Sartório de Castro, Bruna

Deposição de Carbono em MCF para uso como Suporte Catalítico na Aplicação em Células a Combustível / Bruna Sartório de Castro; orientador Gesley Alex Veloso Martins. - Brasília, 2019.

57 p.

Monografia (Graduação - Química Tecnológica) --  
Universidade de Brasília, 2019.

1. Células a Combustível do Tipo Membrana Trocadora de Prótons. 2. Condutividade Elétrica. I. Alex Veloso Martins, Gesley, orient. II. Título.

Bruna Sartório de Castro

Deposição de Carbono em MCF para uso como Suporte Catalítico na Aplicação em Células a Combustível

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

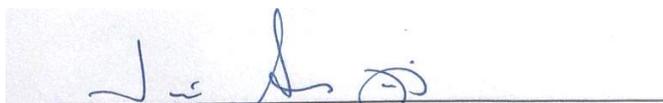
Data de aprovação: 09/12/2019



Gesley Alex Veloso Martins - Presidente da Banca Examinadora  
Doutor em Química  
Professor do Instituto de Química (UnB)



Fernanda Ribeiro do Carmo Damasceno – Examinador 1  
Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos  
Professora do Instituto de Química (UnB)



José Alves Dias – Examinador 2  
Doutor em Química  
Professor do Instituto de Química (UnB)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus queridos pais, Sônia Márcia Sartório de Castro e Ismael Batista de Castro, por serem minha inspiração, e à minha irmã, Bianca Sartório de Castro. Pelo amor incondicional, por estarem presentes em cada momento da minha vida, sempre incentivando e acreditando no meu sucesso. São as pessoas que mais amo na vida.

À família Castro e à família Sartório, que, mesmo de longe, sempre me apoiaram. Tenho grande admiração e agradeço todo o carinho e preocupação.

Aos meus colegas de curso, agradeço por toda ajuda e amizade ao longo dos cinco anos. Em especial à Rayane Cardoso, pelo companheirismo dentro e fora do laboratório, por ter me acalmado nos momentos de nervosismo ao final da graduação e pela amizade verdadeira.

Ao meu orientador, professor Gesley Alex, pela orientação, aprendizado e acompanhamento durante a iniciação científica, técnica de pesquisa e trabalho de conclusão de curso.

Ao professor José Linares pelo empréstimo dos componentes da célula a combustível e pela ajuda na realização dos testes.

Aos professores José Alves e Fernanda Damasceno, por fazerem parte da banca, agradeço a ajuda e disponibilidade.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília pelo apoio institucional.

Por fim, agradeço à Deus pela vida e saúde.

## RESUMO

A demanda de energia elétrica no mundo tende a aumentar a cada ano, e, com isso, a preocupação sobre o uso demasiado de combustíveis fósseis. Existem alternativas de geração eficiente de energia elétrica com baixo impacto ambiental, as chamadas células a combustível, que são dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica, por meio de reações eletroquímicas. Essa conversão é realizada por meio de um combustível, no caso, o hidrogênio. O presente estudo teve como objetivo a produção de células a combustível de membrana trocadora de prótons utilizando como suporte o grafeno impregnado com a platina em um material resistivo conhecido como espuma mesocelular (MCF), pois o grafeno é um material condutor e a platina é um ótimo eletrocatalisador. As sínteses de formação de grafeno foram realizadas através do método de deposição química de vapor na MCF impregnada com um suporte metálico, necessário para a deposição de carbono. Em seguida, foi feita a impregnação do material condutor em camadas difusoras que atuam como ânodo e cátodo em células a combustível, para posteriormente serem testadas. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, difração de Raios X e análise de carbono e hidrogênio por combustão (CHN). Os resultados demonstraram que não houve formação de grafeno, e sim de carbono amorfo, que possui condutividade elétrica suficiente para a célula a combustível funcionar. O teste em célula da amostra Pt-Gra-Cu/MCF obteve melhor desempenho em comparação ao teste em célula da amostra Gra-Pt/MCF, devido à maior quantidade de carbonos  $sp^2$ , responsáveis pela mobilidade de elétrons, gerando energia elétrica através da densidade de potência. Os valores obtidos foram inferiores aos encontrados na literatura devido ao possível recobrimento do catalisador ou à baixa condutividade elétrica do carbono amorfo impregnado na MCF em comparação ao grafeno ou ao carbono amorfo puro (Vulcan® XC72) utilizado em células comerciais.

**Palavras-chave:** células a combustível, hidrogênio, catalisador de platina, condutividade, grafeno.

## ABSTRACT

The demand of energy in the world tends to increase each year, and as a result, the concern about the overuse of fossil fuels. There are alternatives for efficient energy generation with low environmental impact, called fuel cells, devices capable of converting chemical energy into electrical energy through electrochemical reactions. This conversion is performed by a fuel, hydrogen in this case. The objective of the present study is to produce a proton exchange membrane fuel cells using graphene impregnated with platinum in a resistive material known as mesocellular foam (MCF), because graphene is a conductive material and platinum is an excellent electrocatalyst. The synthesis of graphene formation was performed by chemical vapour deposition in impregnated MCF with metal support, which is necessary for the carbon deposition. Then, the conductive material was impregnated in diffusive layers that act as anode and cathode in fuel cells, for later testing. The samples were characterized by Raman spectroscopy, X Ray diffraction and carbon and hydrogen analysis by combustion (CHN). The results showed that there was no formation of graphene, but amorphous carbon, which has sufficient electrical conductivity for the fuel cell to work. The test of the sample Pt-Gra-Cu/MCF had better performance compared to the sample Gra-Pt/MCF, due to the higher amount of  $sp^2$  carbons, which are responsible for electron mobility, generating electrical energy through the power density. The results was lower than those found in the literature, due to the possible catalyst cover or to the low electrical conductivity of amorphous carbon over the MCF compared to graphene or pure amorphous carbon (Vulcan® XC72) used in commercial cells.

**Keywords:** fuel cells, hydrogen, platinum catalyst, conductivity, graphene.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Ônibus movido a hidrogênio desenvolvido pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.....	3
<b>Figura 2.</b> Processo de produção e abastecimento de hidrogênio para ônibus movido a células a combustível de hidrogênio.....	3
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática de uma célula a combustível.....	5
<b>Figura 4.</b> Princípios de operação de uma célula a combustível alcalina $H_2/O_2$ .....	7
<b>Figura 5.</b> Princípios de operação da célula a combustível de ácido fosfórico.....	8
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática do funcionamento da célula a combustível de carbonatos fundidos.....	9
<b>Figura 7.</b> Comparação entre dois modelos de células a combustível de óxidos sólidos.....	10
<b>Figura 8.</b> Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM.....	11
<b>Figura 9.</b> (a) Esquema de uma MEA, em que a membrana trocadora de prótons do tipo PBI (2) está disposta entre o ânodo e o cátodo (1 e 3); (b) Foto da MEA utilizada em laboratório.....	11
<b>Figura 10.</b> Estruturas moleculares do (a) Nafion®, onde $n = 5$ a $13$ , $x \approx 1000$ e $m \approx 1$ e (b) polibenzimidazol.....	12
<b>Figura 11.</b> Esquema das estruturas moleculares e mecanismo do carreamento de prótons do (a) Nafion® e (b) PBI.....	12
<b>Figura 12.</b> Imagens da camada difusora (área = $4 \text{ cm}^2$ ) e da visualização no microscópio óptico, respectivamente.....	13
<b>Figura 13.</b> Esquema de uma célula a combustível alimentada por etanol.....	14
<b>Figura 14.</b> Esquema representativo dos produtos de reação de oxidação do etanol.....	14
<b>Figura 15.</b> Representação do funcionamento de uma célula a combustível alimentada por hidrazina.....	16
<b>Figura 16.</b> Curva de Vulcano para reações de hidrogênio. Relação entre o logaritmo da densidade de corrente com a força da ligação M-H.....	17
<b>Figura 17.</b> Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da MCF.....	18
<b>Figura 18.</b> Os alótropos de carbono. (a) Grafeno; (b) Grafite e suas folhas de grafeno; (c) Carbono amorfo.....	19
<b>Figura 19.</b> (a) Equipamento AMI-90R. Analisador com temperatura programada (2) acoplado a um espectrômetro de massas (1); (b) Reator de tubo em “U” .....	21

<b>Figura 20.</b> Rampas de aquecimento para as amostras de Cu, até 700 e 900 °C, e para as amostras de Pt, até 700 e 900 °C.....	22
<b>Figura 21.</b> Passo a passo da fixação do eletrólito nos eletrodos – formação da MEA.....	26
<b>Figura 22.</b> (a) Itens necessários para a montagem da célula a combustível; (b) Célula a combustível pronta para ser testada.....	26
<b>Figura 23.</b> Aparato para teste experimental da célula a combustível.....	27
<b>Figura 24.</b> Espectro contínuo de massas para as amostras de (a) Cu/MCF a 700 °C e (b) Cu/MCF a 900 °C.....	30
<b>Figura 25.</b> Esquema dos produtos formados pela reação de DQV de etanol sobre superfície de cobre metálica.....	31
<b>Figura 26.</b> Espectro contínuo de massas para as amostras de (a) Pt/MCF a 700 °C e (b) Pt/MCF a 900 °C.....	32
<b>Figura 27.</b> (a) Espectros Raman das amostras Gra-Pt/MCF a 700 e 900 °C, Gra-Cu/MCF a 700 e 900 °C e carbono comercial; (b) Representação esquemática dos modos vibracionais da banda G, (c) e das bandas D e 2D.....	34
<b>Figura 28.</b> Difratoograma de Raios X dos MEAs de Gra-Pt/MCF e Pt-Gra-Cu/MCF.....	36
<b>Figura 29.</b> Curvas de polarização da célula a combustível operando à 150, 175 e 200 °C....	38

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades do carbono e grafite e seus valores.....	19
<b>Tabela 2.</b> Códigos das amostras antes e após o tratamento DQV à diferentes temperaturas...	22
<b>Tabela 3.</b> Percentual mássico de carbono e hidrogênio nas amostras.....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABH2	Associação Brasileira de Hidrogênio
AFC	<i>Alcaline Fuel Cell</i>
CHNS	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
CTABr	Brometo de Cetrimônio
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição Química de Vapor - DQV)
DRX	Difração de Raios X
Finep	Financiadora de Inovação e Pesquisa
Gra	Grafeno
HPD	<i>High Power Density</i>
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MCF	<i>Mesocellular Foam</i>
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i>
m/z	Razão massa/carga
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PBI	Polibenzimidazol
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i>
TPO	<i>Temperature Programmed Oxidation</i>
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i>
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
Unicamp	Universidade de Campinas

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivos Gerais.....	4
2.2 Objetivos Específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Célula a Combustível.....	5
3.1.1 Alcalinas (AFC – <i>Alcaline Fuel Cell</i> ) .....	5
3.1.2 Ácido fosfórico (PAFC – <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> ) .....	7
3.1.3 Carbonatos fundidos (MCFC – <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> ) .....	8
3.1.4 Óxidos sólidos (SOFC – <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> ) .....	9
3.1.5 Membrana (PEMFC – <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> ) .....	10
3.2 Camada difusora.....	13
3.3 Etanol como Combustível.....	13
3.4 Hidrazina como combustível.....	15
3.5 Eletrocatalisadores.....	16
3.6 Impregnação direta seguida de redução hidrotermal de platina em camada difusora.....	17
3.7 <i>Mesocellular Foam</i> – MCF.....	18
3.8 Grafeno.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Reagentes.....	20
4.2 Métodos de preparação.....	20
4.2.1 Impregnação de Pt em MCF.....	20
4.2.2 Impregnação de Cu em MCF.....	20
4.2.3 Crescimento de grafeno.....	21
4.2.4 Método DQV (ou CVD – <i>Chemical Vapor Deposition</i> ) .....	22
4.2.5 Deposição da amostra Gra-Pt/MCF sobre a camada difusora.....	24
4.2.6 Impregnação de Pt em Gra-Cu/MCF.....	25
4.2.7 Montagem e testes das células.....	25
4.3 Métodos de Caracterização.....	27
4.3.1 Espectroscopia Raman.....	27
4.3.2 Análise de CHN.....	28

4.3.3	Difração de Raios X (DRX) .....	28
4.3.4	Teste em célula.....	28
5.	RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÕES.....	29
5.1	Método DQV.....	29
5.2	Espectros Raman.....	33
5.3	Difratometria de Raios X.....	36
5.4	Teste das células.....	36
6.	CONCLUSÃO.....	40
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
	ANEXOS.....	45

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se discutido frequentemente o provável esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, em especial o petróleo, devido à sua vasta utilidade. Além disso, a combustão desses combustíveis fósseis gera emissão de gases nocivos na atmosfera e diversos efeitos negativos no meio ambiente (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018), aumentando a poluição.

Diante da alta demanda de energia ao redor do mundo, pesquisas têm sido realizadas de modo a encontrar novas alternativas de geração eficiente de energia elétrica que causem baixo impacto ambiental. Neste contexto, uma alternativa viável que tem recebido grande destaque é a produção de células a combustível, dispositivos capazes de converter energia química em energia elétrica, por meio de reações eletroquímicas. Essa conversão é realizada por meio de um combustível, que pode ser hidrogênio, gás natural, hélio, metanol, etanol, sendo o último de grande interesse para o Brasil (SPINACÉ *et al.*, 2004), apesar da desvantagem da formação de produtos secundários indesejados (PREVIDELLO, 2009), tais como ácido acético, acetaldeído e monóxido de carbono, diminuindo assim a eficiência da célula. Ao se tratar de células a combustível do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* – Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons), é bastante viável usar como combustíveis hidrogênio com oxigênio, visto que o produto principal é a água (HOLTON; STEVENSON, 2013), tornando assim uma fonte de energia limpa.

Por outro lado, a desvantagem é o alto custo. A platina (Pt), usualmente utilizada como catalizador, possui um alto valor agregado. Isso se deve ao fato de ser um metal de difícil oxidação, ter resistência à corrosão, possuir uma boa atividade catalítica e uma boa estabilidade para suportar o ambiente operacional (CHANDRAN; GHOSH; RAMAPRABHU, 2018; HOLTON; STEVENSON, 2013). A platina é utilizada como catalizador tanto no ânodo, onde ocorre a reação de oxidação do hidrogênio, quanto no cátodo, onde ocorre a reação de redução do oxigênio.

A pesquisa de sistemas de geração de energia mais eficientes e menos poluentes é de grande interesse para o controle da poluição ambiental, que é bastante elevada nos grandes centros urbanos, onde os veículos, em sua maioria, são movidos a combustíveis fósseis.

Segundo Sérgio Avelleda, secretário municipal de transportes de São Paulo, 21% da poluição gerada pelo sistema de transporte em São Paulo é causada pela frota de ônibus, cerca

de 40% por caminhões, e o restante pelos carros. Dos veículos responsáveis pelo transporte urbano da cidade, apenas 7% são sustentáveis. O objetivo é chegar a 100%. (eCycle, 2017).

De acordo com a Finep (Financiadora de Inovação e Pesquisa), em junho de 2015 o Brasil se tornou o primeiro país da América Latina a possuir uma frota de ônibus movido a células a combustível de hidrogênio e quarto no mundo, ficando atrás somente dos Estados Unidos, Canadá e Alemanha. O chamado “Projeto Ônibus Brasileiro a Hidrogênio” consistiu na aquisição de quatro ônibus com célula a combustível de hidrogênio e representou o ponto de partida no desenvolvimento de uma solução sustentável de energia, com a implementação no transporte público urbano.

