Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

Plínio Fernandes Borges Silva

Confecção de componentes ativos de célula à combustível PEM a partir de compósito de óxido de grafeno e platina pelo processo de fotodeposição

Belo Horizonte

Março de 2021

Plínio Fernandes Borges Silva

Confecção de componentes ativos de célula a combustível PEM a partir de compósito de óxido de grafeno e platina pelo processo de fotodeposição

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte

Março de 2021

Silva, Plínio Fernandes Borges.
S586c Confecção de componentes ativos de célula à combustível PEM a partir de compósito de óxido de grafeno e platina pelo processo de fotodeposição / Plínio Fernandes Borges Silva. - 2021.
144 f. : il.

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva.

Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2021.
Bibliografia.

1. Células à combustível. 2. Óxidos. 3. Grafeno. 4. Materiais compósitos. I. Silva, Sidney Nicodemos da. II.Título.

CDD: 621.312429

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca - Campus I / CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga - CRB/6-3261

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - NS

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 8 / 2021 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.024958/2021-08

Belo Horizonte-MG, 31 de maio de 2021.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"CONFECÇÃO DE COMPONENTES ATIVOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL PEM A PARTIR DE COMPÓSITO DE ÓXIDO DE GRAFENO E PLATINA PELO PROCESSO DE FOTODEPOSIÇÃO"

Autor: Plínio Fernandes Borges Silva

Orientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª Dr.ª Ivete Peixoto Pinheiro Silva (EXAMINADORA INTERNA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (EXAMINADOR INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Prof.ª Dr.ª Rosana Zacarias Domingues (EXAMINADORA EXTERNA À INSTITUIÇÃO)
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

(Assinado digitalmente em 05/06/2021 09:34)
CLAUDINEI REZENDE CALADO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (11.55.09)
Matrícula: 1330453

(Assinado digitalmente em 01/06/2021 21:38)
IVETE PEIXOTO PINHEIRO SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
CAP (11.68.01)
Matrícula: 980653

(Assinado digitalmente em 01/06/2021 12:18)
SIDNEY NICODEMOS DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DF (11.56.10)
Matrícula: 2519987

(Assinado digitalmente em 01/06/2021 13:02)
ROSANA ZACARIAS DOMINGUES
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 314.796.186-91

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: **8**, ano: **2021**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **31/05/2021** e o código de verificação: **1a416fd0a7**

Dedico esse trabalho ao meu pai, minha mãe, e a minha namorada pela ajuda e suporte incondicional nas horas felizes e tristes desse processo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Carlos e Eliana, pelo carinho, suporte, incentivo, e valores direcionados a mim.

À minha namorada Leila que foi definitivamente o maior e mais importante presente que o mestrado me proporcionou.

Sinceros agradecimentos ao meu orientador, Professor Sidney Nicodemos da Silva que desde minha graduação me acompanha ensina, e guia a minha jornada acadêmica.

Ao professor Augusto Bezerra por toda a ajuda e amparo dado a mim durante todo o mestrado, sempre se mostrando extremamente solicito aos meus pedidos.

Ao Jorge técnico do laboratório de Caracterização do DEMAT pelas inúmeras caracterizações feitas, sempre solícito e amigável.

Ao grande amigo Matheus, pelos tantos momentos de desespero e felicidade vividos durante todo esse processo.

Aos pesquisadores do CTNano Thiago Cunha, Luciana Cambraia e Carlos Martins pelos materiais, técnicas de caracterização, e amparo técnico cedidos.

Aos professores Claudinei Resende e Rosana Zacarias pelas importantes sugestões e ideias oferecidas no exame de qualificação.

À instituição CEFET-MG por me moldar como pessoa e profissional durante todos esses anos de estudo.

À agência de fomento CAPES pela bolsa de estudos. "O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer meu agradecimento.

Muito Obrigado!

RESUMO

As células a combustível estão sendo consideradas como uma das mais promissoras fontes de energia do futuro, pois reúne os requisitos necessários à preservação do meio ambiente, e atende às demandas de energia, sendo tidas hoje como fontes limpas, seguras e altamente eficientes no mundo moderno. Os avanços nas pesquisas realizadas nos últimos 40 anos tornaram as células a combustível competitivas e/ou viável para diversas aplicações. No Brasil, em razão do grande potencial hidroenergético e da tecnologia flex com o uso do etanol em automóveis, a utilização de células a combustível como sistema estacionário de geração de energia ou em veículos automotores, poderá ser extremamente viável devido a possibilidade de utilização concomitante com reforma catalítica do etanol para a produção do H_2. Neste trabalho foi estudado a confecção de componentes ativos destas células (catalisadores Pt/C e sem platinoides) a partir de compósito de óxido de grafeno utilizados como suporte e impregnados com platina e um outro possível catalisador pelo processo de fotodeposição à radiação UV. Como etapa preliminar, foi estudado também a influência da exposição à radiação UV de dois óxidos de grafeno utilizados como suporte de catalisador em 3 diferentes pH de solução. Primeiramente, resultados das técnicas de caracterização MEV-EDS, DRX, FTIR, TGA e Raman comprovaram a capacidade de fotoredução de grupos funcionais oxigenados dos GOs submetidos a radiação UV, sendo o pH ácido o mais efetivo e consequentemente o escolhido para o processo de fotodeposição. Posteriormente, o processo de exposição à radiação UV foi utilizado para a obtenção do catalisador sendo as formulações compostas pelos 2 GOs testados previamente em combinação com o precursor de platina H_2PtCl_6. Por último, uma formulação de catalisador contendo os dois óxidos de grafeno, um atuando como suporte e outro como catalisador foi obtida pelo mesmo processo. Os resultados das caracterizações MEV-EDS, DRX e FRX confirmaram o sucesso do processo de fotodeposição e ensaios de voltametria cíclica confirmaram o potencial eletroquímico dos materiais obtidos.

Palavras-chave: PEMFC, Óxido de Grafeno, Materiais compósitos Pt.

Fabrication of active PEM fuel cell components from graphene oxide and platinum by photodeposition process

ABSTRACT

Fuel cells are being considered as one of the most promising sources of energy of the future, as it meets the necessary requirements for the preservation of the environment, and meets the demands of energy, being considered today as clean, safe and highly efficient sources in the modern world. The advances in research carried out in the last 40 years have made fuel cells competitive and / or viable for several applications. In Brazil, due to the great hydroenergetic potential and flex technology with the use of ethanol in automobiles, the use of fuel cells as a stationary power generation system or in motor vehicles, may be extremely feasible due to the possibility of concomitant use with catalytic reform of ethanol for H2 production. In this work it was studied the manufacture of active components of these cells (Pt / C catalysts and without platinoids) from graphene oxide composite used as a support and impregnated with platinum and another possible catalyst by the process of photodeposition to UV radiation. As a preliminary step, the influence of exposure to UV radiation from two graphene oxides used as a catalyst support at 3 different pH solutions was also studied. Firstly, results from the MEV-EDS, DRX, FTIR, TGA and Raman characterization techniques proved the photoreduction capacity of oxygenated functional groups of GOs submitted to UV radiation, with acid pH being the most effective and consequently the one chosen for the photodeposition process. Subsequently, the process of exposure to UV radiation was used to obtain the catalyst, the formulations being composed of the 2 GOs previously tested in combination with the platinum precursor H2PtCl6. Finally, a catalyst formulation containing the two graphene oxides, one acting as a support and the other as a catalyst was obtained by the same process. The results of the MEV-EDS, DRX and FRX characterizations confirmed the success of the photodeposition process and cyclic voltammetry tests confirmed the electrochemical potential of the materials obtained.

Key-words: PEMFC, Graphene Oxide, Composite Materials Pt.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA 17

2. OBJETIVOS E DELIMITAÇÕES DO TRABALHO 20

2.1. OBJETIVO GERAL 20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20
2.3. DELIMITAÇÕES DO TRABALHO 20

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21

3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL 21
3.2. CONTEXTO HISTÓRICO E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO GERAL . 21
3.3. TERMODINÂMICA 23

3.4. CINÉTICA DE REAÇÃO 24

3.5. TIPOS E MODELOS 27

3.6. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM 31

3.6.1. CONTEXTO HISTÓRICO 31

3.6.2. PRÍNCIPIO DE FUNCIONAMENTO 33

3.6.3. MEMBRANA DE CONDUÇÃO PROTÔNICA 34

3.6.4. CAMADA DE CATALISADOR 37

3.6.4.1. INTRODUÇÃO 37

3.6.4.2. MATERIAIS SUPORTE DE CATALISADOR 41

3.6.4.3. CATALISADOR METÁLICO 43

3.6.4.4. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO 46

3.6.4.5. TINTA DE CATALISADOR 49

3.6.5. CAMADA DE DIFUSÃO GASOSA 50

3.6.6. CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PEM 53

3.7. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO 56
3.7.1. INTRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO 57
3.7.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES..... 58
3.7.3. ROTAS DE PRODUÇÃO 61
3.7.4. REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO..... 63
4. MATERIAIS E MÉTODOS 66
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS 66
4.2. METODOLOGIA..... 67
4.3. ANÁLISE DA REDUÇÃO DOS SUPORTES DE CATALISADOR EM EXPOSIÇÃO A RADIAÇÃO UV 69
4.4. DEPOSIÇÃO DOS CATALISADORES SOBRE O SUPORTE DE CARBONO 70
4.4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS . 72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 76
5.1. FOTOREDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO EXPOSTO À RADIAÇÃO UV76
5.1.1. MACROGRAFIA DAS AMOSTRAS 76
5.1.2. ANÁLISE DE MEV-EDS..... 79
5.1.3. FTIR 99
5.1.4. RAMAN 102
5.1.5. DRX..... 106
5.1.6. TGA..... 110
5.2. FOTODEPOSIÇÃO DOS CATALISADORES SOBRE OS SUPORTES113
5.2.1. MACROGRAFIA DAS AMOSTRAS 113
5.2.2. ANÁLISE DE MEV-EDS..... 114
5.2.2.1. AMOSTRAS A GO-CTN + H_2PTCL_6 115

5.2.2.2. AMOSTRAS B GO-CEFET + H_2PTCL_6 119
5.2.2.3. AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET 123
5.2.3. ANÁLISE DE DRX 126
5.2.3.1. AMOSTRAS A GO-CTN + H_2PTCL_6 126
5.2.3.2. AMOSTRAS B GO-CEFET + H_2PTCL_6 128
5.2.3.3. AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET 129
5.2.4. ANÁLISE DE FLUORECÊNCIA FRX 130
5.2.4.1. AMOSTRAS A GO-CTN + H2PTCL6 130
5.2.4.2. AMOSTRAS B GO-CEFET + H2PTCL6 130
5.2.4.3. AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET 131
6. CONLUSÃO 132
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 133

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: QUADRO COMPARATIVO ENTRE OS DIFERENTES TIPOS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL30
TABELA 2 TAMANHO DE PORO DA ESTRUTURA DUPLA DA GDL 51
TABELA 3: PROPRIEDADES DO GRAFENO MONOCAMADA 60
TABELA 4: CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO REAL PT/C 72
TABELA 5: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DA AMOSTRA GO-CEFET SEM EXPOSIÇÃO 81
TABELA 6: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CEFET SEM EXPOSIÇÃO 82
TABELA 7: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DA AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=12.....85
TABELA 8: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=12 86
TABELA 9: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DA AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=7.....88
TABELA 10: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=7 89
TABELA 11: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DA AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=2 91
TABELA 12: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=2 91
TABELA 13: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CTN SEM EXPOSIÇÃO 94
TABELA 14: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CTN UV-5H PH=07 96
TABELA 15: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS EM REGIÕES DA AMOSTRA GO-CTN UV-5H PH=02 98
TABELA 16: ÍNDICES ID/IG DAS AMOSTRAS GO-CEFET EXPOSTAS A RADIAÇÃO UV 104
TABELA 17: ÍNDICES ID/IG DAS AMOSTRAS GO-CTN 106
TABELA 18: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DAS AMOSTRAS A..117

TABELA 19: MÉDIA DE VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TRÊS REGIÕES PARA CADA AMOSTRA A 118
TABELA 20: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DAS AMOSTRAS B .. 121
TABELA 21: MÉDIA DE VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TRÊS REGIÕES PARA CADA AMOSTRA B 122
TABELA 22: VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MEDIDAS PONTUAIS DAS AMOSTRAS C .. 125
TABELA 23: MÉDIA DE VALORES DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TRÊS REGIÕES PARA CADA AMOSTRA 126
TABELA 24: RESULTADO DE FRX DAS AMOSTRAS A 130
TABELA 25: RESULTADO DE FRX DAS AMOSTRAS B 130
TABELA 26: RESULTADO DE FRX DAS AMOSTRAS C 131

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1:EXEMPLO PILOTO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL. 22
FIGURA 2: CURVAS DE POLARIZAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM. 26
FIGURA 3: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC, AFC, MCFC, PAFC, SOFC. 27
FIGURA 4: ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC, AFC, MCFC, PAFC, SOFC. 33
FIGURA 5: ILUSTRAÇÃO DO MODELO DE MICELAS 36
FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DO MODELO COM FASE DE TRANSIÇÃO 37
FIGURA 7: ESTRUTURA DA CAMADA DE CATALISADOR, EVIDENCIANDO OS CONTATOS: 1-TRIFÁSICO, 2-BIFÁSICO 38
FIGURA 8: GRÁFICO DA ATIVIDADE RELATIVA AS VELOCIDADES DA REAÇÃO VERSUS A ENERGIA DE LIGAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS CITADOS E O OXIGÊNIO 45
FIGURA 9: MECANISMO DE REAÇÃO DA FOTODEPOSIÇÃO DE PLATINA 48
FIGURA 10: ESQUEMA DA DIFERENÇA ESTRUTURAL DA CL ENTRE A SOLUÇÃO VERDADEIRA E A COLOIDAL. 50
FIGURA 11: À DIREITA UMA REPRESENTAÇÃO DO CONJUNTO MEMBRANA/ELETRODO. À ESQUERDA UMA IMAGEM DE MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA MEA. 52
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO INTERVALO DE POTENCIAL RELACIONADO A ECSA DE CATALISADOR PT/C 55
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE DIFERENTES CURVAS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA DIFERENTES TIPOS DE PARTÍCULAS DE PLATINA. 56
FIGURA 14: ACONTECIMENTOS IMPORTANTES NA HISTÓRIA DE OBTENÇÃO DE GRAFENO 58
FIGURA 15: PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS DO ÓXIDO DE GRAFENO 64
FIGURA 16: FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA GERAL DO TRABALHO. 67
FIGURA 17: ESTRUTURA DO PROCESSAMENTO: A) CÂMARA DE EXPOSIÇÃO UV + CHILLER B) BECKER ENCAMISADO 250ML 68
FIGURA 18: CÂMARA DE EXPOSIÇÃO (REATOR): A) COMPOSIÇÃO DAS LÂMPADAS B) AGITADOR MAGNÉTICO + BECKER E MANGUEIRAS 69
FIGURA 19: FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA DA FOTODEPOSIÇÃO 71
FIGURA 20: AMOSTRA GO-CEFET COMO RECEBIDO. 76

FIGURA 21: AMOSTRA GO-CTN COMO RECEBIDO 77
FIGURA 22: AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=7.....77
FIGURA 23: AMOSTRA GO-CTN APÓS EXPOSIÇÃO 78
FIGURA 24: SOLUÇÕES DA AMOSTRA GO-CTN SEM EXPOSIÇÃO APÓS AGITAÇÃO: (A) PH=2 (B) PH=7 (C) PH=12 79
FIGURA 25: GO-CEFET SEM-EXPOSIÇÃO: (A) GERAL (B) DESTAQUE 80
FIGURA 26: EDS PONTUAL AMOSTRA GO_CEFET SEM EXPOSIÇÃO. (A) PLACAS DE GO MAIORES (B) PLACAS DE GO MENORES.....81
FIGURA 27: AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=12 (A) GERAL (B) DESTAQUE.....83
FIGURA 28: EDS PONTUAL AMOSTRA GO_CEFET UV-5H PH=12. (A) REGIÃO ESCURA (B) RECOBRIMENTO INTERMEDIÁRIA (C) RECOBRIMENTO CLARA 85
FIGURA 29: AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=07 (A) GERAL (B) DESTAQUE.....87
FIGURA 30: EDS PONTUAL AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=07. (A) FILME DE MN (B) ÓXIDO DE GRAFENO 88
FIGURA 31: AMOSTRA GO-CEFET UV-5H PH=02 (A) GERAL (B) DESTAQUE.....89
FIGURA 32: EDS PONTUAL AMOSTRA GO_CEFET UV-5H PH=02. (A) PLACA DE GO MAIOR (B) PLACA DE GO MENOR 90
FIGURA 33: AMOSTRA GO-CTN SEM EXPOSIÇÃO AUMENTO (A) MENOR (B) INTERMEDIÁRIO (C) MAIOR.....93
FIGURA 34: AMOSTRA GO-CTN UV-5H PH=07: AMPLIAÇÕES (A) MENOR (B) INTERMEDIÁRIA (C) MAIOR.....95
FIGURA 35: AMOSTRA GO-CTN UV-5H PH=02. AUMENTO (A) MENOR (B) INTERMEDIÁRIO (C) MAIOR.....97
FIGURA 36: GRÁFICO FTIR DA AMOSTRA GO-CEFET.....99
FIGURA 37: GRÁFICO FTIR DA AMOSTRA GO-CTN 1001
FIGURA 38: ESPECTROSCOPIAS RAMAN DO GO-CEFET SEM EXPOSIÇÃO.....102
FIGURA 39: RAMAN GO-CEFET EXPOSIÇÃO UV-5H. A) PH = 2 B) PH = 7 C) PH = 12 103
FIGURA 40: ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS GO-CTN: A) EXPOSIÇÃO UV-5H E PH=2 UV B) EXPOSIÇÃO UV-5H E PH=7 C) SEM EXPOSIÇÃO UV.....105
FIGURA 41: DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS GO-CEFET SEM EXPOSIÇÃO UV.....107

FIGURA 42: DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS GO-CEFET: A) UV-5H PH=02 UV B) UV-5H PH=07 C) UV-5H PH=12 108
FIGURA 43: DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS GO-CTN: A) UV-5H PH=02 UV B) UV-5H PH=07 C) SEM EXPOSIÇÃO 110
FIGURA 44: TGA DAS AMOSTRAS GO-CTN 111
FIGURA 45: TGA DAS AMOSTRAS GO-CEFET 112
FIGURA 46: IMAGENS DA AMOSTRA DE FOTODEPOSIÇÃO A.3. (A) VISÃO SUPERIOR (B) VISÃO LATERAL 113
FIGURA 47: IMAGENS DA AMOSTRA DE FOTODEPOSIÇÃO B.2 114
FIGURA 48: IMAGENS DA AMOSTRA DE FOTODEPOSIÇÃO C.3. (A) VISÃO SUPERIOR (B) VISÃO LATERAL 114
FIGURA 49: MEV DAS AMOSTRAS GO-CTN + H2PTCL6 MENOR AUMENTO: (A) A.2, (B) A.3, (C) A.4 115
FIGURA 50: MEV DAS AMOSTRAS GO-CTN + H2PTCL6 MAIOR AUMENTO: (A) A.2, (B) A.3, (C) A.4 116
FIGURA 51: EDS PONTUAL DAS AMOSTRAS GO-CTN + H2PTCL6: (A) A.2, (B) A.3, (C) A.4 117
FIGURA 52: AMOSTRAS B GO-CEFET + H2PTCL6, MENOR AUMENTO: (A) B.2, (B) B.3, (C) B.4 119
FIGURA 53: AMOSTRAS B GO-CEFET + H2PTCL6, MAIOR AUMENTO: (A) B.2, (B) B.3, (C) B.4 120
FIGURA 54: EDS PONTUAL DAS AMOSTRAS GO-CEFET + H2PTCL6: (A) B.2, (B) B.3, (C) B.4 121
FIGURA 55: AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET, MENOR AUMENTO: (A) C.2, (B) C.3, (C) C.4 123
FIGURA 56: AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET, MAIOR AUMENTO: (A) C.2, (B) C.3, (C) C.4 124
FIGURA 57: EDS PONTUAL DAS AMOSTRAS GO-CEFET + GO-CTN: (A) C.2, (B) C.3, (C) C.4 125
FIGURA 58: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS A GO-CTN + H2PTCL6: A.2, A.3, A.4 127
FIGURA 59: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS A GO-CEFET + H2PTCL6: B.2, B.3, B.4 128

FIGURA 60: DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET: C.2, C.3, C.4 129

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- °C – Graus Célcius
- µm – Micrômetro
- AFC – Alkaline Fuel Cell
- CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- CVD – Deposição Química de Vapor
- DRX – Difração de raios-X
- DMFC – Direct Methanol Fuel Cell
- D.d.p – Diferença de potencial
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EDX – Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersiva
- EIS – Esprectroscopia de Impedânica Eletroquímica
- FC – Célula a combustível
- FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- g – Unidade de medida grama
- g/L – Unidade de medida de concentração grama por litro
- GDL – Gas Diffusion Layer (Camada de Difusão Gasosa)
- GO – Óxido de grafeno
- GPa – Unidade de medida Gigapascal
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- MEA – Membrane Electrode Assembly (Conjunto Membrana/Eletrodo)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell
- nm – Nanômetro
- ORR – Oxygen Reduction Reaction (Reação de Redução do Oxigênio)
- PAFC – Phosporic Acid Fuel Cell
- PEM – Proton Exchange Membrane
- PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell
- rGO – Óxido de grafeno Reduzido
- S/cm – Unidade de medida Siemens por centímetro (mede a mede a condutância elétrica)
- SOFC – Solid Oxide Fuel Cell
- Wt% – Porcetagem em peso

1. INTRODUÇÃO E RELEVÂNCIA

A preocupação com o impacto ambiental está presente na sociedade sobretudo nos últimos 50 anos, à perspectiva de uma crise financeira e humanitária causada pelas mudanças climáticas advinda dos processos naturais e/ou antrópicos, com perspectiva de graves consequências ao meio ambiente tanto na atualidade como para as gerações futuras, produzindo deterioração e externalidades socioambientais negativas e irreversíveis. Um dos primeiros passos para alertar sobre os problemas da degradação ambiental ocorreu em junho de 1972 em Estocolmo (Suécia), na Conferência das Organização das Nações Unidas (ONU). Essa foi considerada a primeira conferência mundial sobre o meio ambiente. Em junho de 1992 a ONU organizou a mais importante conferência sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, na cidade do Rio de Janeiro a Eco-92, quando houve o emblemático encontro de representantes de vários países. Nesse evento, as nações se comprometeram em buscar e incentivar tecnologias mais sustentáveis em prol da manutenção das condições favoráveis à vida no nosso planeta (CORDANI, 1992).

Contudo, mesmo passados quase meio século destes eventos ou iniciativas globais, e com vultosos investimentos públicos e privados em pesquisas ou ações intergovernamentais, ainda a humanidade não dispõe de tecnologias sustentáveis bem estabelecidas comercialmente para a geração de energia elétrica, transportes de cargas e/ou pessoas. De acordo com o relatório da agência americana de administração de informação em energia de 2019 (EIA, 2019), a queima oxidativa de combustível fóssil ainda é a principal fonte de suprimento energético, considerada uma das ações antrópicas (exercidas pelo homem) mais danosas ao meio ambiente tanto para obtenção de energia elétrica quanto para o transporte.

No âmbito das tecnologias de propulsão de veículos automotores, o apelo à redução do impacto ambiental advindo de seu funcionamento tem crescido consideravelmente nos últimos anos. O acordo de Paris, assinado por um grupo de países em 2015, acarretou em uma imensa pressão para as indústrias automobilísticas adequarem os seus produtos a uma realidade de redução na emissão de gases causadores do efeito estufa. Países Europeus como a Noruega, Bélgica, França e Reino Unido já se comprometeram a não

comercializarem veículos movidos unicamente por motores a combustão interna até 2030 e 2040 (HARE *et al.*, 2016).

Assim, os motores elétricos são a principal alternativa ecologicamente viável aos motores de combustão interna. Apesar de terem seu surgimento datado em meados do século 19, a propulsão elétrica para veículos automotores só se tornou comercialmente viável a partir da década de 90. Matulka (2014) afirma que esse fato está relacionado ao estabelecimento das baterias de lítio, pois permitia o funcionamento sem recarga de motores de alta potência por tempos comparáveis aos motores a combustão. Desde o lançamento do Prius em 1997 pela montadora Toyota, o qual foi primeiro carro de propulsão elétrica produzido em escala mundial, quase todas as grandes montadoras investiram em modelos de carros com motores elétricos (MATULKA, 2014).

Apesar da redução na emissão de gases de efeito estufa proporcionada por motores elétricos a base de baterias de lítio, quando se expande a utilização desse tipo de propulsão para uma escala global, a viabilidade ecológica desse tipo de tecnologia passa a ser contestável. No entanto, apesar de haver um ganho de eficiência energética dos motores elétricos, alguns contrapontos podem ser ressaltados. Primeiramente, a utilização em escala global de baterias de lítio para veículos acarreta na intensificação da exploração desse mineral, que já é amplamente explorado pela indústria eletroeletrônica. Segundamente, estima-se que ao se utilizar essa tecnologia, o consumo de energia elétrica pode subir em até 30%, acarretando em um aumento na emissão de gases do efeito estufa em razão da produção de eletricidade por usinas termoelétricas (SIOSHANSI, 2018). Frente a isso, as células a combustível vêm ganhando espaço nas pesquisas científicas e na indústria automobilística, uma vez que montadoras consagradas já veem essa tecnologia como alternativa ao funcionamento de motores elétricos.

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico similar às baterias. Seu princípio de funcionamento consiste na oxidação de um gás combustível no anodo da célula e na redução de um gás oxidante no catodo, o que gera corrente elétrica e outros produtos. Os eletrodos da célula são separados por um eletrólito e conectados por um circuito

externo, onde a corrente gerada pela célula é aproveitada. Em geral, o gás combustível utilizado é o H_2, o gás oxidante é o O_2, e o produto secundário é a água.

A utilização de células a combustível PEM (Polymer Electrolyte Membrane) conjugada com um reformador catalítico portátil traz a possibilidade de se manter a utilização de álcoois como combustível. Assim, além de se conservar a atual dinâmica de abastecimento de veículos, essa tecnologia proporciona uma redução na emissão de gases do efeito estufa (BOETTNER, 2004). Todavia, o catalisador mais utilizado no funcionamento das células a combustível PEM é a platina metálica que é um metal raro de pequena disponibilidade de exploração, e consequentemente alto valor agregado. Por isso, mesmo que a quantidade de platina utilizada na propulsão de um veículo automotor seja em torno de algumas gramas, ao se projetar um consumo global, a utilização de células a combustível acarretará em um aumento da exploração mineral (Relatório anual do departamento de energia de hidrogênio e células a combustível dos Estados Unidos DOE, 2018).

Diante desse cenário, o intuito deste trabalho foi a produção de um catalisador com potencialidade de aplicação em células a combustível do tipo PEM. O catalisador foi construído da deposição de partículas de platina provenientes do precursor comercial ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($H_2PtCl_6.6H_2O$). Tais partículas, foram dispersas sobre dois substratos de óxidos de grafeno reduzido poroso (GO-CTN) ou em pó (GO-CEFET), e obtidas através do método de fotodeposição com luz ultravioleta (UV). Além disso, foi realizado um estudo preliminar da influência dessa exposição à radiação UV sobre os suportes utilizados, visando a ocorrência de um processo de fotoredução dos GOs. Para se melhor entender a fotoredução dos GOs, estudou-se também a influência do pH da solução nesse processo.

2. OBJETIVOS E DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver o processo de fotodeposição de componentes ativos (catalisador para o anodo ou catodo) de célula a combustível PEM utilizando óxidos de grafeno parcialmente reduzido, como suporte, e a platina (Pt) em diferentes concentrações.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização dos dois óxidos de grafeno, antes da exposição à radiação UV;
- Estudar a capacidade de redução da radiação UV sobre grupos funcionais oxigenados dos óxidos de grafeno utilizados;
- Avaliar a influência do pH da solução na eficiência do processo de fotoredução dos suportes de catalisador;
- Comparar o efeito da exposição à radiação e a capacidade de ancorar as partículas de catalisador de cada suporte testado;
- Avaliar as concentrações de precursor catalisador metálico na capacidade de fotodeposição de partículas de catalisador;
- Caracterização físico-química de todas as amostras para confirmar a eficiência e reatividade da exposição à radiação UV nos materiais testados.

2.3. DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

A execução do planejamento proposto para esse trabalho foi prejudicado pelo advento da pandemia de COVID-19. Nesse cenário, o CEFET-MG por meio do MEMORANDO CIRCULAR Nº 125/2020 - DG/CEFETMG interrompeu as atividades presenciais em todos os campi e em todos os níveis de ensino. Por isso, não foi possível a realização da caracterização pelas técnicas de UV-Vis e ensaios eletroquímicos como a Voltametria Cíclica e a Curva de Potencial.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

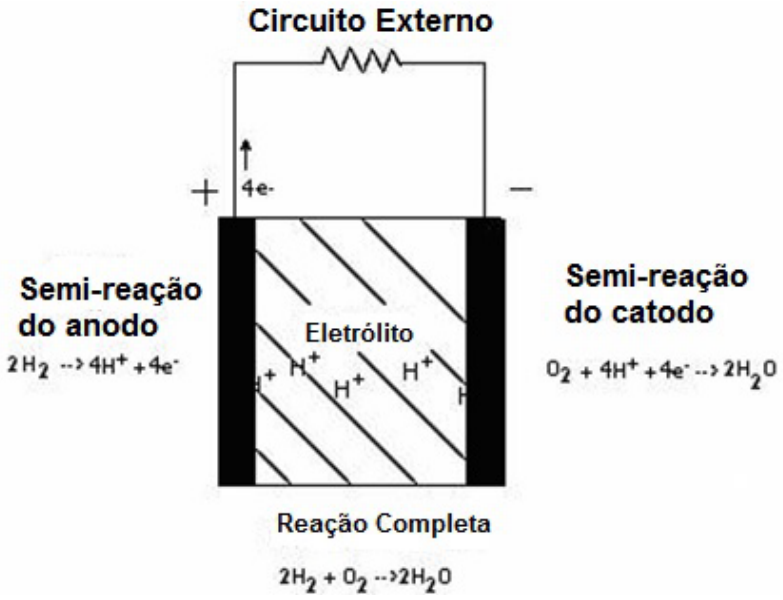
3.1. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (Fuel Cell - FC) são dispositivos que a partir da energia química contida em combustíveis é capaz de produzir energia elétrica, sendo tal transformação efetuada por meio de uma reação eletroquímica entre o combustível e um oxidante tendo como principal resíduo a água. Nesse processo não existe a necessidade de conversão de energia química para mecânica (Motor à combustão) e por fim em eletricidade, havendo portanto um ganho em eficiência e uma redução na emissão de gases poluentes (ARSHAD *et al.*, 2019).

3.2. CONTEXTO HISTÓRICO E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO GERAL

A célula a combustível foi inventada em 1839 pelo inglês Willian Grove que dedicou sua vida em pesquisas sobre geração de energia elétrica. O cientista descreveu em seu trabalho uma máquina capaz de produzir energia elétrica por meio da movimentação dos elétrons liberados na dissociação de moléculas de um combustível (Hidrogênio) para a formação de um produto de baixa energia (Água) a partir da oxidação dos íons gerados na primeira reação. O “aproveitamento” da movimentação dos elétrons foi feito pela separação da reação eletroquímica em duas semi-reações simultâneas ocorrendo uma em cada eletrodo. Tais eletrodos eram interligados por um circuito elétrico externo e imersos em um meio condutor de íons (GROVE, 1839), vide Figura 1.

Figura 1: Exemplo piloto de uma célula a combustível.



Fonte: Adaptada de imagem de domínio público

Para a produção de energia elétrica os eletrodos de uma FC devem ter uma contínua alimentação de hidrogênio na região do anodo e de oxigênio na região do catodo. Além disso, o eletrólito que separa os eletrodos deve ser capaz de conduzir apenas íons H^+ sendo assim um isolante para íons O^{-2}, pois assim pode-se garantir o transporte de íons do anodo para o catodo da célula e consequentemente a geração de uma corrente elétrica no circuito externo e produção de água (İNCI; TÜRKSOY, 2019).

Apesar de manter o mesmo princípio de funcionamento, as células a combustível atuais se apresentam de maneira diferente em relação a invenção de Grove. Como discutido anteriormente, o funcionamento básico de uma FC se consiste na transferência da energia contida no combustível para os elétrons nele contido, forçando-os a movimentação por um circuito externo. Tal transferência requer uma superfície reativa de contato capaz de dissociar as moléculas do combustível em íons (Catodo), um eletrólito para condução dos íons até a superfície reativa formadora dos produtos de baixa energia (Anodo). Atualmente, as células a combustível possuem uma forma planar e porosa, para ampliar a área superficial de contato do catodo e anodo e consequentemente a eficiência da célula (O'HAYRE *et al.*, 2016).

As principais características que atraem cientistas a desenvolverem pesquisas e projetos sobre as células a combustível são a simplicidade de seu funcionamento e seu benefício ao meio ambiente com a produção de água como principal resíduo. A atração pela simplicidade de seu funcionamento reside no fato de que as FCs produzem energia por meio de uma reação eletroquímica, eliminando as limitações termodinâmicas existentes em motores convencionais à combustão, as quais diminuem a eficiência na utilização de combustíveis para a produção de eletricidade (BREEZE, 2018b).

Contudo, desde a invenção de Grove uma máquina capaz de gerar energia de forma simples e sustentável ainda não se estabeleceu em nossa sociedade. Com o passar dos anos o aperfeiçoamento das células a combustível agregaram valor a mesma, resultando em um alto custo de produção de energia ($/Kw). Esse aumento é devido a utilização de materiais nobres e de processos de fabricação não convencionais. Por isso, o foco das pesquisas atuais em células a combustível está no aumento da eficiência energética e na vida útil das mesmas, para assim reduzir o custo total de produção de energia (BEHLING, 2013).

3.3. TERMODINÂMICA

Células a combustível como qualquer outra máquina capaz de fazer uma transformação de energia não possui eficiência total nesse processo. De maneira simplória a eficiência energética de uma FC pode ser estimada como a razão da energia gerada como eletricidade sobre o custo energético para essa transformação mediante a oxidação de um combustível. Essa eficiência pode ser medida tanto na qualidade da energia elétrica gerada (Diferença de potencial elétrico, d.d.p.), quanto na quantidade (Corrente, i) (MITSUSHIMA; GOLLAS; HACKER, 2018), vide Eq. 1.

$$Efi_{\%} = \frac{Energia\ gerada}{Custo\ energético} = \frac{Energia\ elétrica}{Energia\ química} = \frac{I\ real}{I\ teórico}\ x\ \frac{V\ real}{V\ teórico} \qquad \text{(Equação 1).}$$

- $Efi_{\%}$ = Eficiência da conversão energética da célula;
- $I_{(real,\ teórico)}$ = Corrente real e teórica;
- $V_{(real,\ teórico)}$ = D.d.p. real e teórica;

Todavia, o custo energético e consequentemente a energia gerada está intimamente relacionado com uma montagem eficaz da FC. Em algumas situações o gás hidrogênio

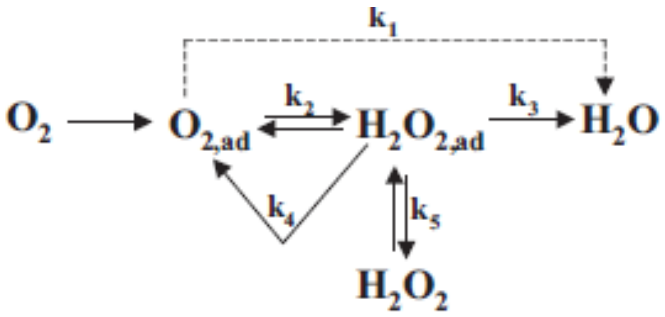
utilizado na célula como combustível é produzido por uma reforma catalítica de outro combustível como o metanol, nesses casos a eficiência da FC passa estar inter-relacionada também com a eficiência do reformador de combustível e da distribuição do hidrogênio até a célula. Além disso, outros fatores referentes a montagem da célula que podem causar perda de eficiência são: (REIMER *et al.*, 2018)

- Ineficiência no transporte de gases nos eletrodos;
- Ineficiência da ação do catalisador nas semi-reações eletroquímicas;
- Ineficiência no transporte de prótons pelo eletrólito;
- Arraste de água por solvatação no transporte dos prótons;
- Difusão reversa de água do catodo para o anodo;
- Difusão de gás hidrogênio do anodo para o catodo;

3.4. CINÉTICA DE REAÇÃO

A cinética de reação das reações eletroquímicas é a peça chave para o entendimento dos acontecimentos que podem causar a perda de eficiência de uma célula a combustível. No caso das FC de hidrogênio deve-se destacar a influência massiva da semi-reação de redução do oxigênio (Oxigen reduction reaction, ORR) na eficiência total do processo. Tal reação é cerca de 6 ordens de grandeza mais lenta que a semi-reação de oxidação do hidrogênio e exige, na maioria dos casos, uma concentração maior de catalisador, maiores pressões de injeção de gás e uma impecável retirada de gases não utilizados e de água gerada como subproduto (ZENG *et al.*, 2018).