Em 2010, o Laboratório de Hidrogênio da Coppe/UFRJ (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro) lançou o “H2”, o primeiro ônibus urbano movido a hidrogênio fabricado com tecnologia 100% nacional (FINEP, 2015). Recentemente foi desenvolvida no Brasil a terceira versão desses ônibus movidos a hidrogênio, o “Ônibus H2+2”, que começou a ser utilizado nos Jogos Olímpicos do Rio em 2016. Seu funcionamento consiste em um sistema elétrico com três fontes de energia diferentes: a energia proveniente da rede elétrica, que promove o recarregamento do sistema através da energia elétrica armazenada do veículo, por uma conexão com a rede antes de sair da garagem; a energia cinética recuperada do ônibus, que é produzida com a movimentação, e armazenada em forma de energia elétrica para que possa ser reaproveitada; e por último, a proveniente do hidrogênio gasoso contido em cilindros pressurizados instalados no teto. As pilhas ou células a combustível ficam localizadas na traseira e são as responsáveis por transformar a energia química do hidrogênio em energia elétrica, através de uma reação eletroquímica com o oxigênio do ar, liberando somente vapor d’água pelo escapamento dos ônibus, que se for coletada, pode ser reutilizada para lavagem dos próprios ônibus (BAZANI, 2016; COPPE, 2016). Os ônibus (Figura 1) têm 12 metros de comprimento, capacidade para 69 passageiros, ar-condicionado, espaço para embarque de deficientes físicos e autonomia para rodar até 300 quilômetros. De acordo com os resultados apresentados, o consumo é de 6,7 kg de hidrogênio a cada 100 km rodados, com o ar condicionado ligado (BAZANI, 2017). O combustível hidrogênio pode ser produzido através da eletrólise da água (Figura 2).

A energia elétrica armazenada é utilizada pelo motor elétrico de tração, responsável pela movimentação do ônibus, e por todos os outros dispositivos auxiliares existentes no veículo. Segundo pesquisadores da UFRJ (BAZANI, 2016), o resultado é um ônibus com

eficiência energética muito maior que a dos ônibus convencionais a diesel, com menos ruídos e zero emissão de poluentes. Sendo assim uma alternativa importante para diminuir a poluição dos grandes centros brasileiros, uma vez que os ônibus de motor a diesel transformam energia térmica em energia mecânica, gerando resíduos poluentes através do combustível queimado.



**Figura 1.** Ônibus movido a hidrogênio desenvolvido pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.



**Figura 2.** Processo de produção e abastecimento de hidrogênio para ônibus movido a células a combustível de hidrogênio. (Finep).

Segundo o professor Paulo Emílio de Miranda, coordenador do LabH2 e presidente da Associação Brasileira de Hidrogênio (ABH2), estima-se que, em 2018, o custo para produzir uma unidade do veículo é de cerca de R\$ 1,5 milhão a R\$ 2 milhões. Um ônibus convencional está na faixa de R\$ 500 mil. Porém o novo ônibus possui desempenho energético superior aos veículos convencionais, além de diminuir o peso, o custo e o consumo de combustível (PELEGI, 2018).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Transformar material silícico de alta área superficial resistivo a corrente elétrica em material condutor impregnado com grafeno e metais ativos nas reações que ocorrem em célula a combustível de hidrogênio.

### **2.2 Objetivos Específicos**

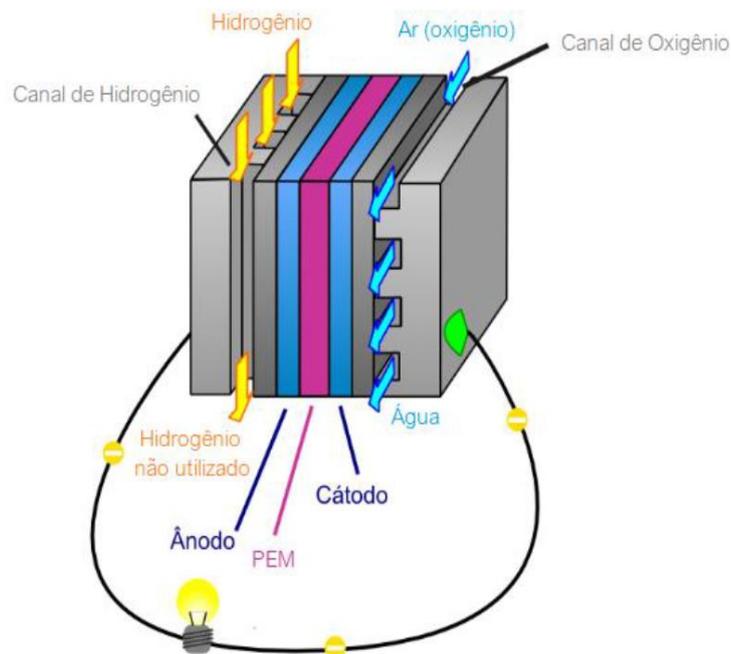
- Impregnar a espuma mesocelular (MCF) com metais ativos no processo de deposição química de vapor (DQV);
- Realizar o método DQV para obtenção do grafeno impregnado na MCF (Gra/MCF);
- Impregnar nanopartículas de platina no Gra/MCF;
- Montar as células a combustível utilizando o Gra-Pt/MCF como ânodo e cátodo;
- Realizar os testes em célula a combustível com hidrogênio.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Célula a combustível

Células a combustível são dispositivos capazes de converter diretamente energia química em energia elétrica, por meio de reações eletroquímicas. Funcionam como uma espécie de bateria, apesar de não serem acumuladoras de energia. Portanto, para exercerem sua função, as células a combustível (Figura 3) precisam ser frequentemente alimentadas por um combustível. Servem para geração de energia de maneira ecológica e eficiente, visto que são de baixo impacto ambiental, pois não geram ruídos ou vibrações e têm baixa emissão de poluentes quando comparadas a outras fontes de energia.

São compostas por um cátodo, um ânodo e uma membrana trocadora de íons entre eles. Segundo SPINACÉ *et al.* (2004), as células alimentadas por hidrogênio têm o ânodo oxidando esse hidrogênio enquanto o cátodo reduz o oxigênio do ar, de acordo com as seguintes reações:



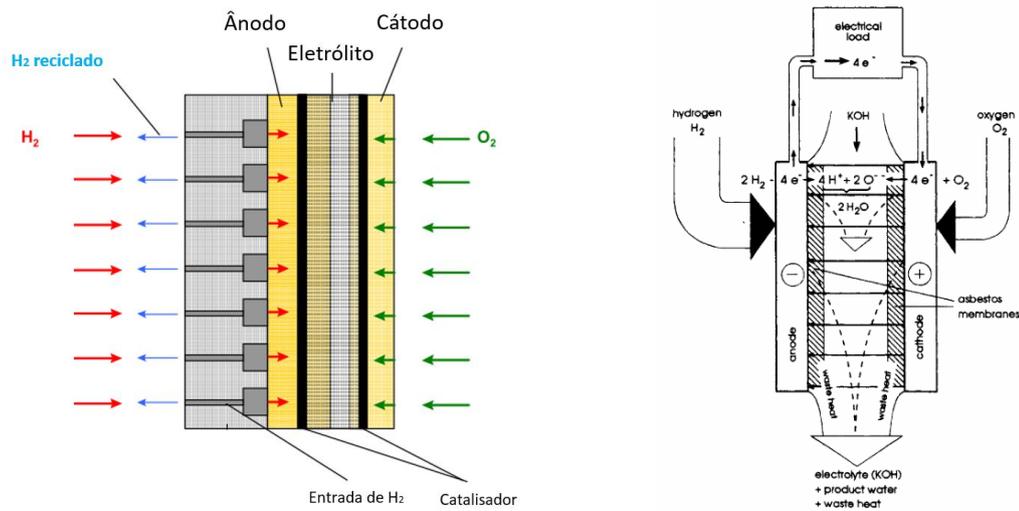
**Figura 3.** Representação esquemática de uma célula a combustível.

De acordo com a reação química que ocorre no ânodo (1), nota-se que a oxidação do hidrogênio libera prótons e elétrons, sendo os últimos os responsáveis pela corrente elétrica no circuito externo. Já os prótons gerados no ânodo são transportados até o cátodo por meio de um eletrólito. Ao chegarem no cátodo, se combinam com os elétrons e o oxigênio ( $O^{2-}$ ), formando água, único produto final, como mostrado através da reação global (3) (CRISAFULLI, 2013).

Existem várias tecnologias associadas ao funcionamento das células a combustível. Elas podem ser classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e pela faixa de temperatura de operação. Entre as principais, estão as células alcalinas, de ácido fosfórico, de carbonatos fundidos, de óxidos sólidos e de membrana trocadora de prótons (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

### **3.1.1 Alcalinas (AFC – *Alcaline Fuel Cell*)**

As células alcalinas (Figura 4) foram um dos primeiros sistemas de células a combustível modernas a serem desenvolvidas, por volta de 1960. Na época, foram empregadas pela NASA em missões espaciais, fornecendo energia elétrica para o veículo espacial Apollo. Elas são assim chamadas pelo fato de o eletrólito ser uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), fazendo com que haja transporte de  $OH^-$ . Operam a temperaturas abaixo de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e podem alcançar altas eficiências. Os eletrocatalisadores utilizados podem ser metais nobres, óxidos metálicos, ou metais como Ni e Ag, sendo assim uma variedade vantajosa. Os íons carregados negativamente são transportados do ânodo para o cátodo liberando água como subproduto (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).



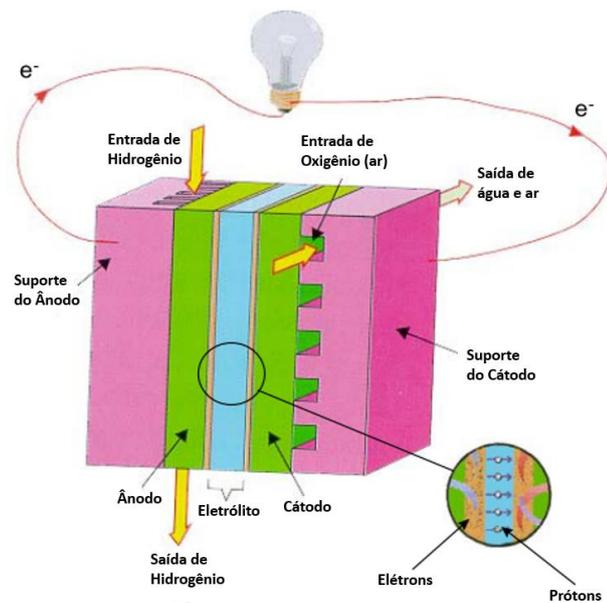
**Figura 4.** Princípios de operação de uma célula a combustível alcalina  $H_2/O_2$ . Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES (2004).

Uma das maiores desvantagens desse tipo de célula a combustível é a necessidade de gases ultrapuros, devido à alta sensibilidade ao envenenamento por CO e  $CO_2$ . O eletrólito de KOH, ao entrar em contato com o  $CO_2$ , vai reagir e formar  $K_2CO_3$ , (reação 4) diminuindo assim a eficiência do eletrólito, e conseqüentemente da célula.



### 3.1.2 Ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*)

As células a combustível de ácido fosfórico (Figura 5) foram as primeiras a serem comercializadas e estão em constante desenvolvimento até hoje. Seu nome é devido ao fato de que o eletrólito utilizado é uma solução de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), fazendo com que ocorra o transporte de  $H_3O^+$ . Trabalham em temperaturas intermediárias, podendo chegar até cerca de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , devido ao fato de que o ácido fosfórico não é um bom condutor iônico em baixas temperaturas. O catalisador utilizado geralmente é de platina, pois a redução de oxigênio no cátodo é mais lenta que na AFC. Além disso, podem apresentar problemas de corrosão devido ao uso do ácido fosfórico, demandando equipamentos com materiais mais resistentes, para que sua eficiência não seja limitada. (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000).

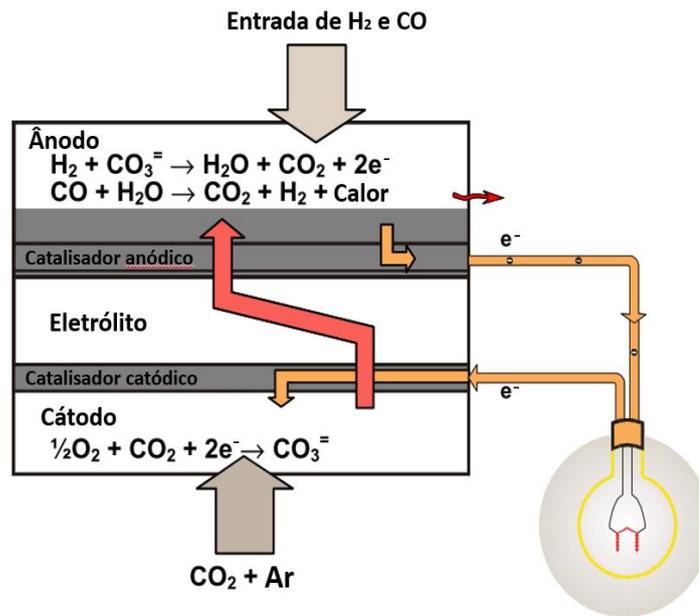


**Figura 5.** Princípios de operação da célula a combustível de ácido fosfórico. Adaptado de EG&G TECHNICAL SERVICES (2004).

Como vantagem, não são tão sensíveis à contaminações por CO e CO<sub>2</sub>, como são as AFC e PEMFC. Devido à sua temperatura de operação, o calor residual gerado pelas PAFC pode ser reutilizado industrialmente para cogeração de eletricidade. (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009)

### 3.1.3 Carbonatos fundidos (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*)

Com o objetivo de usar gás de carvão como combustível, Davtyan em 1946 desenvolveu uma célula para operar a temperaturas de até 700 °C, utilizando como eletrólito um condutor iônico sólido (HOOGERS *et al.*, 2003). Esse tipo de célula a combustível (Figura 6) consiste em dois eletrodos porosos, sendo Ni no ânodo e óxido de níquel no cátodo, adequados para promover a reação a altas temperaturas, pois têm boa condutividade em contato com uma célula de carbonato fundido, na qual os carbonatos alcalinos formam um sal fundido altamente condutor, com os íons carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) proporcionando condução iônica. (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).



**Figura 6.** Representação esquemática do funcionamento da célula a combustível de carbonatos fundidos (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004).

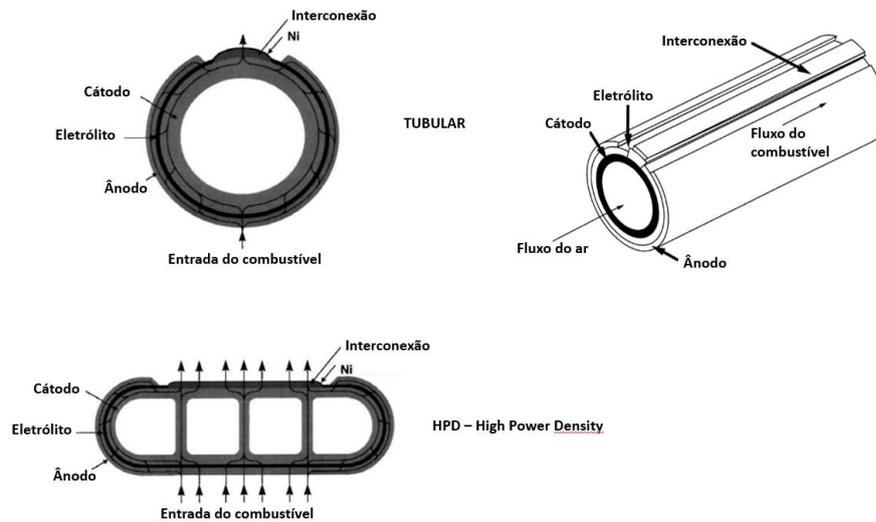
As MCFC operam a altas temperaturas, então não precisam de metais nobres como catalisador. Os eletrodos, por serem à base de níquel, têm baixo custo, tornando o sistema economicamente viável. Além disso, têm como vantagem o fato de gerar alta densidade energética. Porém, por ser uma célula que opera a altas temperaturas, existe um alto gasto energético envolvido.

### 3.1.4 Óxidos sólidos (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*)

As células a combustível de óxidos sólidos são as que operam às mais altas temperaturas, podendo alcançar até 1000 °C. O eletrólito utilizado é um óxido metálico sólido não-poroso, geralmente óxido de zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizado por óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), que serve para estabilizar a fase cúbica de alta temperatura na zircônia (SINGHAL, 2000). Geralmente, o ânodo é composto por Co- $ZrO_2$  ou Ni- $ZrO_2$ , enquanto o cátodo é composto por  $LaMnO_3$  (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004). Os íons óxidos ( $O_2^-$ ) migram do cátodo para o ânodo, onde reagem com o combustível para gerar uma voltagem elétrica.

Existem dois modelos para a célula a combustível de óxidos sólidos: tubular e alta densidade de potência (Figura 7). Na tubular, os componentes da célula são dispostos na forma de finas camadas em um tubo de cátodo cerâmico, com propriedades condutoras elétricas adequadas e estabilidade química e estrutural para sustentar as altas temperaturas de

operação da célula. Já o modelo mais recente, de alta densidade de potência (HPD – *High Power Density*), possui um caminho de corrente reduzido, e, portanto, menor resistência celular e maior potência do que as células tubulares (SINGHAL, 2000).

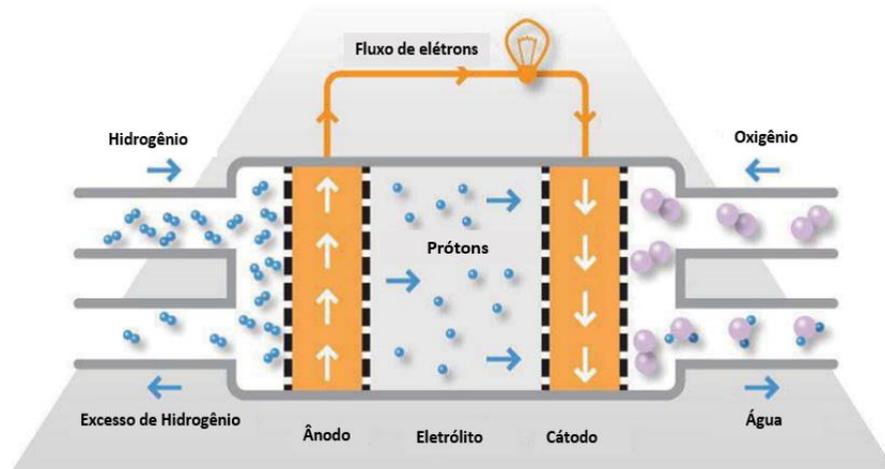


**Figura 7.** Comparação entre dois modelos de células a combustível de óxidos sólidos. Adaptado de SINGHAL (2000).

As SOFC são usadas principalmente para aplicações de médio e grande porte. As vantagens desse tipo de célula a combustível é que elas têm alta eficiência, devido à cinética favorável, e o calor residual formado pode ser reciclado para geração de eletricidade por meio da co-geração, eliminando a necessidade de um reformador externo. Entre as desvantagens, estão o arranque lento e a intolerância ao teor de enxofre (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009; SINGHAL, 2000), além do alto custo operacional e energético.

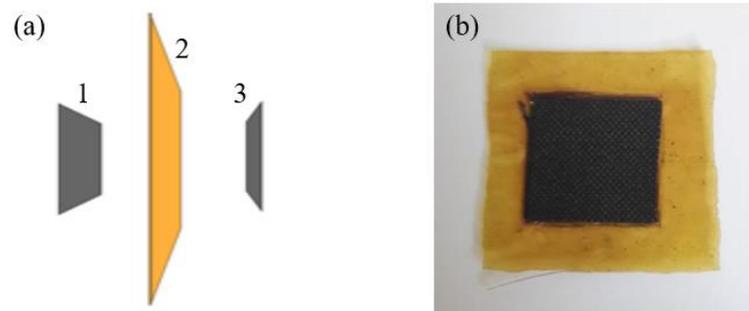
### 3.1.5 Membrana (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

As células a combustível do tipo PEMFC (Figura 8) têm como eletrólito uma membrana trocadora de prótons, atuando como um excelente condutor de prótons, e podem operar à temperaturas de até 250 °C. Geralmente, são utilizados eletrodos de carbono com electrocatalisadores de platina tanto no cátodo quanto no ânodo (EG&G TECHNICAL SERVICES, 2004; KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009).



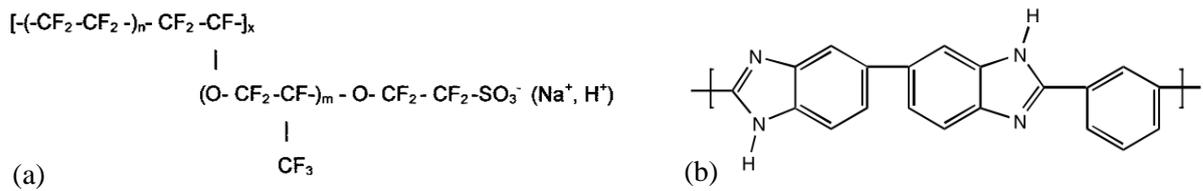
**Figura 8.** Esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEM. Adaptado de HOLTON e STEVENSON (2013).

Entre os principais componentes da célula, estão as camadas de difusão gasosa que atuam como ânodo e cátodo e a membrana trocadora de prótons (eletrólito), que, ao estarem juntos, são conhecidos como MEA (*Membrane Electrode Assembly*) (Figura 9). As membranas trocadoras de prótons são dispostas entre o ânodo e o cátodo e podem ser de Nafion® ou de polibenzimidazol (PBI) (Figura 10).



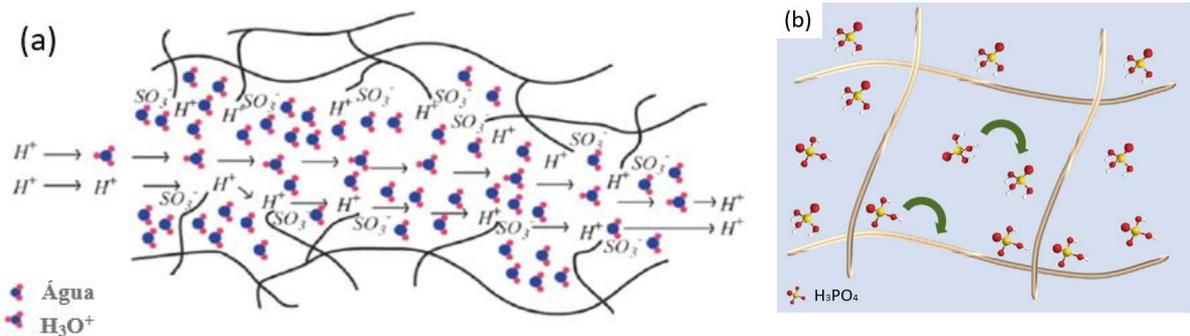
**Figura 9.** (a) Esquema de uma MEA, em que a membrana trocadora de prótons do tipo PBI (2) está disposta entre o ânodo e o cátodo (1 e 3); (b) Foto da MEA utilizada em laboratório.

A membrana de Nafion®, mais resistente quimicamente, é composta por um polímero perfluorado de tetrafluoropoliétileno (Figura 10a). Já as membranas de PBI são inchadas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e podem operar em temperaturas de até  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 10b).



**Figura 10.** Estruturas moleculares do (a) Nafion®, onde  $n = 5$  a  $13$ ,  $x \approx 1000$  e  $m \approx 1$  (WENDT; GÖTZ; LINARDI, 2000) e (b) polibenzimidazol (PBI) (HOOGERS *et al.*, 2003).

A membrana de Nafion® precisa estar hidratada, pois a água atua como carreador de prótons (Figura 11a). Por esse motivo, precisam operar abaixo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , visto que a água é o principal produto formado e não pode evaporar, pois a membrana desidrataria e perderia sua condutividade iônica. Normalmente o oxigênio purgado no cátodo é previamente umedecido com vapor de água. No caso do PBI inchado com  $H_3PO_4$ , os prótons deste ácido que permitem a difusão de prótons gerados no ânodo (Figura 11b).



**Figura 11.** Esquema das estruturas moleculares e mecanismo do carreamento de prótons do (a) Nafion® e (b) PBI (HU, 2019).

Entre as vantagens da PEMFC, estão sua alta densidade de potência e rápida partida, necessárias para a utilização em veículos automotores (KIRUBAKARAN; JAIN; NEMA, 2009), além do fato de poderem operar a baixas temperaturas, diminuindo o gasto energético. Em contrapartida, o eletrocatalisador de platina possui um custo elevado, tornando essa uma das maiores desvantagens, além de ser sensível a contaminações por monóxido de carbono. O combustível ideal para este tipo de célula é o hidrogênio puro, porém seu uso é desfavorecido, levando em conta o difícil manuseio e armazenamento.

As PEMFC têm uma vasta gama de aplicabilidade, que vai desde laptops até veículos automotores.

### 3.2 Camada difusora

As camadas difusoras atuam como eletrodo nas células a combustível, sendo uma espécie de substrato para a impregnação do catalisador. Se constituem por tecido de carbono, com uma ou nenhuma das superfícies teflonada. São fibrosas, mas não possuem grande área superficial. Possuem basicamente o papel de difusão de gases até alcançarem os sítios catalíticos, que geralmente são as nanopartículas de platina, além de permitirem condução elétrica.

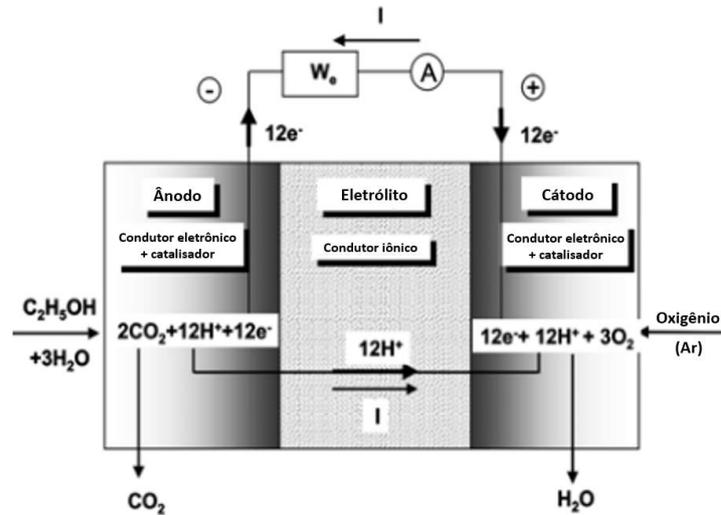


**Figura 12.** Imagens da camada difusora (área = 4 cm<sup>2</sup>) e da visualização no microscópio óptico, respectivamente.

### 3.3 Etanol como Combustível

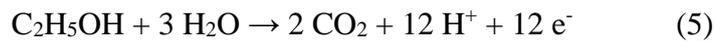
O hidrogênio, apesar da alta eficiência, é um combustível de difícil manuseamento, pois sua compressão, armazenamento, transporte e distribuição necessitam cuidados e tecnologias de alto custo (SPINACÉ *et al.*, 2004), tornando desfavorável em algumas situações. Com a finalidade de solucionar esses problemas, tem-se tornado possível o uso de combustíveis líquidos, tais como o etanol, que além de ter seu armazenamento e transporte facilitados, é um combustível renovável de alta produção no Brasil. Apesar de ter o CO<sub>2</sub> como produto da oxidação do etanol no cátodo, sua utilização é ecologicamente correta, visto que o nível de emissão de CO<sub>2</sub> pode ser controlado através da reciclagem no meio ambiente pela fotossíntese (PREVIDELLO, 2009).

A célula a combustível de oxidação direta de etanol (Figura 13) ainda oferece vantagens econômicas, com a produção de etanol aumentando a cada ano no Brasil.

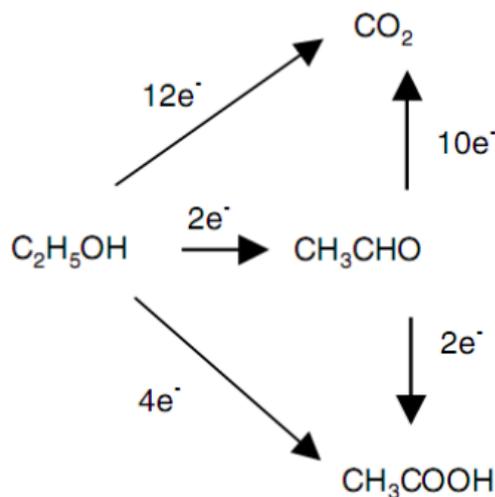


**Figura 13.** Esquema de uma célula a combustível alimentada por etanol. Adaptado de LAMY; BELGSIR; LÉGER (2001).

A oxidação completa do etanol pode ser descrita pela reação 5:



Esta reação (5) é a desejada para a aplicação em células a combustível, pois oxida totalmente o álcool e insere no circuito elétrico todos os elétrons disponíveis do etanol, porém, a oxidação do etanol normalmente forma acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) como produtos secundários, de acordo com o esquema da Figura 14.



**Figura 14.** Esquema representativo dos produtos de reação de oxidação do etanol. (CAMARA; IWASITA, 2005)

Desta forma, muitos esforços estão sendo realizados para viabilizar a utilização de etanol em células a combustível, visando sempre sua total oxidação. Atualmente, a empresa japonesa Nissan realiza testes em automóveis alimentando as células a combustível com etanol, em conjunto com a Universidade de Campinas (Unicamp) e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) (SILVA, 2019).

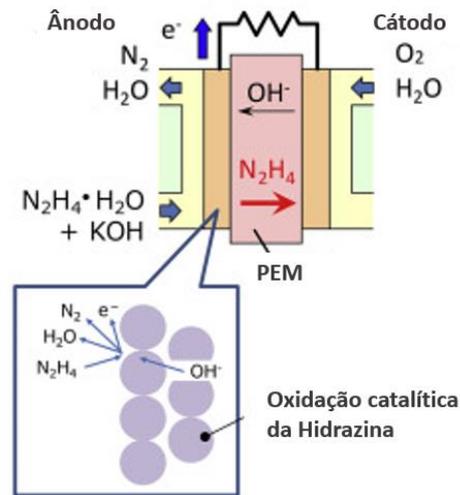
### 3.4 Hidrazina como combustível

Buscam-se também a utilização de combustíveis que não tenham carbono em sua composição, para evitar liberação de CO<sub>2</sub> ao final da reação.

A hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) é um composto químico inorgânico, líquido, incolor e oleoso (OLIVEIRA; DE OLIVEIRA; TOLENTINO, 2015). É uma diamina simples que pode ser usada em soluções combustíveis, inibidores de corrosão, catalisadores, pesticidas e inseticidas, corantes, fármacos, propulsores de foguetes e explosivos. (MARK *et al.*, 2005; WANG; WAN; ZHANG, 2010).

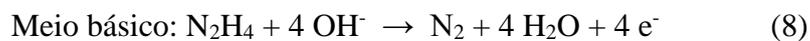
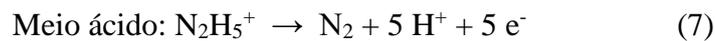
A utilização da hidrazina como combustível para células a combustível (Figura 15) é estudada desde a década de 1970, devido alguns motivos favoráveis, como a ausência de carbono em sua estrutura, evitando a produção de compostos que podem envenenar a célula, como CO e CO<sub>2</sub>, reduzindo assim a emissão de gases do efeito estufa; tem uma alta força eletromotriz teórica (1,56 V), resultando em alta densidade de potência final (SEROV; KWAK, 2010), além de ser um combustível ecologicamente correto, pois gera somente nitrogênio e água (reação 6).





**Figura 15.** Representação do funcionamento de uma célula a combustível alimentada por hidrazina. Adaptado de SAKAMOTO *et al* (2018).

É possível oxidar a hidrazina tanto em meios ácidos como em meios básicos (SEROV; KWAK, 2010).



Em contrapartida, a hidrazina é altamente tóxica e cancerígena, assim como componentes da gasolina, portanto, deve-se ter cuidado durante o manuseamento.