A lentidão da reação de redução do oxigênio pode ser explicada pela sua complexidade. Os diferentes caminhos de reação, a possível formação de subprodutos e a grande quantidade de elétrons são as principais características que dificultam esse processo (MARKOVIC; ROSS, 2001). Wroblowa e colaboradores (1976) construiu um esquema mostrando os caminhos possíveis para a ORR destacando a constante de velocidade de reação k para todas as possibilidades, vide Eq. 2.



(Equação 2).

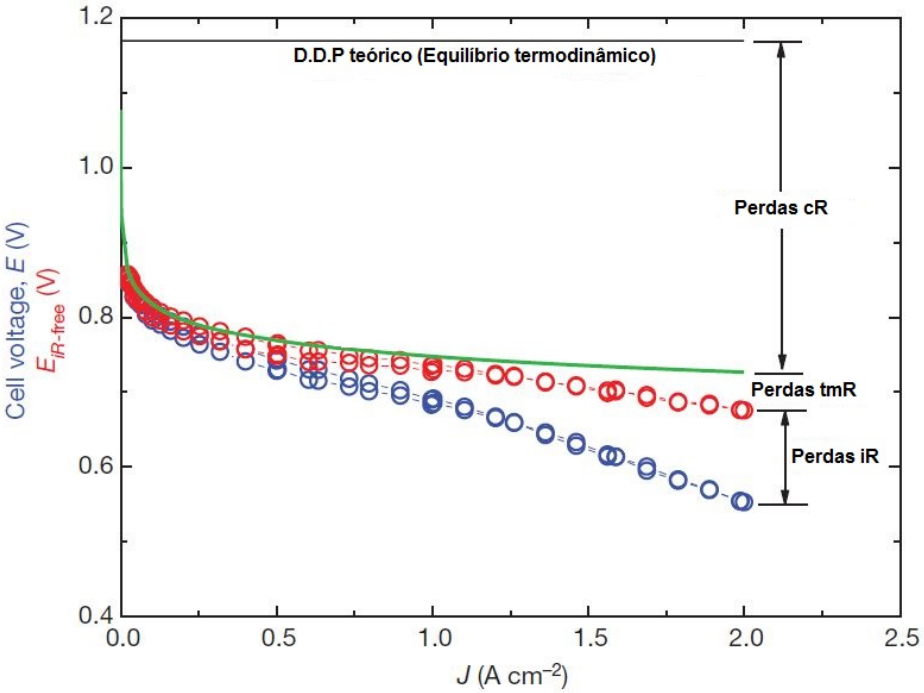
- K_1 = Representa a velocidade de reação mais lenta de todas a qual envolve diretamente 4 elétrons para a redução direta do gás oxigênio para água;
- K_2 = Velocidade da redução do O_2 para o peróxido de hidrogênio utilizando 2 elétrons, caminho preferencial da ORR.
- K_3 = Velocidade de reação da redução do peróxido de hidrogênio para água utilizando 2 elétrons, continuação do caminho preferencial da ORR.
- K_4 = Velocidade de reação de retorno do peróxido de hidrogênio adsorvido para gás oxigênio, principal contribuição para a lentidão da ORR.
- K_5 = Velocidade de reação da liberação de peróxido de hidrogênio para o meio, contribuindo também pra ineficiência da ORR.

O conhecimento das diferentes possibilidades na redução do oxigênio indica a importância da superfície de contato de catalisador disponível para a ocorrência da ORR. Por isso, a área superficial preenchida efetivamente por catalisador em uma célula a combustível é uma das variáveis mais importante na obtenção da densidade de corrente gerada por ela, pois tal superfície é o local preferencial para a ocorrência da adsorção do gás oxigênio e da consequente reação de redução (O'HAYRE *et al.*, 2016).

A influência da ORR na eficiência de uma FC pode ser demonstrada por meio de um gráfico de polarização da célula, ou seja, a variação da diferença de potencial com o aumento da corrente. Debe (2012) em seu estudo afirma que pode-se identificar três diferentes causas para a queda de potencial elétrico: a perda cinética referente a lentidão da ORR, a resistência elétrica intrínseca aos materiais e o contato de suas superfícies, e o aumento da ineficiência da ação dos catalisadores a altas densidades de corrente. O autor mostra graficamente as quatro diferentes curvas de polarização de uma célula a

combustível do tipo PEM (Proton Exchange Membrane, membrana de condução protônica), vide Figura 2 (DEBE, 2012).

Figura 2: Curvas de polarização de uma célula a combustível do tipo PEM.



Fonte: Adaptado de *Debe 2012.*

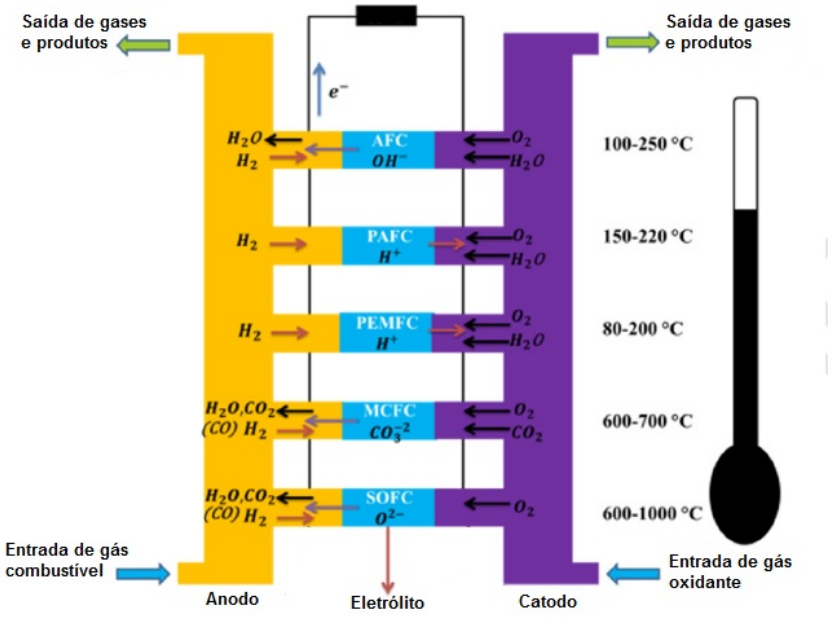
- Curva azul: Curva de polarização da célula contabilizando todas as perdas de potencial citadas.
- Curva vermelha: Curva de polarização da célula retirando as perdas relacionadas a resistência intrínseca aos materiais e suas superfícies (Perdas irreversíveis, **perdas iR**).
- Curva verde: Curva de polarização considerando apenas as perdas relacionadas a cinética de reação da ORR (**Perdas cR**), descondiderando as perdas iR somadas as perdas por transporte de massa (**Perdas tmR**).
- Curva preta no topo da figura: Curva referente ao potencial elétrico em circuito aberto (Teórico), ou seja, corrente = 0. Para a célula em questão o valor é de 1,169 V.

3.5. TIPOS E MODELOS

Atualmente existem diversos tipos e modelos de células a combustível os quais possuem semelhança em seu princípio de funcionamento geral, mas se diferenciam em relação ao tipo de combustível utilizado, temperatura de operação, tipo de catalisador e configuração dos eletrodos (İNCI; TÜRKSOY, 2019). Em 2013, a empresa Fuel Cell Today uma das líderes de mercado em células a combustível publicou um documento de revisão bibliográfica em FCs o qual definiu-se 6 diferentes tipos de células a combustíveis comercialmente estabelecidas até então (vide Figura 3) (FUEL CELL TODAY; MATTHEY, 2013):

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)
2. Alkaline Fuel Cell (AFC)
3. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)
4. Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)
5. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)
6. Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Figura 3: Esquema de funcionamento das células a combustível do tipo PEMFC, AFC, MCFC, PAFC, SOFC.



Fonte: *Adaptado de* (IQBAL; REHMAN; SIDDIQUE, 2019).

As células a combustível do tipo PEM são células que utilizam uma membrana polimérica capaz de conduzir prótons como eletrólito. Utiliza como eletrólito uma membrana polimérica capaz de conduzir cátions em seu interior, permitindo o transporte de prótons do anodo para o catodo da célula completando a reação eletroquímica geral. Suas principais características são o funcionamento a baixa temperatura, e bom desempenho em ciclos rápidos de funcionamento (MEHTA; COOPER, 2003).

Células a combustível de Carbonato Derretido (Molten Carbonate FC) foram teorizadas no inicial da década de 1920, mas sua construção se deu apenas na década de 50 pelo holandês G.H.J. Broers. O princípio de funcionamento desse dispositivo está na dissociação do eletrólito composto de sais metálicos que produzem carbonato. Em contato com o combustível a reação de oxidação acontece com o consumo de carbonato gerando CO_2 e dois elétrons, os quais são consumidos no catodo restituindo o carbonato para o eletrólito. Suas principais características são o funcionamento a altas temperaturas e a alta capacidade de geração de eletricidade (CASSIR *et al.*, 2016).

As PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) são células a combustível que utilizam um compósito de ácido fosfórico líquido, imerso em uma estrutura porosa de carboneto de silício como eletrólito. Seu princípio de funcionamento é idêntico ao das células tipo PEM tendo como diferença apenas reação de condução protônica, devido a diferente estrutura de seus eletrólitos. Suas principais características são o funcionamento a altas temperaturas conjugado com uma baixa emissão de CO_2 (EAPEN; SUSEENDIRAN; RENGASWAMY, 2016).

Células a combustível do tipo Óxido Sólido (SOFC) são capazes de produzir eletricidade de forma análoga as células do tipo PEM e PAFC, entretanto o eletrólito utilizado por elas é aniônico, ou seja, transporta ânions e não cátions. De maneira geral, os materiais utilizados como eletrólitos em FCs do tipo óxido sólido são compósitos cerâmicos/metálicos conhecidos como “cermets” em inglês. Tais materiais são capazes de formar uma estrutura porosa de boa condutividade tanto eletrônica quanto iônica. A principal característica das SOFC é o funcionamento a temperaturas extremamente altas

(Em torno 1000ºC) o que aumenta a velocidade das reações de oxidação do combustível e redução do oxigênio (FARO *et al.*, 2016).

As células a combustível alcalinas (AFC) são células com o mesmo princípio de funcionamento das FC do tipo PEM e PAFC, tendo novamente sua principal diferença na composição química do eletrólito utilizado. O eletrólito de uma AFC é composto basicamente por uma solução concentrada de uma base, sendo o hidróxido de potássio o mais utilizado. Tal composição incentiva a ocorrência da reação de redução do oxigênio (ORR) que a parte mais lenta de uma célula a combustível a hidrogênio. As principais características das AFCs são a ampla variedade de temperaturas de operação, além da não utilização de metais nobres como catalisador a altas temperaturas. (BREEZE, 2018a).

Directed Methanol Fuel Cells são células a combustível de funcionamento praticamente idêntico as células do tipo PEM pois utiliza membranas polimérica trocadoras de prótons como eletrólito, porém com subprodutos e reagentes diferentes. Como nome sugere “Células a combustível de Metanol direto” o principal reagente utilizado é o metanol o qual sofre oxidação no anodo produzindo CO_2 como subproduto. Suas principais características são o funcionamento em baixa temperatura e a utilização de combustível natural diretamente na produção de eletricidade (SAMIMI; RAHIMPOUR, 2018).

A tabela 1, a seguir, baseada na revisão bibliográfica publicada pela empresa Fuel Cell Today resume e compara os seis tipos de células a combustível em cinco características:

Tabela 1: Quadro comparativo entre os diferentes tipos de células a combustível

Tipos	PEMFC	DMFC	MCFC	PAFC	SOFC	AFC
Material do Eletrólito	Membranas poliméricas catiônicas	Membranas poliméricas catiônicas	Carbonatos na fase líquida	Ácido fosfórico líquido	Compósito cerâmico metálico	Solução Hidróxido de potássio
Temperatura de Operação	80-200ºC	60-130ºC	600-700ºC	150-220ºC	600-1000ºC	50-250ºC
Eficiência elétrica	40-60%	40%	45-60%	35-40%	50-65%	45-60%
Potência elétrica	<250kW	<100kW	>200kW	>50kW	<200kW	>20kW
Possíveis aplicações	Automóveis, Aeronaves	Estações de produção estacionárias	Estações de produção estacionárias	Estações de produção estacionárias	Estações de produção estacionárias	Submarinos e aeronaves espaciais

Fonte: Próprio autor, referência (FUEL CELL TODAY; MATTHEY, 2013).

O custo, desempenho e durabilidade ainda são desafios fundamentais na indústria de células a combustível. Segue algumas linhas de pesquisas mais promissoras sobre as atividades de desenvolvimento de células a combustível:

- Custo— A platina representa um dos maiores componentes de custo de uma célula a combustível, muito do P&D se concentra em abordagens que aumentarão a atividade e a utilização dos catalisadores atuais do grupo platinum group metal (PGM) e da liga PGM, bem como abordagens catalisadoras não-PGM para aplicações de longo prazo.
- Desempenho— Para melhorar o desempenho da célula a combustível, a P&D se concentra no desenvolvimento de eletrólitos de membrana de troca de íons com maior eficiência e durabilidade a um custo reduzido; melhorar os conjuntos de eletrodos de membrana (MEAs) através da integração de componentes MEA de última geração; desenvolvimento de modelos de transporte e experimentos in-situ e ex-situ para fornecer dados para validação de modelos; identificar mecanismos de degradação e desenvolver abordagens para mitigar seus efeitos; e manter atividades principais em componentes.

- Durabilidade— Um fator de desempenho fundamental é a durabilidade, em termos de uma vida útil do sistema de células a combustível que atenderá às expectativas do aplicativo. As metas de durabilidade do DOE para células a combustível estacionárias e móveis são de 40.000 horas e 5.000 horas, respectivamente, em condições operacionais realistas. Nas aplicações mais exigentes, as condições de operação realistas incluem impurezas no combustível e no ar, partida e parada, congelamento e descongelamento, e ciclos de umidade e carga que resultam em tensões na estabilidade química e mecânica dos materiais e componentes do sistema de células a combustível. A P&D se concentra em entender os mecanismos de degradação das células e desenvolver materiais e estratégias que os mitigarão.

3.6. CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEM

As células a combustíveis de membrana polimérica ou PEMFC (Sigla em inglês para células a combustível do tipo PEM) vêm ganhando espaço no ramo científico e industrial como tecnologia promissora para a geração de energia mais limpa e sustentável. O governo dos Estados Unidos da América divulgou em 2013 um relatório sobre o mercado e a comercialização das células a combustível destacando dois pontos básicos: a quantidade de energia elétrica produzida por células a combustível no mundo e o preço por quantidade produzida. O relatório traz dados do período entre 2008 e 2012 mostrando um aumento de 321% de unidades comercializadas nesse período, saindo de cerca de 5.000 unidades em 2008 para 30.000 unidades em 2012. Tal aumento na comercialização resultou no crescimento de 100% na produção de energia por células a combustível no mundo, subindo de 60 MW em 2008 para mais de 120 MW em 2012 (CURTIN; GANGI, 2013).

3.6.1. CONTEXTO HISTÓRICO

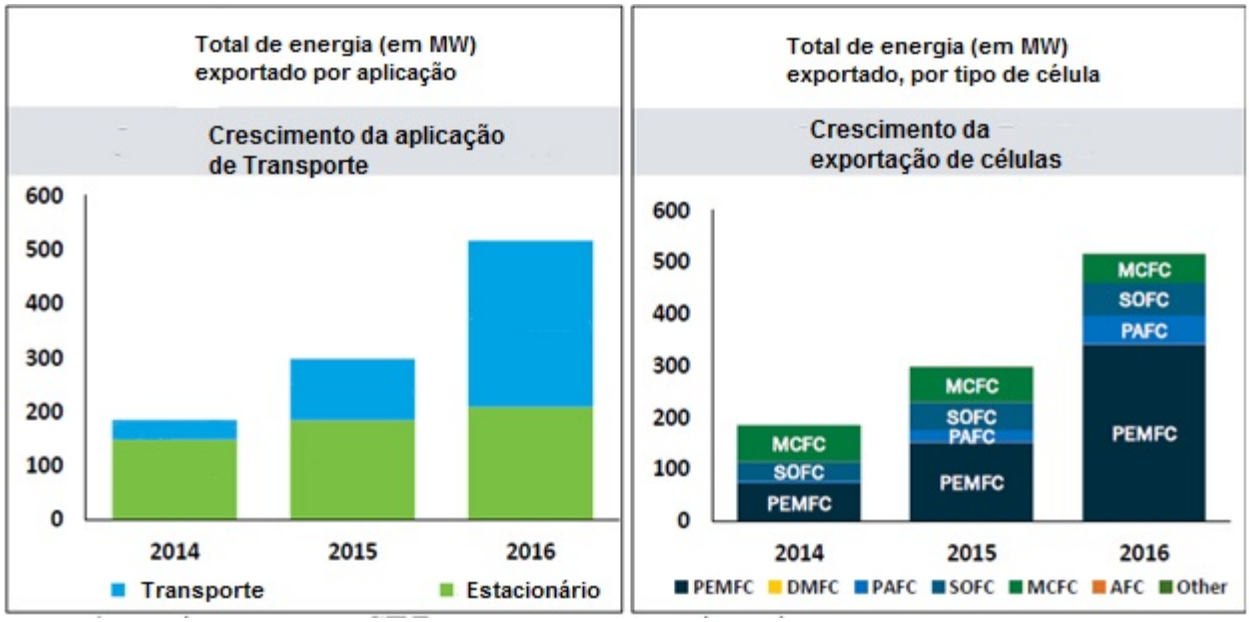
A célula a combustível do tipo PEM: Proton Exchange Membrande (Membrana de troca protônica) ou Polymer Electrolyte Membrane (Membrana Eletrólito polimérica) foi inventada pelos cientistas Thomas Grubb e Leonard Niedrach empregados na empresa

americana General Electric (GE) em 1960. O grupo trabalhava em um programa financiado pelo exército dos Estados Unidos da América no intuito de desenvolvimento de tecnologias para emprego militar. No entanto, a primeira aplicação das células a combustível dos cientistas foi dada pela NASA em seu programa aeroespacial Gemini, o qual lançou sondas tripuladas para a órbita terrestre entre os anos de 1962 e 1965. As PEMFC foram utilizadas como fonte secundária de eletricidade pois produzia energia elétrica a partir do combustível aeroespacial H_2, além de gerar como subproduto a água utilizada para umidificar a atmosfera interna das sondas (BREEZE; BREEZE, 2017).

Moreno e seus colaboradores em 2015 destacou a importância de investimentos governamentais e de parcerias entre grandes empresas para a estimulação e comercialização de células a combustível, principalmente as do tipo PEM. Em seu artigo os autores pontuaram o programa japonês na utilização de células a combustível em plantas estacionárias para geração de eletricidade para uso doméstico, colocando o Japão como o maior líder no mercado de FCs. Ou investimento governamental citado é o incentivo fiscal que o governo dos Estados Unidos deu a grandes empresas nacionais e internacionais em seu território para o investimento em células a combustível como alternativa a geração de eletricidade. Por último, acordos entre empresas automobilísticas como entre a BMW e Toyota, Ford e Nissan garantiu a estimulação por parte do setor privado no investimento em tecnologias células a combustível do tipo PEM (GUERRERO MORENO *et al.*, 2015).

Em 2018 o departamento de eficiência energética e energias renováveis americano divulgou novamente um documento de revisão do mercado de células a combustível, o qual pela primeira vez mostrou dados de comercialização de veículos elétricos movidos à FC. Outro apontamento muito importante feito pela instituição é o crescimento da utilização de células PEM em relação aos outros tipos de células a combustível. O gráfico abaixo divulgado pela agência, ilustra tanto o crescimento de exportação de células PEM, quanto o crescimento de comercialização de células a combustível para aplicação em transporte. Tais crescimentos são avaliados em megawatts exportados (vide figura 6) (SATYAPAL, 2018), vide Figura 4..

Figura 4: Esquema de funcionamento das células a combustível do tipo PEMFC, AFC, MCFC, PAFC, SOFC.



Fonte: *Adaptado de (*SATYAPAL, 2018).

Em seguida, alguns exemplos de indústrias e setores técnicos alvos relevantes de interesse no aprimoramento ou na pesquisa e desenvolvimento (P&D) com células a combustível (FUEL CELL TODAY; MATTHEY, 2013):

- Pilhas e componentes da membrana de eletrólito do polímero para aplicações de transporte leves;
- Umidificadores e sistemas de compressões de ar;
- Conectores elétricos e montadores de pilhas;
- Armazenamento seguro e portátil de gases;
- Indústria polimérica e de produção de resinas.

3.6.2. PRÍNCIPIO DE FUNCIONAMENTO

O dispositivo de uma célula a combustível do tipo PEM é composto por três tipos de componentes: Um conjunto de membrana/eletrodo (Membrane-Electrode Assembly, MEA), duas placas bipolares para a entrada e saída de gases, e dois selos para consolidar a célula em uma unidade. O conjunto membrana/eletrodo é o mais importante

de toda célula por ser o eletrólito e meio separador das duas semi-reações da FC. Por isso, os componentes da MEA são devidamente adequados para a semi-reação a qual serão expostos, e tais componentes são: a membrana de condução protônica, a camada microporosa de catalisador e a camada de difusão gasosa. Por último, os eletrodos da célula são interligados por meio de um circuito externo o qual a corrente elétrica é forçada a passar para se completar a reação eletroquímica global (MEHTA; COOPER, 2003).

As placas bipolares (PB) são responsáveis por guiar os gases (Oxidante e combustível) dos seus respectivos canais de entrada conectados em lados opostos da célula até a MEA. Em contato com o conjunto membrana/eletrodo pela camada de difusão gasosa, os gases permeiam o seu interior de forma a ocupar toda a superfície da membrana e se aproximar da camada de catalisador, onde ocorrerá as semi-reações eletroquímicas. No anodo, o gás hidrogênio oxida liberando cátions H^+ e elétrons os quais ambos serão conduzidos para o catodo, íons pela membrana de condução protônica e elétrons por um circuito externo. No catodo a semi-reação de redução do gás oxigênio ocorre simultaneamente devido a ação de catalisadores e no encontro do ânion O^{2-} com os cátions e elétrons vindos do anodo da célula, ocorre a formação de água que é conduzida pela camada de difusão gasosa até as placas bipolares para sua retirada. A corrente elétrica gerada no transporte de elétrons entre o anodo e catodo pode ser aproveitada para diversos fins (LI, XIANGUO; SABIR, 2005).

3.6.3. MEMBRANA DE CONDUÇÃO PROTÔNICA

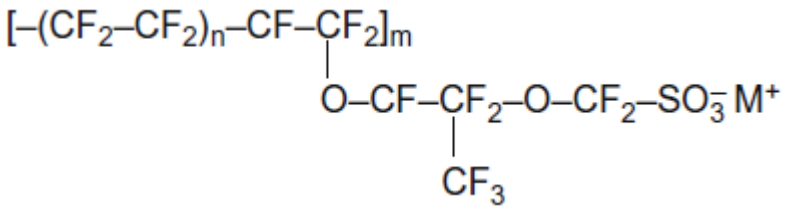
A membrana de condução protônica é o componente do conjunto membrana/eletrodo que é responsável pela função de eletrólito, ou seja, condução de íons entre o anodo e o catodo da célula. Além disso, a membrana deve servir de barreira para os outros reagentes e produtos presentes na célula, como: combustível, elétrons e gases oxidantes, evitando o envenenamento e a deterioração da FC. Em resumo, as principais características de uma membrana de condução protônica para células a combustível do tipo PEM são: (REIMER *et al.*, 2018)

- Alta condutividade iônica;

- Impermeabilidade à gases e elétrons;
- Alta estabilidade química;
- Alta resistência mecânica;

Essas características são preenchidas pela classe de materiais dos polímeros condutores de íons, chamados em inglês de “Ionic-polymers” ou “Ionomers”. Tais materiais apresentam uma cadeia principal rígida de monômeros como etileno ou estireno, e ramificações terminadas em grupos funcionais como os ácidos carboxílicos (COOH) ou sulfônicos (SO_3H), fluoreto de sulfonil (SO_2F), dentre outros. A organização estrutural formada por esses polímeros pode ser dividida em regiões de condução protônica gerada por pequenos aglomerados de grupos funcionais e regiões de não condução gerada pelos emaranhados das cadeias principais, conferindo resistência mecânica a membrana (MAKOWSKI *et al.*, 1980).

O material mais comercialmente difundido da classe de polímeros condutores de íon é o Nafion®, o qual foi desenvolvido no final da década de 60 pelo cientista americano Walther Grot, na empresa Dupont. Também chamado em inglês de “Perfluorosulphonate Ionomer”, é um copolímero de tetrafluoretileno e éter vinílico perfluorado com terminações funcionais de fluoreto de sulfonil com a seguinte estrutura química (Eq.3):



(Equação 3).

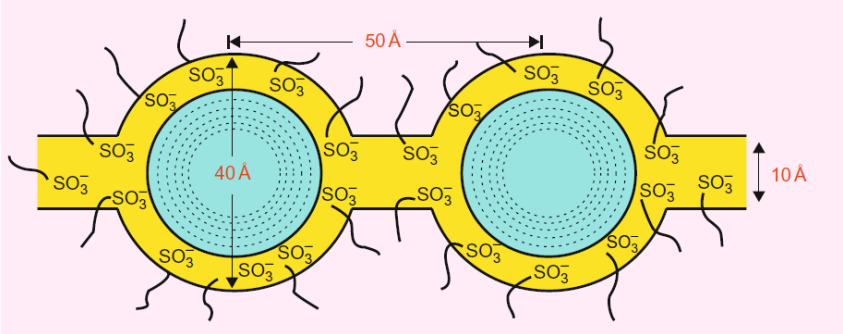
Devido a sua cadeia polimérica ser complexa e rígida, o peso molecular do Nafion não pode ser determinado por técnicas de caracterização utilizadas atualmente. Portanto, para avaliar a relação do tamanho da cadeia polimérica com sua atividade de condução protônica utiliza-se o peso equivalente (PE), o qual relaciona o peso em gramas de Nafion seco com a quantidade em mol de grupos funcionais de ácido sulfônico gerados em sua forma hidratada. De posse do PE, é possível determinar a grandeza chamada:

capacidade de troca de íons (Ion-exchange capacity, IEC) utilizada na comparação de eficiência entre polímeros condutores de íons (SAITO *et al.*, 2004).

As relações empíricas criadas para determinar a capacidade de troca protônica realizada por polímeros como o Nafion, traduzem a complexidade de entendimento que tal fenômeno envolve. Existe para a comunidade científica dois modelos teóricos que explicam a condução protônica por tais polímeros, ambos baseados na organização das regiões polares e apolares dos compostos (RAMKUMAR, 2011):

- Modelo de Micelas (Bifásico):

Figura 5: Ilustração do modelo de Micelas

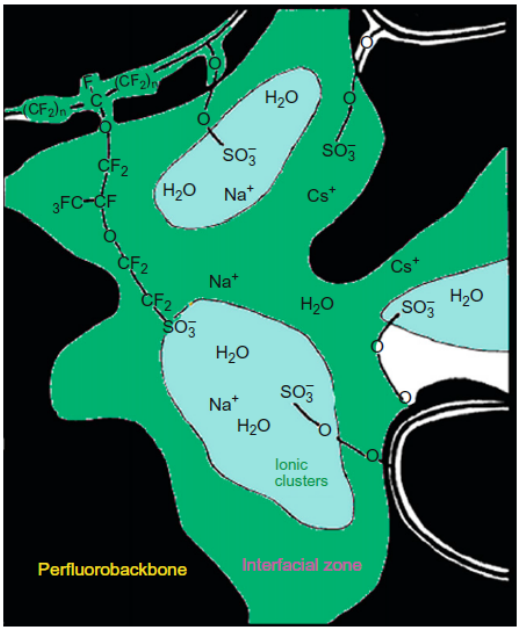


Fonte: *Adaptado de* (IQBAL; REHMAN; SIDDIQUE, 2019).

O modelo propõe uma organização similar a micelas onde as terminações de ácido sulfônico formaria aglomerados envolvendo moléculas de água, aprisionando-as. Isso criaria uma rede de ligações cruzadas transientes (Fase aquosa) envoltas em uma matriz rígida de tetrafluoretileno (Fase sólida).

- Modelo de com fase transição:

Figura 6: Ilustração do modelo com fase de transição



Fonte: *Adaptado de* (IQBAL; REHMAN; SIDDIQUE, 2019).

O modelo introduz uma terceira fase de transição envolvendo a fase aquosa e composta por cadeias de tetrafluoretileno, as terminações éter das ramificações e terminações de ácido sulfônico ligados a cátions (H^+, Na^+, etc.).

3.6.4. CAMADA DE CATALISADOR

3.6.4.1. INTRODUÇÃO

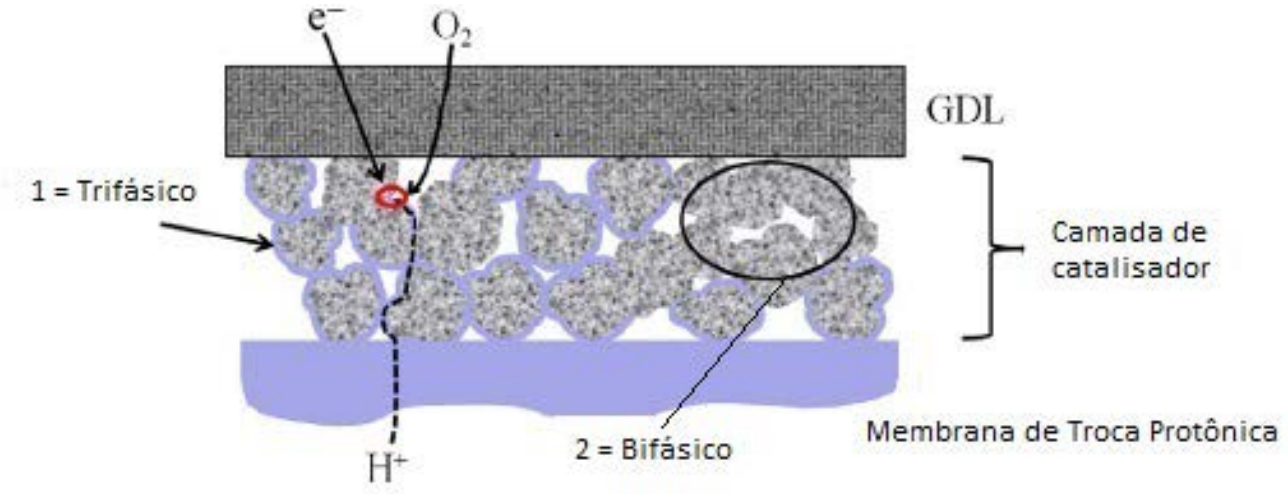
A camada de catalisador (CL) é responsável por providenciar condições favoráveis para o acontecimento das semi-reações eletroquímicas (Oxidação e redução) de uma célula à combustível, sendo essas: A presença de partículas de um catalisador metálico em um suporte condutor de elétrons e canais de veiculação dos gases reagentes e produtos. Portanto, a CL é o ponto crucial de uma célula a combustível e deve apresentar uma excelente sinergia com suas camadas vizinhas, para facilitar o transportes dos reagentes tanto do lado externo quanto do interno da célula (UCHIDA, 2006).

A platina é o catalisador metálico mais bem estabelecido para ambas as semi-reações eletroquímicas de uma FC, entretanto esse metal é um dos mais raros na crosta terrestre possuindo consequentemente um alto valor agregado (BLADERGROEN *et al.*, 2012).

Portanto cientistas se mobilizaram para redução de consumo de platina e consequente diminuição no preço pago por quilowatt/hora, como por exemplo, na utilização de ligas metálicas de platina e outros metais (BING *et al.*, 2010), utilização de catalisadores metálicos a base de outros metais nobres como Irídio, Ósmio, Paládio, etc (CHEN, ZHONGWEI *et al.*, 2011).

Para que as reações eletroquímicas aconteçam, a estrutura da camada de catalisador deve permitir a maior área superficial trifásica possível em distribuição com regiões bifásicas. As reações de oxidação do hidrogênio e redução do oxigênio acontecem apenas no volume onde: existe o contato entre três fases distintas: 1) As partículas de catalisador conectada ao circuito externo fornecendo elétrons (Fase sólida), os prótons presentes na água da membrana de Nafion (Fase líquida), e os reagentes combustível e oxidante (Fase gasosa). Isso significa que em regiões de contato entre duas fases apenas como em porosidade fechada ou com baixa molhabilidade não há reações eletroquímicas. Por isso, para uma boa performance o conjunto membrana/eletrodo deve alcançar a máxima sinergia entre transporte de íons, de elétrons e de gases, buscando a maximização da área superficial de contato trifásico (SQUADRITO, 2018), vide figura 7.

Figura 7: Estrutura da camada de catalisador, evidenciando os contatos: 1-Trifásico, 2-Bifásico



Fonte: *Adaptado de* (SQUADRITO, 2018).

A necessidade de uma maior área de contato trifásico é bem mais acentuada no catodo da célula a combustível. Como discutido anteriormente, a reação de redução do oxigênio é a etapa mais lenta da eletroquímica da célula, podendo causar até 80% das perdas de potencial do sistema. Além disso, nas aplicações reais das células a combustível a performance final ainda pode ser mais prejudicada devido a utilização do gás ar atmosférico como gás oxidante, o qual contém apenas 20% de oxigênio e pode conter outros gases poluentes que podem acelerar o processo de envenenamento do dispositivo. Por esses fatores, a grande parte dos estudos focam em catalisadores para o catodo, com um contingente de catalisador metálico muito maior em relação ao anodo, na tentativa de balancear as possíveis perdas (MAJLAN *et al.*, 2018).

A área de superfície de contato de catalisador é crucial para a determinação de uma das propriedades mais importantes de uma célula a combustível, a densidade de corrente (J, em amperes por cm^2) gerada por ela. Tal propriedade pode ser calculada pela seguinte relação matemática: $J = S \cdot f \cdot i$; sendo as variáveis (DEBE, 2012):

- S = área superficial eletroquimicamente ativa, determinada pela razão entre a área superficial recoberta por platina sobre a área superficial total da célula;
- i = corrente ideal obtida equações termodinâmicas ou corrente empírica medida por experimentos;
- f = Fator de forma relacionado ao livre caminho médio estrutural, quantificado por uma relação entre a área superficial total e a espessura da CL.

Além do método de confecção da tinta de catalisador, os métodos de deposição das partículas de catalisador em seus suportes, também é importante para a confecção de uma célula a combustível de alta performance. Tais métodos podem ser divididos em 3 categorias: Deposição mecânica em filmes finos, eletrodeposição e deposição física a vapor (PVD). A deposição mecânica corresponde na mistura dos pós de catalisador e suporte imersos no solvente precursor da tinta. Por meio de agitação manual com espátulas e bastões, agitação magnética, ou agitação por ultrassom, as partículas de catalisador são dispersas e unidas a seus suportes, prosseguindo para a confecção de

filmes finos de tinta os quais terão o excesso de solvente retirado através de evaporação ou aplicação de vácuo. Após o espalhamento da tinta em um substrato para a formação do filme fino, uma diferença de potencial elétrico pode ser aplicada para impulsionar a dispersão das partículas de catalisador em seu suporte e consequentemente na tinta, sendo tal processo classificado como eletrodeposição. O tipo de substrato, as características do campo elétrico, o tempo de exposição e a posição de aplicação são variáveis possíveis para o aprimoramento de sua célula a combustível (WEE; LEE; KIM, 2007).

Visando a redução da quantidade de platina utilizado em uma PEMFC, o grupo de pesquisa liderados por Ostroverkh em 2018 utilizaram a deposição física a vapor por meio de um “magnetron sputtering” para a confecção de uma camada de catalisador sem a presença de ionômeros em solução. Magnetron sputtering é um aprimoramento da técnica de PVD clássica utilizado o auxílio de um campo eletromagnético o qual é capaz de direcionar a deposição das partículas de platina ejetadas da superfície do alvo utilizado, além de aumentar a força com que as mesmas aderem à superfície da amostra de suporte de catalisador utilizado (Papel de carbono + Teflon). Somado a esse efeito, os autores utilizaram o mesmo equipamento para realizar a deposição de óxido de cério com o intuito de desgastar a superfície do suporte e aumentar a dispersão de platina devido a interação da mesma com o óxido. O grupo de pesquisa concluiu que o método de deposição utilizado foi eficaz principalmente para a reação de redução do oxigênio no anodo da célula (OSTROVERKH *et al.*, 2019).