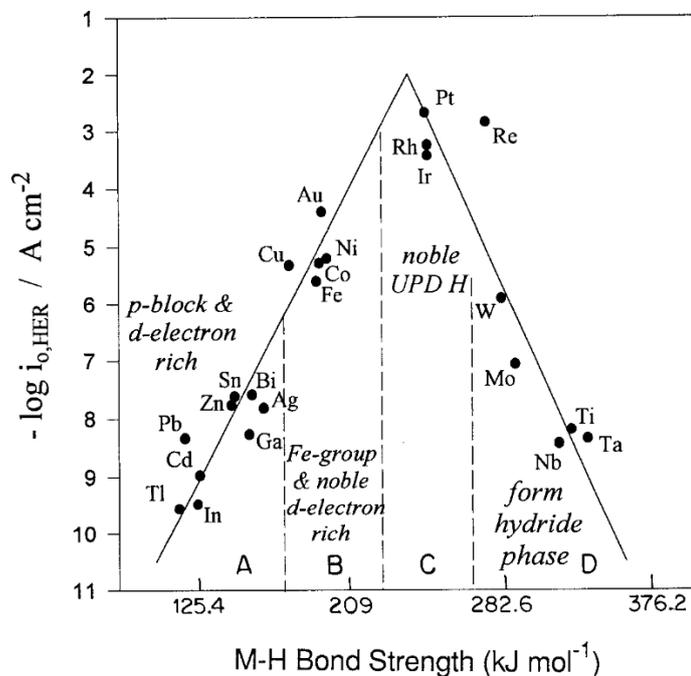
### 3.5 Eletrocatalisadores

Nas células a combustível, como anteriormente dito, há a oxidação de um combustível e a redução do oxigênio do ar sob uma superfície metálica, entretanto, essa reação não ocorre espontaneamente. Existem duas formas de acelerar a reação: trabalhar a temperaturas mais elevadas ou empregar catalisadores. O problema de aumentar a temperatura está ligado à limitações de algumas aplicações e ao gasto energético, enquanto a utilização de eletrocatalisadores é bastante satisfatória. Um substrato metálico tem a capacidade de adsorver o combustível, tornando uma situação energeticamente favorável à transferência de carga, ocorrendo a temperaturas pouco acima da ambiente (GONZALEZ, 2000).

Os eletrocatalisadores podem ser constituídos de diversos metais, sendo a platina um dos mais eficientes a baixas temperaturas de operação e quando relacionada à atividade com o

hidrogênio, em comparação a outros metais de transição. Isso pode ser explicado através da curva de Vulcano.

A curva de Vulcano mostra a capacidade de adsorção do hidrogênio em diferentes superfícies metálicas (eletrocatalisador). Quanto mais baixo estiver o metal na curva, mais fraca é a adsorção de hidrogênio, ou seja, a adsorção não é suficientemente forte para quebrar a ligação H-H. Com isso, não há transferência de carga. De acordo com a Figura 16, é possível observar que a platina encontra-se no topo da curva, onde há uma adsorção rápida e suficiente para geração de corrente elétrica.



**Figura 16.** Curva de Vulcano para reações de hidrogênio. Relação entre o logaritmo da densidade de corrente com a força da ligação M-H (CONWAY; JERKIEWICZ, 2000).

### 3.6 Impregnação direta de platina em camada difusora

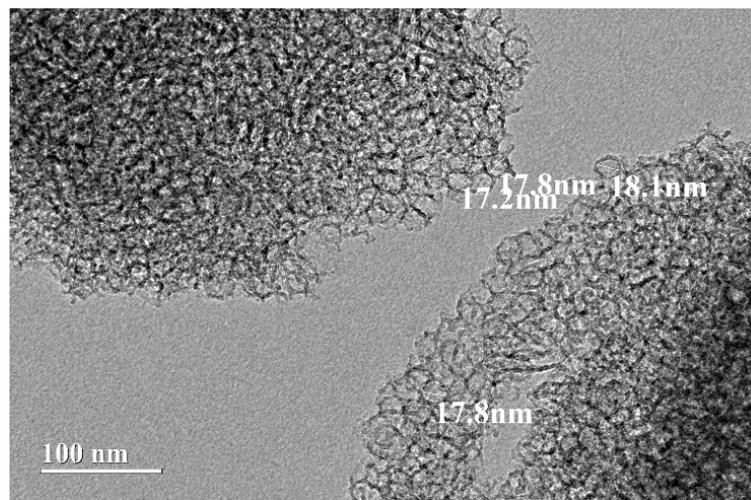
A impregnação direta de platina em camada difusora é uma metodologia nova que foi empregada pelo nosso grupo em projetos de iniciação científica, que consiste em impregnar diretamente uma solução de platina na camada difusora, de modo que, após ser tratada hidrotermicamente em autoclaves de aço revestidas com teflon, a platina seja reduzida por um agente redutor e suas nanopartículas fiquem depositadas somente na superfície da camada.

O trabalho “*Impregnação direta de nanopartículas de platina em camada difusora para aplicação em células a combustível*” foi apresentado no 25º Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília (2019), sendo agraciado com menção honrosa.

### 3.7 Mesocellular Foam – MCF

A MCF, espuma mesocelular, do inglês *mesocellular foam*, é um material sólido de matriz silícica altamente porosa, tornando-a um bom suporte para catalisadores. Porém, justamente por ser uma matriz silícica, possui alta resistividade, então para que a condução de eletricidade seja possível, se faz necessário crescer grafeno pelo método de Deposição Química de Vapor (DQV).

Esse material possui uma estrutura mesoporosa bem definida (Figura 17), ordenada hexagonalmente (LETTOW *et al.*, 2000).



**Figura 17.** Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da MCF.

### 3.8 Grafeno e outras estruturas

O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono (Figura 18), e tem esse nome por ser cada uma das folhas individuais de grafite, empilhadas por interações de Van de Waals (ZARBIN; OLIVEIRA, 2017). Consiste em átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , arranjados em estruturas hexagonais que se repetem ao longo de um plano bidimensional (Figura 18a). Tornou-se um material com diversas aplicabilidades tecnológicas por conta das suas excepcionais propriedades físicas e químicas, como alta mobilidade de elétrons, boa

condutividade, estrutura maleável, flexível e transparente, e elevada área superficial específica (CHENG *et al.*, 2012).

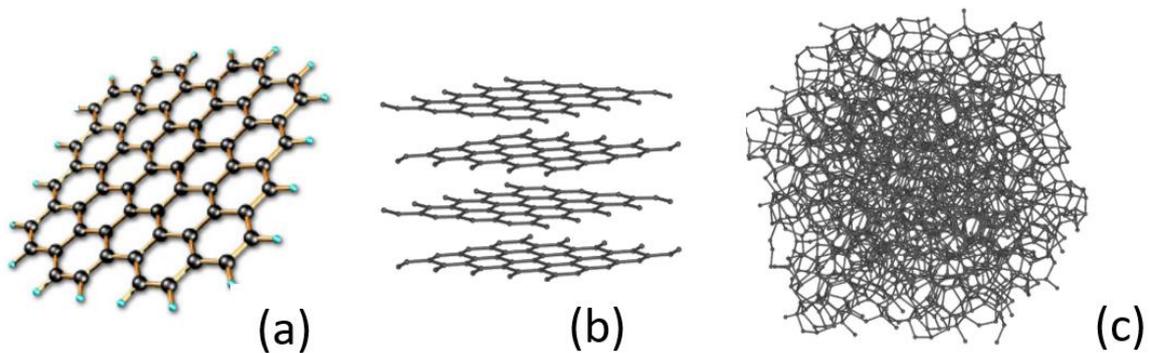
O carbono amorfo, outro alótropo do carbono, também possui certa condutividade elétrica, porém, é baixa comparada à do grafeno (Tabela 1).

**Tabela 1.** Propriedades do carbono e grafite e seus valores.

Material	Propriedade	Valor
Carbono amorfo (Vulcan® XC72)	Condutividade térmica	7,63 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	Condutividade elétrica	400 Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
Grafite / folhas de grafeno	Condutividade térmica	117 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	Condutividade elétrica	92600 Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
Gra-Fe/MCF *	Condutividade elétrica	100 Ω <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>

Tabela retirada de REHMAN; ZAFAR (2017).

\*Gra-Fe/MCF sintetizado previamente no laboratório, em outros trabalhos do grupo (para comparação).



**Figura 18.** Os alótropos de carbono. (a) Grafeno; (b) Grafite e suas folhas de grafeno; (c) Carbono amorfo (MUEHLMANN, 2011; ZARBIN; OLIVEIRA, 2017).

Segundo RAVANI *et al.* (2013), o método de deposição química de vapor é um processo utilizado em larga escala para a produção de filmes de grafeno em substratos cataliticamente ativos, principalmente nas superfícies de Cu e Ni.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir encontram-se os reagentes, materiais, métodos de preparação e caracterização das amostras e descrição dos equipamentos utilizados.

### 4.1 Reagentes

- Solução estoque de Ácido hexacloroplatinato(IV) hexa-hidratado,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$  (*Sigma-Aldrich*);
- Solução estoque de acetato de cobre (II) hidratado,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (*Vetec*);
- Ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (86%, *Vetec*);
- Álcool etílico,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (99,8%, *Cinética*);
- Álcool isopropílico,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  (99,5%, *Synth*);
- Ácido fórmico,  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (85%, *Vetec*);

### 4.2 Métodos de preparação

#### 4.2.1 Impregnação de Pt em MCF

A síntese do suporte MCF foi previamente realizada pelo grupo de pesquisa do laboratório de Química Analítica e Segurança Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, segundo a metodologia descrita por LETTOW *et al* (2000), com adaptações. Para cada 5 mg de MCF, foi adicionado 0,5 mL da solução de Pt (2 mg de Pt a cada 0,5 mL de solução) em um tubo de ensaio. Essa solução permaneceu em banho ultrassônico a 30 °C durante 2 horas, para que as partículas de MCF ficassem dispersas na solução de Pt. Passado esse tempo, a solução foi colocada em estufa a 60 °C *overnight* (18-20 h) para que o solvente fosse evaporado da amostra, deixando-a com um aspecto de pó seco amarelado.

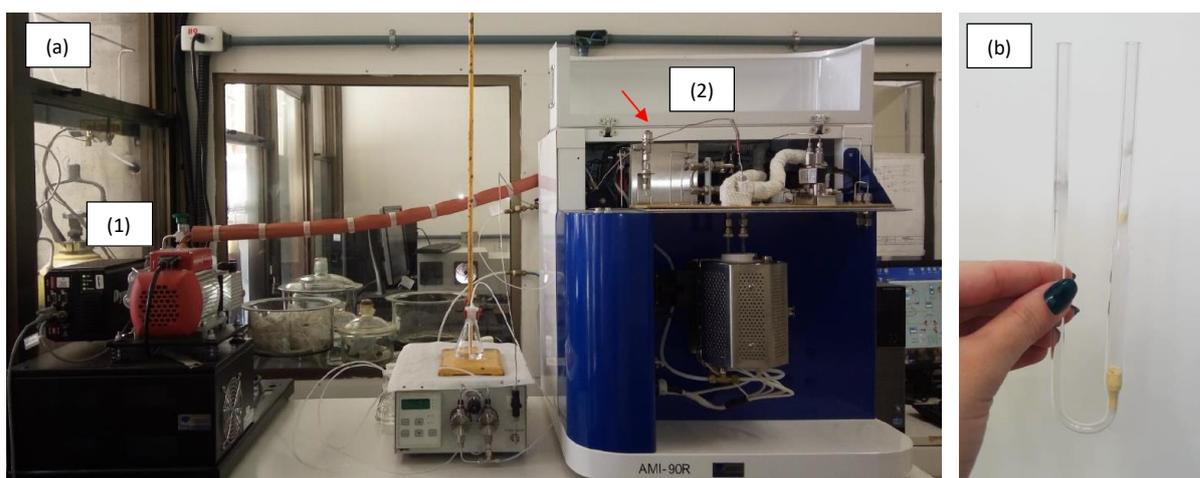
#### 4.2.2 Impregnação de Cu em MCF

Foi preparada uma solução estoque de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em um tubo de ensaio, foram colocados 30 mg da MCF, 1,0 mL de etanol e

0,472 mL da solução estoque de Cu (quantidade necessária para obtenção de 10% em massa de Cu impregnado em MCF). Essa solução permaneceu em banho ultrassônico a 30 °C durante 10 minutos. Em seguida, foi colocada em estufa a 50 °C durante 18-20 h para secagem do solvente.

### 4.2.3 Crescimento de grafeno

Para realizar a formação de folhas de grafeno sobre a superfície do metal (catalisador), foi utilizado o equipamento AMI-90R da marca *Altamira Instruments* (Figura 19a). Esse equipamento permite montar um reator de leito fixo dentro de um tubo em “U” (Figura 19b), onde é colocada a amostra entre pequenas quantidades de lã de quartzo. A este sistema, são passados gases com diferentes vazões, em determinadas rampas de aquecimento.



**Figura 19.** (a) Equipamento AMI-90R. Analisador com temperatura programada (2) acoplado a um espectrômetro de massas (1); (b) Reator de tubo em “U”.

O analisador é acoplado a um detector de espectrômetro de massas (*marca Dycor Dymaxion*), capaz de analisar fragmentos com até 100 unidades de massa atômica, podendo monitorar reações com programação de faixa de temperatura e taxa de aquecimento como: redução com hidrogênio (*TPR – Temperature Programmed Reduction*), oxidação (*TPO – Temperature Programmed Oxidation*), dessorção de moléculas (*TPD – Temperature Programmed Desorption*) e reações com moléculas líquidas vaporizadas (como etanol, metanol, etc).

A primeira etapa é preparar o suporte (MCF) impregnado com cobre ou com platina, para receber o processo de Deposição Química de Vapor (DQV).

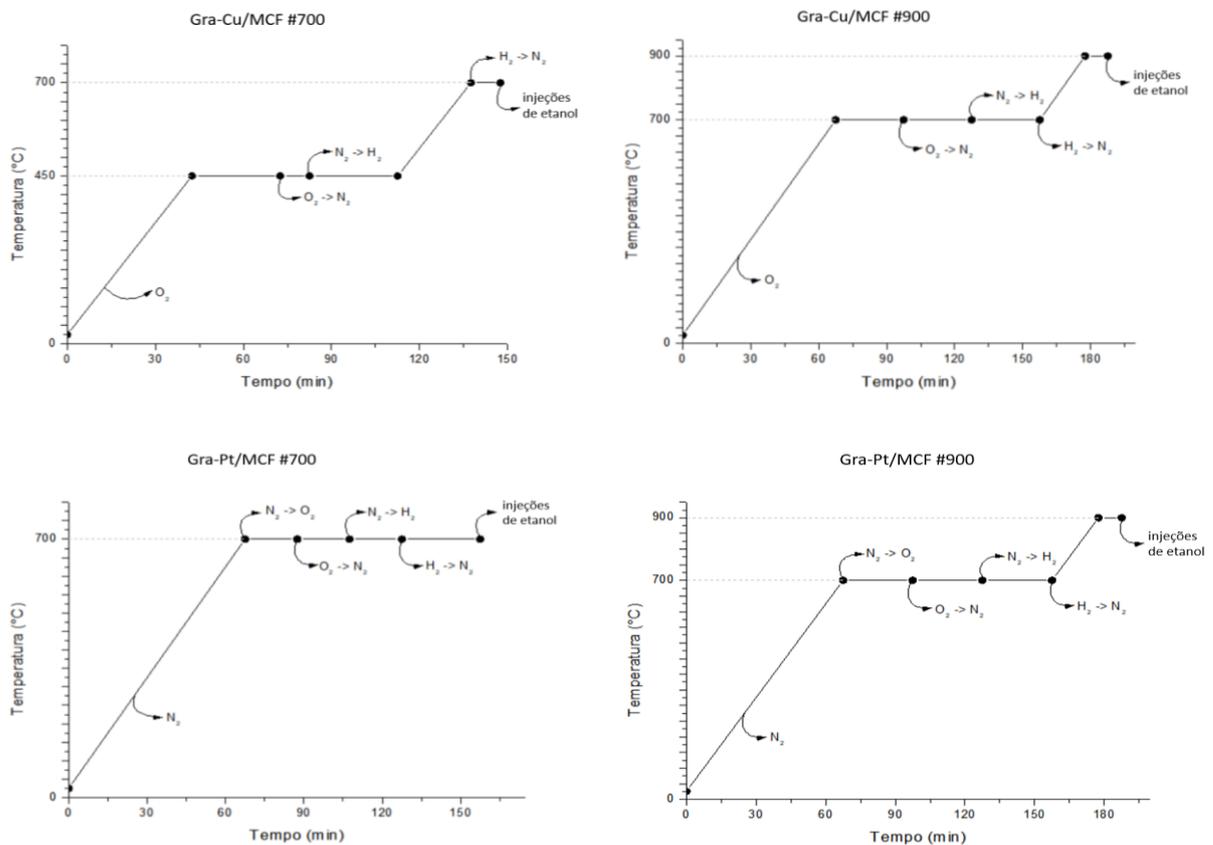
#### 4.2.4 Método DQV (ou CVD – *Chemical Vapor Deposition*)

O processo de deposição de grafeno na superfície do metal ocorre através de um método chamado deposição química de vapor, onde o material é aquecido num forno a determinada rampa de temperatura, enquanto é submetido a uma corrente de gás de arraste inerte e um precursor. Neste trabalho, foi utilizado nitrogênio como gás de arraste e etanol como precursor para a deposição de carbono na amostra.