Outra abordagem na tentativa de desenvolver métodos de deposição de platina em suportes, Estudillo e colaboradores (2016) fizeram um estudo da fotodeposição de nanopartículas de platina em compósitos de titânia e carbono (TiO_2-C). O processo de fotodeposição foi realizado em uma câmara de atmosfera controlada e lâmpadas de iluminação UV onde foi adicionada a solução dos suportes TiO_2-C dissolvidos em água mais um sal contendo platina ($H_2PtCl_6 + 6H_2O$) diluído em álcool isopropílico, as quais foram expostas a luz UV por 3 horas. Utilizando técnicas de caracterização como a microscopia eletrônica de varredura e a difração de raio-X, o grupo confirmou a adesão das nanopartículas de platina no suporte de catalisador, e utilizando uma célula de teste

eletroquímico de três eletrodos os pesquisadores provaram um ganho de eficiência na área eletroquimicamente ativa do catalisador feito por eletrodeposição em relação a um catalisador de Pt/C comercial (ESTUDILLO-WONG *et al.*, 2016).

3.6.4.2. MATERIAIS SUPORTE DE CATALISADOR

A morfologia da CL é crucial para a garantir as regiões de contato trifásico. Assim sendo, as partículas metálicas de catalisador em geral são acopladas em estruturas suporte porosas e condutoras para garantir tanto os espaços de transporte das fases líquidas e gasosas quanto a boa distribuição de partículas pela camada, evitando a aglomeração de catalisador. A classe de materiais mais utilizada na função de suporte de catalisadores em PEMFCs são as nanoestruturas de carbono devido características como porosidade, alta área superficial, estabilidade química e térmica e boa condutividade (NETO; LINARDI; NOGUEIRA, 2014).

Dentre as nanoestruturas de carbono conhecidas, a mais estabelecida comercialmente em células a combustível é o negro de fumo devido ao seu baixo custo de produção (SHARMA; POLLET, 2012). O negro de fumo é um nanomaterial produzido na queima incompleta de materiais derivados do petróleo, ou no aquecimento desses materiais em atmosfera inerte. Inicialmente denominado a como forma alotrópica amorfa do carbono, atualmente o negro de fumo é caracterizado como nanopartícula quase esférica de grafite com o diâmetro médio de cerca de 50 nanômetros (nm), podendo formar agregados e aglomerados de até 250nm. Sua estrutura amorfa é proveniente do aleatório empilhamento das placas de grafite com espaços interplanares da ordem de 0,3 nanômetros (DICKS, 2006). As principais características vantajosas do negro de fumo são o seu baixo preço e sua fácil obtenção podendo assim ser um bom mecanismo para redução de custo de produção de energia pela PEMFC. Contudo, o negro de fumo possui desvantagens contundentes as quais podem reduzir a performance total das células a combustível, e elas são: a presença de compostos orgânicos a base de enxofre e a baixa estabilidade química em relação a outras formas alotrópicas do carbono. Com isso, a utilização ostensiva de negro de fumo pode acelerar o processo de degradação da

camada de catalisador das células, e ainda envenenar a membrana de Nafion com compostos a base de enxofre (WANG, JIAJUN *et al.*, 2007).

A academia científica vem procurando materiais alternativos para a utilização como suporte de forma a superar suas desvantagens do negro de fumo e aumentar a eficiência geral da célula. Os principais aprimoramentos buscados pela ciência são o aumento em área superficial, melhor distribuição de porosidade e melhor condutividade elétrica(SHARMA; POLLET, 2012). Nesse cenário, o grafeno surge como uma promissora alternativa devido suas excelentes propriedades como a alta condutividade eletrônica, alta mobilidade de transportadores de carga, altíssima resistência mecânica, dentre outras. O grafeno foi rapidamente aplicado como suporte de catalisadores metálicos, tendo como o mais importante os materiais híbridos de grafeno ou óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de platina em formato de esferas, nanotubos ou nanofibras. O principal intuito da confecção desses materiais híbridos é o aumento da área superficial de catalisador em regiões trifásicas, utilizando a menor quantidade de platina possível visando a redução do preço por quilowatt produzido em um tempo de vida útil da PEMFC (KARPENKO-JEREB; ARAKI, 2018).

Os pesquisadores Yurtcan e Das em 2018 pesquisaram sobre a utilização de grafeno reduzido em mistura com negro de fumo como suporte para a camada de catalisador de platina. Nesse trabalho o grupo utilizou uma mistura mecânica desses materiais para obter amostras de composição variando entre 90:10 até 10:90. O estudo analisou a sinergia entre a porosidade e a área superficial dos dois materiais para concluir que a proporção de materiais de maior eficiência energética da célula PEM foi de 70% de negro de fumo 30% óxido de grafeno reduzido. A principal explicação dada pelos cientistas foi a presença do gradiente de porosidade formado pelas duas nanopartículas de tamanhos diferentes, favorecendo a pressão osmótica de saída da água e também uma maior dispersão dos gases reagentes (BAYRAKÇEKEN YURTCAN; DAŞ, 2018).

Atualmente, o óxido de grafeno tem se mostrado como uma grande alternativa ao negro de fumo na utilização como suporte de catalisador. Tal possibilidade vem sendo sedimentada devido ao crescente desenvolvimento de rotas de obtenção de baixo custo para esse grupo de catalisadores. Utilizando processos simples de redução química por

ondas eletromagnéticas (Microondas, por exemplo) de precursores de platina como o ácido hexacloroplatínico, pode-se obter catalisadores com alta estabilidade química, boa dispersão de partículas de catalisador metálico e baixos teores de platina (MARINOIU ADRIANA *et al.*, 2020).

As excelentes propriedades físicas e eletrônicas do grafeno e óxido de grafeno reduzido vem causando um grande interesse no emprego desses materiais como suporte para novos tipos de catalisadores metálicos em células a combustível, principalmente no catodo. A ORR por ser a etapa eletroquímica mais lenta da célula PEM, requer uma atividade catalítica mais intensa e por isso a utilização de suportes de catalisadores metálicos de alto desempenho é indispensável. Além disso, o óxido de grafeno reduzido se coloca como um suporte de alto desempenho e de baixo custo, colaborando com um dos principais objetivos da substituição da platina como catalisador metálico, a redução do preço por quilowatt/hora gerado (IQBAL *et al.*, 2020).

Outro fator importante na modelagem da camada de catalisador de uma célula PEM é a sua espessura. A principal dificuldade nessa situação é maximizar a área eletroquimicamente ativa e ao mesmo tempo reduzir ao máximo a resistência do transporte de massa (Gases, água e ionomer) e de carga na célula. Canais curtos e intensamente interligados favorecem uma boa dispersão de gases e condução eletrônica, entretanto, no catodo, podem causar uma “inundação local” devido a produção de água pela célula. Em geral, camadas de catalisador à base de platina com espessura entre 1 e 10μm asseguram uma boa cinética para as reações eletroquímicas. Em contrapartida, catalisadores não-platinoides podem exigir um aumento em sua espessura de até 100μm para equiparar a sua performance (WANG, YUN *et al.*, 2020).

3.6.4.3. CATALISADOR METÁLICO

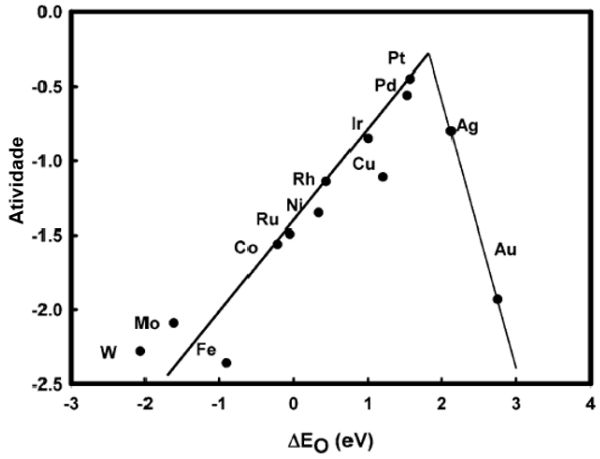
O catalisador é um agente químico capaz de acelerar e/ou viabilizar uma reação química sem participação direta na mesma. Em uma célula a combustível, a catálise das semi-reações de oxidação e redução é fundamental para se obter um bom desempenho energético. A platina é o catalisador metálico mais bem estabelecido para ambas as semi-reações eletroquímicas da PEMFC, entretanto esse metal é um dos mais raros na crosta

terrestre. Com isso, a sua aplicabilidade em larga escala na indústria automobilística é reduzida drasticamente devido seu alto valor agregado e sua baixa disponibilidade (BLADERGROEN et al., 2012). Portanto, a academia científica mobiliza em pesquisas voltadas para a redução de consumo de platina e consequente diminuição no preço pago por quilowatt/hora, como por exemplo, na fabricação de catalisadores com baixo contingente de platina (WEE; LEE; KIM, 2007), na utilização de ligas metálicas de platina e outros metais (BING et al., 2010), na utilização de catalisadores metálicos a base de outros metais nobres como Irídio, Ósmio, Paládio, etc (CHEN et al., 2011).

Mais recentemente, outros catalisadores estão sendo testados visando a redução do custo de geração de energia da uma célula PEM. Nesse cenário, os eletrodos construídos a base de óxido de manganês vêm sendo considerado promissores nos últimos anos (MAJIDI *et al.*, 2019). Devido a estruturação desses catalisadores em escala nanométrica, as distorções superficiais e nas pontas das partículas geram uma insaturação nos íons dessas regiões. Isso leva ao enfraquecimento de transferência de carga entre os íons Mn e O, aumentando a reatividade dos íons de manganês que tendem a reduzir o seu número de oxidação, e também gerando lacunas de íons oxigênio. Portanto, devido a tais fenômenos, os materiais a base de óxido de manganês são considerados promissores na catálise da reação de oxidação do oxigênio em sistemas eletroquímicos (KONG, FANTAI *et al.*, 2016).

A eficiência da platina como catalisador metálico das células a combustível pode ser medida por meio da relação entre a energia de ligação dos componentes da etapa mais lenta (ORR), com suas respectivas velocidades de reação. Com isso, é possível obter o gráfico no formato de vulcão (Fig. 9) fundamentado pelo princípio de catálises heterogêneas de Sabatier. Tanto no caso da dissociação da molécula de oxigênio quanto da protonação da hidroxila para a formação de água, a platina se mostra o catalisador com a energia de ligação ideal. Elementos com a energia de ligação mais negativa, como por exemplo o níquel, a interação entre as espécies são fortes o bastante para tornar as reações ainda mais lenta. Já para espécies com energia de ligação mais positiva, como o ouro ou a prata, a interação entre os compostos é muito fraca impedindo praticamente toda transferência de carga ou próton, impossibilitando as reações (HOU *et al.*, 2019).

Figura 8: Gráfico da atividade relativa as velocidades da reação versus a energia de ligação entre os elementos citados e o oxigênio



Fonte: *Adaptado de* (NØRSKOV *et al.*, 2004).

Devido a superioridade de eficiência da platina como catalisador, a redução de seu contingente na camada de catalisador tem sido encorajada pela academia científica. O último relatório da divisão de células a combustível do departamento de energia dos Estados Unidos (DOE Fuell Cell & Hydrogen) publicou que a meta para o ano de 2020 é a produção de catalisadores com o contingente de platina menores 0,125mg/cm^2 tanto no catodo quanto no eletrodo. Para tal, as pesquisas direcionam seus trabalhos na redução do tamanho das partículas metálicas e na impregnação das mesas em suportes nanoestruturados e com altíssima área superficial (HAUG *et al.*, 2020).

A redução de performance de geração de energia em situações de baixo contingente de platina em uma PEMFC é causada principalmente pela dispersão das partículas metálicas em seu suporte. Uma distribuição heterogênea contendo regiões de alta e de baixa densidade de partículas metálicas reduz drasticamente a área eletroquimicamente ativa disponível devido a dois fatores: Primeiro, essa configuração pode viabilizar a formação de grandes agregados de partículas metálicas, reduzindo a área superficial total de catalisador. Segundo, as restringindo grande parte do contingente de platina a poucas regiões dificultaria o transporte de gases e ionomers diluído para as mesmas, aumentando as perdas por transporte de massa (SUN *et al.*, 2020).

Outro fator de redução de performance das PEMFC com baixa quantidade de catalisador metálico, é o aumento da resistência do transporte de oxigênio na superfície das partículas de platina. Isso é causado em nanopartículas de Pt (De 5 a 50nm) cuja interação com o filme de polímero condutor de prótons diluído em água se torna expressiva. Os filmes de ionomer diluído podem chegar a 4nm de espessura e envolver toda a superfície da partícula de platina, formando uma espécie de barreira viscosa à qual as moléculas de gás oxigênio devem penetrar para a ORR acontecer. Para atenuar esse fenômeno, uma estrutura mesoporosa e uma alta dispersão das partículas de catalisador pode evitar o acúmulo de filme de polímero diluído (KONGKANAND; MATHIAS, 2016).

3.6.4.4. MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO

Os métodos de deposição do catalisador metálico em seu suporte podem ser uma ferramenta eficaz para se modelar a estrutura e a dispersão da CL. Tais métodos podem ser divididos em 2 grupos: métodos de deposição física os quais o metal é diretamente incorporado a seu catalisador, e métodos de deposição química que se utilizam da redução de íons precursores do metal desejado para a formação das partículas (SHAHGALDI; HAMELIN, 2015).

A principal vantagem dos métodos de deposição física são a rapidez e a repetitividade, entretanto a utilização do metal puro aumenta o custo do processo. Para tentar superar essas desvantagens, métodos mais eficazes de deposição física vêm sendo desenvolvidos. Uma alternativa é a utilização da técnica de Magnetron Sputtering que é uma deposição física a vapor auxiliada por um campo eletromagnético. Esse processo é capaz de depositar de maneira precisa camadas de até 1nm de espessura. Além disso, tal técnica possibilita a deposição conjunta de mais de um metal chamada em inglês de co-sputtering e também a deposição de ligas metálicas e compostos híbridos chamada em inglês de reactive sputtering (HOU *et al.*, 2019).

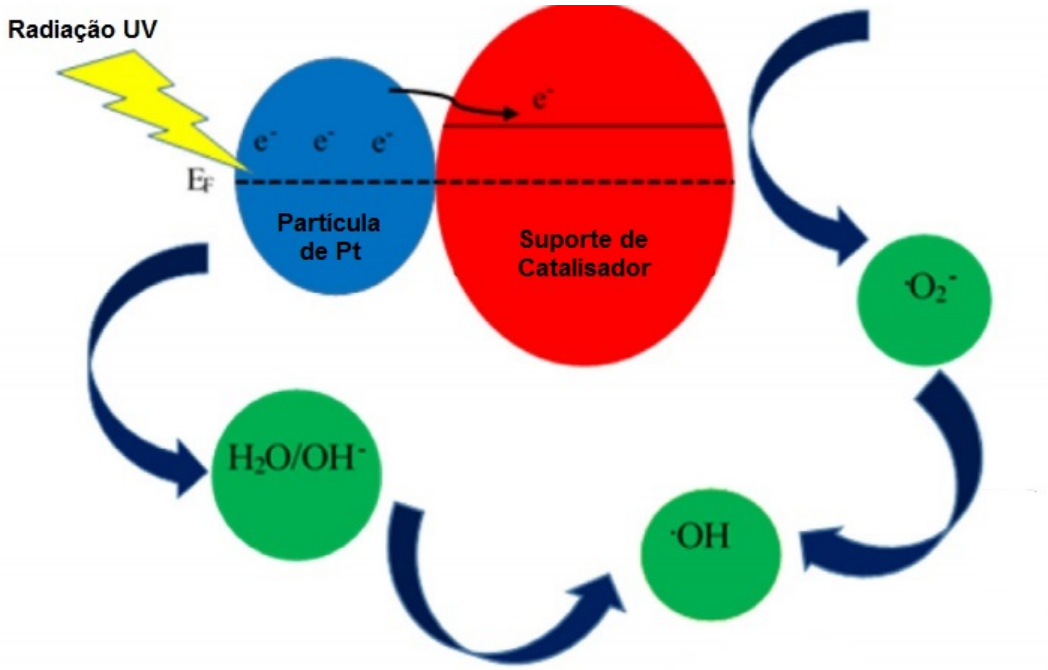
Em contrapartida, a deposição química oferece métodos simples, de custo relativamente menor, e com alto controle de processo como tamanho e formado das partículas. Alguns

exemplos de técnicas que utilizam esse processo de deposição são: deposição eletroquímica, deposição por troca iônica, deposição coloidal, deposição por impregnação seguida de redução, dentre outras (SHAHGALDI; HAMELIN, 2015). Nesse cenário, a fotodeposição vem ganhando espaço como método alternativo e de baixo custo energético para a redução de íons platinoides. Esse método utiliza a energia da luz visível ou ultravioleta para reduzir íons de platina à seu estado metálico, geralmente com o auxílio de um catalisador dessa reação como o óxido de titânio (TiO_2). Esse método é capaz de nuclear partículas nanométricas de platina, com tamanhos mínimos de 1nm e boa distribuição ao longo de um substrato ideal (BUKKA; BADAM; VEDARAJAN, 2019).

Precursores de platina como o ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6) tem a capacidade de realizar reações químicas a partir de uma foto indução. Tal composto se dissocia em solução formando íons H^+ e $(PtCl_6)^{-2}$, quando expostos a radiação eletromagnética os ânions se tornam extremamente reativos o que possibilita ocorrer reações de redução formando compostos como PtO, $Pt(OH)_2$, e Pt^0, dependo principalmente do pH da solução inicial (JIN *et al.*, 1994).

A partir desse fenômeno é possível depositar partículas de platina metálica sobre a superfície de materiais, em geral óxidos semicondutores. O mecanismo de incorporação envolve a polarização dos elétrons da banda de condução, presentes na superfície do material suporte exposta a radiação eletromagnética. Tal efeito é chamado de ressonância plasmônica o qual, por meio de contato, é capaz de realizar transferências de elétrons entre o suporte e as partículas de platina reduzidas, causando sua união. Além disso, pode ocorrer em consequência do fenômeno de ressonância plasmônica, uma propagação da transferência eletrônica entre os compostos citados para outras espécies em solução, como a água, a hidroxila, moléculas de oxigênio dentre outros. A seguir, a figura 9 ilustra o mecanismo (LEE, YOONKYUNG *et al.*, 2018; LV *et al.*, 2015).

Figura 9: Mecanismo de reação da fotodeposição de platina



Fonte: Adaptada de Lv et al. 2015

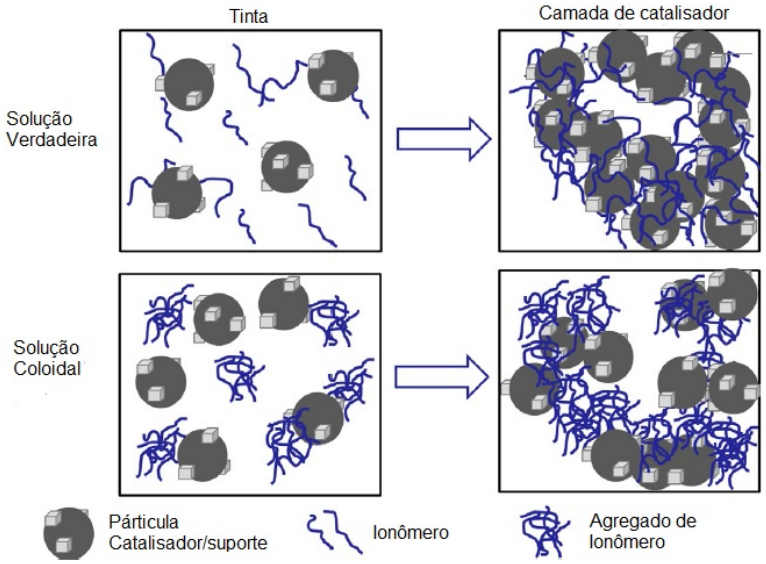
Atualmente, essa técnica vem ganhando espaço na criação de novos tipos de catalisadores para células do tipo PEM, mais especificamente para a ORR. Para tal, as partículas de platina são depositadas em suportes híbridos nanoestruturados contendo semicondutores como o óxido de titânio e nanomateriais de carbono. Esse material compósito possui as vantagens como barateamento do custo total devido a utilização de TiO_2, e o aumento da eficiência de impregnação de platina por fotodeposição por causa da ocorrência da ressonância plasmônica. Contudo, ainda é um desafio a homogeneização da deposição de platina por toda a estrutura do compósito, evitando a aglomeração de platina nas regiões semicondutoras e evidenciando a impregnação sobre as nanoestruturas de carbono as quais são primordiais para a catálise da ORR (KONG, JIAN *et al.*, 2019).

3.6.4.5. TINTA DE CATALISADOR

Para se incorporar a camada de catalisador ao restante do conjunto membrana/eletrodo de uma célula PEM, é necessária uma etapa de deposição da CL por meio de uma tinta. Essa tinta é composta das partículas de catalisador sobre seu suporte em uma mistura contendo o ionomer dissolvido em solventes orgânicos, a qual é depositada entre a membrana de condução protônica e a GDL. As características de solução da tinta são determinadas pela constante dielétrica da mesma, sendo $\varepsilon > 10$ a mistura se comporta como uma solução verdadeira, $3 < \varepsilon < 10$ a mistura se comporta como uma solução coloidal, e $3 > \varepsilon$ a mistura se comporta como solução supersaturada com precipitado. Com isso, as tintas de solução verdadeira geram uma estrutura com partículas mais dispersas e sem aglomerados de polímero, já as soluções coloidais formam aglomerados de polímero diminuindo a dispersão mas aumentando a interação entre as partículas de suporte/catalisador (UCHIDA, 2006).

Portanto, o contato entre as partículas de catalisador e seu suporte com seu substrato de apoio (GDL ou membrana) deverá efetivar a dispersão do catalisador, a permeação do meio pelo ionômero, e a manutenção da porosidade a circulação de reagentes e produtos. Soluções verdadeiras podem bloquear a condução de elétrons por meio de um excesso de recobrimento do suporte de carbono pelo ionomer dissolvido, em contrapartida, soluções coloidais podem criar grandes aglomerados de partículas de catalisador reduzindo a área eletroquimicamente ativa disponível (SHIN *et al.*, 2002). Por isso, para cada tipo de catalisador utilizado, terá uma tinta de comportamento coloide ou de solução verdadeira que demonstra uma melhor performance na formação de área superficial de contato trifásico, e consequentemente melhor desempenho na geração de corrente elétrica (XING *et al.*, 2019). A figura 10 a seguir ilustra a diferença entre os dois tipos de tintas.

Figura 10: Esquema da diferença estrutural da CL entre a solução verdadeira e a coloidal.



Fonte: *Adaptado de* (SQUADRITO, 2018).

É de conhecimento geral que não há superioridade entre os tipos de tintas utilizados, pois a eficiência da mesma também depende dos outros componentes da célula.

3.6.5. CAMADA DE DIFUSÃO GASOSA

A camada de difusão gasosa (Gas diffusion layer, GDL) é o componente mais externo da estrutura essencial de uma célula a combustível do tipo PEM, o conjunto membrana/eletrodo. Como o próprio nome infere, a GDL é responsável pela permeação dos gases combustível e oxidante no interior da PEMFC, conduzindo-os de forma homogênea por toda a área superficial preenchida pela camada de catalisador. Além disso, a camada de difusão gasosa deve apresentar as seguintes características (OMRANI; SHABANI, 2017):

- Impermeabilidade e porosidade para a de condução de água no estado líquido e gasoso, devido necessidade de retirada de água produzida pela ORR;
- Boa condutividade elétrica, pois, é sobre a GDL que o circuito externo estará conectado em ambos os eletrodos;

- Boa condutividade térmica para auxiliar a liberação de calor da FC evitando o superaquecimento da mesma;
- Boa resistência mecânica para conferir ao conjunto membrana/eletrodo a resistência necessária para a sua fabricação por prensagem a quente além das pressões de injeção dos gases combustível e oxidante;

A estrutura da camada de difusão gasosa é uma das variáveis trabalhadas para se atingir as características citadas. Inicialmente das células a combustível do tipo PEM, a GDL era composta de uma única camada de material macroporoso de espessura entre 100 a 500 µm. Com o passar do tempo a estrutura dominante para a camada de difusão gasosa se tornou: Uma camada microporosa (CM) em contato com a camada de catalisador, e uma camada suporte (CS) em contato com as placas bipolares. Vale ressaltar que tal nomenclatura de porosidade é referente a ordem de grandeza dos microporos (Tamanhos de poro entre 0,1 a 100 µm). Nesse modelo a média de tamanho de poro e de espessura de cada camada são (CHO *et al.*, 2014; MATHIAS *et al.*, 2010), vide Tabela 2.

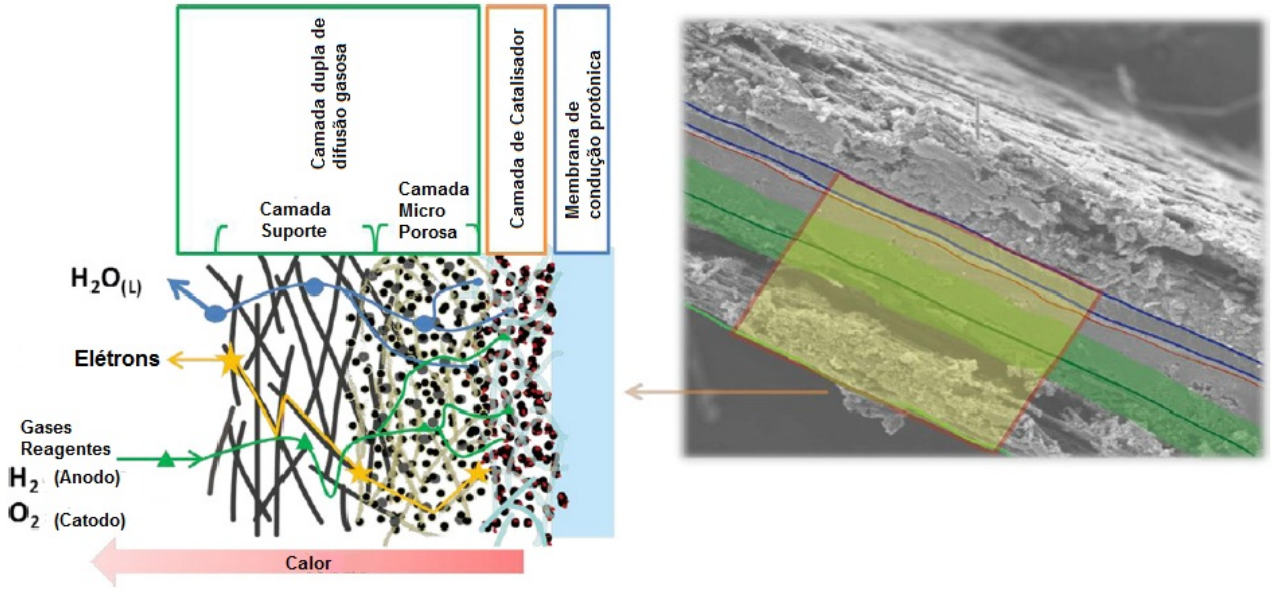
Tabela 2 Tamanho de poro da estrutura dupla da GDL

	Camada Microporosa	Camada suporte
Tamanho de Poro (µm)	0,1 - 0,5	10-100
Espessura da camada (µm)	5-50	100-300

Fonte: Adaptado de Mathias et al., 2010; Cho et al., 2014).

Com isso o gradiente de distribuição de tamanho de poros pela espessura da camada de difusão gasosa é determinante para seu funcionamento correto. Devido à exigência da área de contato superficial trifásico para a ocorrência das semi-reações eletroquímicas, o gradiente de porosidade deve garantir a diferença de pressão necessária para a permeação da solução de ionômero condutora de prótons, das partículas de catalisador em seu suporte e a corrente elétrica, e os gases reagentes na GDL. (PASSALACQUA *et al.*, 2001), vide figura 11.

Figura 11: À direita uma representação do conjunto membrana/eletrodo. À esquerda uma imagem de MEV da seção transversal de uma MEA.



Fonte: *Adaptado de* (IQBAL; REHMAN; SIDDIQUE, 2019).

Ko e seus colaboradores em 2017 investigaram a permeação de água em três diferentes GDLs comerciais com diferentes gradientes de porosidade, nulo, médio e alto. Utilizando a técnica de Visualização de Raio-X os pesquisadores conseguiram medir a mudança no fluxo de um Raio-X penetrante (Luminosidade/área) por toda a espessura das amostras, expostas a atmosferas de baixa e alta humidade. Os cientistas concluíram duas coisas: as com a distribuição de porosidade moderada teve o melhor resultado em todos os testes, além disso, a amostra com o mais alto gradiente de porosidade obteve um aumento significativo de rendimento do teste com baixa para o de alta humidade relativa (KO *et al.*, 2018).

O gradiente de porosidade da GDL pode ser afetado pela prensagem a quente utilizada na confecção do conjunto membrana/eletrodo. Dalasm e seus colaboradores publicaram um estudo em 2014 avaliando os efeitos da hidrofobização aliada a compressão por prensagem a quente. Os cientistas utilizaram uma técnica de tomografia por Raio-X para mapear a porosidade de um papel carbono comercial utilizado como camada de suporte

da GDL antes e depois da prensagem, utilizando três pressões diferentes. O estudo concluiu que devido o rearranjo estrutural das fibras do papel carbono e o escoamento de PTFE, o gradiente de porosidade entre a camada microporosa e a de suporte foi desfeito além da porosidade da camada de suporte ser reduzida em até 8% (KHAJEH-HOSSEINI-DALASM *et al.*, 2014).

Outro parâmetro capaz de alterar a performance da camada de difusão gasosa é o processo chamado de “Hidrofobização” que se consiste na aplicação de um recobrimento de polímero hidrofóbico na camada microporosa em contato com a camada de catalisador. Tal processo tende a evitar o acúmulo de água na GDL, principalmente no catodo, devido a hidrofilicidade do material utilizado. Além disso, a aplicação desse recobrimento penetra no interior da camada microporosa contribuindo com o gradiente de porosidade da GDL. Os polímeros mais utilizados nesse processo são o politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon), o copolímero etileno propileno fluorado, e o fluoreto de polivinilideno (OMRANI; SHABANI, 2017).

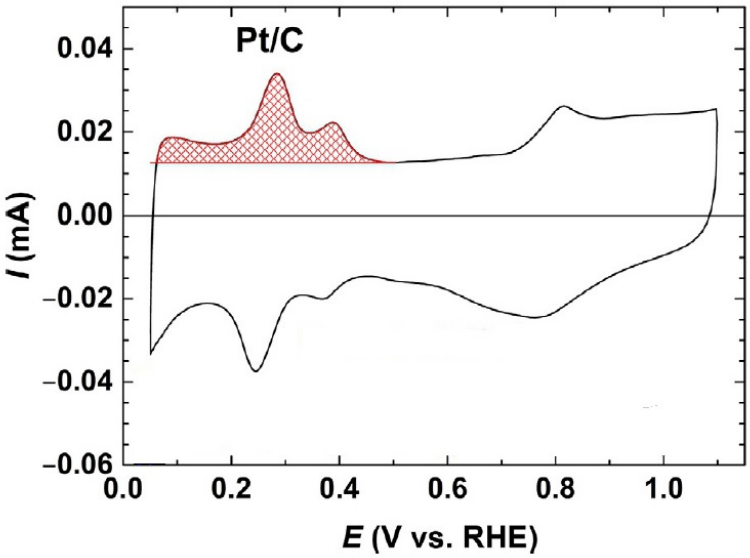
3.6.6. CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL PEM

A caracterização de células a combustível é uma tarefa trabalhosa que deve ser executada em etapas para garantir a verificação da influência do máximo de parâmetros possíveis no desempenho da FC. Para caracterizar as propriedades e o funcionamento de uma PEMFC aconselha-se a seguir os certos passos: 1 – definição das características e parâmetros mais importantes para o funcionamento eficaz de cada componente da célula a combustível (MEA e suas camadas, placas bipolares, etc.), 2 – utilização de experimentos e técnicas de caracterização de materiais para quantificar esses parâmetros e confirmar a potencialidade de aplicação dos materiais e processos utilizados, 3 – por fim, realizar testes de performance de todos os componentes montados em uma unidade de funcionamento de células a combustível. Tal metodologia é capaz de determinar o aprimoramento esperado na performance da FC, a partir utilização dos materiais e processos desenvolvidos por uma pesquisa (NAPPORN *et al.*, 2018).

No caso do catalisador da célula, o parâmetro de estrutura mais importante para a quantificação de sua performance é a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês “Electrochemically active surface area”). Na pratica, ela representa a área superficial total de suporte de carbono recoberta por partículas de platina. A quantificação desse parâmetro é proveniente da determinação da curva de polarização da célula a combustível a qual é obtida através do teste de voltametria cíclica, ensaio extremamente difundido na caracterização de eletrodos eletroquímicos. O experimento eletroquímico é realizado por meio de um sistema de três eletrodos capaz de medir a variação da diferença de potencial (D.D.P) ou da corrente (i) de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência, ambos utilizando um eletrodo auxiliar para a realização do teste (URCHAGA *et al.*, 2010).

Essas variações são cíclicas na maioria das vezes varrendo intervalos fixos de varredura construindo como resultado um perfil gráfico fechado. Em posse do gráfico é possível relacionar certas regiões de variação com a adsorção e oxidação do gás hidrogênio no catalisador. No caso do catalisador de platina sobre um substrato de carbono Pt/C, na maioria dos casos a região de relação se encontra entre 0,01 e 0,5 mV sendo a área superficial eletroquimicamente ativa (figura 12) proporcional a área sob os picos do gráfico entre esse intervalo (REIMER *et al.*, 2018).

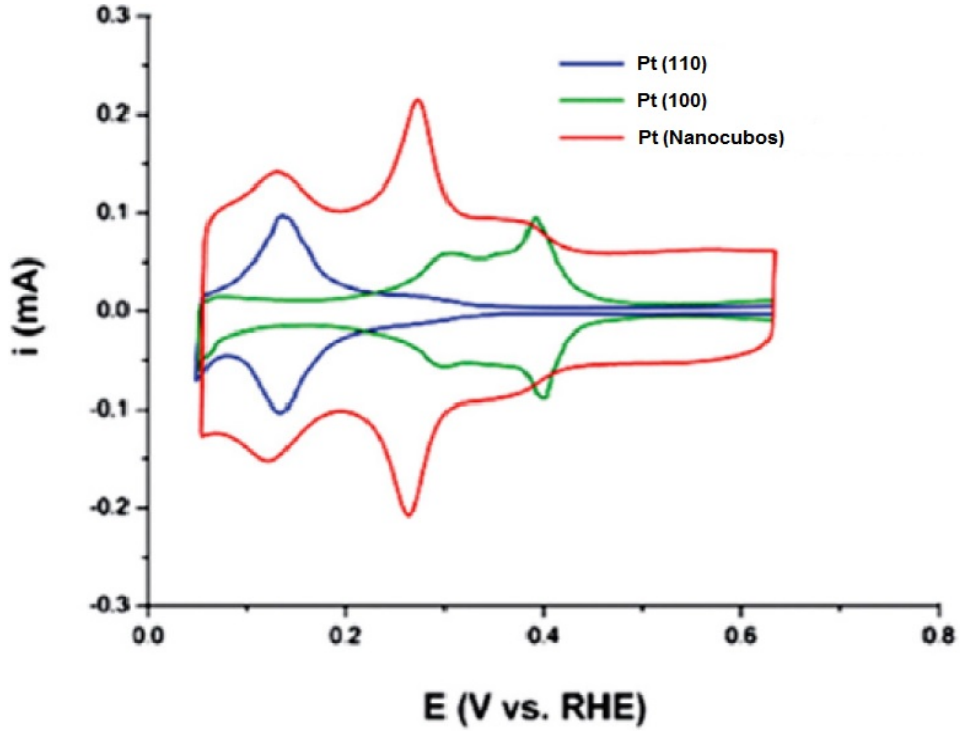
Figura 12: Representação gráfica do intervalo de potencial relacionado a ECSA de catalisador Pt/C



Fonte: Adaptada de Napporn et al. 2018.

Tanto a morfologia quanto a posição dos picos na voltametria cíclica podem ser alterados pelo tamanho e forma das nanopartículas de platina. A estrutura final do catalisador depende, dentre outros fatores, das condições e dos métodos de deposição da platina metálica sobre o seu substrato. Por isso, além da variação da atividade química do catalisador, ocorre também uma mudança nos sítios ativos das partículas de platina, acarretando em uma mudança no perfil gráfico (HOU *et al.*, 2019), vide figura 13.

Figura 13: Representação gráfica de diferentes curvas de voltametria cíclica para diferentes tipos de partículas de platina.



Fonte: Adaptada de (LI, DONGGUO *et al.*, 2014).

O gráfico (Fig. 13) ilustra a situação em um estudo feito mantendo-se o contingente de peso de platina por peso de carbono (Pt/C) e variando-se o tamanho e a morfologia de partículas.

3.7. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno de acordo com a IUPAC (União Internacionalde Química Aplicada) consiste em uma, folha plana de átomos de carbono em ligação sp^2 densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal.

O espectro Raman do grafeno apresenta idealmente as bandas G (1580 cm^{-1}) e 2D (2690 cm^{-1}), já o pico D (espalhamento atribuído a defeitos) não é visto em amostras ideais de grafeno devido à alta simetria da estrutura cristalina.

Os óxidos de grafeno possuem propriedades e/ou estrutura derivada do grafeno caracterizada pela presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila, epóxi dentre outras) na superfície e extremidades da folha de carbono. A falta de homogeneidade da estrutura e presença de defeitos está diretamente relacionada ao grau de oxidação, que é determinado por sua vez pelo processo de produção.

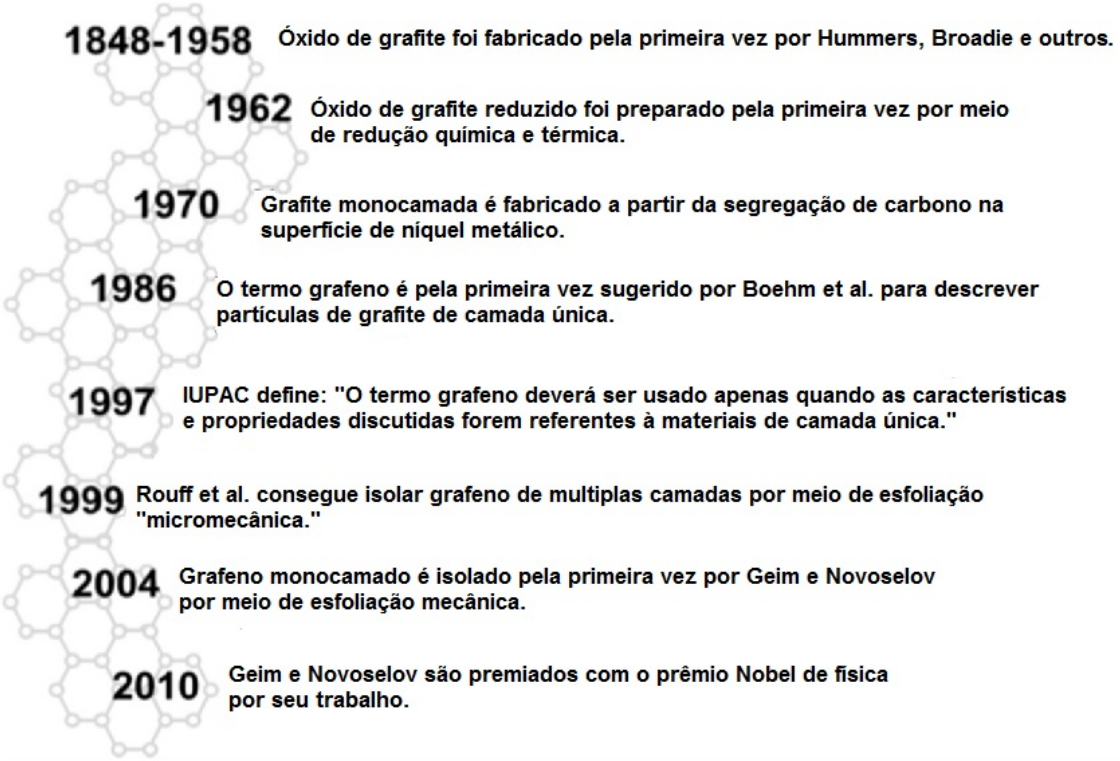
3.7.1. INTRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

O grafeno é um nanomaterial a base de carbono que é a estrutura básica de formação de formas outras alotrópicas como os nanotubos de carbono e até mesmo do grafite. Desde os anos 30 do século 20, cientistas debatem a estabilidade de materiais com estrutura 2D, ou seja, placas ou camadas com espessura de apenas alguns átomos (EVANS; THIEL; BARTELT, 2006). Entretanto em 2004 os cientistas Geim e Novoselov (NOVOSELOV, 2004) conseguem por meio de um processo de exfoliação mecânica do grafite, isolar uma camada de carbono cristalino de um átomo de espessura, nomeada de grafeno monocamada. A partir dessa data o grafeno vem sendo considerado um dos nanomateriais mais promissores já desenvolvido pelo homem, devido suas excelentes propriedades mecânicas como um elevado módulo de Young, alta mobilidade eletrônica a temperatura ambiente, alta condutividade térmica, grande área superficial, dentre outras (PHIRI; GANE; MALONEY, 2017).

A classificação dos diferentes tipos de grafeno pode ser dada mediante a quantidade de camadas em sua estrutura: bicamada, multicamada (3-10 camadas) ou de acordo com o estado oxidativo obtido pelo processo de obtenção: óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Derivados do método de obtenção de exfoliação química, o GO e rGO possuem grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas ou óxidos ligados à sua superfície. No caso do rGO, devido a mais uma sequência de tratamentos químicos tem a quantidade de grupos funcionais reduzida, conferindo a esse material características muito similares ao grafeno puro. Atualmente, as técnicas de fabricação tanto de grafeno puro quanto GO e rGO já permitem a obtenção desses materiais em escala industrial,

atraindo tanto pesquisadores acadêmicos quanto industriais para testar a potencialidade de aplicação desses materiais (TAHRIRI *et al.*, 2019), vide figura 14.

Figura 14: Acontecimentos importantes na história de obtenção de grafeno



Fonte: Adaptado de Tahriri et al. 2019.

A Figura 14 ressalta os principais acontecimentos na linha do tempo do estudo do grafeno desde a primeira obtenção de um material em escala nanométrica a partir da exfoliação química de Hummers no século 19, até o prêmio Nobel de física de Geim e Novoselov.

3.7.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES

A estrutura do grafeno é composta por uma única camada ou pelo empilhamento de poucas camadas de carbono organizado de forma planar, com apenas um átomo de espessura. Tal organização é formada pelo estado de hibridização sp2 do carbono onde cada átomo de carbono faz três ligações sigma com três átomos vizinhos mais uma

ligação π com um desses vizinhos. A presença dessa ligação π encurta as ligações sigma feitas entre os átomos de carbono tornando-as mais fortes que as ligações sigma do estado de hibridização sp3. Além disso, a ligação π possui mobilidade suficiente para propiciar ao grafeno a não existência de band gap entre as bandas de valência e condução, dando a esse material um efeito similar a nuvem eletrônica das ligações metálicas. Com isso, a presença de regiões de estado de hibridização sp3 na estrutura do grafeno é um grande sinal de defeito ou inclusão na rede cristalina do material (K., 2009).

O óxido de grafeno por sua vez possui uma estrutura amorfa devido a presença de átomos de oxigênio e de outros grupos químicos os quais fazem a ligação com o carbono hibridizado em sp2. Com isso a estrutura do GO perde a organização cristalina e ganha uma reatividade superficial maior devido a presença de grupos funcionais variados. Essa variedade de grupos funcionais é proveniente dos diferentes níveis de oxidação e agentes oxidantes usados para a obtenção do GO a partir do carbono, sendo os mais comuns: hidroxila (–OH), alcóxi (C–O–C), carbonila (C=O), ácido carboxílico (–COOH), dentre outros. Aplicando o processo de redução por via química, térmica ou fotocatalítica, pode-se obter a partir do GO o material reconhecido por óxido de grafeno reduzido (rGO), o qual possui estrutura e propriedades bem similares as do grafeno monocamada. Ao liberar os grupos funcionais de sua estrutura, o rGO se reorganiza em hibridização sp2 recuperando a rede de cristais 2D característica de grafeno. É importante ressaltar que o nível de desoxidação do GO pode ser controlado pela escolha do método e dos parâmetros que envolvem o processo de redução. Portanto a estrutura final do rGO é extremamente sensível ao processo aplicado para a sua obtenção (GAO, WEI *et al.*, 2009).

O grafeno puro monocamada e o GO possuem propriedades mecânicas similares, entretanto em relação as demais propriedades, a presença de grupos funcionais na superfície do óxido de grafeno é crucial para a diferenciação das características de cada um. O grafeno ganhou uma imensa visibilidade desde seu surgimento devido suas propriedades excepcionais em relação aos materiais convencionais. Contudo, essas propriedades de excelência só podem ser mensuradas em grafenos monocamada, sem

defeitos ou contaminantes, características rigorosas extremamente difíceis de serem alcançadas pelos processos comuns de fabricação de grafeno. Além disso, vale ressaltar que essas medidas são obtidas em relação a escala nano a qual o grafeno se encontra, tendo portanto uma enorme dificuldade de transferência dessa excelência em suas propriedades para situações reais de dimensões e esforços macroscópicos (MOHAN *et al.*, 2018), Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades do grafeno monocamada

Propriedade	**Valor**	**Unidade**	**Referência**
Área Superficial	2630	$m^2.g^{-1}$	(ZHU *et al.*, 2010)
Mobilidade eletrônica (25ºC)	250.000	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	(BOLOTIN *et al.*, 2008)
Condutividade térmica	5000	$W.m^{-1}.K^{-1}$	(BALANDIN *et al.*, 2008)
Módulo de Young	1,0	TPa	(LEE, CHANGGU *et al.*, 2008)
Limite de resistência	130	GPa	(ZHANG, JUNFENG; ZHAO; LU, 2012)
Transmitância de luz	98	%	(NAIR *et al.*, 2008)

Fonte: próprio autor

As propriedades do óxido de grafeno estão intrinsicamente ligadas a quantidade de grupos funcionais ligados à sua superfície, pois a presença de tais espécies químicas desestabiliza a estrutura do grafeno elementar. Os grupos funcionais podem estar tanto inseridos na estrutura planar do GO quanto ligados como ramificação, resultando no impedimento da formação das ligações π e consequentemente a redução das propriedades de condução eletrônica e térmica, além da transparência do grafeno. Por outro lado, o óxido de grafeno possui a vantagem de ter a possibilidade de alteração de suas propriedades de condução térmica e elétrica mediante ao processo de redução,

controlando a quantidade de grupos funcionais ligados ao material. Além disso, os grupos funcionais conferem uma maior reatividade à superfície do GO dificultando a aglomeração do nanomaterial devido a barreira eletroestática, e também aumentando a interação com solventes polares (SMITH *et al.*, 2019).

A propriedade de reatividade superficial do óxido de grafeno tem como um exemplo de aplicação a sua utilização como agente despoluente de água. Em conjunto com óxidos metálicos como TiO_2 e ZnO o óxido de grafeno pode ser utilizado para reagir ou adsorver substâncias orgânicas poluentes e submete-las a um processo de fotocatálise. Os óxidos metálicos utilizados possuem alto desempenho fotocatalítico, devido sua natureza semicondutora. Conjugado com a área superficial e reatividade do óxido de grafeno, os compósitos formados são utilizados como captadores de poluentes orgânicos a base de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, fenóis, além de microrganismos como bactérias e protozoários. Ao se adsorver (Química ou fisicamente) aos poluentes, os compósitos são submetidos a radiação UV a qual é capaz de degradar os poluentes adsorvidos transformando-os em produtos menos nocivos ao ambiente (DUTTA *et al.*, 2019).

3.7.3. ROTAS DE PRODUÇÃO

Os métodos de produção dos grafenos e compartilham a classificação dada aos processos de fabricação de nanomateriais: “Bottom-up” (De baixo pra cima) e “Top-down” (De cima pra baixo). Essa classificação relaciona a formação da estrutura nanométrica a partir de partículas menores como moléculas e átomos, ou através da quebra de materiais maiores até se alcançar a escala nano. Em geral, as técnicas classificadas como “Top-down” são atraentes devido ao seu baixo custo e grande produtividade, enquanto os métodos “Bottom-up” são capazes de produzir mais facilmente e com maior reprodutibilidade grafenos monocamadas com quantidade mínima de defeitos. Apesar dessa classificação, ainda não existe uma rota de produção extremamente vantajosa em relação as outras pelo fato de cada método utilizado conferir características únicas ao grafeno produzido. O exemplo mais importante é a produção do óxido de grafeno, pois o

mesmo é obtido como um produto intermediário de um dos processos utilizados para se produzir grafeno (WANG, ZHAOFENG *et al.*, 2013).

A seguir se encontra uma lista com os principais métodos de produção de grafeno:

1. Técnicas “Top-down”:
    - Esfoliação química do grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958);
    - Esfoliação por fase líquida (HERNANDEZ *et al.*, 2008);
    - Esfoliação eletroquímica (PARK; RUOFF, 2009);
    - Esfoliação mecânica (NOVOSELOV, 2004);
2. Técnicas “Bottom-up”:
    - Deposição química a vapor, CVD (KIM, KEUN SOO *et al.*, 2009);
    - Crescimento epitaxial (BERGER, 2006);

O óxido de grafeno por sua vez não possui uma variedade de métodos de produção possíveis para a sua obtenção, tendo como rota principal a exfoliação química do grafite. Entretanto devido à complexidade desse processo existe uma variedade grande de reagentes possíveis de serem utilizados, proporcionando ao GO produzido uma oxidação por diferentes grupos funcionais ligados ao grafeno. O óxido de grafite é conhecido desde de o século 19 pelos trabalhos de (GROVE, 1839) e (STAUDENMAIER, 1898) os quais publicaram trabalhos sobre a oxidação do grafite por soluções de alto pH com a formação de particulados menores com propriedades diferentes do grafite. Já em 1958 os cientistas Hummers e Offeman divulgaram pela primeira vez a produção de partículas nanométricas a partir do grafite, nomeadas pelos cientistas como óxidos grafíticos. Os autores aprimoraram as rotas de produção publicadas anteriormente, tornando-as mais eficazes, menos perigosas e tóxicas. Por isso, a rota de exfoliação química feita por Hummers e Offeman é até hoje a utilizada como base para a para a produção de GO (HUSSAIN *et al.*, 2020).

Atualmente, o foco das pesquisas relativas à produção tanto de grafeno quanto GO é a nanoestruturação desses materiais. Devido as diversas possibilidades de utilização do óxido de grafeno, a modificação de sua morfologia é essencial para uma melhor adequação do material a uma possível aplicação (SONTAKKE; PURKAIT, 2020). O

principal desafio na estruturação do GO são os grupos funcionais presentes em sua superfície. Com isso, grupos de pesquisa vêm se esforçando para criar técnicas de manipulação desses grupos com o intuito de fornecer diversas possibilidades de reestruturação, como por exemplo: a incorporação de novos elementos químicos, a criação de sítios reativos, junções estruturais por meio de ligações químicas, modelagem de porosidade, dentre outras possibilidades (CHEN, XIAOXIAO *et al.*, 2020).

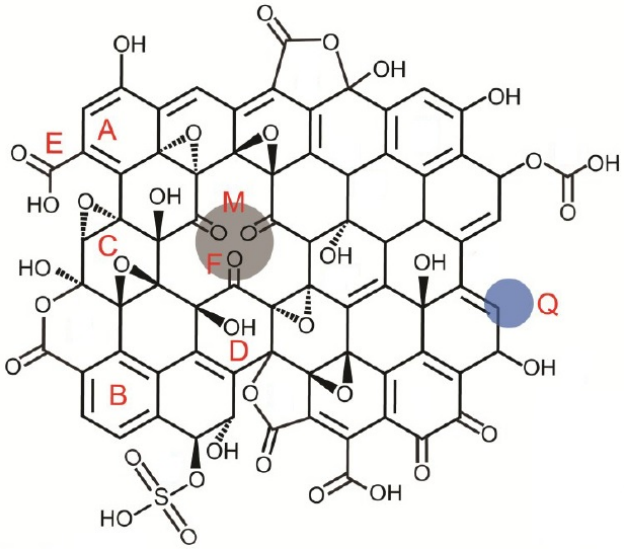
3.7.4. REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A obtenção do grafeno a partir do método de exfoliação química é feita a partir da realização de um processo de redução do GO, promovendo a retirada dos grupos funcionais oxigenados (GFOs) e restaurando a estrutura de carbono sp2 do grafeno. Essa etapa pode ser realizada pela utilização de reagentes químicos redutores chamando-se de redução química (SHEN, JIANFENG *et al.*, 2009), pela aplicação de tratamento térmico à altas temperaturas chamando-se de redução térmica (GAO, XINGFA; JANG; NAGASE, 2010), e pela exposição à radiação UV chamando-se redução fotocatalítica (KIM, SUNG RYONG; PARVEZ; CHHOWALLA, 2009). Não se pode estabelecer um método extremamente vantajoso em relação aos demais pois todos possuem limitações: A redução química é muito eficaz, entretanto requer a utilização de reagentes nocivos à saúde e ao ambiente, além da produção de gases tóxicos durante o processo. A redução térmica também possui alta eficiência, porém possui um grande gasto energético devido a necessidade de altas temperaturas por longo período de tempo, além da possibilidade de formação de defeitos por excesso de vibração dos átomos de carbono. A redução fotocatalítica por sua vez, possuí como principal desvantagem um menor rendimento e uma menor capacidade redutiva em relação as outras técnicas de redução do GO (MUSCHI; SERRE, 2019).

Para se ter máxima eficácia na etapa de redução do óxido de grafeno, o total conhecimento dos possíveis grupos funcionais presentes é primordial. Os GFOs são resquícios do intenso processo de exfoliação química no qual a oxidação é uma das reações mais ocorrentes, proporcionando inclusive o nome óxido ao produto gerado. Os

grupos funcionais mais encontrados no óxido de grafeno são: epoxi, hidroxila, cetona, e ácido carboxílico. A hidroxila é o grupo funcional mais disperso, podendo ser encontrado por toda superfície do óxido de grafeno. Já o grupo epóxi, por possuir maior estabilidade, se localiza predominantemente nas superfícies planas do GO. Por último, as cetonas e ácidos carboxílicos são mais ocorrentes em regiões mais reativas como as bordas e dobras das camadas de GO (LIU, ZILONG *et al.*, 2019),vide Figura 15.

Figura 15: Principais grupos funcionais do óxido de grafeno



Legenda: A = Ligação Dupla, B = Aromático, C = Epoxy, D = Hidroxila, E = Ácido Carboxílico, F = Cetona, M = Lacuna de Carbono, Q = Ligação implícita C-H

Fonte: Adaptado de (BRISEBOIS; SIAJ, 2020).

Os reagentes utilizados para a esfoliação química do grafite e consequente produção do GO são decisivos na formação dos grupos funcionais do mesmo. Óxidos de grafeno exfoliados com permanganato de potássio possuem um maior grau de oxidação em comparação com os feitos através do clorato de potássio. Além disso, o permanganato viabiliza uma maior diversidade de grupos funcionais, apresentando um número expressivo de funções como carbonila e carboxila. Por último, a utilização de permanganato de potássio em excesso pode gerar resíduos compostos de enxofre, nitrogênio e manganês. Tais impurezas podem exercer um papel ativo como catalisador da reação de redução do oxigênio (BRISEBOIS; SIAJ, 2020).

A principal forma de se avaliar o nível de redução dos grupos funcionais do óxido de grafeno é a determinação da razão de carbono por oxigênio C/O. Tal razão é determinada usualmente por técnicas de caracterização elementar como a cromatografia gasosa, absorção atômica, XPS, FTIR, EDS, etc. Óxidos de grafeno normalmente possuem C/O entre 2/1 a 4/1, dependendo tanto da rota de produção quanto da técnica de análise. Uma redução completa do GO pode alcançar um C/O de até 12/1 em valores absolutos, entretanto a comparação entre os valores antes e pós redução são determinantes para uma análise mais detalhada da redução do GO (PEI; CHENG, 2012).

A produção do óxido de grafeno reduzido (rGO) por fotocatálise é considerada uma alternativa segura e energeticamente econômica. Em 2019 os cientistas (YIN; SHEN; LU, 2019) analisaram a redução de GO em contato com íons sulfitos (SO_3^{2-}) expostos a radiação ultravioleta. O grupo utilizou uma solução aquosa do sal sulfito de sódio (Na_2SO_3) para dissolver o óxido de grafeno e levá-los a exposição a radiação UV em 4 comprimentos de onda diferentes. Utilizando a técnica de caracterização espectroscopia UV-Vis os autores mediram a redução na absorbância da luz UV no comprimento de onda de 230 à 270nm, indicando a efetividade da redução do óxido de grafeno.

A compreensão do mecanismo de reação para a redução do óxido de grafeno é também um fator importante para um melhor entendimento do processo. A redução fotocatalítica tem como princípio a capacidade de um elétron saltar da banda de valência para a banda condutora por influência de radiação eletromagnética. Essa interação, ocorrente geralmente em semicondutores, tem a capacidade de desencadear reações de oxidação e redução caso o material (óxido de grafeno) esteja imerso em um meio com condições favoráveis para tal. Os principais agentes dessa cadeia são os radicais (H^+), (OH^-) e (O_2•) os quais têm a capacidade de propagar as reações de oxirredução ao longo da superfície do GO retirando os grupos funcionais oxigenados e restaurando a estrutura sp2 do rGO (PRASAD *et al.*, 2020).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

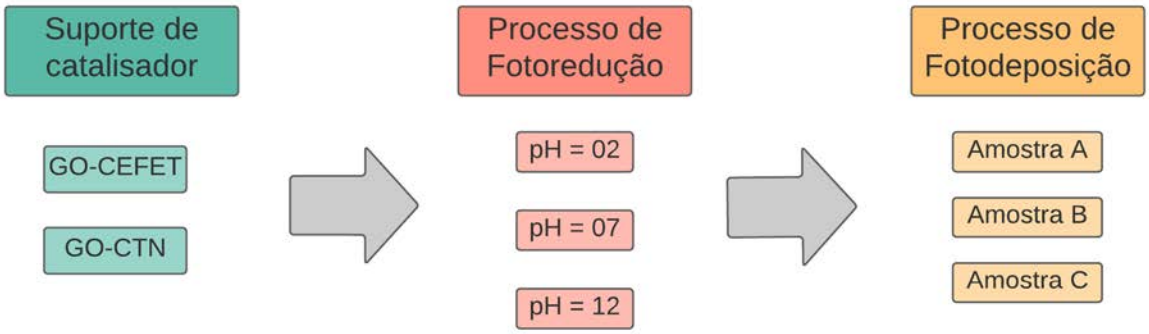
Os materiais utilizados no presente estudo para o processamento dos corpos de prova (confecção das amostras), e bem como, para os ensaios de caracterizações físico químicas e eletroquímica conforme proposto nos objetivos desse trabalho foram os seguintes materiais:

- Água Deionizada laboratório de processamentos do departamento de química CEFET-MG;
- Álcool Isopropílico P.A. (C_3H_8O) com 99.7% de pureza, marca Sigma Aldrich;
- Óxido de grafeno cedido pelo grupo de pesquisa do laboratório de biomateriais CEFET-MG (GO-CEFET), fornecido em pó;
- Óxido de grafeno cedido pela empresa CTNano-UFMG (GO-CTN), fornecido em filmes;
- Ácido cloroplatínico hexahidratado P.A. ($H_2PtCl_6 .6H_2O$) marca Anidrol;
- Solução de ácido clorídrico 1M proveniente do laboratório de química orgânica do CEFET-MG;
- Hidróxido de sódio (NaOH) com 99% de pureza, marca Química Sulfal Ltda, fornecido em escamas.

4.2. METODOLOGIA

A metodologia geral do trabalho pode ser ilustrada pelo diagrama da figura 16:

Figura 16: Fluxograma da metodologia geral do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

Foi testado nesse trabalho dois óxidos de grafeno (GO-CEFET e GO-CTN) como suporte para catalisadores de célula PEM. Primeiramente, analisou-se a influência da radiação UV sobre os suportes de catalisador. É de conhecimento da literatura envolvendo esse tipo de material que existe uma possibilidade de redução dos grupos funcionais do GO, em contato com radiações eletromagnéticas (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021; NYANGIWE *et al.*, 2015; WILLIAMS; SEGER; KAMAT, 2008). Por isso, é de suma importância o estudo dessa redução do GO em exposição à radiação para melhor se entender o mecanismo de deposição do catalisador sobre os suportes.

Para se melhor realizar o estudo da fotoredução do GO, investigou-se a influência do pH da solução nesse processo. O intuito desse estudo é encontrar o pH de solução que mais evidencie esse processo, para se aumentar a reatividade futura da fotodeposição do catalisador metálico. Uma das principais influências do pH de solução no processo, é o nível de dispersão do GO na mesma, aumentando-se a área superficial livre à exposição à radiação e consequente deposição de catalisador (ANAGNOSTOU *et al.*, 2020; MYPATI *et al.*, 2021).

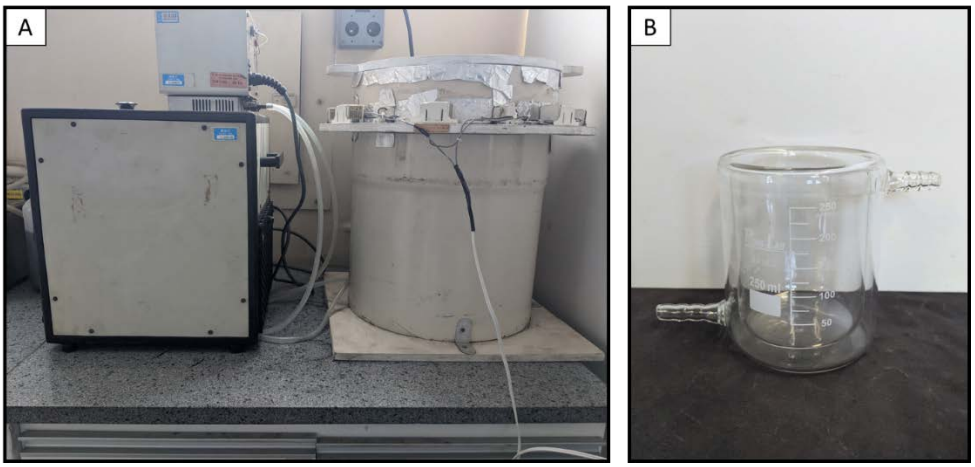
O processo de fotodeposição de partículas de platina utilizando a radiação UV já é consolidado como forma de deposição de catalisadores de célula PEM em seus

suportes(KONG, JIAN *et al.*, 2019; MA; HABRIOUX; ALONSO-VANTE, 2013; MOHSEN MOMENI *et al.*, 2019; ZHANG, JIANGJIE *et al.*, 2019). Contudo, ainda não foi identificado pelo autor a menção à um processo de fotodeposição direta de platina sobre óxido de grafeno, sem a utilização de agentes redutores e óxidos fotoreativos.

Foi analisado também a utilização do GO-CEFET como catalisador e o GO-CTN como suporte (Amostras C da fotodeposição). A utilização de óxido de grafeno como possíveis catalisadores eletroquímicos já é conhecida na literatura (BRISEBOIS; SIAJ, 2020; MARINOIU *et al.*, 2018; WANG, LU; AMBROSI; PUMERA, 2013). A atividade catalítica do GO pode ser atribuída a processos de dopagem ou resíduos do processamento, os quais incorporam átomos de compostos como Fe, Ni, Co, Mo, Mn, I, na estrutura do material e consequentemente alterando suas propriedades eletroquímicas.

Os testes de fotoredução e fotodeposição foram realizados em uma câmara de exposição conectada a um sistema de resfriamento de água chamado Chiller HAAKE F6 (figura 17-A). As soluções foram vertidas em um béquer encamisado (figura 17-B) o qual permite o controle de temperatura por meio da circulação externa de água.

Figura 17: Estrutura do processamento: A) Câmara de exposição UV + Chiller B) Becker encamisado 250ml

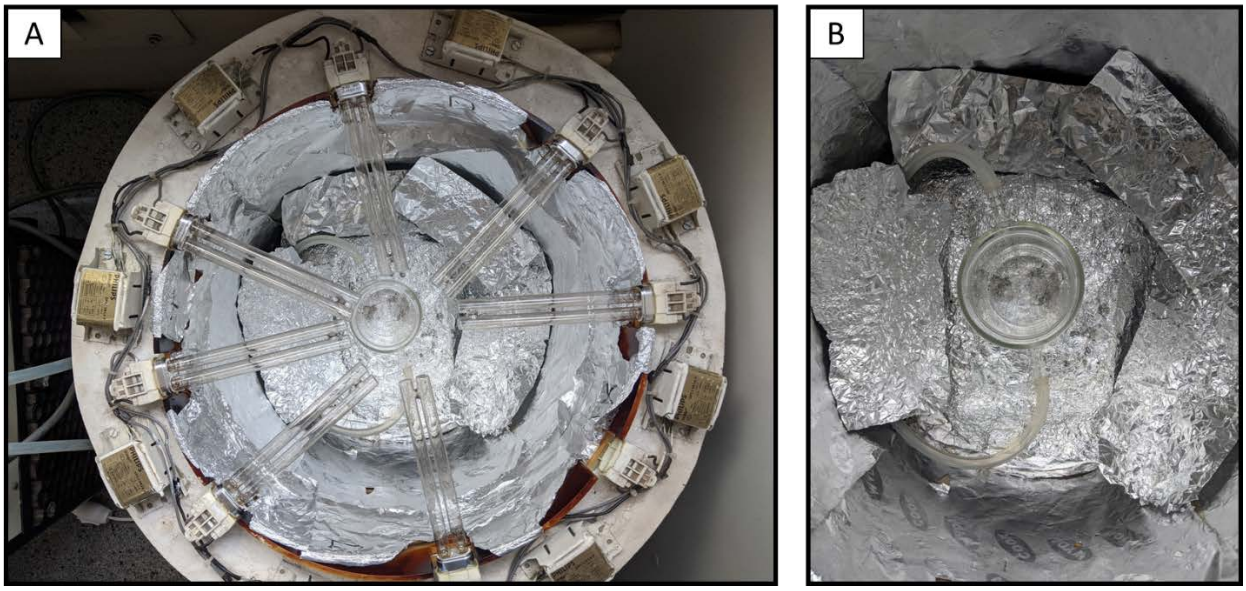


Fonte: Próprio autor.

A câmara de exposição é feita de PVC com base de madeira e contém 7 lâmpadas de radiação UV-C (comprimento de onda de 100 a 280 nm) da marca Philips de 12W (figura

18-A). Em seu interior é colocado um agitador magnético e o Becker encamisado conectado com mangueiras (figura 18-B). Além disso, todo o interior da câmara é coberto de papel alumínio para ampliar a reflexão da luz UV, a qual se distancia do fundo do becker por aproximadamente 25 centímetros.

Figura 18: Câmara de exposição (Reator): A) Composição das lâmpadas B) Agitador magnético + becker e mangueiras



Fonte: Próprio autor.

4.3. ANÁLISE DA REDUÇÃO DOS SUPORTES DE CATALISADOR EM EXPOSIÇÃO A RADIAÇÃO UV

Os testes foram realizados nas condições mais próximas do procedimento de deposição de platina, entretanto uma variação de pH da solução foi feita para mapear a influência do mesmo na interação do GO com a solução usada, e com a radiação exposta. Foram feitas três amostras para cada óxido de grafeno:

- GO-(CEFET ou CTN) UV-5h pH=2;
- GO-(CEFET ou CTN) UV-5h pH=7;
- GO-(CEFET ou CTN) UV-5h pH=12.

Todas as amostras tinham concentração de 1g/L, contendo 200ml de solução de água deionizada mais álcool isopropílico (50/50 vol.), e 200mg de óxido de grafeno. As amostras de pH ácido e básico contém também uma quantidade mínima necessária para o ajuste do pH total da solução (aproximadamente 2ml), sendo as soluções HCL 1M e NaOH 1M utilizadas nas amostras de pH=2 e pH=12 respectivamente.

As amostras foram agitadas em agitador magnético por 1h e depois colocadas em exposição por 5 horas, a temperatura de ~4ºC, e em constante agitação. Após a exposição, a solução foi levada ao um forno a 130ºC durante 8h, para a evaporação do solvente. Por fim, as amostras foram colhidas para seguintes etapas de caracterização por MEV-EDS, DRX, FTIR, TG e Raman.

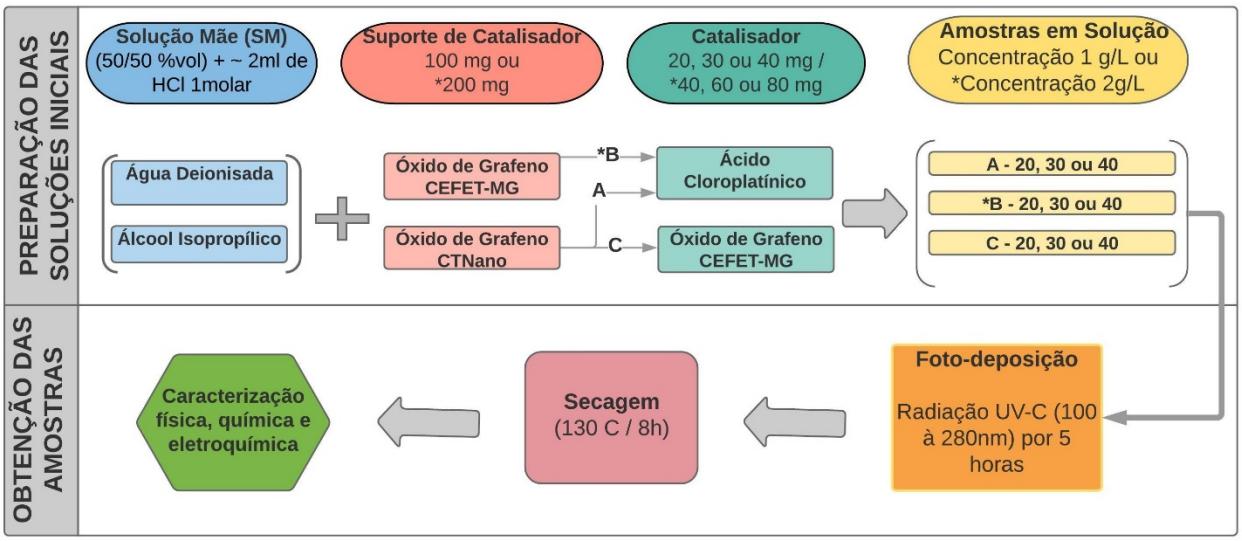
4.4. DEPOSIÇÃO DOS CATALISADORES SOBRE O SUPORTE DE CARBONO

Os experimentos de deposição dos catalisadores produziram três amostras diferentes com as seguintes configurações

- Amostra-A:
  - Suporte: GO-CTN
  - Catalisador: H_2PtCl_6
- Amostra-B:
  - Suporte: GO-CEFET
  - Catalisador: H_2PtCl_6
- Amostra-C:
  - Suporte: GO-CTN
  - Catalisador: GO-CEFET

O processo de deposição das partículas de catalisador se consistiu na mistura dos reagentes em um solvente aquoso, submetidos à exposição de radiação UV em uma câmara fechada com temperatura constante. Tal procedimento é resumido no seguinte fluxograma (vide Figura 19):

Figura 19: Fluxograma da metodologia da fotodeposição



Fonte: Próprio autor. (*) Amostra com concentração dobrada.

A formulação das amostras em solução foram a seguinte:

- Foi feita uma solução mãe composta por água deionizada e álcool isopropílico PA 50/50% em volume. Tal solução foi utilizada como solvente em todos os testes.
- Os reagentes sólidos (suporte e catalisador) foram pesados em balança de precisão para atingir as proporções de 20, 30 e 40% peso/peso de suporte/precursor do catalisador. Depois de pesados, foram adicionados a solução mãe com a concentração de 1 g/L para os testes A e C, 2 g/L para o teste B.

As amostras foram expostas a radiação UV e secadas da mesma maneira que os testes de fotoredução. Após obtidas elas foram levadas para a caracterização em MEV-EDS, DRX e FRX.

Por último, a concentração real Pt/C das amostras de foto deposição estão expostas na tabela 4:

Tabela 4: Cálculo da concentração real Pt/C

Massa molar $H_2PtCl_6 .6H_2O$	517,9 g/mol
Massa molar Pt	195.08 g/mol
%massa de Pt no precursor	0,38
%massa de $H_2PtCl_6 .6H_2O$ na amostra	Concentração Real Pt/C
20%	7,53%
30%	11,30%
40%	15,07%

Fonte: Próprio autor.