As amostras impregnadas com cobre e com platina foram nomeadas Cu/MCF e Pt/MCF, respectivamente. Após o tratamento por DQV à diferentes rampas de temperatura (Figura 20), as amostras ganharam nova nomenclatura, como segue na Tabela 2.

**Tabela 2.** Códigos das amostras antes e após o tratamento DQV à diferentes temperaturas.

Metal	Nome da amostra antes do tratamento	Nome da amostra após o tratamento (700 °C)	Nome da amostra após o tratamento (900 °C)
Cu	Cu/MCF	Gra-Cu/MCF #700	Gra-Cu/MCF #900
Pt	Pt/MCF	Gra-Pt/MCF #700	Gra-Pt/MCF #900



**Figura 20.** Rampas de aquecimento para as amostras de Cu, até 700 e 900 °C, e para as amostras de Pt, até 700 e 900 °C.

Amostra Gra-Cu/MCF #700: Estabeleceu-se um pré-tratamento com rampa de aquecimento de 10 °C/min sob oxigênio (10% de O<sub>2</sub> em Ar) até atingir 450 °C, deixando a temperatura estabilizada. Após 30 min, o gás foi trocado para nitrogênio e mantido durante 10 min (purga do oxigênio). Em seguida, trocado para hidrogênio (10% de H<sub>2</sub> em Ar) e mantido durante 30 min. Decorrido esse tempo, foi imposta uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 700 °C. Após atingida essa temperatura, o gás foi alterado para nitrogênio. Foram feitas 6 injeções de 10 µL de etanol sob fluxo de nitrogênio, com intervalo de 30 min entre cada injeção. O fluxo de todos os gases se manteve constante e igual a 10 cm<sup>3</sup>/min durante todo o tratamento.

Amostra Gra-Cu/MCF #900: Estabeleceu-se um pré-tratamento com rampa de aquecimento de 10 °C/min sob oxigênio (10% de O<sub>2</sub> em Ar) até atingir 700 °C, deixando a temperatura estabilizada. Após 30 min, o gás foi trocado para nitrogênio e mantido durante 30 min (purga do oxigênio). Em seguida, trocado para hidrogênio (10% de H<sub>2</sub> em Ar) e mantido durante 30 min. Decorrido esse tempo, o gás foi trocado para nitrogênio e foi feita uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 900 °C. Após atingida a temperatura, foi feita uma injeção de 10 µL de etanol e após 30 min, foram feitas 5 injeções seguidas de 10 µL de etanol sob fluxo de nitrogênio. O fluxo de todos os gases se manteve constante e igual a 10 cm<sup>3</sup>/min durante todo o tratamento.

Amostra Gra-Pt/MCF #700: Estabeleceu-se um pré-tratamento com rampa de aquecimento de 10 °C/min sob nitrogênio até atingir 700 °C, deixando a temperatura estabilizada. O gás foi trocado para oxigênio e mantido durante 20 min. Em seguida, foi trocado para nitrogênio e mantido durante 20 min (purga do oxigênio). Em seguida, foi trocado para hidrogênio e mantido durante 20 min. Em seguida, foi trocado para nitrogênio para que fossem feitas as 6 injeções de 10 µL de etanol, com intervalo de 30 min entre cada injeção. O fluxo de todos os gases se manteve constante e igual a 10 cm<sup>3</sup>/min durante todo o tratamento.

Amostra Gra-Pt/MCF #900: Estabeleceu-se um pré-tratamento com rampa de aquecimento de 10 °C/min sob nitrogênio até atingir 700 °C, deixando a temperatura estabilizada. O gás foi trocado para oxigênio e mantido durante 30 min. Em seguida, foi trocado para nitrogênio e mantido durante 30 min (purga do oxigênio). Em seguida, foi trocado para hidrogênio e mantido durante 30 min. Em seguida, foi trocado para nitrogênio para que fosse feita uma rampa de temperatura de 10 °C/min até atingir 900 °C. Ao atingir a temperatura desejada, foi feita uma injeção de 10 µL de etanol e após 30 min, foram feitas 5

injeções seguidas de 10  $\mu\text{L}$  de etanol sob fluxo de nitrogênio. O fluxo de todos os gases se manteve constante e igual a 10  $\text{cm}^3/\text{min}$  durante todo o tratamento.

Para os tratamentos até 900  $^{\circ}\text{C}$ , foram feitas 5 injeções de 10  $\mu\text{L}$  de etanol sem intervalos, ao contrário dos tratamentos até 700  $^{\circ}\text{C}$ , em que todas as injeções foram feitas com intervalo de 30 min entre cada uma, devido ao fato de que o equipamento deveria permanecer o menor tempo possível sobre alta temperatura, para evitar o desgaste do mesmo.

Cada um dos tratamentos citados acima foi feito com 5 mg de amostra para posteriores análises. O tratamento das amostras Gra-Pt/MCF e Gra-Cu/MCF #700 foi repetido para 20 mg de amostra, com mudança somente nas injeções de etanol: foram feitas 20 injeções de 10  $\mu\text{L}$  de etanol, com intervalos de 25 min a cada 5 injeções.

Enquanto isso, foram observadas as massas de sinal 2, 14, 15, 16, 18, 28, 32, 44 e 70, referentes à fragmentos e íon base de hidrogênio, metano, etanol, água, nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, gás oxigênio, e cloro gasoso, através do programa Dycor.

#### **4.2.5 Deposição da amostra Gra-Pt/MCF sobre a camada difusora**

Foi calculado que, para se obter 2 mg de Pt em cada porção de amostra, é necessário 8 mg de Gra-Pt/MCF.

Com isso, em 2 tubos de ensaio, foram misturados 8 mg de Gra-Pt/MCF #700 com 1,0 mL de água destilada e 1,0 mL de álcool isopropílico, para diminuir a tensão superficial e melhorar o espalhamento da amostra sobre a camada difusora. Essas soluções foram levadas ao banho ultrassônico a 30  $^{\circ}\text{C}$  durante 5 min.

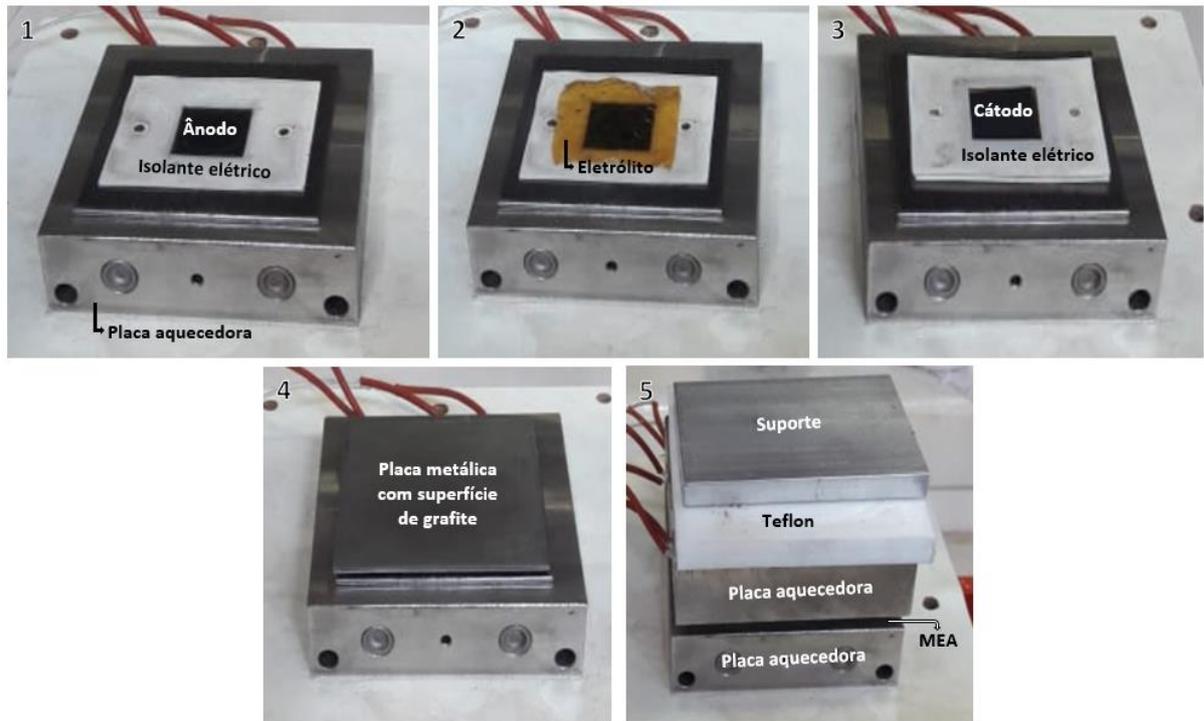
Em seguida, foi feita uma impregnação gota a gota das soluções sobre a superfície teflonada de 2 camadas difusoras (uma para atuar como ânodo e outra como cátodo), em uma chapa de aquecimento a 100  $^{\circ}\text{C}$ . Após total preenchimento das camadas e evaporação dos solventes, as mesmas foram permeadas com uma solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 10%, que faz parte do próprio eletrodo para conduzir os prótons.

#### 4.2.6 Impregnação de Pt em Gra-Cu/MCF

Após o tratamento de DQV na amostra de Gra-Cu/MCF, foi feita uma impregnação de Pt na superfície deste material. Em 2 tubos de ensaio, adicionaram-se 0,5 mL da solução de Pt e 1,0 mL de álcool isopropílico em 5 mg de Gra-Cu/MCF. As soluções foram levadas em banho ultrassônico a 30 °C por 15 min e, em seguida, impregnadas gota a gota diretamente na superfície teflonada de 2 camadas difusoras (ânodo e cátodo). Após total deposição das soluções na superfície das camadas difusoras, estas foram colocadas em autoclaves de aço revestidas com teflon, sob leito de pérolas de vidro, para redução hidrotermal da Pt, juntamente com 0,5 mL de água destilada e 93 µL de ácido fórmico, para atuar como agente redutor da Pt. Este sistema foi tratado hidrotermicamente em estufa a 120 °C, por 18 h. Após serem retiradas da autoclave, as camadas difusoras foram permeadas com uma solução de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 10%.

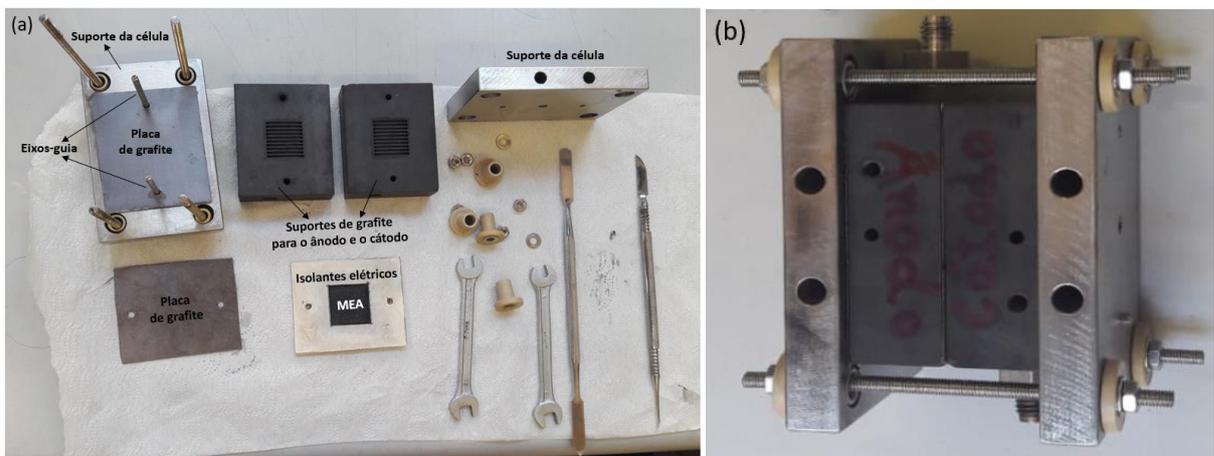
#### 4.2.7 Montagem e testes das células

Após secagem do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, é necessário fixar o eletrólito nos eletrodos aplicando uma força sobre eles, e para isso, foi montado um sistema. Conforme apresentado na Figura 21, necessita-se de uma placa aquecedora, e sobre ela, foi colocada uma camada metálica com a superfície de grafite que entra em contato direto com o ânodo, envolvido por um isolante elétrico (parte 1). Sobre o ânodo, foi colocado o eletrólito PBI encharcado com ácido fosfórico (parte 2). Sobre o eletrólito, foi colocado o cátodo, também envolvido por um isolante elétrico (parte 3). Em seguida, foi colocada uma segunda camada metálica com superfície de grafite, que entra em contato direto com o cátodo (parte 4). Por último, foi colocada uma segunda placa aquecedora, uma camada teflonada para amortecimento e isolamento térmico e um suporte metálico para distribuição de pressão da prensa (parte 5). Sobre esse sistema, foi aplicada uma força de 2 toneladas. Em seguida, conectado a um controlador de temperatura, para aquecimento até 150 °C. Ao final, o sistema foi desmontado e a MEA (apresentada anteriormente na Figura 9b, pág. 11) retirada.



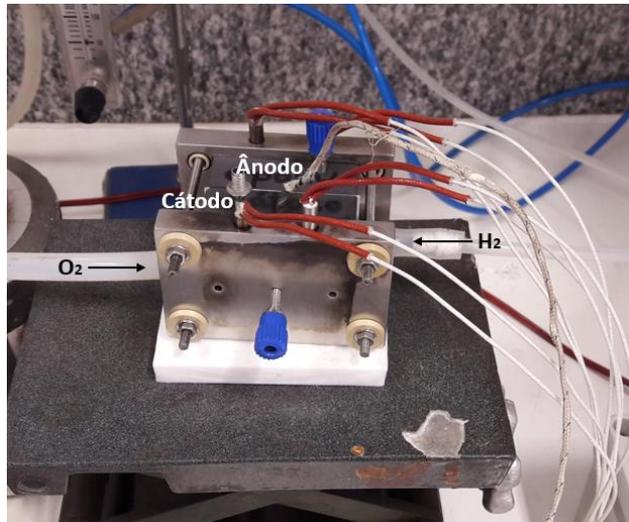
**Figura 21.** Passo a passo da fixação do eletrólito nos eletrodos – formação da MEA.

Para o teste das células, foi montado outro sistema (Figura 22b), utilizando os itens da Figura 22a. As placas de grafite atuam como amortecedor e também servem para melhorar o contato elétrico. Os isolantes elétricos têm a função de isolar as duas semi-células. Após a montagem da célula, os eixos-guia metálicos foram retirados para evitar que a célula entrasse em curto-circuito.



**Figura 22.** (a) Itens necessários para a montagem da célula a combustível; (b) Célula a combustível pronta para ser testada.

O teste das células para medir densidade de potência e corrente consistiu em conectar o sistema a um equipamento que gerencia o envio de corrente elétrica e aquece a célula (fios em vermelho da Figura 23). Há entrada de hidrogênio pelo ânodo e entrada de oxigênio pelo cátodo, ambos com fluxos de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , regulados através de um rotâmetro.



**Figura 23.** Aparato para teste experimental da célula a combustível.

## 4.3 Métodos de Caracterização

### 4.3.1 Espectroscopia Raman

Essa técnica foi utilizada para identificar as propriedades estruturais do grafeno, pois permite distinguir o grafeno do carbono amorfo. A análise foi feita na faixa de comprimento de onda de  $1000$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , visto que os espectros Raman de materiais carbonosos possuem picos característicos na região entre  $1000$  e  $2800 \text{ cm}^{-1}$  (LOBO *et al.*, 2005).

Os espectros foram obtidos com lente objetiva de magnificação de  $50\times$ , utilizando-se o espectrômetro triplo T64000 (*Horiba Scientific*). Nas medidas das amostras, a excitação foi feita com um laser de diodo com  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , com  $5\%$  de potência para as amostras de Cu e Pt e  $100\%$  de potência para a amostra de carbono comercial, sendo medidas em diferentes pontos de cada amostra.

### 4.3.2 Análise de CHN

A análise de CHN é capaz de analisar por combustão os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio. O sistema possui um forno com temperatura elevada para a combustão completa das amostras, retenção seletiva de gases e detecção de gases através de um detector de condutividade térmica.

Esta técnica foi utilizada para analisar os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio por combustão. Para a obtenção do teor de carbono e hidrogênio nas amostras, foi utilizado o equipamento EA 2400 Series II da marca *Perkin Elmer*.

### 4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi feita sobre a Pt-Gra-Cu/MCF já impregnada na camada difusora.

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios X de pó D8 FOCUS da marca *Bruker*, equipado com um chiller MSA-9-RI-220/C da marca *Mecalor*, que trabalha a uma temperatura de 20 °C, com vazão de aproximadamente 4,5 – 5,0 L/min. Foi utilizado um tubo de Raios X de cobre. Os padrões de difração foram registrados em modo contínuo entre 20° e 90° na faixa 2 $\theta$  (com tamanho de passo de 0,05° e tempo de varredura de 0,5 segundos por etapa).

### 4.3.4 Teste em célula

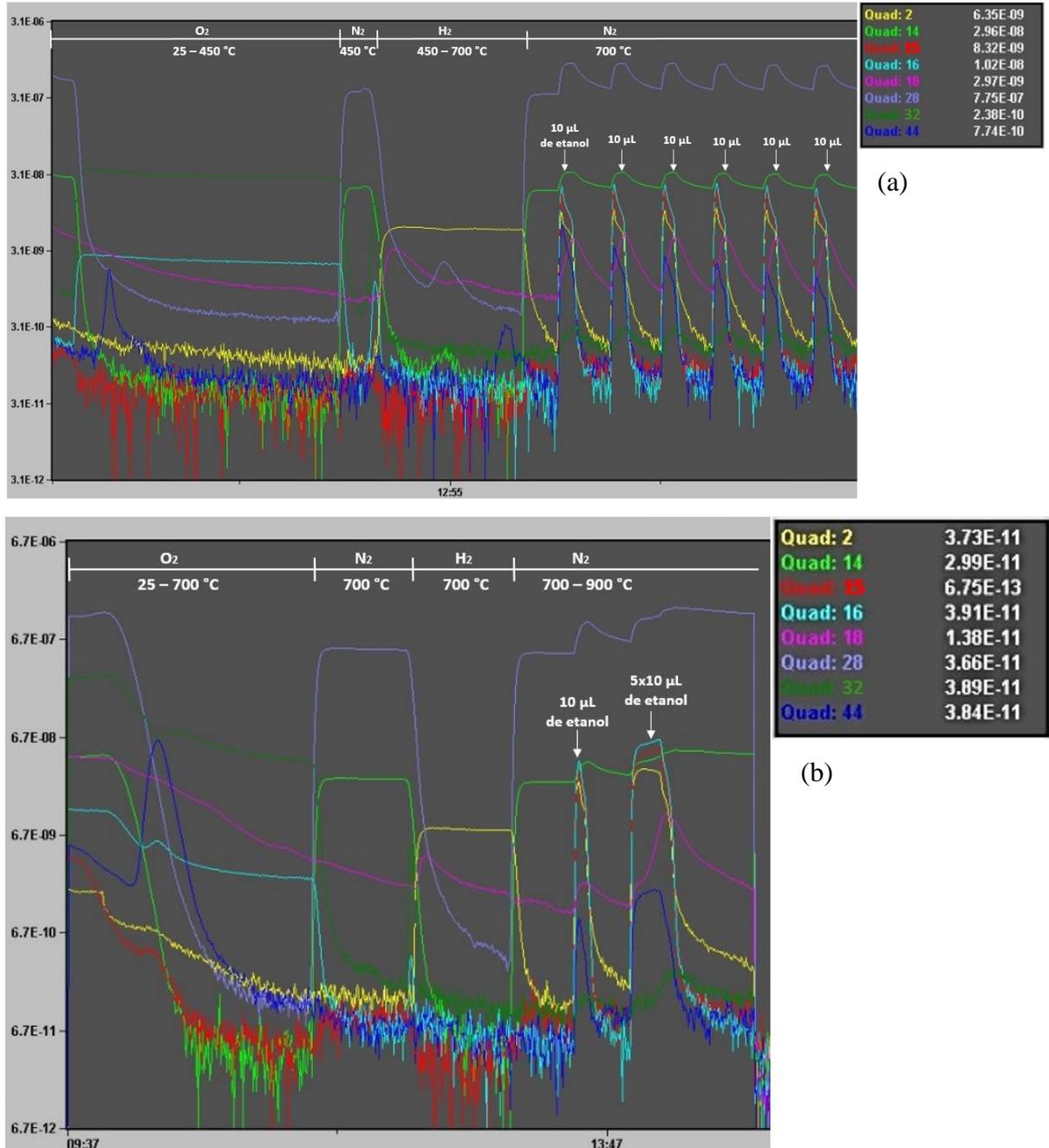
O teste em célula foi realizado conectando-se o sistema da célula a combustível ao equipamento 2831E da marca *BK Precision*, onde as medidas de corrente e potencial elétrico da célula ocorreram através de uma fonte de alimentação multicanal, em que um dos canais é utilizado para fixar a corrente elétrica, e o outro canal é utilizado como multímetro, com o intuito de se obter as curvas de polarização. Os dados foram recuperados em arquivos xls de excel para posteriormente serem processados graficamente.

## 5. RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÕES

### 5.1 Método DQV

Através do método DQV, foi possível realizar o processo de deposição de carbono/grafeno nas amostras de Cu/MCF e Pt/MCF. Através do espectrômetro de massas, obteve-se o acompanhamento dos picos  $m/z$  2, 14, 15, 16, 18, 28, 32, 44 e 70, referentes à fragmentos e íon base de hidrogênio, metano, etanol, água, nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, gás oxigênio, e cloro gasoso, sendo as massas  $m/z$  14 e 70 utilizadas em experimentos diferentes, gerando os gráficos das Figuras 24 e 26.

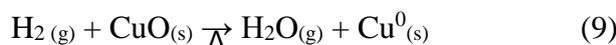
Na Figura 24 (Cu/MCF), no primeiro trecho (atmosfera  $O_2$ ), observa-se um decaimento do pico roxo,  $m/z$  28, e o aparecimento do pico em azul escuro,  $m/z$  44. O pico  $m/z$  28 corresponde ao CO, e seu decaimento significa que está ocorrendo apenas uma queima parcial do acetato (contra-íon do sal de Cu utilizado na impregnação). Ao mesmo tempo que o pico  $m/z$  28 decai, o pico  $m/z$  44 começa a ser visto devido ao  $CO_2$  que está sendo liberado no processo de queima total do acetato. Enquanto isso, também é possível observar os picos  $m/z$  16 e 32, correspondentes aos fragmentos  $O^+$  e ao íon base  $O_2^+$ , respectivamente. A atmosfera de oxigênio serve para eliminar qualquer fragmento orgânico que esteja presente na amostra, através da sua queima, e, com isso, é formado o óxido de cobre (II). Após a troca para o gás nitrogênio, podem ser observados os picos  $m/z$  14 e 28, correspondentes aos fragmentos  $N^+$  e ao íon base  $N_2^+$ , respectivamente. Esta inserção de nitrogênio é necessária para purgar o oxigênio da linha de gases e do reator, evitando possíveis reações explosivas, já que a próxima troca de atmosfera é para entrada de hidrogênio.



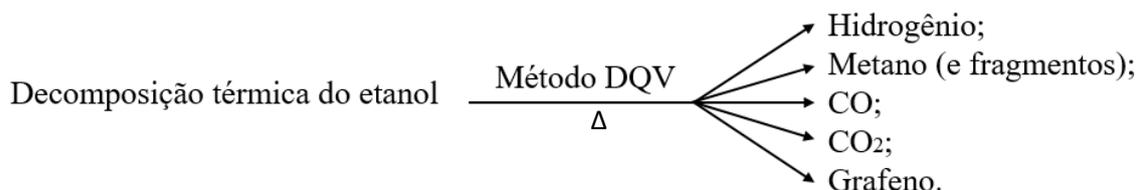
**Figura 24.** Espectro contínuo de massas para as amostras de (a) Cu/MCF a 700 °C e (b) Cu/MCF a 900 °C.

Com a mudança para o gás hidrogênio, pode-se observar a formação do pico amarelo  $m/z$  2, correspondente ao próprio  $H_2^+$  e uma leve formação do pico  $m/z$  18, podendo-se inferir que houve saída de  $H_2O$ . Essa saída de água deve-se à reação de redução do óxido de cobre impregnado no MCF com a atmosfera de hidrogênio, formando cobre metálico e água (reação 9). Após a injeção do etanol, houve aumento nos sinais  $m/z$  2, correspondente ao  $H_2^+$ ;  $m/z$  16 e 15, correspondentes ao metano e um de seus fragmentos;  $m/z$  14, que corresponde ao fragmento  $N^+$  e, quando eleva o pico, ao fragmento  $CH_2^+$  proveniente do metano;  $m/z$  18, que

corresponde à saída de água; m/z 28, que corresponde ao íon  $N_2^+$  e, quando eleva o pico, significa a formação de CO; m/z 44, que corresponde à liberação de  $CO_2$ .

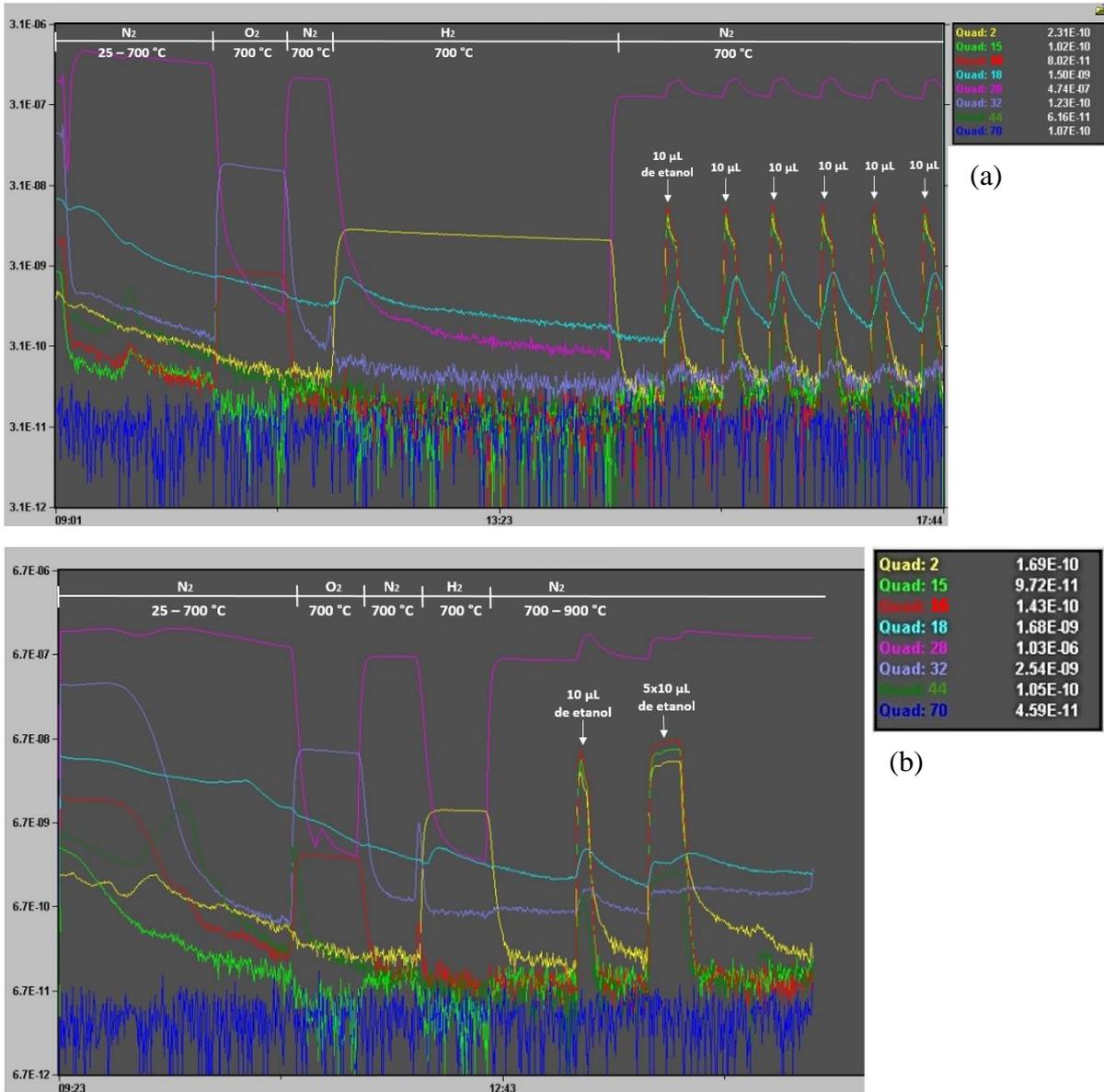


Na Figura 25 é apresentado um esquema dos produtos gerados durante a DQV.



**Figura 25.** Esquema dos produtos formados pela reação de DQV de etanol sobre superfície de cobre metálica.

Na Figura 26, no início do primeiro trecho (atmosfera  $N_2$ ), observa-se um decaimento dos picos roxo (m/z 32), verde claro (m/z 15) e vermelho (m/z 16), e o aparecimento dos picos rosa (m/z 28) e verde escuro (m/z 44). O pico m/z 28 corresponde ao íon  $N_2^+$ , responsável pela atmosfera, e o pico m/z 44 corresponde ao  $CO_2$  que poderia estar adsorvido na amostra, por ser altamente porosa. O decaimento do pico m/z 32 corresponde ao oxigênio do ar que foi saindo da amostra à medida que se passou gás nitrogênio, e o decaimento dos picos m/z 16 e 15 correspondem à saída do metano e seu fragmento  $CH_3^+$ . Em seguida, o sistema foi colocado sob atmosfera de oxigênio, formando óxido de platina e eliminando qualquer fragmento orgânico que estivesse presente na amostra, através da sua queima. Com isso, há o surgimento dos picos m/z 16 e 32, correspondentes aos fragmentos  $O^+$  e ao íon base  $O_2^+$ , respectivamente. Nesse ponto também é possível observar um aparecimento do pico m/z 44, ou seja, há saída de  $CO_2$ , proveniente da queima de algum fragmento de matéria orgânica, que pode ser derivado de resíduos de reações anteriores do próprio reator.