Portanto, esse cálculo revela que as amostras com 20, 30, e 40% de $H_2PtCl_6 .6H_2O$, possuem aproximadamente 7, 11, e 15% de platina.

4.4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

As amostras de ambos os experimentos realizados nesse trabalho foram caracterizadas pelas técnicas MEV, EDS, DRX. As amostras do experimento de redução, foram caracterizadas também pelas técnicas FTIR e Raman. Já as amostras de deposição foram caracterizadas também por FRX. Os itens a seguir explicam os objetivos principais de cada técnica aplicada neste trabalho assim como, os instrumentos utilizados.

4.4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

- Fotoredução: As imagens de MEV possibilitaram a comparação entre as estruturas dos dois materiais testados e a influência do processamento na morfologia final das amostras.
- Fotodeposição: As microscopias eletrônicas foram utilizadas para a identificação das partículas de platina sobre os suportes testados, bem como sua morfologia, tamanho médio, e distribuição.
- Instrumento utilizado: A microscopia eletrônica de varredura foi feita no laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG no microscópio de marca Shimadzu e modelo SSX-550.

4.4.1.2 Difração de raio-X (DRX)

- Fotoredução: A difração de raio-X é capaz de revelar o estado de redução do óxido de grafeno utilizado devido ao aparecimento e deslocamento de picos de difração entre as amostras com e sem redução. As medidas foram feitas com um eletrodo de cobre (λ = 0.15406 nm) com um ângulo de varredura 2θ = 05-40º com velocidade de varredura de 0,2º/min.
- Fotodeposição: A difração de raio X foi utilizada para a identificação das estruturas cristalinas referentes ao carbono do grafeno e também da platina metálica depositada em sua superfície. As medições foram feitas utilizando um eletrodo de cobre (λ = 0.15406 nm) com um ângulo de varredura 2θ = 05-100º com velocidade de varredura de 0,2º/min.
- Instrumento utilizado: Aparelho da marca Shimadzu modelo XDR-7000XX localizado no laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG.

4.4.1.3Espectroscopia de raio-X (EDS)

- Fotoredução: A espectroscopia de raio-X permitiu a comparação entre os materiais utilizados e a influência do pH da solução na capacidade redutiva da exposição à radiação UV. Além disso, foi-se feita uma análise química completa de regiões das amostras para se obter uma média da razão mássica entre os elementos químicos presentes nas mesmas.
- Fotodeposição: O intuito dessa análise é a localização e caracterização química de pontos de interesse nas imagens obtidas por microscopia eletrônica como: partículas de platina depositada na superfície dos suportes, aglomerados não identificados, morfologias distintas, etc. Além disso, foi-se feita uma análise química completa de diversas regiões das amostras para se obter uma média da razão mássica suporte/catalisador.
- Instrumento utilizado: As medidas ocorreram durante a operação da microscopia eletrônica de varredura realizada no laboratório de caracterização de materiais do

CEFET-MG, foi utilizado o aparelho de EDS acoplado ao microscópio Shimadzu modelo SSX-550.

4.4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

- Fotoredução: No espectro de FTIR das amostras pôde-se identificar regiões e picos característicos das ligações de grupos funcionais oxigenados presentes no GO. A comparação dos gráficos das amostras antes e depois da exposição revelaram o efeito de fotoredução;
- Instrumento Utilizado: As análises foram realizadas com a faixa de deslocamento de 4000 a 650 cm^{-1} no aparelho espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier.

4.4.1.5 Espectroscopia Raman

- Fotoredução: A análise da espectroscopia Raman é clássica nos estudos de materiais grafíticos, devido à presença marcante de picos extremamente característicos desses materiais: Banda D (~1350 cm^{-1}), banda G (~1580 cm^{-1}) e banda 2D (~2700 cm^{-1}).
- Instrumento utilizado: As análises foram realizadas com a faixa de deslocamento de 285 a 2000 cm^{-1}, com o laser de comprimento de onda 532nm, no aparelho Espectrômetro WiTec Alpha300.

4.4.1.6 Termogravimetria (TGA)

- Fotoredução: A análise termogravimétrica foi utilizada para averiguar a perda de massa dos suportes perante a redução dos grupos funcionais do GO no processo de fotoredução.
- Instrumento utilizado: A análise foi realizada em equipamento Hitachi STA7000 Series, sensibilidade de 0,2 µg, atmosfera de N2, na faixa de temperatura de 25 a 1000^{o}C, com taxa de aquecimento de 10 ^{o}C/min.

4.4.1.7 Fluorescência de raio-X (FRX)

- Fotodeposição: A fluorescência de raio-X foi utilizada para obter-se uma caracterização química do material em relação mássica de platina depositada nos

suportes de carbono. Devido a variação da razão mássica testadas nas diferentes amostras, espera-se com essa técnica a determinação da quantidade de platina depositada no catalisador. Contudo, é sabido que a técnica de FRX não é capaz de quantificar a presença de elementos com número atômico menor ou igual a 12 incluindo, portanto, o carbono e oxigênio.

- Instrumento utilizado: Os testes foram realizados no laboratório de caracterização de materiais do CEFET-MG no equipamento de marca Shimadzu e modelo EDX 720.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido as diferenças dos processos de produção das amostras de óxido de grafeno como recebidas utilizadas neste trabalho, é inviável a comparação das características intrínsecas das amostras entre si. Assim, optou-se por discutir as caracterizações das amostras como recebidas (sem exposição) juntamente com as amostras após a fotoredução.

5.1. FOTOREDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO EXPOSTO À RADIAÇÃO UV

5.1.1. MACROGRAFIA DAS AMOSTRAS

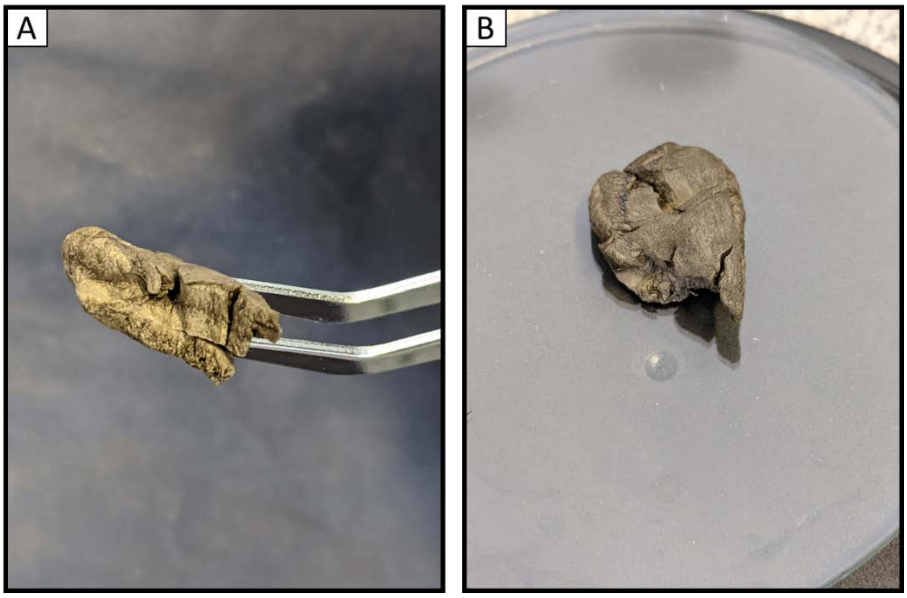
As amostras de GO-CEFET antes da exposição de mostraram no aspecto morfológico de materiais particulados bem fino e preto, vide aspecto na Figura 20.

Figura 20: Amostra GO-CEFET como recebido.

Fonte: Próprio autor.

Já as amostras do GO-CTN apresentaram um aspecto de espuma, bem leve e de coloração verde escura e marrom, vide Figura 21.

Figura 21: Amostra GO-CTN como recebido



Fonte: Próprio autor.

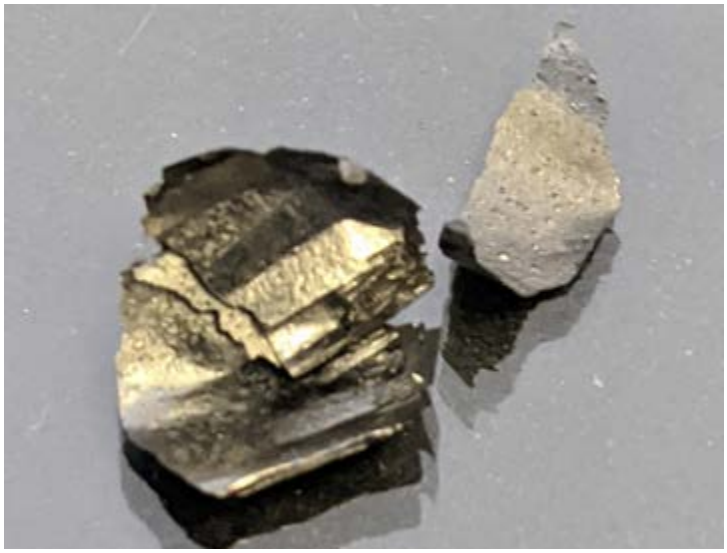
Após o processo de fotoredução as amostras de GO-CEFET não apresentaram mudança em seu aspecto original e nenhum dos pH testados, vide Figura 22 (pH 7).

Figura 22: Amostra GO-CEFET UV-5h pH=7

Fonte: Próprio autor.

Já a amostra GO-CTN UV-5h pH=7 (figura 23) também mostrou igualdade de forma entre os pH testados. Contudo, as amostras apresentaram uma grande mudança em seu aspecto, tornando-se após a exposição, um filme fino coeso, duro e frágil.

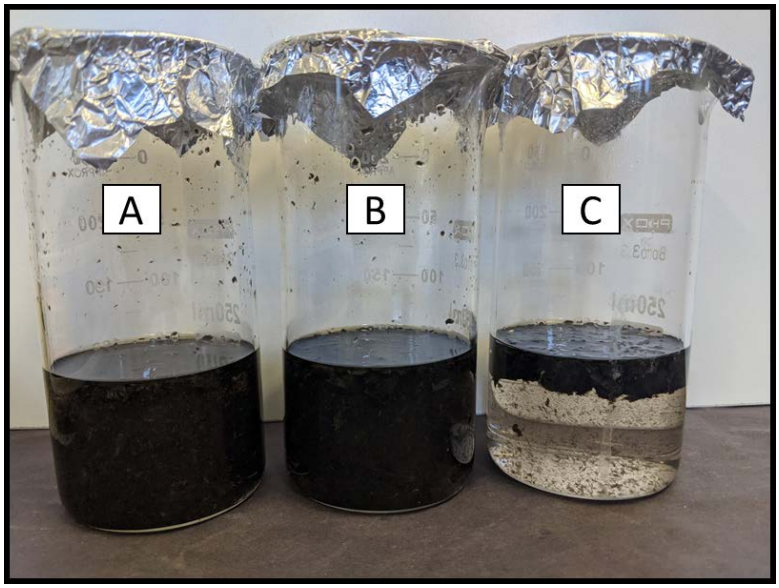
Figura 23: Amostra GO-CTN após exposição



Fonte: Próprio autor.

Por último, o planejamento inicial para os testes de fotoredução seria o estudo da variação de pH ácido, neutro e básico para os dois suportes de catalisador utilizados nesse trabalho. Contudo, para a amostra GO-CTN, não foi possível solubilizar o material na solução de pH básico. A figura 24 mostra as soluções das amostras GO-CTN após 10 minutos de agitação.

Figura 24: Soluções da amostra GO-CTN sem exposição após agitação: (A) pH=2 (B) pH=7 (C) pH=12

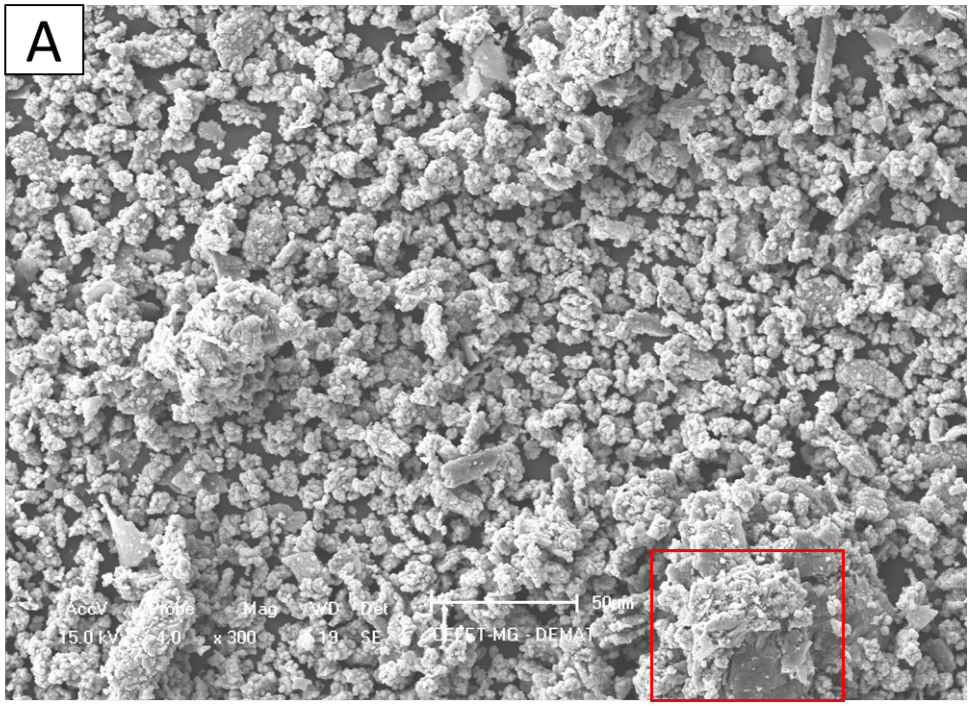


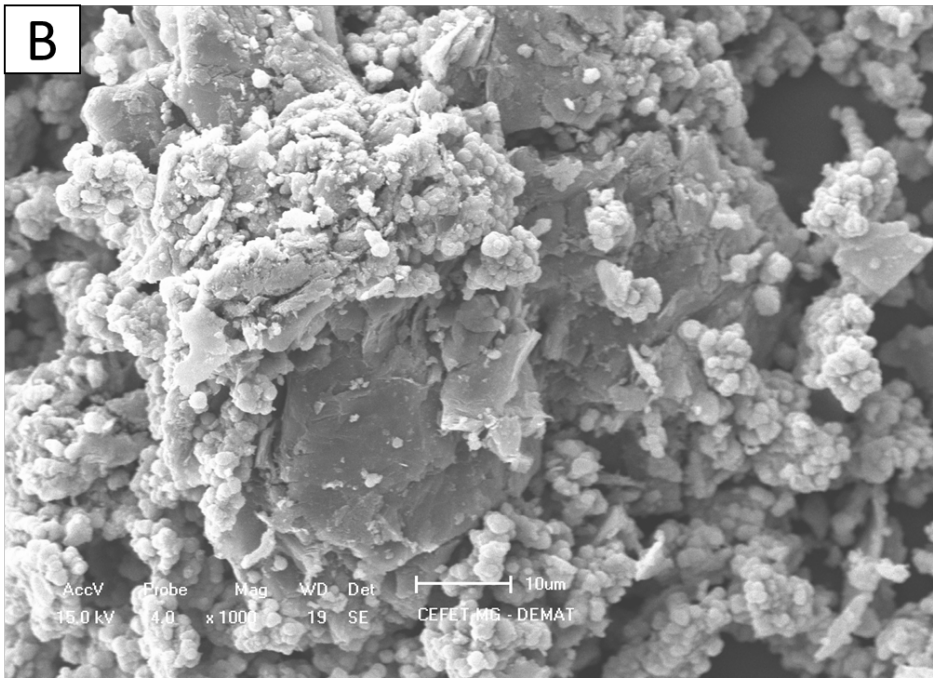
Fonte: Próprio autor.

5.1.2. ANÁLISE DE MEV-EDS

As imagens de microscopia eletrônica do GO-CEFET revelaram uma estrutura composta majoritariamente de folhas de óxido de grafeno aglomeradas em clusters de diversos tamanhos e razões de aspecto diferentes. A figura 25-A e 25-B apresentam essa estrutura de maneira geral e em destaque.

Figura 25: Imagens de MEV da amostra GO-CEFET sem-exposição: (A) Geral (B) Destaque



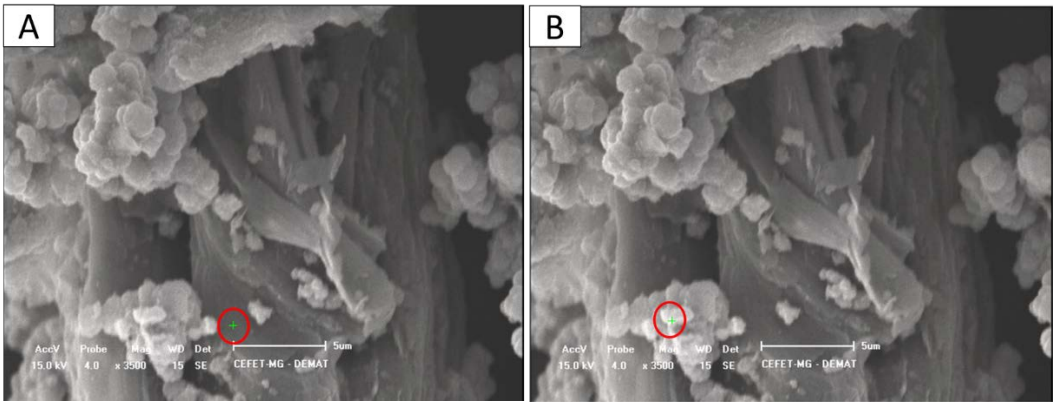


Fonte: Próprio autor.

Nestas imagens (Figura 25), pode-se perceber a complexidade da estrutura do GO-CEFET representada no empilhamento de placas de GO de diversos tamanhos, sendo as placas maiores pouco recobertas, e as placas menores bem recobertas. Nas menores placas de GO, o recobrimento cinza forma uma partícula arredondada formando a principal estrutura presente em grande parte da superfície da amostra (Citar a dissertação do Marcelo).

As análises pontuais de EDS mostradas na figura 26 possibilitaram a análise da composição química das placas de GO com maior (A) e menor (B) razão de aspecto cujos os resultados estão resumidos na tabela 5.

Figura 26: EDS pontual amostra GO_CEFET sem exposição. (A) Placas de GO maiores (B) Placas de GO menores



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Valores de composição química das medidas pontuais da amostra GO-CEFET sem exposição

Figura	%Massa C	%Massa O	%Massa Mn
A	36,3	44,9	18,1
B	11,1	34,2	53,7

Fonte: Próprio autor.

O resultado de EDS pontual (Tabela 5) mostra que as placas com maior razão de aspecto são compostas majoritariamente de carbono e oxigênio com uma quantidade considerável de Mn em sua estrutura. Já as menores placas de GO apresentaram uma

composição majoritária de manganês e oxigênio, indicando um alto índice de recobrimento de MnO_2. Essas partículas são o resultado das modificações feitas na rota de produção do óxido de grafeno do CEFET-MG em relação a rota padrão de Hummers. A implementação de altos contingentes de reagentes como o permanganato de potássio, pode gerar partículas residuais de Mn e K impregnando a superfície do GO, ou se comportando como impurezas de heteroátomos na cadeia carbônica principal do óxido de grafeno (BRISEBOIS; SIAJ, 2020; FREITAS; PERILLI; LADEIRA, 2013; HUO; YU; WANG, 2021).

Após as medidas pontuais, o material foi submetido a análises de EDS em regiões de fixa ampliação, para se obter um melhor resultado da composição química da amostra. A tabela 6 expõe a composição química de cada região analisada.

Tabela 6: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CEFET sem exposição

Figura	C em Peso%	O em Peso%	Mn em Peso%
A	28,6	45,8	24,6
B	5,9	20,9	78,4
C	11,7	52,5	34,1
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	15,4 (11,7)	39,7 (16,6)	43,3 (24,7)

Fonte: Próprio autor.

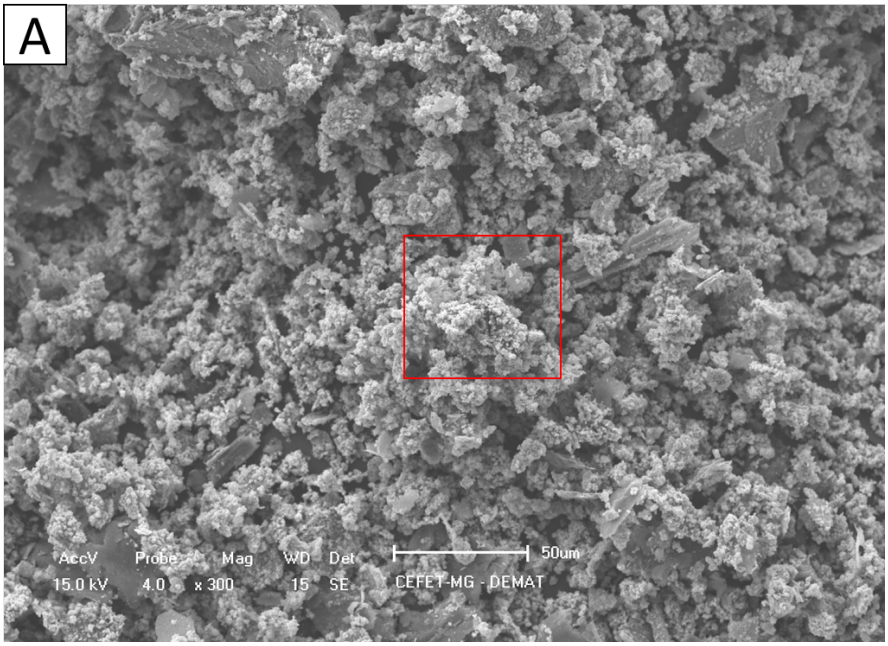
O resultado das análises químicas da região (Tabela 6) mostra uma grande variação da composição mássica dos elementos analisados, e tal resultado pode ser atribuído por dois motivos concomitantes. O primeiro é de que a heterogeneidade da razão de aspecto das placas de óxido de grafeno da amostra GO-CEFET ocasiona também uma variação na reatividade do material. Com isso, quanto menor forem as placas de GO maior será a sua reatividade e consequentemente menor a sua barreira energética para o ancoramento do recobrimento de óxido de manganês.

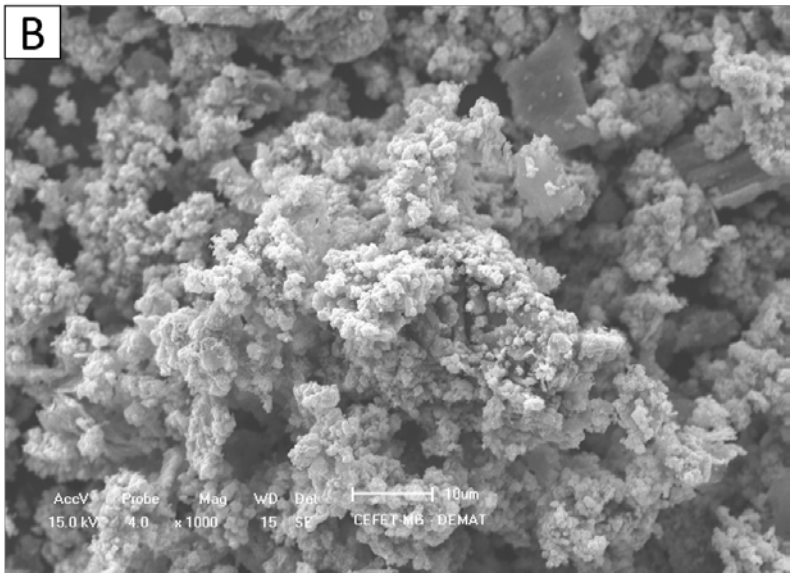
Portanto, dependendo da distribuição da razão de aspecto das regiões medidas, maior ou menor será a presença do recobrimento óxido nos resultados. Além disso, a análise de EDS é feita por meio da identificação de raios-x característicos de cada elemento presente na amostra, após serem liberados pela excitação dos átomos superficiais da

mesma em contato com o feixe de elétrons do microscópio eletrônico. Esse fato reforça o caráter superficial da análise de EDS o que ocasiona um reforço na diferença de composição química entre regiões de análise de uma amostra heterogênea. Por último, na figura 27-B pôde-se perceber a presença de rachaduras no recobrimento de óxido de manganês da placa de maior razão de aspecto da imagem.

Após a exposição à radiação UV, as amostras GO-CEFET apresentaram modificação em sua estrutura, principalmente nas placas menores de GO bem recobertas de óxido de manganês. A figura 27 expõe a estrutura da amostra GO-CEFET UV-5h pH=12. Assim, pode-se perceber na figura 27 que as placas menores de GO recobertas de óxido de manganês perderam a característica arredondada de partícula. Além disso, percebe-se também a presença de placas com maior razão de coloração mais escura.

Figura 27: Amostra GO-CEFET UV-5h pH=12 (A) Geral (B) Destaque

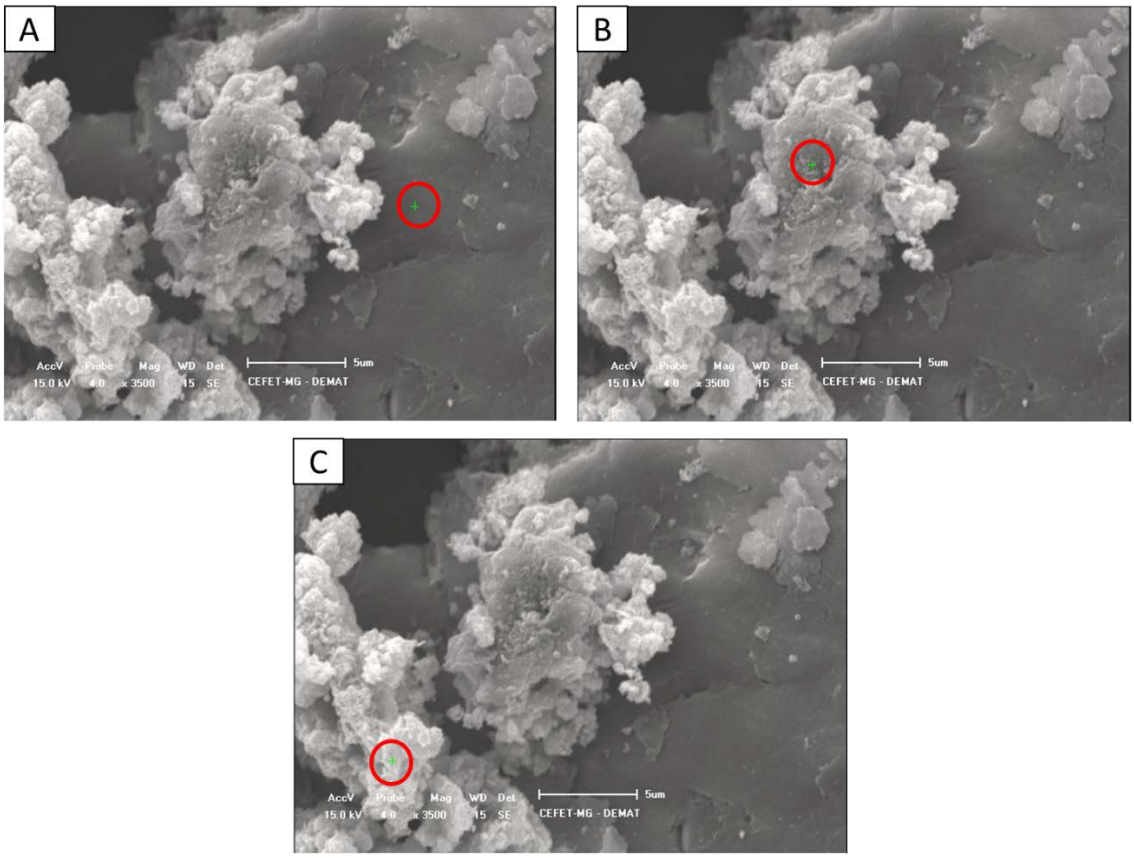




Fonte: Próprio autor.

As análises de EDS pontuais também foram feitas nessa amostra para revelar mudanças na composição química devido ao processo de fotoredução. A figura 28 mostra a medida da composição em três diferentes placas de GO com diferentes colorações, sendo o resultado da análise exposto na tabela 7.

Figura 28: EDS pontual amostra GO_CEFET UV-5h pH=12. (A) Região escura (B) Recobrimento intermediária (C) Recobrimento clara



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7: Valores de composição química das medidas pontuais da amostra GO-CEFET UV-5h pH=12

Figura	C em Peso%	O em Peso%	Mn em Peso%
A	62,1	17,6	19,8
B	32,1	29,4	37,8
C	11,8	40,7	46,7

Fonte: Próprio autor.

A tabela 7 revelou que a diferença da coloração das placas de GO de diferentes razões de aspecto tem relação com a composição química da estrutura. Placas maiores e mais escuras possuem recobrimento de MnO_2 mais fino, placas menores possuem grande

quantidade de recobrimento óxido, e placas de tamanho e cor intermediários também possui composição química mediana.

As análises de EDS em região revelaram na tabela 8 a sua composição química da amostra após o processo.

Tabela 8: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CEFET UV-5h pH=12

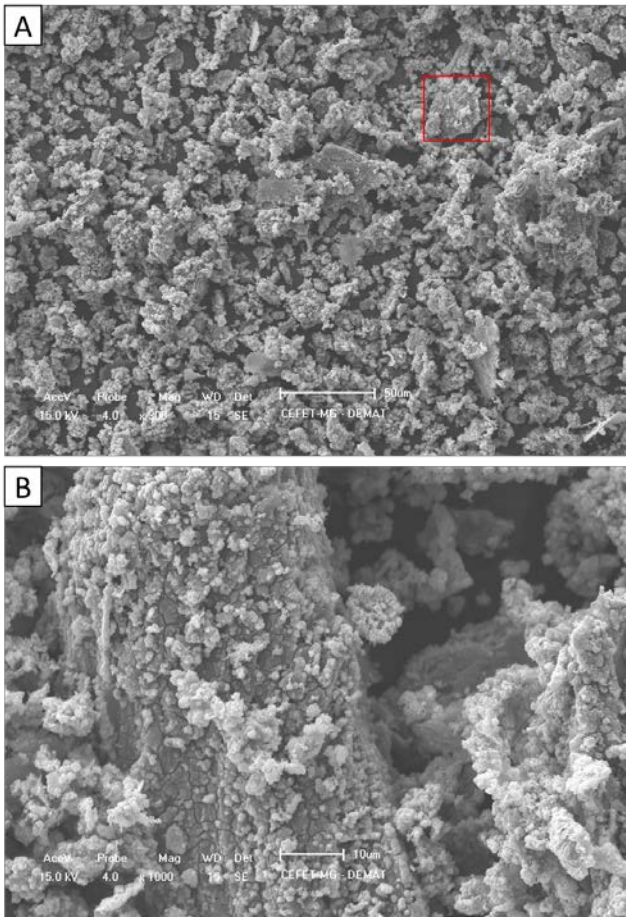
Figura	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Mn
A	15,7	31,6	51,4
B	7,1	46,0	45,9
C	4,3	35,7	58,3
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	9,1 (5,9)	37,8 (7,3)	51,8 (6,2)

Fonte: Próprio autor.

A tabela 8 mostra uma variação menor na concentração de oxigênio e manganês no material, enquanto a concentração de carbono como vista na tabela 7 varia com o tamanho da placa de GO. Portanto, devido a predominância de placas de GO com razão de aspecto pequena, o recobrimento de MnO_2 é mais uma vez evidenciado devido a superficialidade da técnica. Além disso, o processo de fotoredução revelou atuar de maneira uniforme nessa camada de óxido, segregando as regiões de camada mais grosseira e uniformizando as composições do recobrimento.

A figura 29 nos mostra que as amostras GO-CEFET UV-5h pH=07 possuem um maior número de placas de GO de grande razão de aspecto em relação as amostras passadas. Além disso, pôde-se notar uma redução nas regiões de camada de óxido grossa, de coloração clara.

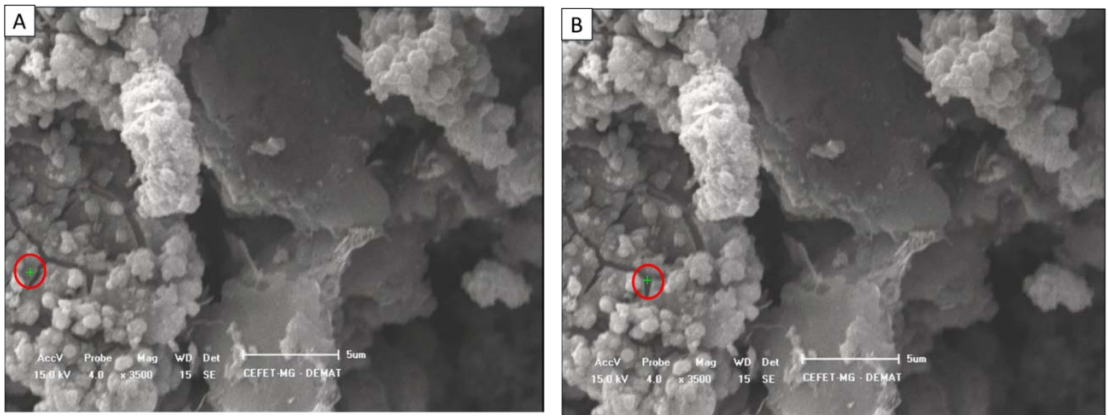
Figura 29: Amostra GO-CEFET UV-5h pH=07 (A) Geral (B) Destaque



Fonte: Próprio autor.

Na figura 29 a amostra apresentou novamente as estruturas de óxido pouco arredondadas, em contraste com as amostras de pH 12 e 2 os quais modificaram essa estrutura. Além disso, foi identificado de forma mais marcante nessa estrutura as rachaduras do recobrimento fino de MnO_2 sobre as placas grandes de GO, presentes em destaque na figura 30, sendo as composições químicas da análise de EDS expostas na tabela 9.

Figura 29: EDS pontual amostra GO-CEFET UV-5h pH=07. (A) Filme de Mn (B) Óxido de grafeno



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9: Valores de composição química das medidas pontuais da amostra GO-CEFET UV-5h pH=7

Figura	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Mn
A	3,7	6,7	88,6
B	22,2	14,4	62,3

Fonte: Próprio autor.

A figura 30 mostra a região da análise de EDS pontual as composições químicas de um ponto interno e um externo as rachaduras. O resultado, levando em consideração principalmente a proporção atômica, mostra que a camada externa da rachadura é composta majoritariamente por Mn, indicando um filme de recobrimento a placa de óxido de grafeno. A medida do ponto B, interno as rachaduras, indicou a presença de um GO ainda rico em Mn o que pode ser explicado por duas hipóteses: 1) O feixe de elétrons da medida de EDS pontual ser mais largo que a rachadura e portanto leva em consideração também o recobrimento ao redor, 2) A existência de átomos substitucionais de Mn na cadeia carbônica do GO, vide Figura 30.

O resultado da análise EDS em regiões da amostra GO-CEFET UV-5h pH=7 está exposto na tabela 10:

Tabela 10: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CEFET UV-5h pH=7

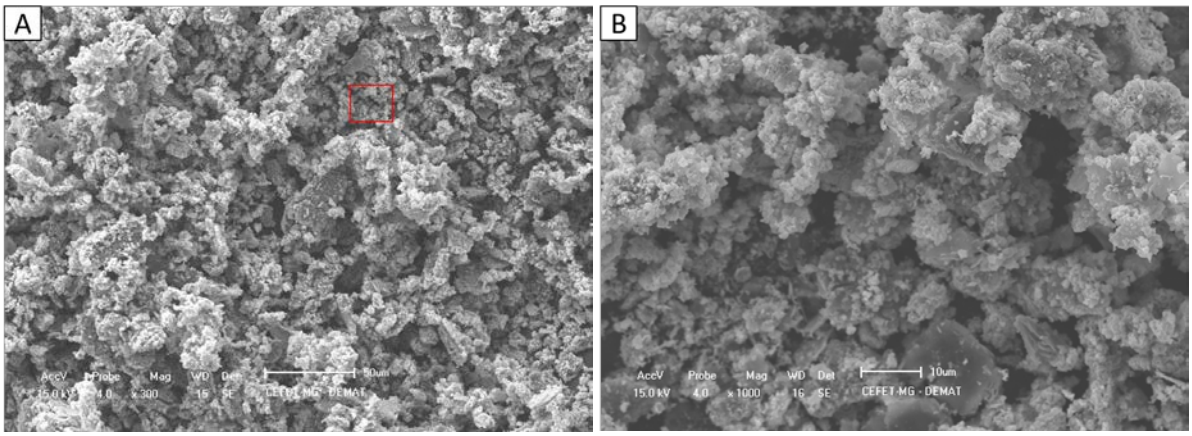
Figura	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Mn
A	16,5	46,7	35,9
B	14,5	27,6	55,7
C	23,7	42,1	32,2
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	18,2 (4,8)	38,8 (9,9)	41,3 (12,6)

Fonte: Próprio autor.