**Figura 26.** Espectro contínuo de massas para as amostras de (a) Pt/MCF a 700 °C e (b) Pt/MCF a 900 °C.

Após a troca para o gás nitrogênio, pode ser observado o pico  $m/z$  28, correspondente ao íon base  $N_2^+$ . Assim como nas amostras de cobre, esta inserção de nitrogênio é necessária para purgar o oxigênio da linha de gases e do reator, evitando possíveis reações explosivas, já que a próxima troca de atmosfera é para entrada de hidrogênio. Com a mudança para o gás hidrogênio, pode-se observar a formação do pico amarelo  $m/z$  2, correspondente ao próprio  $H_2^+$ , e uma leve formação do pico  $m/z$  18, podendo-se inferir que houve saída de  $H_2O$ . Essa saída de água deve-se ao fato de conter óxido de platina sob atmosfera de hidrogênio, fazendo com que ao final da reação, haja formação de água e platina metálica (reação 10), que é reduzida sobre o suporte. Após a injeção do etanol, houve formação dos picos:  $m/z$  2,

correspondente ao H<sub>2</sub>; m/z 16 e 15, correspondentes ao metano e um de seus fragmentos; m/z 18, que corresponde à saída de água; m/z 28, que corresponde ao íon N<sub>2</sub><sup>+</sup> e, quando eleva o pico, significa a formação de CO; m/z 44, que corresponde à liberação de CO<sub>2</sub>.



Após a realização desses procedimentos de deposição química de vapor, o produto obtido foi um pó de coloração escura.

## 5.2 Espectros Raman

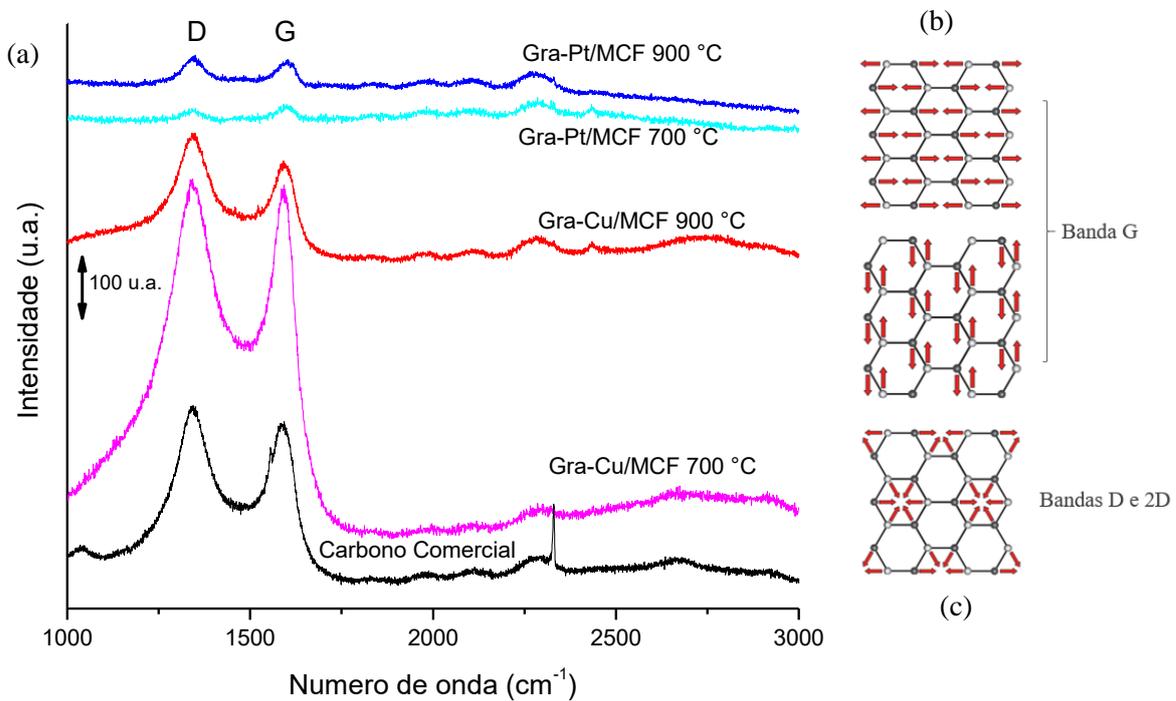
Segundo LOBO *et al.* (2005), a espectroscopia Raman é uma técnica amplamente empregada para caracterizar materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. O espectro pode ser utilizado para identificação da amostra e relaciona as características do material analisado, como o arranjo atômico, as interações entre as moléculas e a simetria cristalina. Possui a vantagem de ser uma técnica não destrutiva (LETTI, 2013).

Neste estudo, a espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar qualitativamente a presença de grafeno ou carbono amorfo crescido através do método DQV. A Figura 27a mostra os espectros Raman obtidos das amostras de Pt, Cu e carbono comercial (Vulcan® XC72, fabricado pela *Cabot Corporation*), para base de comparação. O carbono comercial Vulcan® XC72 foi desenvolvido com o objetivo de conferir condutividade elétrica a compostos de borracha e plástico.

As bandas D e G do grafeno suportado na MCF são posicionados em aproximadamente 1350 cm<sup>-1</sup> e 1600 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, e cada banda corresponde a um modo vibracional. Segundo ZHANG *et al.* (2009) e LAN *et al.* (2018), a banda G corresponde ao modo vibracional E<sub>2g</sub> e está relacionada com a vibração no plano da ligação sp<sup>2</sup> dos átomos de carbono na estrutura hexagonal (Figura 27b). Já a banda D, corresponde ao modo vibracional A<sub>1g</sub>, onde os anéis de carbono vibram radialmente (Figura 27c), e é proveniente de defeitos que possam interromper a simetria das redes de grafeno. Em outras palavras, essa banda aparece quando a estrutura hexagonal do grafeno não está perfeita, e consequentemente, esse sinal é mais intenso quando há formação de carbono amorfo.

Dados da literatura constam que, para o grafeno, ainda existe uma terceira banda, 2D, que segundo SUK *et al.* (2011), está posicionada entre 2600 e 2750 cm<sup>-1</sup>. Essa banda não foi

constatada nos resultados, o que leva a entender que, juntamente com o fato da intensidade da banda D ter sido alta, na realidade não houve crescimento de grafeno nas amostras Pt/MCF e Cu/MCF, e sim, de carbono amorfo, por ter ainda apresentado grande semelhança com o espectro de carbono comercial. A banda 2D tem praticamente o dobro da frequência da banda D, e isso ocorre devido a um processo de dupla ressonância. FERRARI *et al.* (2006) aponta que esse processo de dupla ressonância reflete mudanças nas bandas de elétrons, podendo alterar a forma, largura da linha e posição da banda 2D, de acordo com o número de camadas do grafeno.



**Figura 27.** (a) Espectros Raman das amostras Gra-Pt/MCF a 700 e 900 °C, Gra-Cu/MCF a 700 e 900 °C e carbono comercial; (b) Representação esquemática dos modos vibracionais da banda G, (c) e das bandas D e 2D (LAN *et al.*, 2018).

Analisando-se o espectro da Figura 27a, é possível notar a diferença entre os sinais das amostras de Pt em comparação com as amostras de Cu, que são bem mais intensas. Este fato pode ser explicado através dos resultados da análise de CHN, contidos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Percentual mássico de carbono e hidrogênio nas amostras.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)
Pt-Gra/MCF	2,73	0,31
Cu-Gra/MCF	2,74	0,19

Como pode ser observado na Tabela 3, a diferença na composição entre as amostras consistiu basicamente na porcentagem de hidrogênio. Apesar de ambas amostras apresentarem o mesmo recobrimento de carbono, uma delas possui maior quantidade de carbono  $sp^2$  que a outra, o que pode ser explicado pela diferença no percentual de hidrogênio. Isso significa que a amostra Cu-Gra/MCF, por ter apresentado menor percentual de hidrogênio, vai ter mais carbonos na configuração eletrônica  $sp^2$  em sua estrutura, aumentando assim a intensidade do sinal no espectro Raman, e conseqüentemente sua condutividade, visto que é pelo carbono  $sp^2$  que os elétrons transitam. Já a amostra Pt-Gra/MCF tem maior quantidade de carbono  $sp^3$ , fato que pode ser explicado pelo maior percentual de hidrogênio na amostra, tornando o material mais resistivo. Com isso, pode-se dizer que a intensidade do sinal no espectro Raman é mais intenso com o aumento da quantidade de carbono  $sp^2$  na amostra, e menos intenso com o aumento da quantidade de carbono  $sp^3$  na amostra.

No processo de formação de grafeno por deposição química de vapor, algumas propriedades devem ser controladas, e uma das mais importantes é a temperatura. FAGGIO *et al.* (2013) ressalta que, precursores da DQV como o etanol, são eficientes na formação de grafeno a temperaturas acima de 1000 °C. Porém o experimento foi limitado à temperatura de 900 °C com o objetivo de preservar o equipamento. As sínteses realizadas a 900 e 700 °C não foram capazes de formar grafeno, formando apenas carbono amorfo (carbono comercial), que também é capaz de aumentar a condutividade do material (CABOT, 2019). Porém, como mostrado na Tabela 1, essa condutividade é inferior à do grafeno.

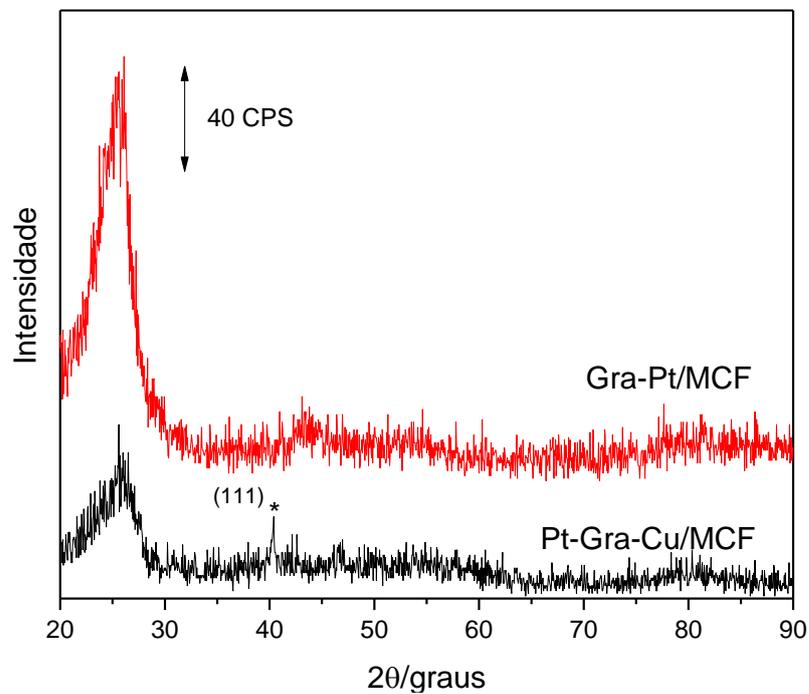
A morfologia do catalisador também pode ter interferido nos resultados, visto que trabalhos realizados anteriormente por LI *et al.* (2009) obtiveram bons resultados ao fazer a deposição de grafeno em folhas de cobre (os filmes de grafeno crescem diretamente na superfície do cobre), utilizando uma mistura de metano e hidrogênio como precursores da reação de DQV. Já a amostra deste presente trabalho, consistiu em partículas de cobre impregnadas em MCF, mudando completamente a morfologia do substrato.

A utilização do etanol como precursor da reação de DQV traz vantagens por ser uma matéria prima de carbono inofensiva, de fácil acessibilidade e manuseio, e de baixo custo (FAGGIO *et al.*, 2013).

### 5.3 Difractometria de Raios X

A técnica de difração de Raios X é utilizada para identificar, quantificar e caracterizar diferentes compostos por meio da difração nos planos cristalográficos. Os picos de difração de espalhamento dos Raios X determinam a estrutura cristalina do metal (ANDRADE *et al.*, 2016).

O difratograma de Raios X apresentado na Figura 28 mostra o sinal relativo do carbono amorfo entre 20-30 ( $2\theta$ ) que compõe as camadas difusoras das amostras analisadas. Nenhum pico relativo à platina metálica foi obtido para a amostra Gra-Pt/MCF. Já para a amostra Pt-Gra-Cu/MCF foi observado um pico relativo ao plano de difração (111) da platina, entretanto este sinal pouco intenso não era esperado, visto que em sínteses anteriores foram obtidos sinais muito mais intensos para mesma carga de platina por  $\text{cm}^2$  de camada difusora.



**Figura 28.** Difrátograma de Raios X dos MEAs de Gra-Pt/MCF e Pt-Gra-Cu/MCF.

### 5.4 Teste das células

O teste das células a combustível foi realizado para duas amostras: Gra-Pt/MCF e Pt-Gra-Cu/MCF, como descrito nas metodologias 4.2.5 e 4.2.6. A diferença entre as duas foi o nível recobrimento e a ordem de impregnação da platina. No primeiro caso, houve uma deposição de Gra-Pt/MCF diretamente sobre a superfície teflonada da camada difusora. A

célula foi testada nas condições de temperatura de 150, 175 e 200 °C, porém o resultado não foi satisfatório, visto que o equipamento não teve sensibilidade suficiente a ponto de detectar corrente nessas temperaturas. A célula funcionaria somente a altas temperaturas, o que seria inconveniente, visto que as células do tipo PEMFC são feitas para operar a temperaturas de até 250 °C.

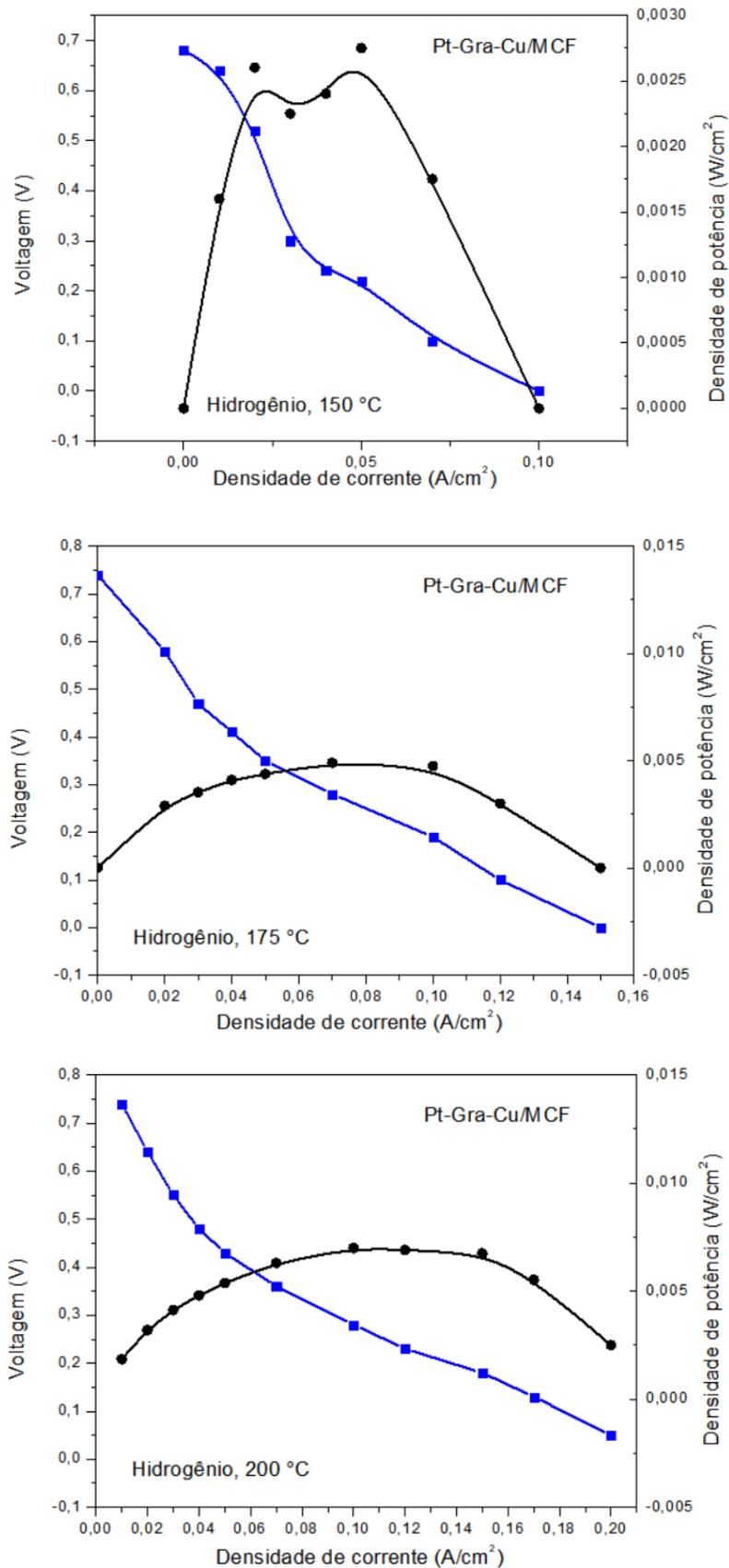
Observando-se a Figura 27a, é notório que as bandas D e G das amostras de Pt tiveram picos bem menos intensos que das amostras de Cu. Isso significa que as amostras de Pt tiveram maior percentual de hidrogênio, e conseqüentemente, menor quantidade de carbono  $sp^2$ , que não foi suficiente para aumentar a sua condutância a ponto de ser perceptível, justificando, assim, o fato do equipamento não ter sido capaz de detectar corrente nessa amostra. Além disso, sabe-se que na reação DQV o cobre é um catalisador eficiente para a reação de deposição de grafeno (FAGGIO *et al.*, 2013), enquanto que não existem estudos para o uso da platina com essa mesma função.

Outro fato que deve ser levado em consideração é a ordem de impregnação da Pt. No caso da amostra Gra-Pt/MCF, a deposição de carbono amorfo pelo método DQV foi feita após a impregnação de Pt, fazendo com que suas nanopartículas ficassem cobertas pelo carbono. Isso foi feito com a intenção de utilizar a Pt como catalisador tanto na reação de deposição de grafeno, quanto posteriormente na reação eletroquímica que ocorre na célula a combustível. Porém, o recobrimento das nanopartículas de Pt pelo carbono diminuiu bastante a atividade catalítica da Pt nas reações eletroquímicas, influenciando diretamente na eficiência da célula a combustível.

Tendo em vista esses problemas, foi criada uma nova metodologia (descrita em 4.2.6), onde a Pt foi impregnada em Gra-Cu/MCF, ou seja, o carbono já havia sido formado sobre o suporte metálico de Cu, pelo método de DQV. Porém, para o funcionamento de uma célula a combustível do tipo PEMFC, o Cu não é um bom catalisador da reação eletroquímica. Sendo assim, fez-se necessária a impregnação da Pt sobre o carbono amorfo, para que essa atuasse como catalisadora das reações eletroquímicas que ocorrem no ânodo e no cátodo da célula a combustível. Dessa forma, ela não ficaria encoberta pelo carbono e teria uma boa atividade catalítica.

As temperaturas 150, 175 e 200 °C de operação da célula foram inseridas através de resistências elétricas. A célula a combustível montada, por si só, libera calor, mas não autossuficiente, por isso a inserção de calor é necessária.

Os resultados dos testes da amostra de Pt-Gra-Cu/MCF encontram-se na Figura 29.



**Figura 29.** Curvas de polarização da célula a combustível operando à 150, 175 e 200 °C.

As curvas em azul relacionam corrente com voltagem, e nota-se que, quando a corrente é máxima, a voltagem é mínima. As curvas em preto relacionam corrente com densidade de potência, que é calculada pelo produto entre corrente e voltagem, dividido pela área dos eletrodos da célula a combustível, igual a 4 cm<sup>2</sup>.

O decaimento no topo da curva de 150 °C deve-se ao fato do sinal máximo obtido ter sido muito baixo (em torno de 0,0025 W/cm<sup>2</sup>), tornando o erro elevado. Isso acontece porque um sinal muito baixo interfere na leitura do equipamento, pois entra no limite de detecção do mesmo.

Como pode ser observado, o melhor desempenho da célula foi à temperatura de operação de 200 °C, pois apresentou a maior densidade de potência, aproximadamente igual a 0,007 W/cm<sup>2</sup>. Já em trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo, com a metodologia de impregnação direta, obteve-se 0,07 W/cm<sup>2</sup>. Estes resultados foram inferiores aos encontrados na literatura, visto que CHANDRAN, GHOSH e RAMAPRABHU (2018) conseguiram valores de densidade de potência de até 0,262 W/cm<sup>2</sup> para variações do uso de Pt como eletrocatalisador no ânodo ou no cátodo de células a combustível do tipo *PEM*, alimentadas com hidrogênio, a temperaturas ainda inferiores a 200 °C.

Caso a formação do grafeno tivesse sido efetiva, a densidade de potência provavelmente seria maior, visto que a condutividade elétrica do grafeno é maior que a do carbono amorfo (Tabela 1, pág. 19).

Este fato abre outras possibilidades de confecção de células a combustível contendo metais ativos impregnados em matriz mesoporosa. Este processo pode ser melhorado realizando-se mais testes e variações nas condições de síntese no sentido de aumentar de 100 Ω<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, que é o valor de condutância encontrado para trabalhos anteriormente feitos pelo grupo de pesquisa, com o suporte Gra-Fe/MFC (medido por impedância), para próximo de 400 Ω<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>, que é o valor de referência do carbono amorfo comercial Vulcan® XC72.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram criadas células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons (*PEMFC*), alimentadas pelo combustível hidrogênio. Para isso, diversos procedimentos foram realizados, para que ocorresse o bom funcionamento da célula. Um dos objetivos era obter a formação de grafeno a partir do método de deposição química de vapor, utilizando o etanol como precursor da fonte de carbono na amostra. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman indicaram que esse objetivo não foi alcançado, visto que os espectros não demonstraram a presença de todas as bandas características de grafeno. Entretanto ocorreu a formação de carbono amorfo que possui condutividade elétrica suficiente para a célula a combustível funcionar. Além disso, vale salientar que as células a combustível comerciais são confeccionadas com carbono amorfo comercial.

O teste em célula da amostra Pt-Gra-Cu/MCF obteve densidade de potência aproximadamente igual a  $0,007 \text{ W/cm}^2$ , sendo um desempenho melhor em comparação ao teste em célula da amostra Gra-Pt/MCF, em que o resultado não foi satisfatório, visto que o sinal foi baixo a ponto do equipamento não ter sensibilidade suficiente para detectar corrente nas temperaturas analisadas. Ainda que a amostra Pt-Gra-Cu/MCF apresentasse formação de energia elétrica através da densidade de potência, este resultado foi inferior aos encontrados por CHANDRAN, GHOSH e RAMAPRABHU (2018), em que conseguiram valores de densidade de potência de até  $0,262 \text{ W/cm}^2$ .

Como perspectiva futura, pode-se propor outras possibilidades de confecção das células a combustível, melhorando o processo através da realização de testes com variações nas diversas condições de síntese.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, J. L. *et al.* Modelagem para identificação de parâmetros de fase através da técnica de difração de Raio X. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, p. 4885–4895, 2016.

BAZANI, Adamo. Após cinco anos e R\$ 10 milhões, ônibus a hidrogênio do Rio está apto a operar comercialmente. **Diário do Transporte**, São Paulo, 8 de abr. de 2017. Disponível em: <<https://diariodotransporte.com.br/2017/04/08/apos-cinco-anos-e-r-10-milhoes-onibus-a-hidrogenio-do-rio-esta-apto-a-operar-comercialmente/>>. Acesso em: 06 de nov. de 2019.

BAZANI, Adamo. Ônibus a hidrogênio vai transportar atletas nas Olimpíadas de 2016. **Diário do Transporte**, São Paulo, 8 de mar. de 2016. Disponível em: <<https://diariodotransporte.com.br/2016/03/08/onibus-a-hidrogenio-vai-transportar-atletas-nas-olimpiadas-de-2016/>>. Acesso em: 03 de nov. de 2019.

CABOT. Negros de Fumo Condutores: Nossos negros de fumo condutores BLACK PEARLS® 2000, VULCAN® XC-72, VULCAN P e STERLING® C são desenvolvidos para aplicações de borracha que exigem condutividade com boas propriedades físicas e processabilidade dos compostos. **Cabot Corporation**, c2019. Disponível em: <<http://www.cabotcorp.com.br/solutions/products-plus/carbon-blacks-for-elastomer-reinforcement/conductive>>. Acesso em: 30 de nov. de 2019.

CAMARA, G. A.; IWASITA, T.; Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315–321, 2005.

CHANDRAN, P.; GHOSH, A.; RAMAPRABHU, S. High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell. **Scientific Reports**, India, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018.

CHENG, P. *et al.* TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water. **International Journal of Hydrogen Energy**, China, v. 37, n. 3, p. 2224–2230, 2012.

CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the “volcano curve” for cathodic H<sub>2</sub> evolution kinetics. **Electrochimica Acta**, Canada, v. 45, n. 25–26, p. 4075–4083, 2000.

CRISAFULLI, R. **Preparação de eletrocatalisadores PtSnCu/C e PtSn/C e ativação por processos de Dealloying para aplicação na oxidação eletroquímica do Etanol**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

DESAFIOS para a implantação de ônibus a hidrogênio são debatidos na Finep. **Finep** (Financiadora de Inovação e Pesquisa), 2015. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/noticias/todas-noticias/5045-novos-desafios-para-a-implantacao-de-onibus-a-hidrogenio-sao-debatidos-na-finep>>. Acesso em: 05 de nov. de 2019.

EG&G TECHNICAL SERVICES, Inc. Fuel cell handbook. 7th ed. **Choice Reviews Online**, United States, v. 26, n. 11, p. 26-6292-26–6292, 2004.

FAGGIO, G. *et al.* High-temperature growth of graphene films on copper foils by ethanol chemical vapor deposition. **Journal of Physical Chemistry C**, Italy, v. 117, n. 41, p. 21569–21576, 2013.

FERRARI, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 97, n. 18, p. 1–4, 2006.

GONÇALVES, M. L. GRAFENO/MCF como suporte catalítico para platina em célula tipo PEMFC. **II Encontro Regional SBQ Centro-Oeste**, Brasília, março de 2018.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 262–266, 2000.

HOLTON, O. T.; STEVENSON, J. W. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Evaluation of platinum's unique properties for use in both the anode and cathode of a proton exchange membrane fuel cell. **Platinum Metals Rev**, United Kingdom, v. 57, n. 4, p. 259–271, 2013.

HOOGERS, G. *et al.* **Fuel Cell Technology Handbook**. United States: CRC Press, 2003.

HU, M. *et al.* Cross-linked polybenzimidazoles containing hyperbranched cross-linkers and quaternary ammoniums as high-temperature proton exchange membranes: Enhanced stability and conductivity. **Journal of Membrane Science**. China, v. 593, 2019.

KIRUBAKARAN, A.; JAIN, S.; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, India, v. 13, n. 9, p. 2430–2440, 2009.

LAMY, C.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). **Journal of Applied Electrochemistry**, France, v. 31, n. 7, p. 799–809, 2001.

LAN, Y. *et al.* Basic concepts and recent advances of crystallographic orientation determination of graphene by raman spectroscopy. **Crystals**, United States, v. 8, n. 10, 2018.

LETTI, C. J. **Estudo de Nanocompósitos Formados por Partículas de Óxidos de Ferro e Polímeros por Meio da Espectroscopia Raman**. 2013. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

LETTOW, J. S. *et al.* Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas. **Langmuir**, United States, v. 16, n. 22, p. 8291–8295, 2000.

LI, X. *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, United States, v. 324, n. 5932, p. 1312–1314, 2009.

LOBO, A. O. *et al.* Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.

MARK, H. F.; OTHMER, D. F.; OVERBERGER, C. G.; SEABORG, G. T. Kirk-Othmer Encyclopedia Chemical Technology, 5th Ed. Wiley, Nova York, 2005.

MUEHLMANN, L. A. Sobre os alótropos de carbono. **Nanotecnologia hoje**, 2011. Disponível em: <<http://nanohoje.blogspot.com/2011/04/caros-navegantes-hoje-vamos-conhecer.html?m=1>> Acesso em: 30 de nov. de 2019.

OLIVEIRA, V. G.; DE OLIVEIRA, P. H. R.; TOLENTINO, N. M. C. Hydrazine (CAS 302-01-2). **Revista Virtual de Química**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 1570–1578, 2015.

ÔNIBUS a Hidrogênio. **Finep** (Financiadora de Inovação e Pesquisa), [s.d.]. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/a-finep-externo/aqui-tem-finep/onibus-a-hidrogenio>>. Acesso em: 03 de nov. de 2019.

ÔNIBUS Marcopolo Viale BRS movidos a hidrogênio no transporte urbano paulistano. **Marcopolo**, 2015. Disponível em: <<https://www.marcopolo.com.br/marcopolo/comunicacao/noticias/onibus-marcopolo-viale-brs-movidos-a-hidrogenio-no-transporte-urbano-paulistano>>. Acesso em: 06 de nov. de 2019

ÔNIBUS movido a hidrogênio pode ser solução sustentável para problemas de mobilidade urbana no Brasil, diz organização. **ECycle**, 2017. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/37-tecnologia-a-favor/5584-onibus-movido-a-hidrogenio-pode-ser-solucao-sustentavel-para-problemas-de-mobilidade-urbana-do-brasil-diz-organizaacao.html>>. Acesso em: 03 de nov. de 2019.

PELEGI, Alexandre. Ônibus movido a hidrogênio desenvolvido no Brasil é destaque em conferência mundial. *Diário do Transporte*, São Paulo, 17 de jun. de 2018. Disponível em: <<https://diariodotransporte.com.br/2018/06/17/onibus-movido-a-hidrogenio-desenvolvido-no-brasil-e-destaque-em-conferencia-mundial/>>. Acesso em: 03 de nov. de 2019.

PREVIDELLO, B. A. F. **Oxidação de Etanol em Temperaturas Elevadas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RAVANI, F. *et al.* Graphene production by dissociation of camphor molecules on nickel substrate. **Thin Solid Films**, Greece, v. 527, p. 31–37, 2013.

SEROV, A.; KWAK, C. Direct hydrazine fuel cells: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, South Korea, v. 98, n. 1–2, p. 1–9, 2010.

SILVA, C. Nissan mostra no Japão tecnologia que transforma etanol em hidrogênio. *Estadão*, de Tóquio para São Paulo, 24 de out. de 2019. Disponível em: <<https://jornaldocarro.estadao.com.br/carros/nissan-toquio-etanol-hidrogenio/>>. Acesso em: 02 de dez. de 2019.

SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, United States, v. 135, n. 1–4, p. 305–313, 2000.

SOBRE o ônibus. **Ônibus H2 Coppe**, c2016. Disponível em: <<http://onibush2.coppe.ufrj.br/index.php/pt-br/sobre>>. Acesso em: 03 de nov. de 2019

SPINACÉ, E. V. *et al.* Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 648–654, 2004.

SUK, J. W. *et al.* Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. **ACS Nano**, United States, v. 5, n. 9, p. 6916–6924, 2011.

WANG, Y.; WAN, Y.; ZHANG, D. Reduced graphene sheets modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, China, v. 12, n. 2, p. 187–190, 2010.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2000.

ZHANG, W. *et al.* A Strategy for Producing Pure Single-Layer Graphene Sheets Based on a

Confined Self-Assembly Approach. **Angewandte Chemie**, China, v. 121, n. 32, p. 5978–5982, 2009.

WEBBOOK, NIST. National Institute of Standards and Technology. US Department of Commerce. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry>> Acesso em: 30 de nov. de 2019.

## ANEXOS

Espectros de Massas. Fonte: NIST Chemistry Webbook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>).