A tabela 10 mostra os resultados de composição química das amostras GO-CEFET UV-5 pH=7 os quais apresentaram um aumento da concentração de carbono. Esse resultado já era de se esperar, devido ao aumento de placas de maior razão de aspecto identificado na figura 29-A. Além disso, a presença de recobrimentos de MnO_2 mais finos também favorece a detecção de carbono nessas superfícies.

Finalizando a análise das amostras de GO-CEFET, a figura 31 apresenta a amostra GO-CEFET UV-5h pH=2.

Figura 30: Amostra GO-CEFET UV-5h pH=02 (A) Geral (B) Destaque

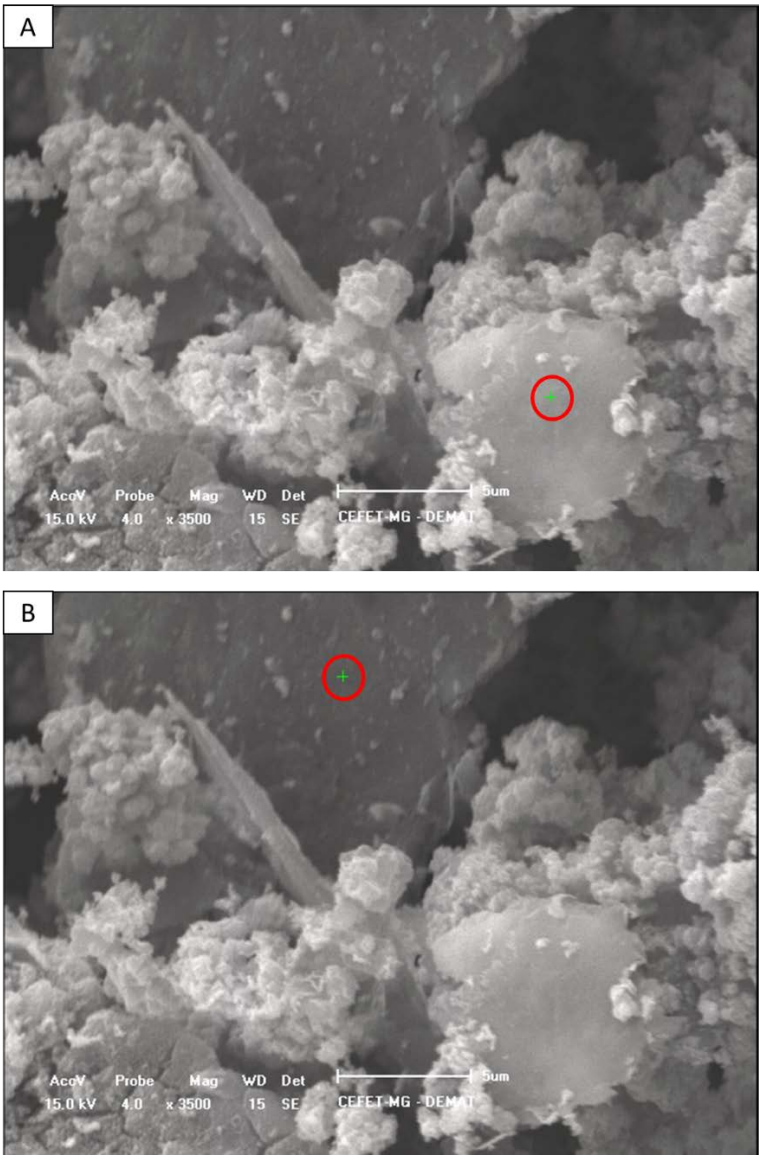


Fonte: Próprio autor.

A amostra GO-CEFET UV-5h pH=02 exposta na figura 31 revela novamente uma estrutura com predominância de placas de GO com pequena razão de aspecto. Além disso, o recobrimento de óxido de manganês foi está novamente disforme e sem o formato de partículas arredondadas.

A figura 32 mostra a análise de EDS pontual de duas placas de GO com razão de aspecto e coloração diferentes, sendo as respectivas concentrações expostas na tabela 11.

Figura 31: EDS pontual amostra GO_CEFET UV-5h pH=02. (A) Placa de GO maior (B) Placa de GO menor



Fonte: Próprio autor.

Tabela 11: Valores de composição química das medidas pontuais da amostra GO-CEFET UV-5h pH=2

Figura	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Mn
A	11,8	18,1	68,9
B	35,6	29,0	35,1

Fonte: Próprio autor.

As análises pontuais de EDS mostram que a variação na razão de aspecto das duas placas de GO resultou em composições químicas diferentes. Tal resultado confirma o fenômeno de aumento da espessura da camada de óxido devido à maior energia superficial de placas com menor razão de aspecto. Pode-se notar também que os recobrimentos mostrados na figura 35 não possuem fraturas mostrando-se mais coeso que as outras amostras analisadas até então.

Por fim, ao se analisar a amostra em médias distâncias, a estrutural geral pareceu mais homogênea do que as amostras anteriores, revelando que a fotoredução em pH ácido afeta de maneira quase uniforme no material. A exposição à radiação UV resultou no geral uma estrutura de recobrimento com composição química mais uniforme, majoritariamente composto por manganês.

As análises de EDS em região da amostra GO-CEFET UV-5h pH=02 têm respectivas concentrações químicas expostas na tabela 12

Tabela 12: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CEFET UV-5h pH=2

Figura	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Mn
A	3,5	14,7	80,3
B	4,1	10,9	83,0
C	4,2	12,0	83,7
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	4,0 (0,38)	12,5 (1,9)	82,3 (1,8)

Fonte: Próprio autor.

Os resultados expostos na tabela 12 mostram que a amostra GO-CEFET UV-5h pH=2 obteve uma composição química muito mais homogênea do que as demais amostras. A influência do processo de fotoredução foi capaz novamente de segregar as camadas de óxido mais espessas e distribuir esse composto de forma mais uniforme na amostra. Além disso, os filmes finos de recobrimento de MnO_2 nas placas de GO com maior razão de aspecto, se mostraram bem coesas, sem a presença de rachaduras. Devido a essas duas influências e em conjunto com a superficialidade da técnica de EDS, a quantidade de carbono detectada foi reduzida significativamente.

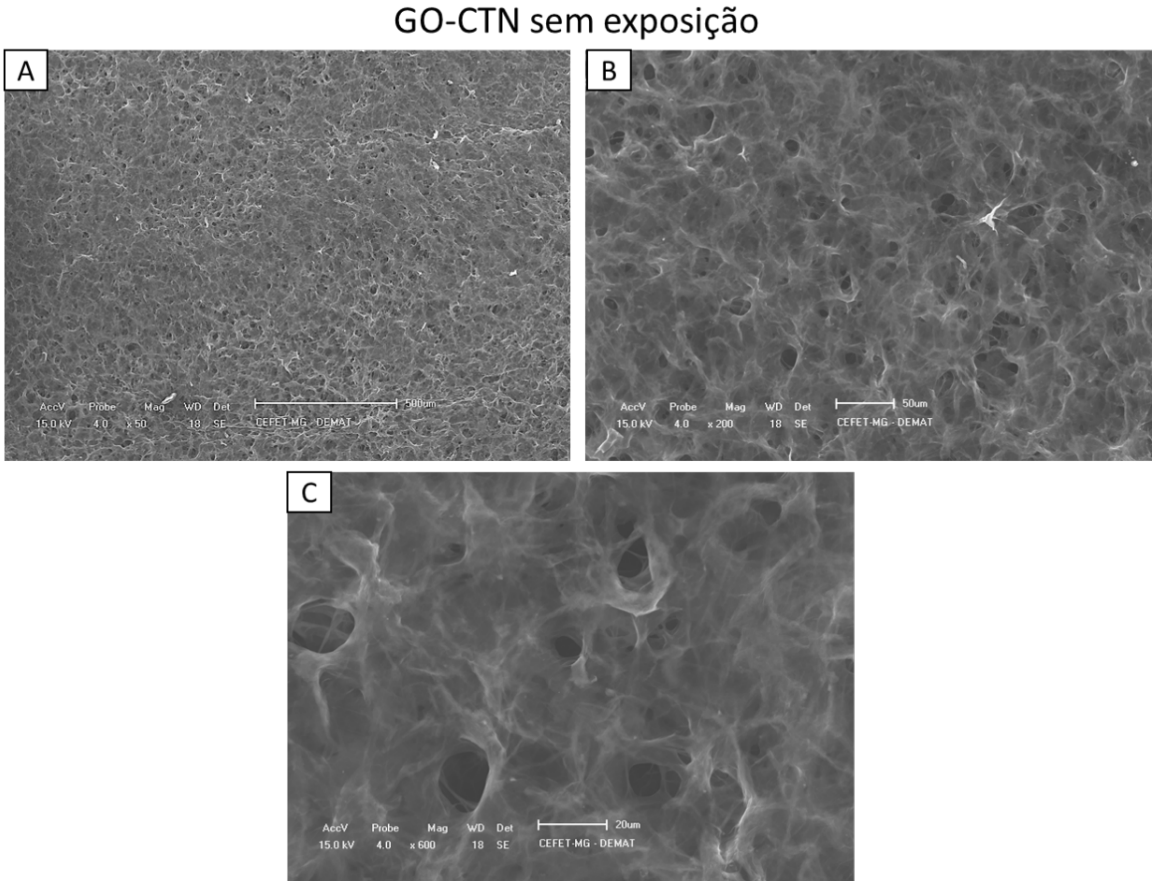
Em suma, a exposição à radiação UV das amostras de GO-CEFET foi capaz, ao menos localmente, de reduzir o contingente de grupos oxigenados do óxido de grafeno e da camada de óxido de manganês. As amostras de GO-CEFET apresentaram uma grande variação de tamanho e razão de aspecto entre as placas de GO. Foi possível também relacionar o tamanho das placas de GO e sua energia superficial com a espessura da camada de óxido encontrada, resultando em placas pequenas com camadas espessas em formato de particulados e placas grandes com filmes finos de recobrimento. No geral, essas diferentes estruturas se encontram dispostas aleatoriamente pela amostra, conferindo a mesma um certo grau de homogeneidade macroscópica estrutural. Dentre as amostras expostas à radiação UV, a amostra de pH=02 se demonstrou a mais homogeneamente afetada pelo processo de fotoredução, pois nela encontrou-se a maior homogeneidade de composição química dentre as amostras analisadas (SHEN, YU KANG *et al.*, 2019).

Tais características averiguadas nas análises de MEV-EDS sugerem uma viabilidade da aplicação desse material tanto como suporte de catalisador, como um catalisador promissor para células a combustível do tipo PEM. A estrutura superficial do GO-CEFET se mostrou reativa à exposição a radiação UV, indicando a possibilidade de ancoramento de partículas de catalisador em sua superfície (SHAHGALDI; HAMELIN, 2015). Além disso, a presença do recobrimento de óxido de manganês pode ser considerada como vantagem desse material, devido a sua capacidade de catalisar a ORR que é a etapa mais lenta do funcionamento das células PEM (MAJIDI *et al.*, 2019).

Por último, foram encontrados nas análises de EDS pontuais e em região, pequenas quantidades (>2%) de elementos como Fósforo, Potássio e Silício, sendo os dois primeiros resíduos provenientes provavelmente do processo de exfoliação química do GO, e o silício pode ser atribuído a contaminação da amostra devido à raspagem dos beckers aos quais as amostras são secadas.

Em relação as análises das amostras do GO-CTN antes da exposição, observar-se uma estrutura bem homogênea. O material se encontra em estrutura laminar, plana e com muitos poros (figura 33). A presença de poros já era esperada devido ao aspecto macroscópico do material, análogo a uma espuma.

Figura 32: Amostra GO-CTN sem exposição Aumento (A) menor (B) intermediário (C) maior



Fonte: Próprio autor.

A homogeneidade da estrutura da amostra GO-CTN é refletida na análise de EDS por região, mostrando uma relativa constância na composição química do material (tabela 13).

Tabela 13: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CTN sem exposição

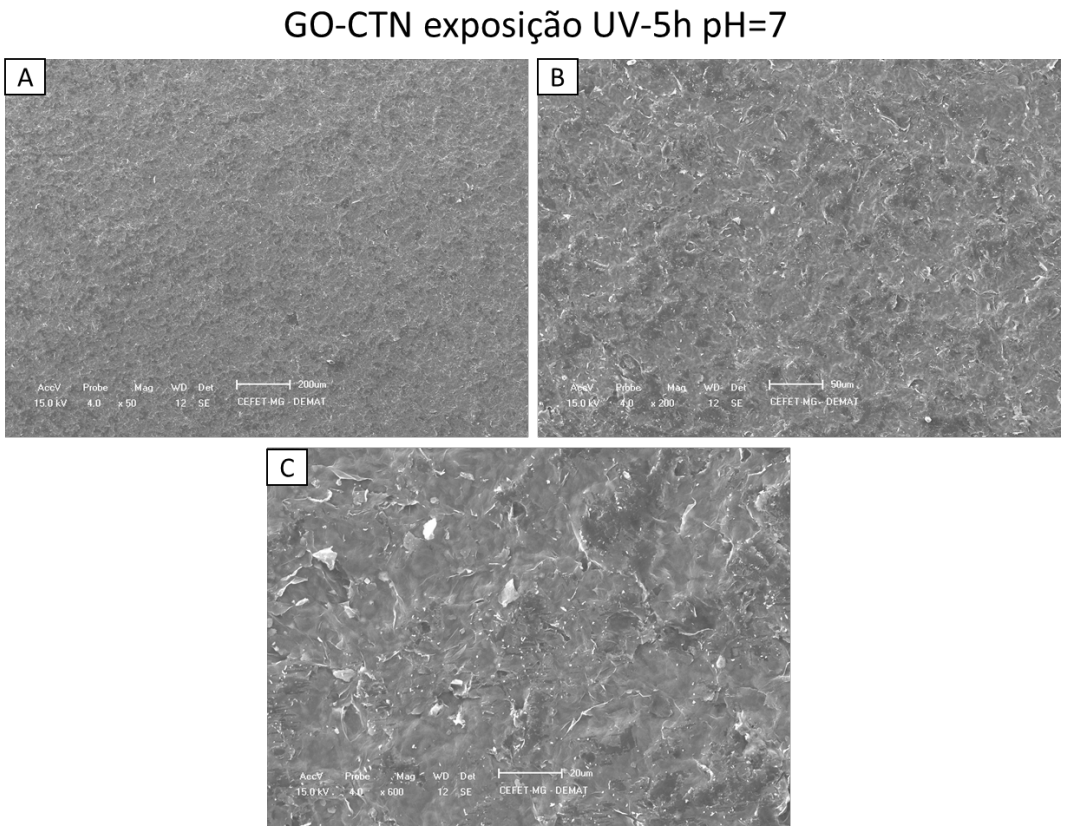
Figura	%Massa de C	%Massa de O
A	41,98	58,02
B	40,57	59,53
C	39,79	60,21
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	40,75 (1,12)	59,75 (1,12)
Razão C/O	0,68	

Fonte: Próprio autor.

A partir desse resultado pode-se obter a relação de carbono/oxigênio das regiões medidas, tendo assim ideia do nível de oxidação do material. No caso da amostra sem exposição, o resultado mostrou um alto nível de oxidação (C/O < 1) sendo o oxigênio o composto majoritário do material.

A figura 34 revela a amostra GO-CTN exposição UV-5h em pH=07 com uma estrutura planar, coesa e sem poros. Essa estrutura também já era esperada devido ao aspecto macroscópico de filme das amostras após a foto redução.

Figura 33: Amostra GO-CTN UV-5h pH=07: Ampliações (A) menor (B) intermediária (C) maior



Fonte: Próprio autor.

A explicação da mudança macro e microscópica do material pode ser atribuída a etapa de secagem do solvente a 130ºC, pois após a dispersão das partículas as mesmas são forçadas a se reagrupar devido ao aumento de concentração da solução até a evaporação completa. Por isso, a amostra foi acumulada e consolidada em coesão, perdendo a sua porosidade original.

Apesar da mudança da estrutura, a homogeneidade do material permaneceu após o processo de fotoredução, permitindo mais uma vez a análise das composições químicas de três regiões (tabela 14).

Tabela 14: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CTN UV-5h pH=07

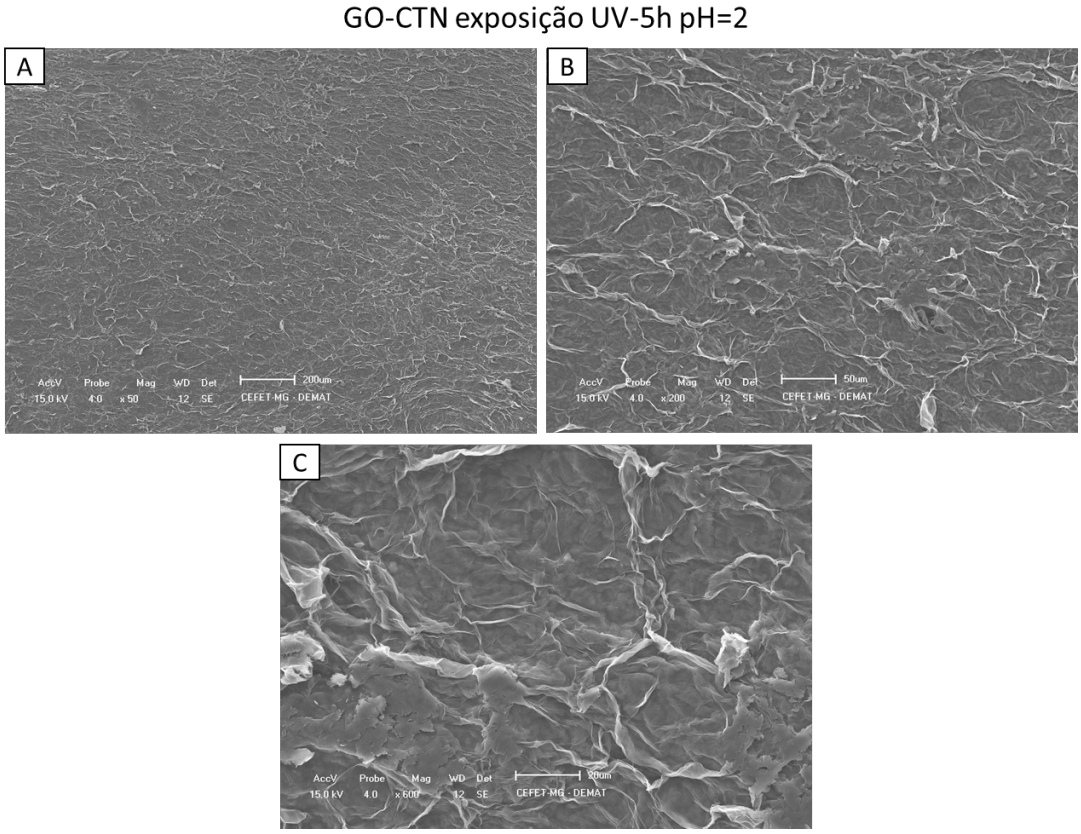
Figura	%Massa de C	%Massa de O
A	51,88	48,12
B	58,64	41,36
C	56,21	43,79
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	55,58 (3,41)	44,42 (3,41)
Razão C/O	1,25	

Fonte: Próprio autor.

A amostra GO-CTN UV-5h pH=07 se mostrou um pouco mais heterogênea do que o GO-CTN sem exposição, contudo a dispersão dos resultados ainda é bem inferior as amostras GO-CEFET. Com isso, obtemos a razão carbono/oxigênio para essa amostra, o qual foi maior do que a amostra sem exposição revelando, portanto, a redução do contingente de oxigênio por meio do processo de fotoredução.

A figura 35 revela a estrutura da amostra GO-CTN UV-5h pH=02, a qual se mostrou similar a amostra de fotoredução à pH=07.

Figura 34: Amostra GO-CTN UV-5h pH=02. Aumento (A) menor (B) intermediário (C) maior



Fonte: Próprio autor.

Na figura 35-C as linhas e ondulações na superfície do óxido de grafeno aparentam estar mais destacadas do que na amostra de pH neutro. Tal fenômeno pode ser observado em óxidos de grafeno expostos a radiações eletromagnéticas como ultravioleta e infravermelho e são atribuídas a regiões de saída de grupos oxigenados e não reestabelecimento de ligações sp2 da cadeia carbônica, gerando defeitos no material (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

Mais uma vez a homogeneidade da estrutura do GO_CTN prevaleceu após a exposição à radiação UV, resultando na análise da composição química de três regiões (tabela 15).

Tabela 15: Valores de composição química das medidas em regiões da amostra GO-CTN UV-5h pH=02

Figura	%Massa de C	%Massa de O
A	53,72	46,28
B	64,68	35,32
C	57,89	42,11
Média 3 regiões (Desvio Padrão)	58,76 (5,35)	41,32 (5,35)
Razão C/O	1,45	

Fonte: Próprio autor.

A amostra GO-CTN UV-5h pH=2 se mostrou como o melhor resultado de fotoredução comparando os valores das razões C/O tanto em peso quanto em átomos. As razões obtidas por meio da análise de 4 e 5 regiões de cada amostra resultaram em um aumento de quase 100% dos valores da amostra antes e depois da exposição à radiação UV por 5 horas em pH ácido. Tal resultado confirma o melhor desempenho do processo na redução de grupos funcionais oxigenados do GO, em pH ácido.

As amostras GO-CTN apresentaram também nas análises de EDS pontuais e em região, pequenas quantidades (>2%) de elementos como Enxofre e Cloro, sendo estes resíduos provenientes provavelmente do processo de exfoliação química do GO.

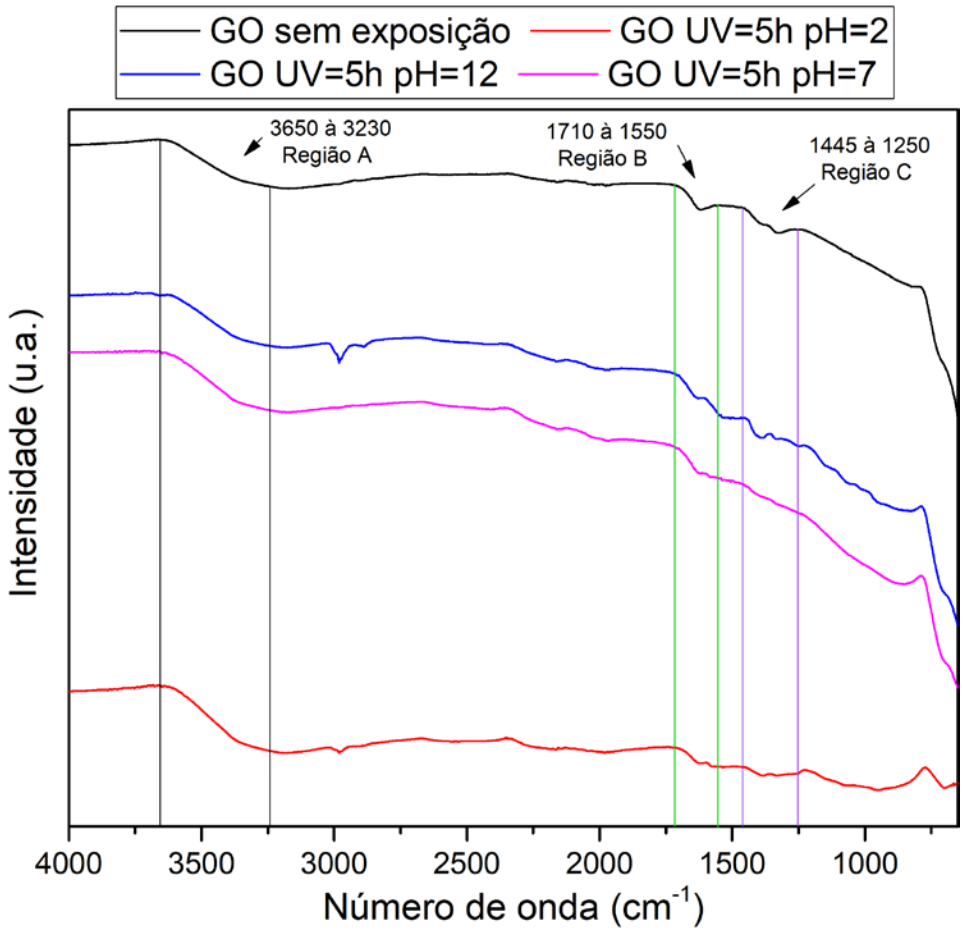
Em conclusão, a análise de MEV-EDS revelou que apesar das duas amostras, GO-CEFET e GO-CTN, serem diferentes em estrutura as duas foram influenciadas pelo processo de fotoredução. O material GO-CEFET, por possuir um recobrimento de MnO_2 sobre as placas de óxido de grafeno, teve uma restrição no poder de redução da radiação UV.

Além disso, pode-se observar que os processos de fotoredução ocorridos em meio ácido teve uma capacidade maior de atuação, obtendo os melhores resultados em ambas amostras. Esse fato comprova uma melhor reatividade das amostras no pH ácido, o que pode indicar uma preferência de pH ácidos para os processos de deposição de partículas de catalisador sobre tais materiais, candidatos para a utilização como suporte.

5.1.3. FTIR

Na figura 36 é apresentado o espectro das amostras de GO-CEFET, identifica-se três regiões características, juntamente com os picos. A região A pode ser atribuída a vibração de moléculas de água quimicamente ligada ao material e as regiões B e C são relacionadas a grupos funcionais. Em geral, a região B pode ser relacionada a funções orgânicas contendo ligações duplas (C=O, C=C), enquanto a região C pode ser atribuída a grupos funcionais contendo oxigênio (C-OH álcool e fenol, C-O-C epóxi) (LIANG *et al.*, 2017; TOH *et al.*, 2014).

Figura 36: Gráfico FTIR da amostra GO-CEFET



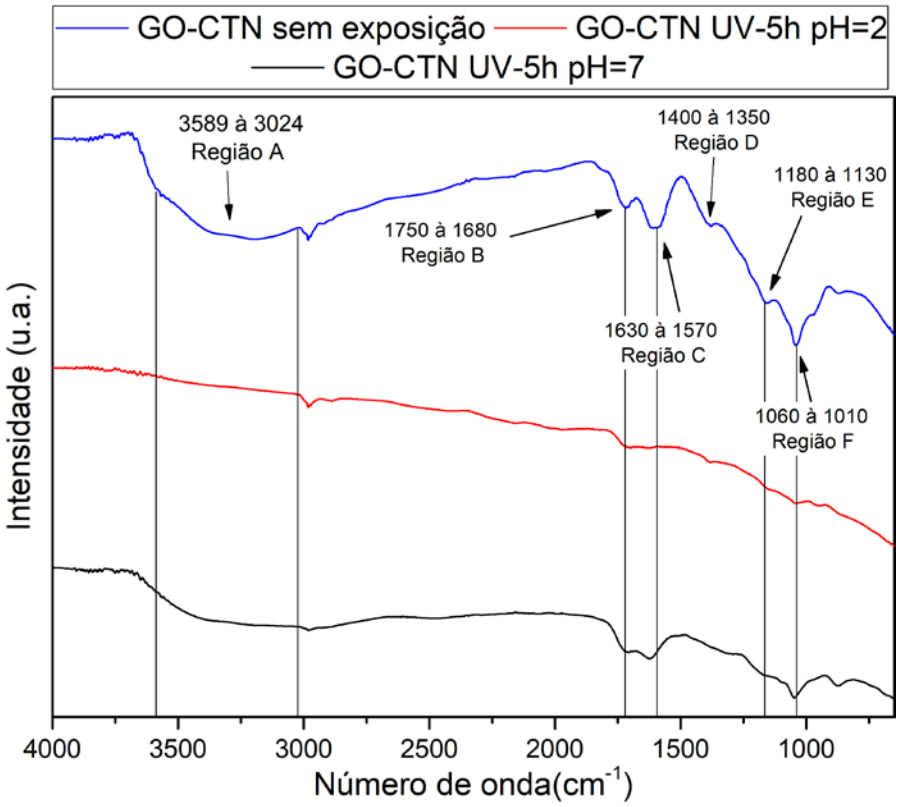
Fonte: Próprio autor.

Além disso, observa-se (figura 36) que a região A permanece praticamente inalterada mediante o processo de fotoredução. Contudo, as regiões B e C tiveram uma redução na

intensidade do pico, principalmente nas amostras de pH = 7 e 2. Desta forma, pode-se concluir que a exposição à radiação UV aplicada neste trabalho foi capaz de reduzir parcialmente o estado de oxidação da amostra GO-CEFET.

Analisando a figura 37 temos o resultado de FTIR da amostra de fotoredução do óxido de grafeno GO-CTN temos a identificação 6 regiões de picos bem destacadas na amostra do GO antes da exposição.

Figura 37: Gráfico FTIR da amostra GO-CTN



Fonte: Próprio autor.

Devido à separação nítida entre as regiões de picos, pode-se atribui-las as vibrações das seguintes ligações químicas (HUN, 2011; LIANG *et al.*, 2017; RIBAO *et al.*, 2018; TOH *et al.*, 2014):

- Região A (~3250): vibração de moléculas de H_2O no material;
- Região B (~1730): atribuída a ligação C=O;
- Região C (~1600): atribuída a ligação C=C na cadeia carbônica principal;

- Região D (~1380): atribuída a ligação C-OH dos álcoois;
- Região E (~1150): atribuída as ligações C-O-C epóxi e C-OH fenol;
- Região F (~1055): atribuída a ligação C-O.

Como pode ser observado, as curvas das amostras após a exposição à radiação UV apresentaram uma redução expressiva na intensidade dos picos destacados nas regiões. Avaliando as amostras expostas, percebe-se que a amostra de pH=7 teve um resultado intermediário de redução, enquanto a amostra de pH=2 apresentou uma redução quase completa. Esse resultado, mais uma vez, confirma a maior reatividade das amostras no pH ácido, apontando novamente uma preferência desse meio para os processos de fotodeposição dos catalisadores metálicos sobre os possíveis suportes, para a fabricação dos componentes ativos da célula PEM.

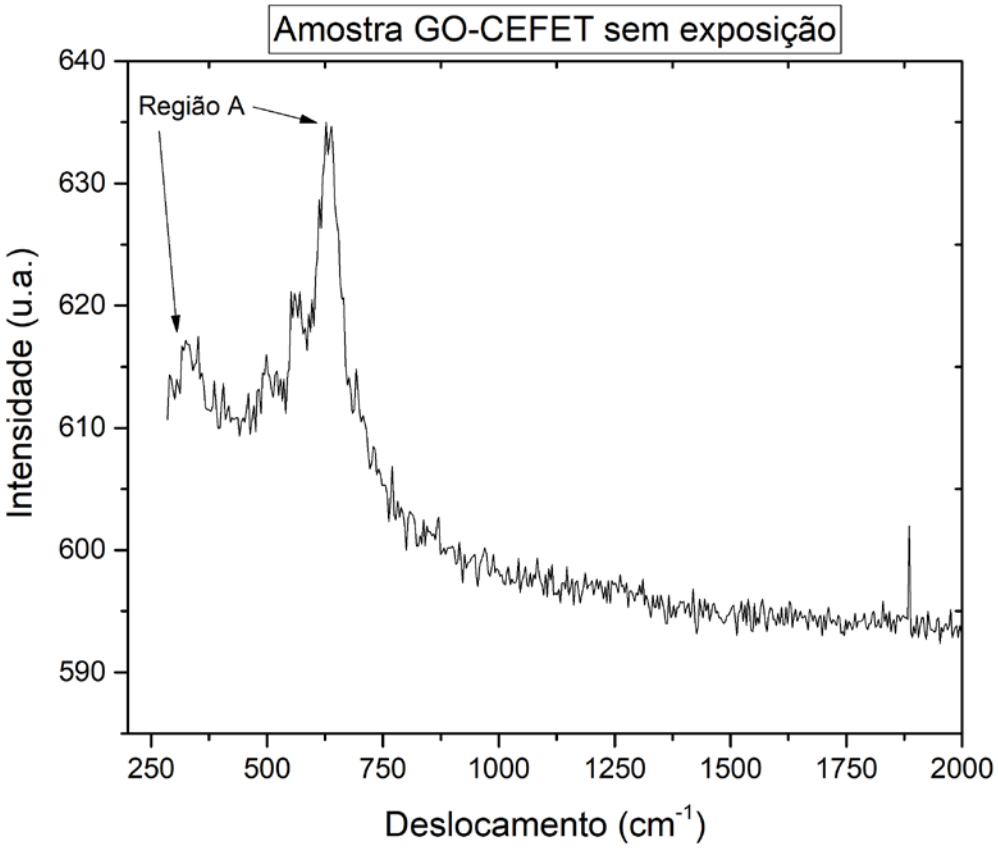
Analisando os resultados de maneira geral, o fato de que os maiores níveis de redução do GO de ambos os experimentos terem sido das amostras de pH ácido, pode ser explicado pela influência do pH no potencial zeta da suspensão de GO no solvente. Com a redução do pH da solução, o potencial zeta do GO se reduz em módulo devido a protonação dos grupos funcionais contendo oxigênio, principalmente carboxila e carbonila. Esse fenômeno é capaz de estabilizar a dispersão do GO na solução aumentando a área superficial livre submetida à influência da radiação UV (GE *et al.*, 2021).

Por último, a técnica de FTIR foi capaz de comprovar a fotoredução no mínimo parcial das amostras de óxido de grafeno testadas. Ao se comparar os gráficos de FTIR dos dois materiais, pôde-se identificar que as bandas características de óxido de grafeno estão mais marcantes na amostra GO-CTN. Isso pode ser explicado pelo recobrimento grosseiro de MnO_2 encontrado nas placas de menor razão de aspecto na amostra GO-CEFET. Devido a isso, a camada de recobrimento pode sobrepor a detecção das vibrações das ligações dos grupos funcionais presentes na cadeia carbônica. As bandas relativas às ligações do óxido de manganês podem ser identificadas entre 500 e 600 cm^{-1}, região não contemplada nas análises feitas (DEWI; YULIZAR, 2020; KUMAR *et al.*, 2020).

5.1.4. RAMAN

A figura 38 mostra o gráfico de espetroscopia Raman da amostra GO-CEFET sem exposição UV, o qual não presença de picos da banda D e G tradicionais dos nanomateriais de carbono.

Figura 38: Espectroscopias Raman do GO-CEFET sem exposição

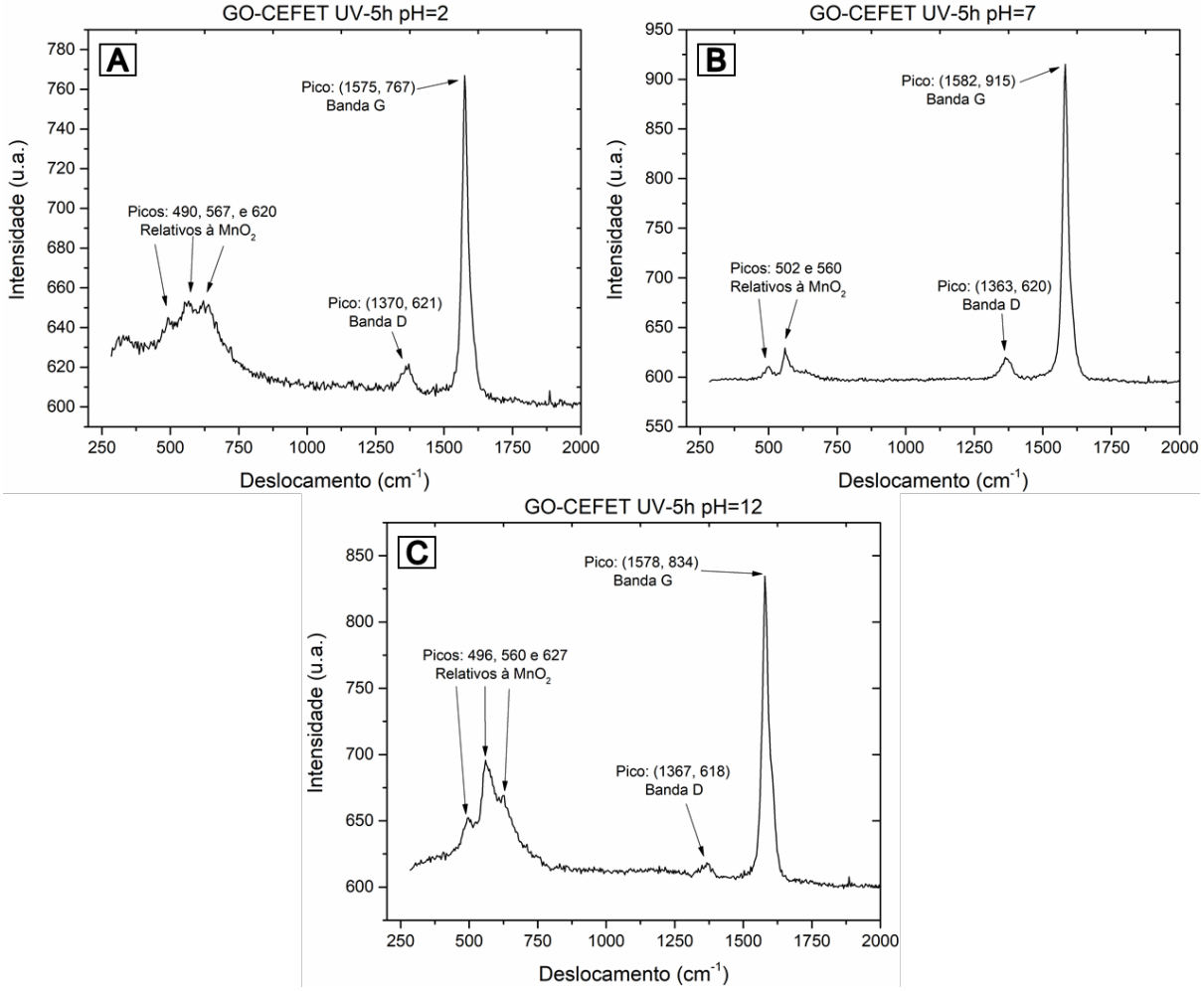


Fonte: Próprio autor

Destaca-se na figura 38 o aparecimento de uma região de picos na faixa de 320 a 650 cm^{-1}, relativa as ligações de Mn-O (FREITAS; PERILLI; LADEIRA, 2013; LIU, YING *et al.*, 2013; OUTRAM; COUPERTHWAITE; MILLAR, 2018; PRASAD *et al.*, 2020). Devido a característica superficial da técnica de espectroscopia Raman, o recobrimento de óxido de Mn presentes na superfície das placas de GO da amostra GO-CEFET interagem de maneira privilegiada com o laser, ofuscando os picos das bandas G e D das cadeias carbônicas no interior do material.

A figura 39 mostra os espectros das amostras GO-CEFET após o processo de fotodeposição, onde pode se identificar as bandas D e G.

Figura 39: Raman GO-CEFET exposição UV-5h. A) pH = 2 B) pH = 7 C) pH = 12



Fonte: Próprio autor.

Os resultados das amostras do GO-CEFET após a exposição à radiação UV mostraram uma redução considerável dos picos relativos as ligações de óxido de manganês, revelando os picos da banda D e G das amostras. Essa mudança pode ser relacionada com a mudança na forma e na espessura do recobrimento de MnO_2 identificado na seção 5.1.1. Esse resultado pode ser considerado como mais uma comprovação da capacidade redutiva da fotoexposição à radiação UV.

A banda D se encontra ao redor de 1350cm^{-1} (deslocamento) e representa a interação do laser incidente com fônons relacionados a presença de defeitos na estrutura do material. Já a banda G está localizada em aproximadamente 1580cm^{-1} (deslocamento) e indica a interação do laser com os fônons relacionados a estrutura sp^2 da cadeia carbônica, representando a organização do material (RAMESHA; SAMPATH, 2009).

As bandas D e G apareceram deslocadas em algumas unidades no eixo x, isso pode ser explicado pela presença de grupos funcionais de oxigênio ainda ligados ao material, indicando uma redução parcial. Além disso, as amostras apresentaram uma banda G bem mais expressiva que a banda D (índice I_D/I_G < 1,0), indicando um material bem organizado e com poucos defeitos em sua cadeia principal (HUN, 2011).

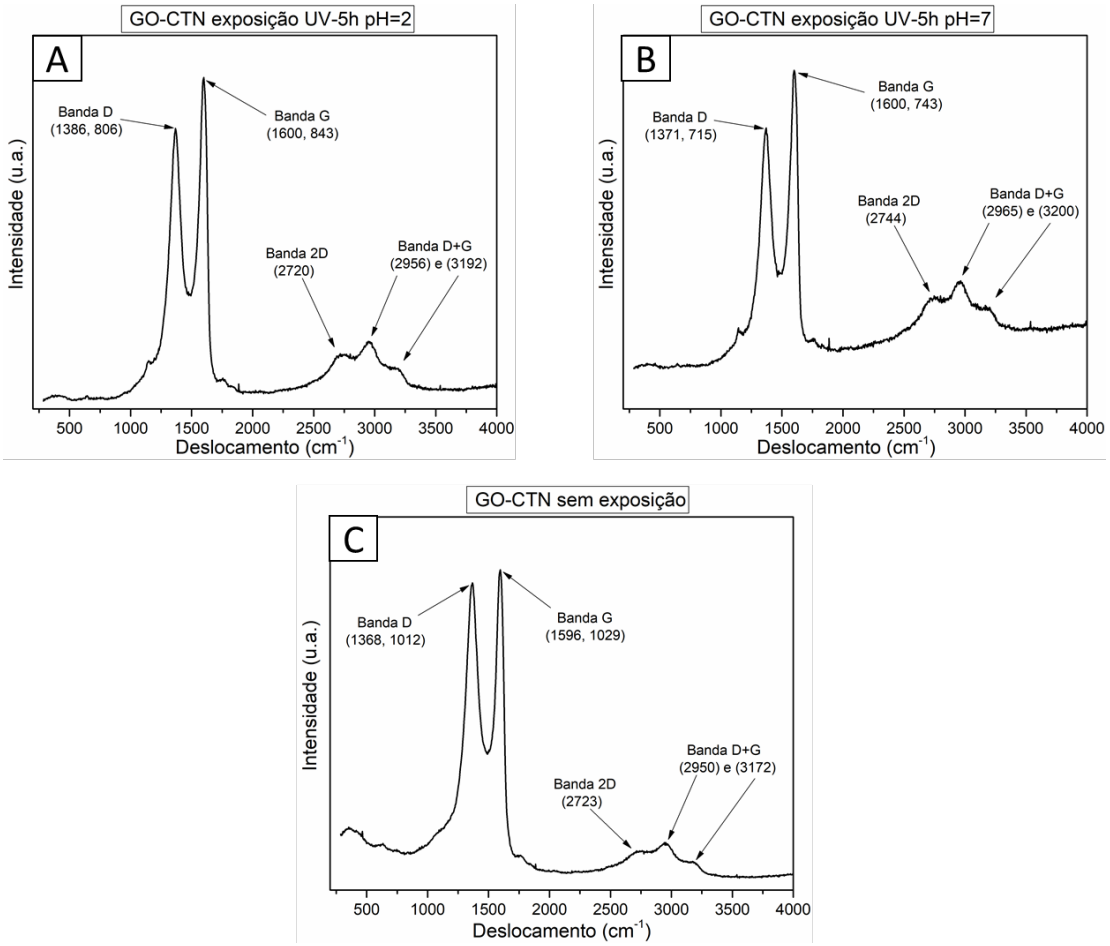
Tabela 16: Índices ID/IG das amostras GO-CEFET expostas a radiação UV

pH	**I_D/I_G**
2	0,81
7	0,68
12	0,74

Os índices I_D/I_G variaram de acordo com o pH da solução de fotoredução, indicando a influência do pH do meio capacidade redutiva do processo. A amostra de pH ácido resultou no material com o maior índice, representando uma maior desorganização da estrutura do material. Esse resultado pode ser relacionado com deformidade e redução de espessura do recobrimento de MnO_2 sobre as placas de GO, indicando a maior eficiência do processo de fotoredução em pH ácido (GHORBANI *et al.*, 2018).

A figura 44 mostra as espectroscopias Raman das amostras GO-CTN mostraram as Bandas D e G com os picos alargados conectando-os entre si.

Figura 35: Espectroscopia Raman das amostras GO-CTN: A) Exposição UV-5h e pH=2 UV B) Exposição UV-5h e pH=7 C) Sem exposição UV



Fonte: Próprio autor.

Pode-se identificar também na figura 40, um deslocamento dos picos para a direita em relação aos valores consagrados na literatura. Essas características são comumente encontradas em óxido de grafeno, pois a presença de muitos grupos funcionais em sua estrutura pode alterar a interação entre o laser e os fônons das bandas D e G. Uma das explicações desse fenômeno é o grande número de ligações duplas C=C isoladas por grupos funcionais oxigenados (RAMESHA; SAMPATH, 2009).

Além disso, pôde-se identificar nas amostras GO-CNT, outros picos característicos dos nanomateriais de carbono: a Banda 2D (~2700cm^{-1}) e a Banda D+G (~3000cm^{-1} e ~3200cm^{-1}). Essas bandas podem ser relacionadas a quantidade de camadas presentes nos nanomateriais de carbono (CHILDRES *et al.*, 2013; RAMESHA; SAMPATH, 2009).

A tabela 17 revela os índices I_D/I_G das amostras GO-CTN os quais foram pouco afetados pela exposição à radiação UV.

Tabela 17: Índices ID/IG das amostras GO-CTN

Amostras	**I_D/I_G**
GO-CTN sem exposição	0,983
GO-CTN UV-5 pH = 2	0,956
GO-CTN UV-5 pH = 7	0,962

Fonte: Próprio autor.

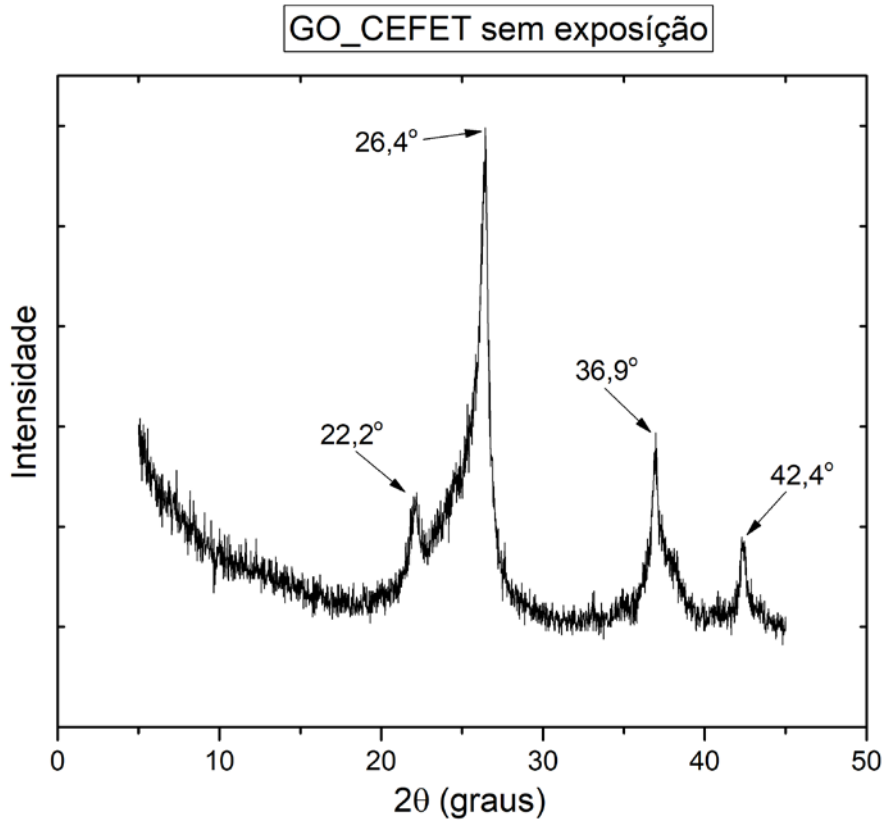
As amostras GO-CTN não apresentaram uma variação significativa no índice I_D/I_G após a exposição à radiação UV, não revelando a priori o processo de redução por fotoexposição. Contudo, esse fenômeno pode acontecer em alguns processos de redução devido ao balanço de dois mecanismos opostos. Por um lado, aumenta-se a desorganização da microestrutura do material, devido a eliminação dos grupos funcionais oxigenados e ocasionando o surgimento de defeitos; por outro lado a organização da estrutura é favorecida por meio da relaxação dos parâmetros de rede e da eliminação de carbonos desordenados (HAUBNER *et al.*, 2010; HUN, 2011; TOH *et al.*, 2014). Portando, a redução das amostras GO-CTN por meio da fotoexposição à radiação UV foi capaz de eliminar os grupos funcionais oxigenados de sua estrutura, mantendo a organização da cadeia carbônica principal.

Em suma, a capacidade de fotoredução de óxido de grafeno submetidos a radiação UV pôde ser confirmada pela técnica de espectroscopia Raman. Além disso, o método de redução utilizado se mostrou eficiente em preservar a organização do sistema, produzindo óxido de grafenos parcialmente reduzidos e com poucos defeitos.

5.1.5. DRX

A figura 41 revela o difratograma da amostra GO-CEFET antes da exposição à radiação UV.

Figura 36: Difratograma das amostras GO-CEFET sem exposição UV



A amostra GO-CEFET mostrou (figura 41) um difratograma um pouco ruidoso, contudo, é possível identificar quatro picos bem evidentes. Tais picos podem ser atribuídos as duas principais estruturas encontradas no material, as placas de GO e a camada de recobrimento de óxido de manganês.

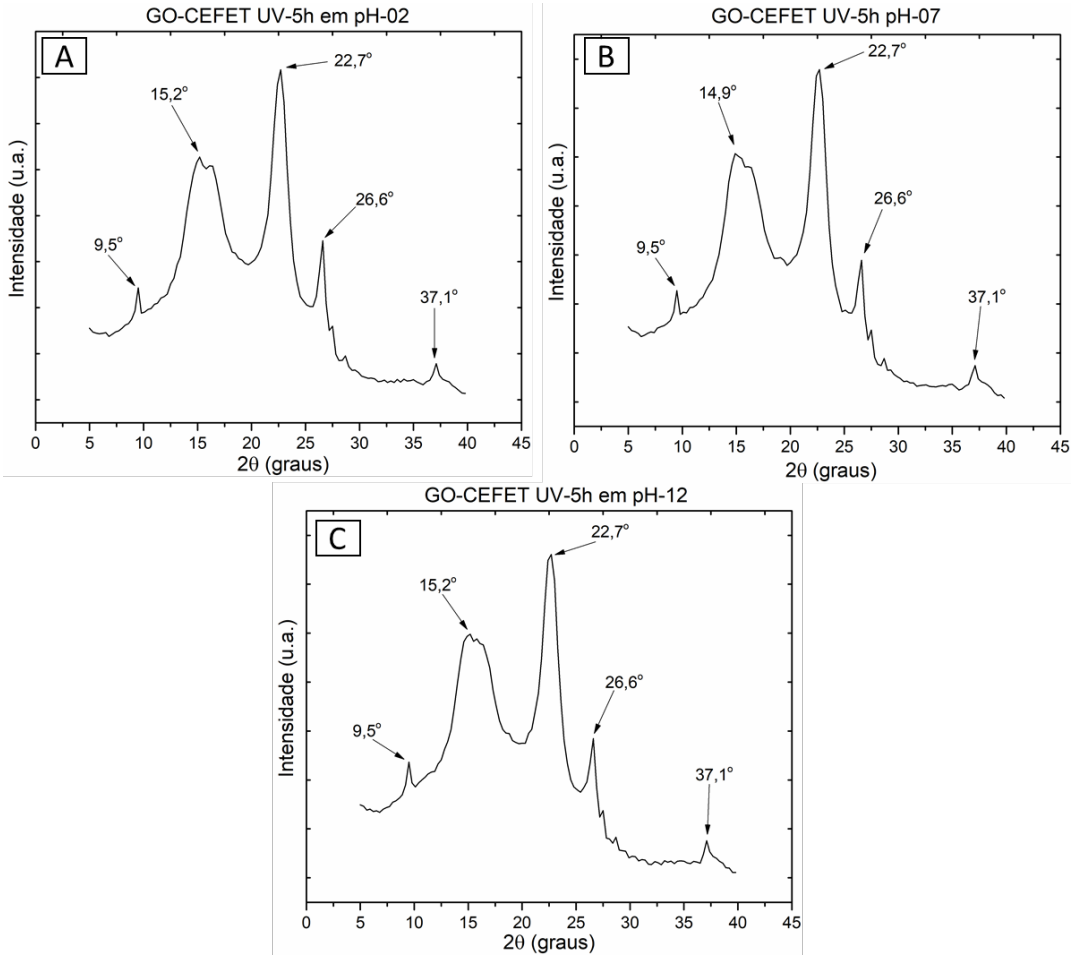
O grafeno e seu óxido possuem picos característicos de difração aproximadamente nos ângulos: 9-12º, 22-26º. Os materiais de carbono como o grafite e o grafeno possuem o pico característico ao redor do ângulo 26º equivalente ao plano (002). Já o pico ao redor de 9º aparece quando o grafite ou o grafeno estão altamente oxidados, deslocando o plano de difração para o (001) o qual também se difrata ao redor de 42º (HAUBNER *et al.*, 2010; RAMACHANDRAN *et al.*, 2013).

Já o óxido de manganês possui picos característicos nos ângulos 13º, 25º e 37º, os quais se aproximam dos picos do grafeno e podem se sobrepor quando encontrados no mesmo material, como é o caso da amostra GO-CEFET (LIU, YING *et al.*, 2013; OUTRAM; COUPERTHWAITE; MILLAR, 2018).

Com isso, podemos afirmar que na amostra GO-CEFET sem exposição pode-se relacionar os picos de 26,4º e 42,4º às placas de GO e os picos de 22,2º e 36,9º ao recobrimento de óxido de manganês.

Após o processo de fotoredução os difratogramas das amostras do GO-CEFET (figura 42) apresentaram gráficos muito similares.

Figura 37: Difratograma das amostras GO-CEFET: A) UV-5h pH=02 UV B) UV-5h pH=07 C) UV-5h pH=12



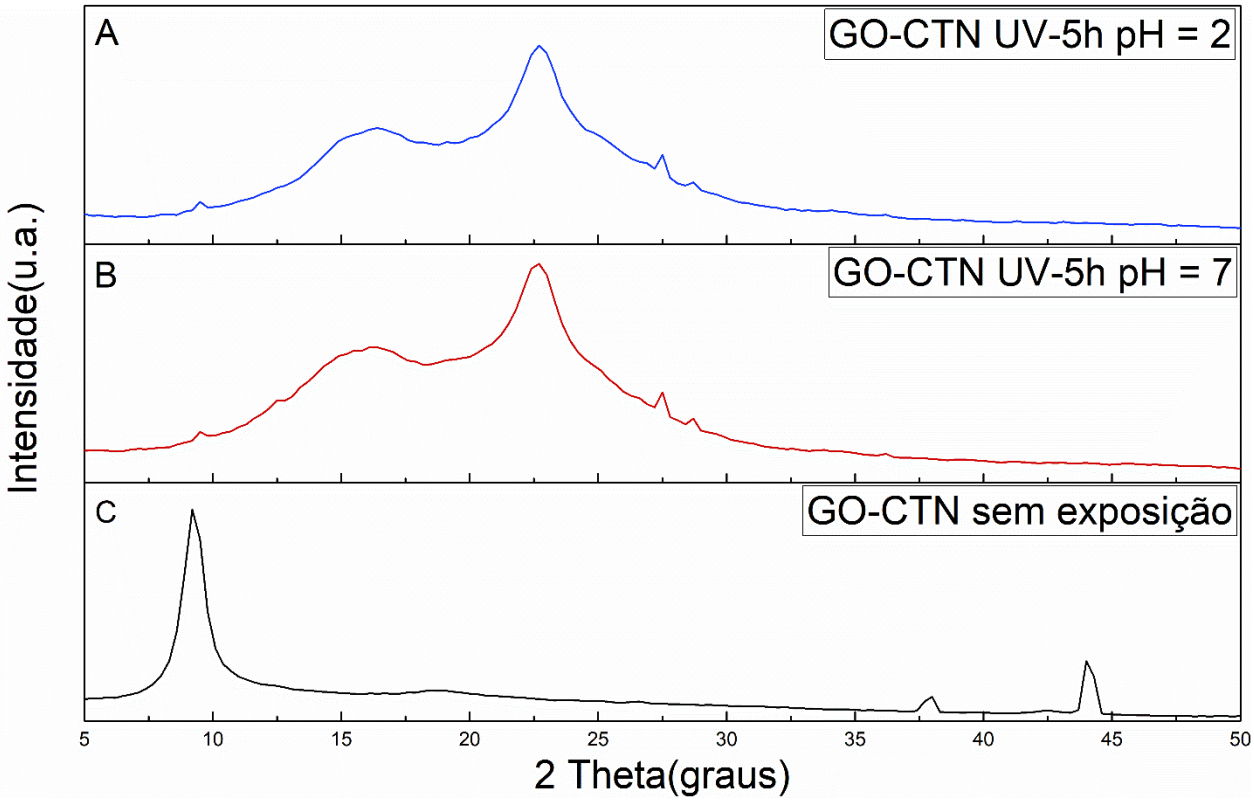
Fonte: Próprio autor.

Na figura 42 pode-se observar a presença de cinco picos, sendo quatro deles unidos por um grande halo. Os últimos três picos já foram identificados na amostra sem exposição sendo o 22,7 e 37,1 pertencente ao recobrimento de óxido de manganês, e o 26,6 pertencente às placas de GO. Pode-se notar também que a intensidade dos picos 22,7 e

26,6 foram bastante afetadas, mostrando a inversão de valores entre as bandas. Isso pode ser relacionado com a capacidade do processo utilizado de reduzir da espessura da camada de MnO_2 recobrindo as menores placas de GO, resultado concluído na seção 5.1.2.

Já os dois primeiros picos (9,5º e ~15º) apareceram após o processo de fotoredução e também podem ser atribuídos as estruturas do material: placas de GO (9,5º) e recobrimento de MnO_2 (~15º). O pico de 9,5º como explicado anteriormente pode ser atribuído ao óxido de grafeno. Já o pico de 15º conjugado com um pico em 17 são encontrados em óxido de manganês e em materiais híbridos MnO_2/grafeno (LIU, YING *et al.*, 2013). A figura 43 apresenta os difratogramas da amostra GO-CTN, os quais mostram um deslocamento de pico entre a amostra sem exposição e as amostras após a fotoredução.

Figura 38: Difratograma das amostras GO-CTN: A) UV-5h pH=02 UV B) UV-5h pH=07 C) Sem exposição



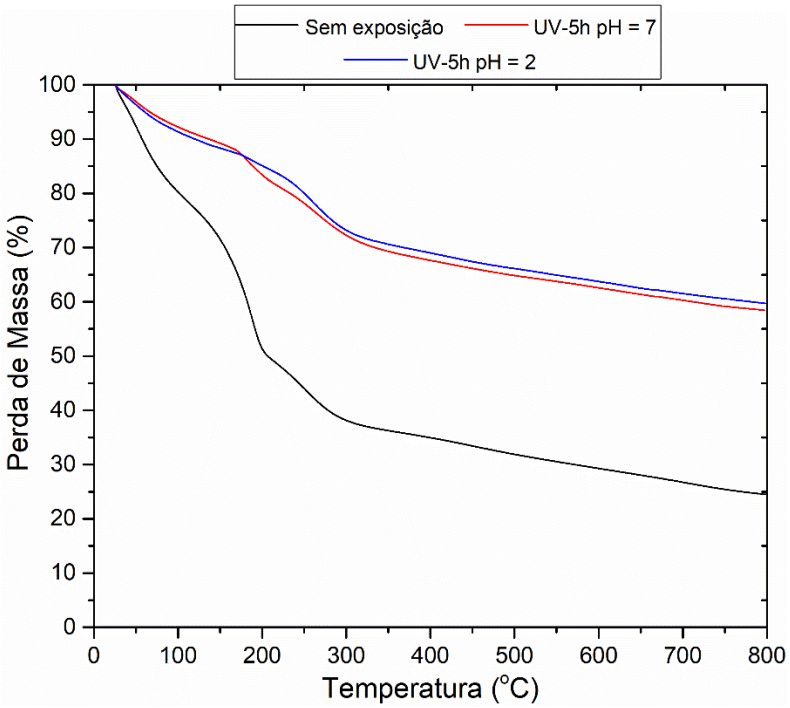
Fonte: Próprio autor.

Esse fenômeno revelado na figura 43 é muito comum em processos de redução do óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido. À medida que vão se reduzindo os grupos oxigenados do GO, o clássico pico do grafeno (~22º) começa a surgir e, em paralelo, o pico do GO (9º) se desloca para direita. Ao se obter um alto grau de redução, os picos se juntam podendo se deslocar até 27º (HUN, 2011). Portanto, pode se concluir que o processo de fotoredução foi capaz de reduzir, ao menos parcialmente, a quantidade de grupos oxigenados do material.

5.1.6. TGA

A figura 44 revela o resultado da análise de termogravimetria das amostras GO-CTN antes e depois da fotoredução.

Figura 39: TGA das amostras GO-CTN

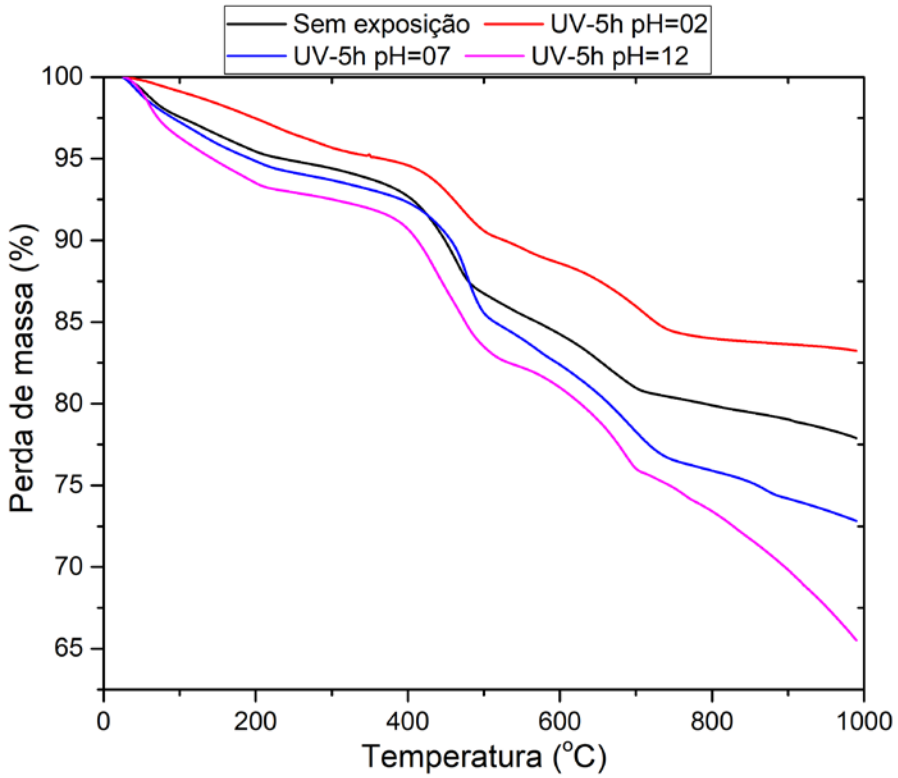


Fonte: Próprio autor.

O gráfico da figura 44 revela uma diminuição intensa da perda de massa das amostras fotoreduzidas para as sem exposição. Esse resultado confirma a capacidade redutiva do processo de fotoredução aplicado nesse trabalho. O gráfico da amostra sem deposição mostra três regiões de queda bem distintas entre as temperaturas 25 à 120ºC, 150 à 200ºC e de 200 a 300ºC. Tais regiões podem ser relacionadas a evaporação de água ligada a amostra, a decomposição de grupos funcionais oxigenados menos estáveis (carboxila, anidrido, etc.) e a decomposição de grupos mais estáveis (carbonila, fenol, etc.), respectivamente. (BAYRAKÇEKEN YURTCAN; DAŞ, 2018; HAUBNER *et al.*, 2010; TAVAFOGHI *et al.*, 2016).

A figura 45 apresenta os gráficos de TG para as amostras do GO-CEFET mostrando diferentes perdas de massa nas amostras

Figura 40: TGA das amostras GO-CEFET



Fonte: Próprio autor.

A termogravimetria das amostras de GO-CEFET diferenciou-se das amostras do GO-CTN devido a presença da camada de recobrimento de MnO_2. As amostras após a fotoredução mostraram comportamentos opostos devido a influência do processo na camada de MnO_2. A amostra de pH=2 teve a camada de recobrimento atacada pelo processo e sendo distribuída de maneira uniforme (tabela 12), uma barreira térmica contra a degradação térmica. Já as amostras de pH=7 e pH=12 afetadas pelo processo de fotoredução, tiveram seu recobrimento fragilizado (figuras 30 e 32) evidenciando as placas de GO e aumentando a perda de massa.

No geral, os resultados da termogravimetria revelaram que após a exposição das amostras a radiação UV, a estabilidade térmica foi aprimorada. Esse resultado revela que o processo utilizado, além de comprovar a reatividade do material, reduz a sua

capacidade de degradação devido a temperatura, favorecendo mais uma vez a sua aplicação como suporte de catalisador de células a combustível do tipo PEM.

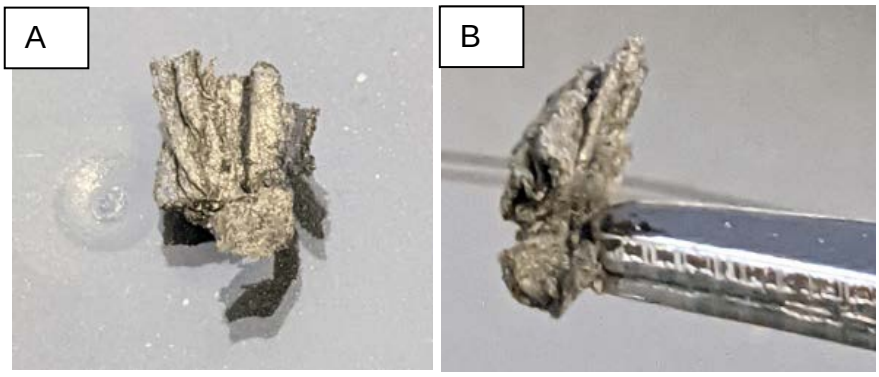
5.2. FOTODEPOSIÇÃO DOS CATALISADORES SOBRE OS SUPORTES

5.2.1. MACROGRAFIA DAS AMOSTRAS

As amostras A, B e C se mostraram com aspecto bem diferente entre si, mas praticamente idêntico entre as concentrações de cada experimento.

A figura 46 mostra a aparência da amostra A.3, GO-CTN + H_2PtCl_6 30%peso, revelando uma estrutura similar ao GO-CTN antes da exposição (figura 21) com aspecto de espuma.

Figura 46: Imagens da amostra de fotodeposição A.3. (A) visão superior (B) visão lateral



Fonte: Próprio autor.

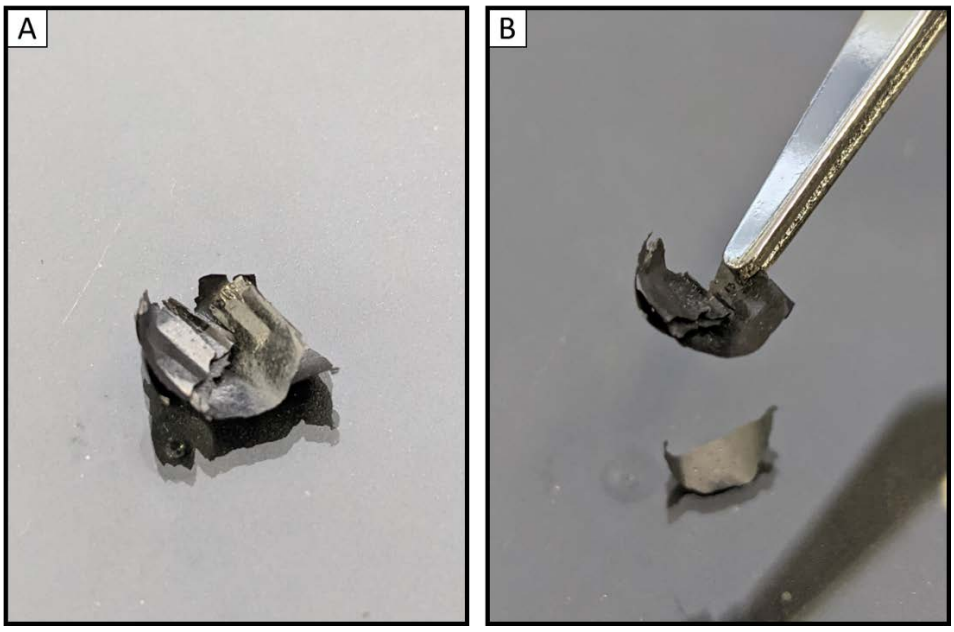
As amostras B.2 (figura 47), GO-CEFET + H_2PtCl_6 20%peso, assim como as outras concentrações se mostraram praticamente iguais, no aspecto de um pó aglomerado em pequenos grânulos e um pouco brilhante.

Figura 47: Imagens da amostra de fotodeposição B.2

Fonte: Próprio autor.

Por último, a amostra C.3 (figura 48), GO-CTN + GO-CEFET %30peso, também se mostrou praticamente idêntica em todas as formulações e similar a amostra GO-CTN pós processo de fotoredução (figura 23).

Figura 48: Imagens da amostra de fotodeposição C.3. (A) visão superior (B) visão lateral



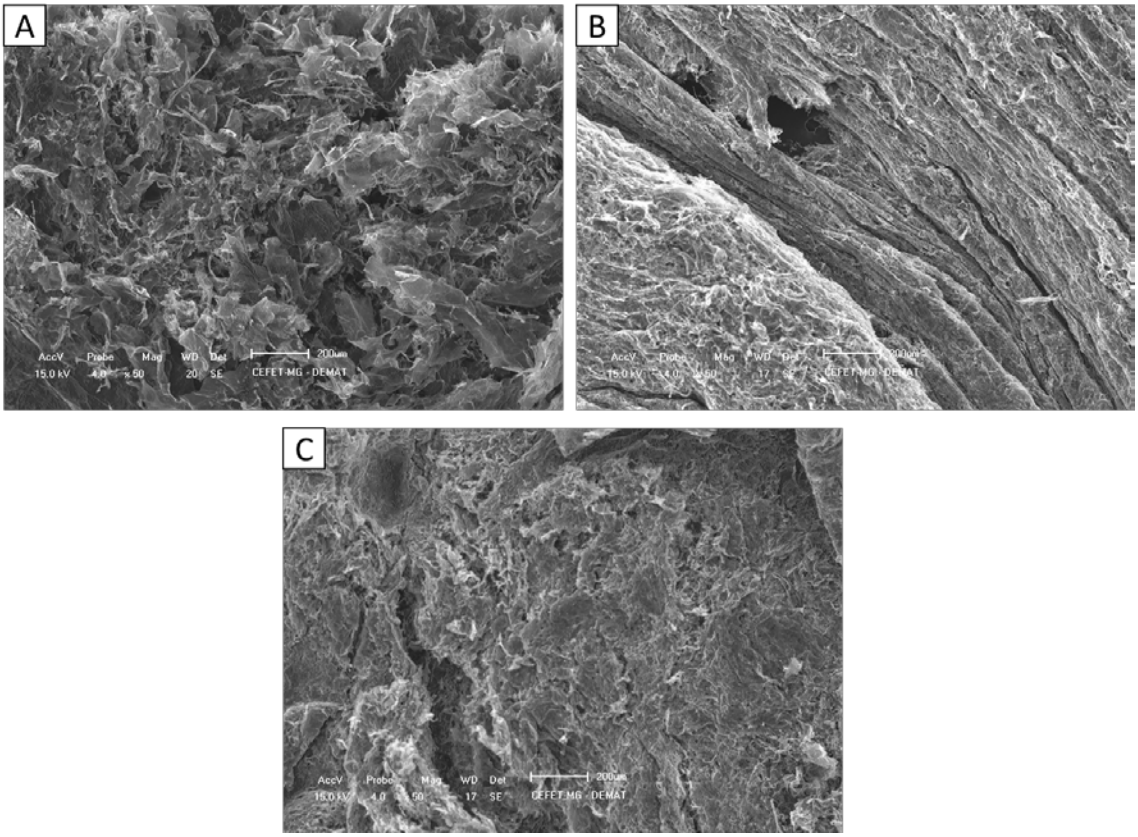
Fonte: Próprio autor.

5.2.2. ANÁLISE DE MEV-EDS

5.2.2.1. AMOSTRAS A GO-CTN + H_2PTCL_6

As amostras A nas três concentrações estudadas se mostraram de maneira geral similares quanto a estrutura do material. Como vista na figura 48, o aspecto de esponja da amostra GO-CTN antes da exposição (figura 21) prevaleceu após o processo de fotodeposição, em contraste com as amostras posteriores ao processo de fotoredução (figura 23). A figura 49 mostra as imagens das amostras A com menor aumento e a figura 50 com maior aumento.

Figura 49: MEV das amostras GO-CTN + H2PtCl6 menor aumento: (A) A.2, (B) A.3, (C) A.4

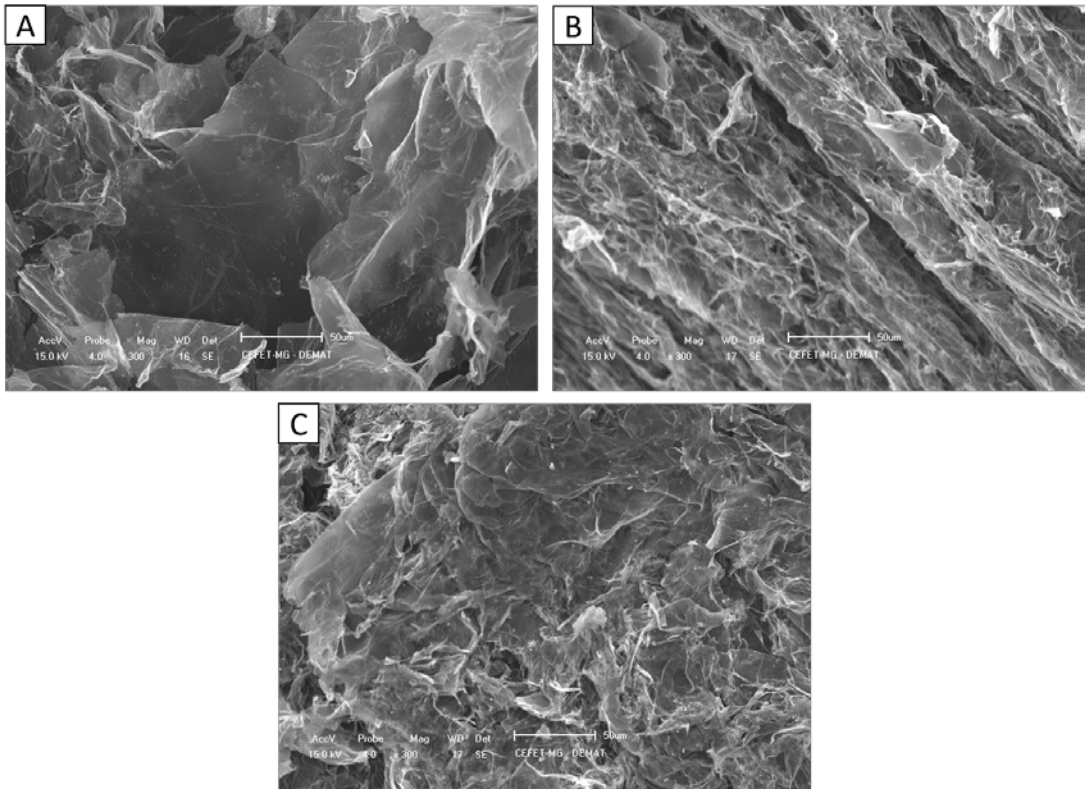


Fonte: Próprio autor.

A figura 49 mostra que a estrutura laminar do óxido de grafeno com a presença de poros realmente continua presente nas amostras A, mesmo após o processo de fotodeposição. Além disso, as amostras apresentaram uma ligeira diferença no formato e alinhamento

das folhas de GO. Todavia, como pode-se ver na figura 50 em maior aumento a organização das folhas de GO não prevalece.

Figura 41: MEV das amostras GO-CTN + H2PtCl6 maior aumento: (A) A.2, (B) A.3, (C) A.4

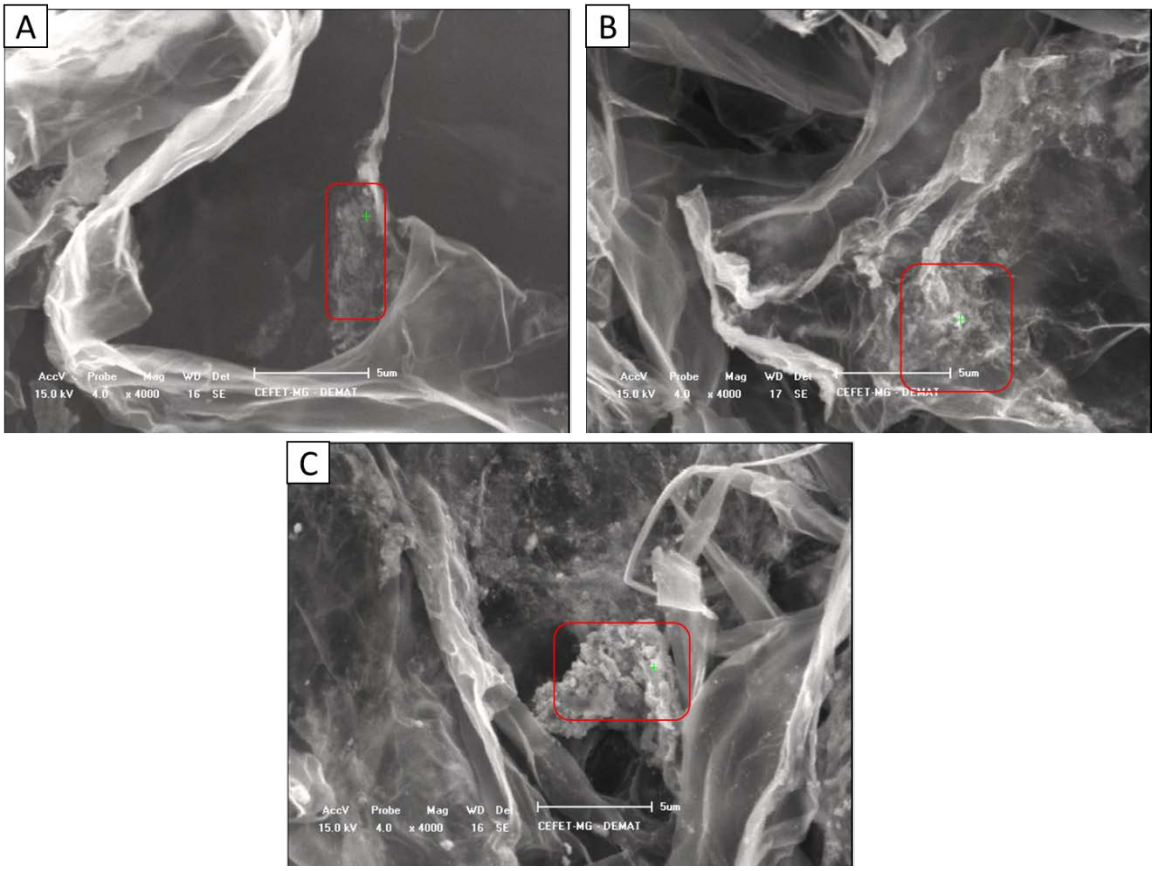


Fonte: Próprio autor.

Na figura 50 pôde-se notar a presença de linhas onduladas brancas bem similares as encontradas na amostra fotoreduzida GO-CTN UV-5h pH=2 (figura 38-C). Portanto, o aparecimento de tais linhas pode ser considerado um indício de que mesmo sem modificação estrutural, as amostras A de fotodeposição também sofreram fotoredução como o esperado (AGARWAL; ZETTERLUND, 2021).

As análises pontuais de EDS foram realizadas para se identificar a estrutura de platina depositada no óxido de grafeno. A figura 51 revela estruturas de deposição de Pt nas amostras A.2, A.3, e A.4. Além disso, a composição química das medidas se apresenta na tabela 18.

Figura 42: EDS pontual das amostras GO-CTN + H2PtCl6: (A) A.2, (B) A.3, (C) A.4



Fonte: Próprio autor.

Tabela 18: Valores de composição química das medidas pontuais das amostras A

Amostra	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Pt
A.2	56,45	26,58	16,96
A.3	23,15	10,73	66,12
A.4	34,42	19,81	45,76

Fonte: Próprio autor

Pôde-se observar na figura 55 a evolução da estrutura de platina depositada na superfície das folhas de GO. Na amostra A.2 a platina se encontra depositada na forma de um filme fino não uniforme, ancorada no encontro de duas folhas de GO. Já na amostra A.3, o filme depositado de platina aparece bem mais espesso e irregular, cobrindo uma vasta

região de uma folha de GO dobrada. Na última amostra, A.4, a estrutura de platina apareceu novamente no formato de filme espesso e irregular, contudo, esse filme se mostrou bem mais espesso e concentrado em folhas de grafeno com menor razão de aspecto (fato similar ao recobrimento de MnO_2 da amostra GO-CEFET).

A tabela 18 mostra que a diferença nas estruturas de platina em cada amostra também é notada na composição química das mesmas. O filme da amostra A.2, por ser mais fino, apresentou o menor contingente de platina. Contudo, a amostra A.4 apresentou menor contingente de Pt que a amostra A.3. Uma hipótese para esse resultado é de que com o aumento da aglomeração da deposição de platina aumenta-se os defeitos dessa estrutura, deixando superfícies de GO sem ancoragem de Pt.

Análises de EDS em região foram feitas para se medir a concentração de platina em maiores áreas. A tabela 19 resume os resultados para as três amostras A.

Tabela 19: Média de valores de composição química de três regiões para cada amostra A

Amostra (Média 3 regiões)	%Massa de C (Desvio Padrão)	%Massa de O (Desvio Padrão)	%Massa de Pt (Desvio Padrão)
A.2	59,39 (3,22)	33,73 (1,89)	6,87 (1,35)
A.3	34,74 (16,94)	20,36 (15,77)	44,90 (31,79)
A.4	26,22 (13,69)	12,02 (10,59)	61,76 (24,12)
Razão Pt/C A.2	0,12		
Razão Pt/C A.3	1,29		
Razão Pt/C A.4	2,35		

Fonte: Próprio autor.

Os resultados da tabela 19 mostraram um aumento gradativo tanto da concentração de platina nas regiões analisadas, quanto da heterogeneidade dessas medidas. A amostra A.2 obteve a menor concentração de platina e também a distribuição mais uniforme, mostrando que a formação de camada mais fina também resultou num recobrimento mais uniforme da superfície do GO. Entretanto, nas amostras A.3 e A.4 a formação das

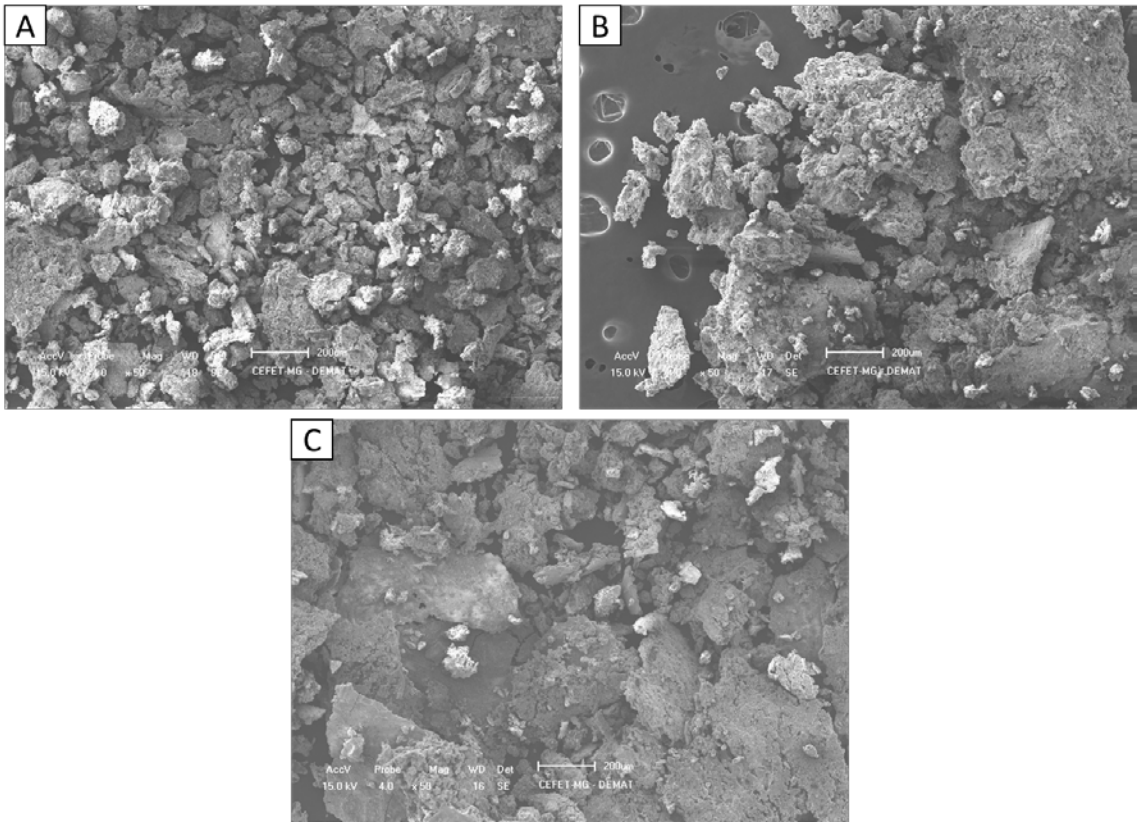
camadas espessas de platina depositada, resultou na aglomeração da mesma em algumas regiões e escassez em outras, deixando as amostras mais heterogêneas.

Por fim, pode se concluir que o processo de fotodeposição realizado nesse trabalho foi capaz de depositar filmes de recobrimento de platina com espessura dependente da concentração de precursor de platina adicionada.

5.2.2.2. AMOSTRAS B GO-CEFET + H_2PTCL_6

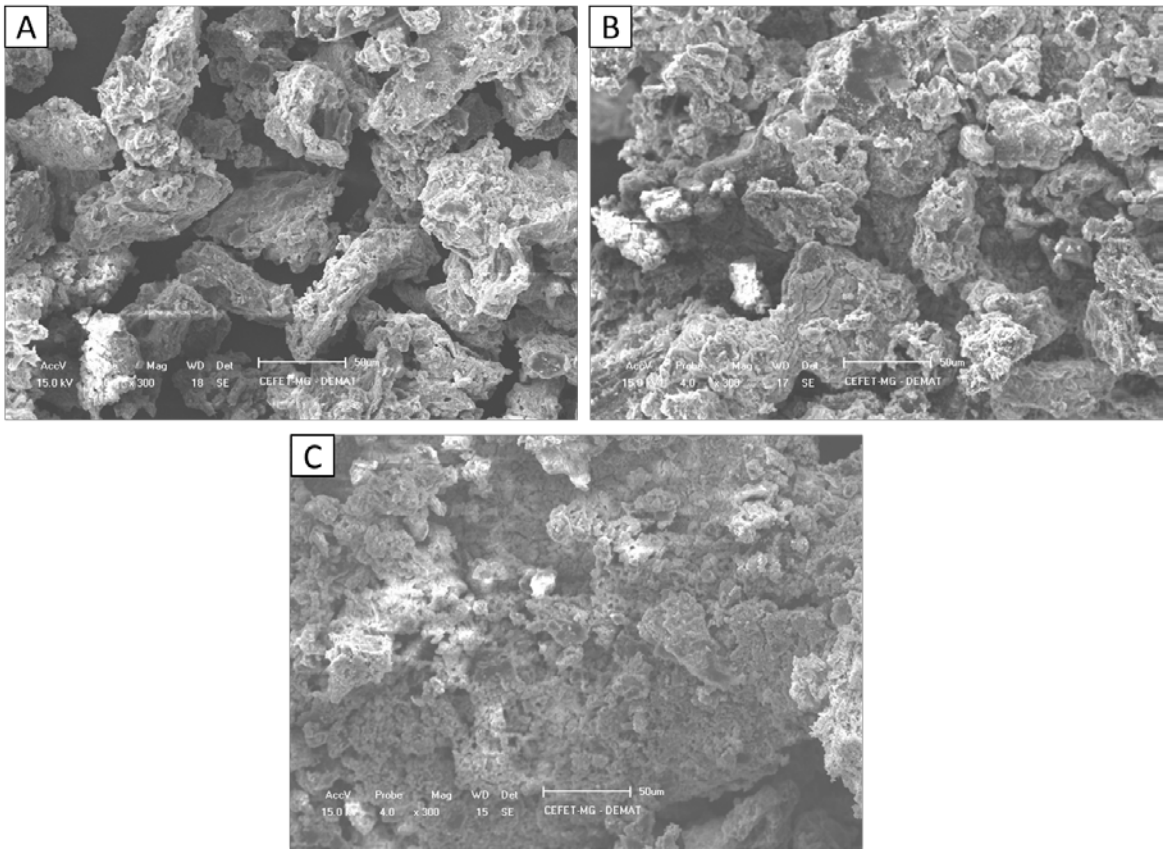
As amostras B.2, B.3 e B.4 mostraram uma estrutura muito afetada pelo processo de deposição, e de forma diferente das amostras pós fotoredução. A imagem 52 mostra as estruturas das amostras em menor aumento, e a figura 53 em maior.

Figura 43: Amostras B GO-CEFET + H2PtCl6, menor aumento: (A) B.2, (B) B.3, (C) B.4



Fonte: Próprio autor.

Figura 44: Amostras B GO-CEFET + H2PtCl6, maior aumento: (A) B.2, (B) B.3, (C) B.4

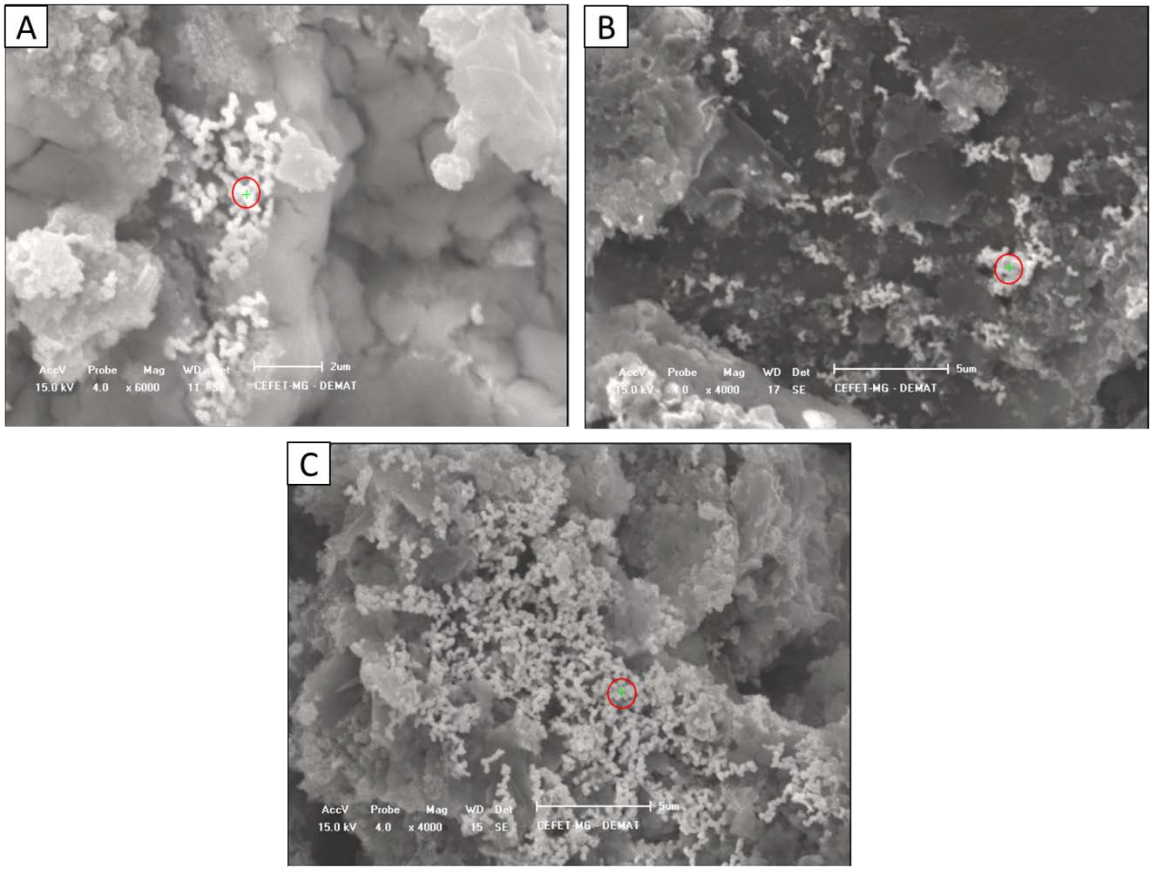


Fonte: Próprio autor.

As amostras B no geral, revelaram uma estrutura mais homogênea em relação ao recobrimento de óxido, e principalmente sem a presença das camadas espessas claras e arredondadas como as da figura 25.

As análises de EDS pontual mostraram o formato das estruturas (figura 54) de platina e sua composição química (tabela 20).

Figura 45: EDS pontual das amostras GO-CEFET + H2PtCl6: (A) B.2, (B) B.3, (C) B.4



Fonte: Próprio autor

Tabela 20: Valores de composição química das medidas pontuais das amostras B

Amostra	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Cl	%Massa de Mn	%Massa de Pt
B.2	12,64	11,49	7,81	7,19	60,87
B.3	14,85	13,25	4,86	8,58	58,45
B.4	16,47	6,69	7,03	6,23	63,57
Média dos Pontos (Desvio Padrão)	14,65 (1,92)	10,48 (3,39)	6,56 (1,52)	7,33 (1,18)	60,96 (2,56)

Fonte: Próprio autor

A figura 54 revela que a estrutura da platina depositada é no formato de nanopartículas arredondadas sobre as placas de GO, e com o aumento da concentração de H_2PtCl_6 aumentou-se a quantidade de partículas na amostra. Essa é uma estrutura clássica de catalisadores de célula PEM composto de nanopartículas de platina sobre carbono (MIYAZAWA *et al.*, 2019; SESELJ; ENGELBREKT; ZHANG, 2015; SHARMA; POLLET, 2012; ZHANG, JIANGJIE *et al.*, 2019). Além disso, a tabela 20 mostra uma certa homogeneidade da composição química das nanopartículas de platina, justificando o aumento da quantidade com o proporcional aumento da concentração de precursor.

Além da análise de EDS pontual, foi-se feita as análises de EDS em três regiões de cada amostra, sendo a média dessas medidas encontradas na tabela 21.

Tabela 21: Média de valores de composição química de três regiões para cada amostra B

Amostra (Média 3 regiões)	%Massa de C (Desvio Padrão)	%Massa de O (Desvio Padrão)	%Massa de Cl (Desvio Padrão)	%Massa de Mn (Desvio Padrão)	%Massa de Pt (Desvio Padrão)
B.2	39,92 (29,83)	14,23 (7,27)	4,88 (3,07)	39,04 (31,03)	2,97 (1,35)
B.3	27,18 (6,85)	20,95 (11,09)	11,10 (8,61)	34,87 (11,48)	5,89 (1,04)
B.4	23,46 (16,50)	9,10 (1,19)	14,72 (2,26)	46,52 (14,74)	6,21 (2,31)
Razão Pt/C B.2	0,07				
Razão Pt/C B.3	0,22				
Razão Pt/C B.4	0,26				

Fonte: Próprio autor

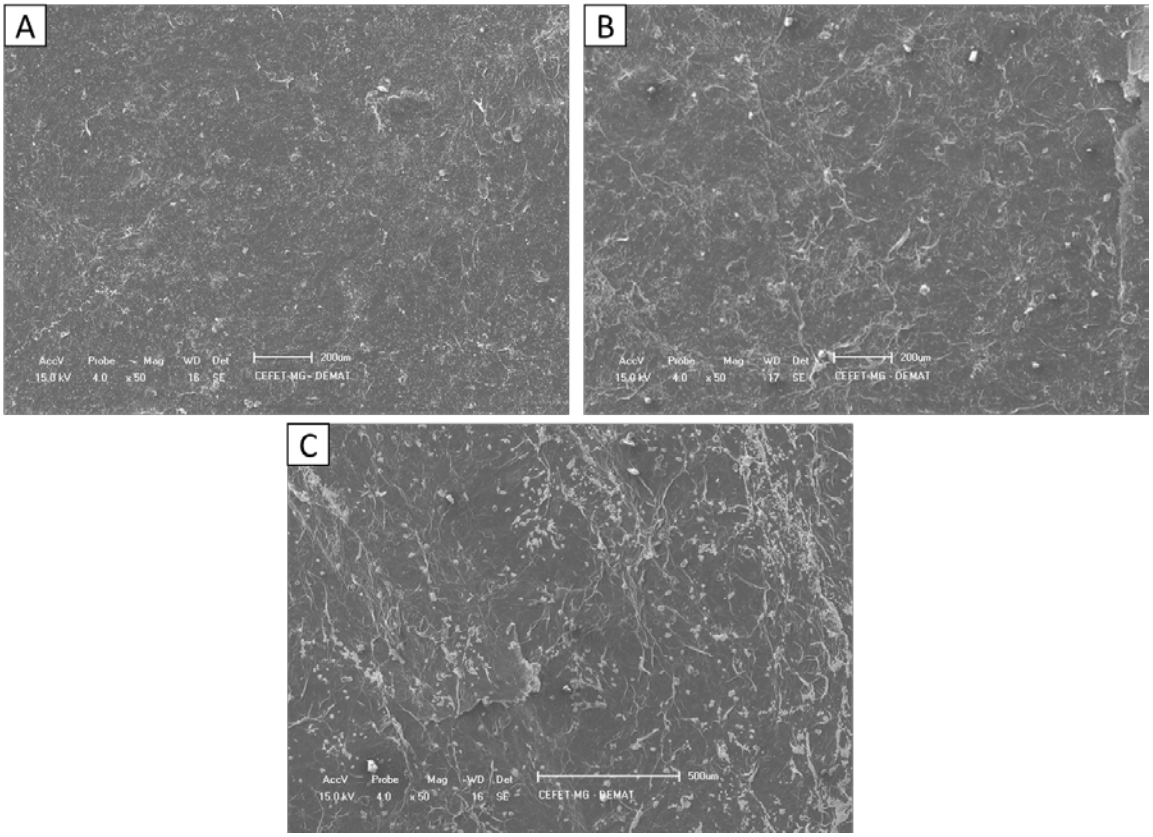
Os resultados expostos na tabela 21 revelam que a heterogeneidade da amostra GO-CEFET prevaleceu mesmo após o processo de fotodeposição, fazendo com que as medidas tivessem altos desvios padrões. Além disso, como foi visto na análise de EDS pontual, as partículas de platina são muito pequenas em relação as placas de GO e o recobrimento de MnO_2, dificultando a detecção das mesmas pela técnica de EDS em regiões.

Por fim, o processo de fotodeposição realizado nesse trabalho foi mais uma vez capaz de depositar platina sobre o suporte de catalisador GO-CEFET, o qual permitiu a formação de nanopartículas de platina de composição química homogênea, mesmo em diferentes concentrações.

5.2.2.3. AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET

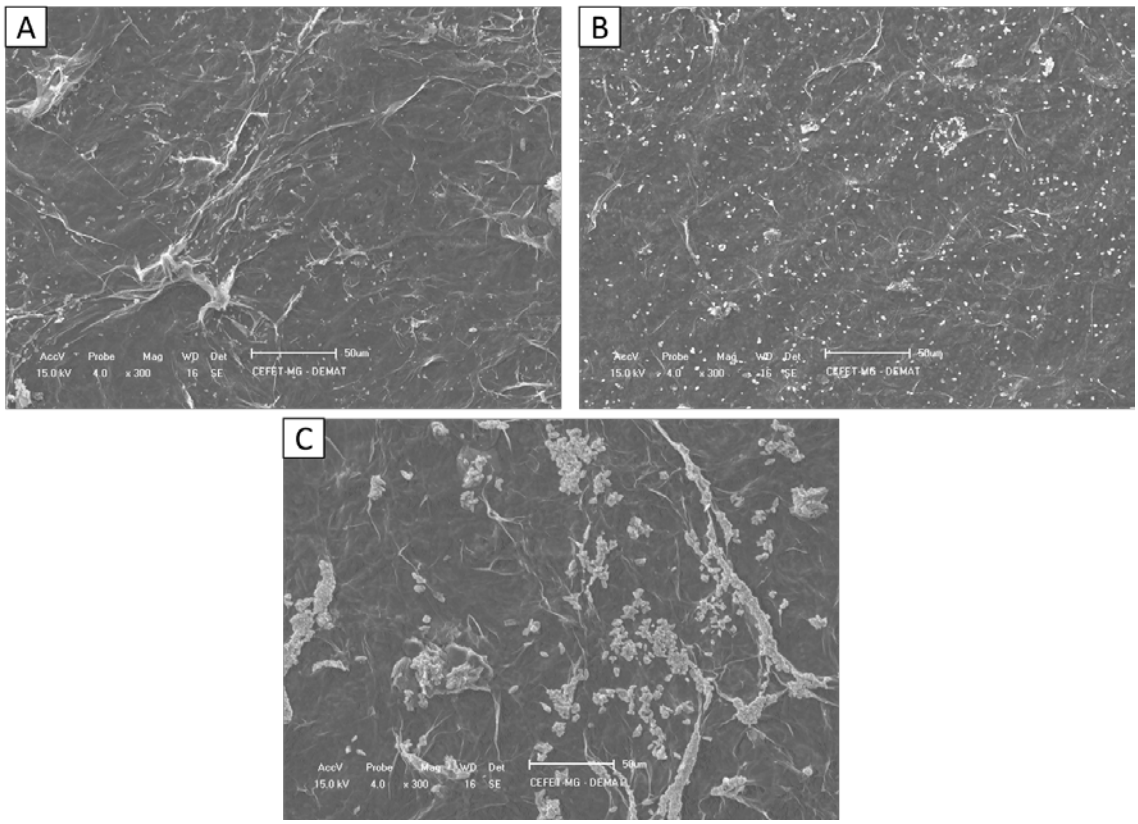
As amostras C.2, C.3 e C.4 mostraram uma similar a amostra GO-CTN após o processo de fotoredução (figura 37) . A imagem 55 mostra as estruturas das amostras em menor aumento, e a figura 56 em maior.

Figura 46: Amostras C GO-CTN + GO-CEFET, menor aumento: (A) C.2, (B) C.3, (C) C.4



Fonte: Próprio autor.

Figura 56: Amostras C GO-CTN + GO-CEFET, maior aumento: (A) C.2, (B) C.3, (C) C.4

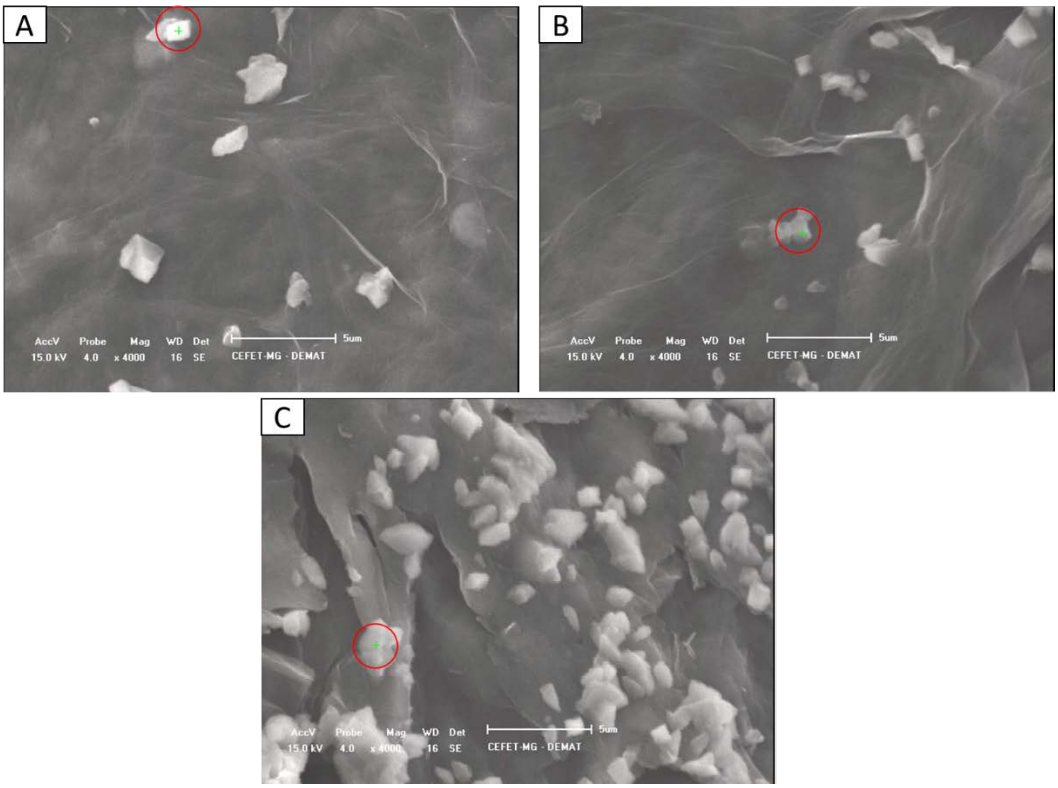


Fonte: Próprio autor.

As amostras C revelaram a presença das placas de GO-CEFET espalhadas pela estrutura laminar do GO-CTN. Essas placas aumentam em quantidade com o aumento da concentração da amostra, contudo a distribuição dessas placas não seguiu a mesma tendência. Entre as amostras C.2 e C.3 (figura 55 A e B) podemos ver um aumento da quantidade de placas de GO-CEFET e um consequente aumento na distribuição das mesmas sobre a matriz de GO-CTN. Contudo, entre as amostras C.3 e C.4 (figura 56 B e C) houve uma significativa aglomeração das placas de GO-CEFET na estrutura do GO-CTN, restringindo a distribuição homogênea do material.

As análises de EDS pontuais expostas na figura 57 mostram partículas de GO-CEFET incrustradas no GO-CTN nas três diferentes concentrações. As composições dos pontos em análise de cada amostra estão na tabela 22.

Figura 57: EDS pontual das amostras GO-CEFET + GO-CTN: (A) C.2, (B) C.3, (C) C.4



Fonte próprio autor.

As amostras C revelaram placas de GO-CEFET aglomeradas como partículas, coesas e uniformes, incrustradas nas folhas de GO-CTN. Além disso, a estrutura do recobrimento de MnO_2 se mostrou mais uniforme e coesa em contraste das amostras após o processo de fotoredução.

Tabela 22: Valores de composição química das medidas pontuais das amostras C

Figura	%Massa de C	%Massa de O	%Massa de Mn
C.2	25,35	57,60	10,40
C.3	31,10	53,33	12,14
C.4	21,28	57,313	19,00

Fonte: Próprio autor

As placas de GO-CEFET mostraram mais uma vez um resultado semelhante de heterogeneidade, tanto na composição química quanto na coloração. Além disso, pode-se inferir que o ganho de uniformidade do recobrimento de óxido de manganês sobre as placas de GO, não alterou necessariamente a espessura desse recobrimento, a qual é característica determinante para a concentração de MnO_2 na análise.

As análises de EDS em regiões mostraram a influência da concentração de GO-CEFET utilizada nas composições químicas analisadas. A tabela 23 resume o resultado da média de 3 regiões distintas de cada amostra.

Tabela 23: Média de valores de composição química de três regiões para cada amostra

Amostra (Média 3 regiões)	%Massa de C (Desvio Padrão)	%Massa de O (Desvio Padrão)	%Massa de Mn (Desvio Padrão)
C.2	52,06 (5,51)	37,75 (5,66)	3,40 (0,43)
C.3	53,59 (4,23)	34,66 (6,55)	4,34 (1,09)
C.4	33,75 (20,14)	50,39 (17,62)	10,71 (5,98)

Fonte: Próprio autor

Os resultados da tabela 23 mostraram um aumento paralelo da concentração de Mn nas regiões, e da heterogeneidade das amostras. Tal fenômeno pode ser explicado pelo aumento das concentrações de GO-CEFET no material ter causado a formação de aglomerados de placas GO, tornando a amostra densamente depositada em algumas regiões e escassa em outras. Além disso, devido a própria heterogeneidade das placas de GO-CEFET, a grande quantidade de partículas juntas em aglomerados pode ter evidenciado essa característica.

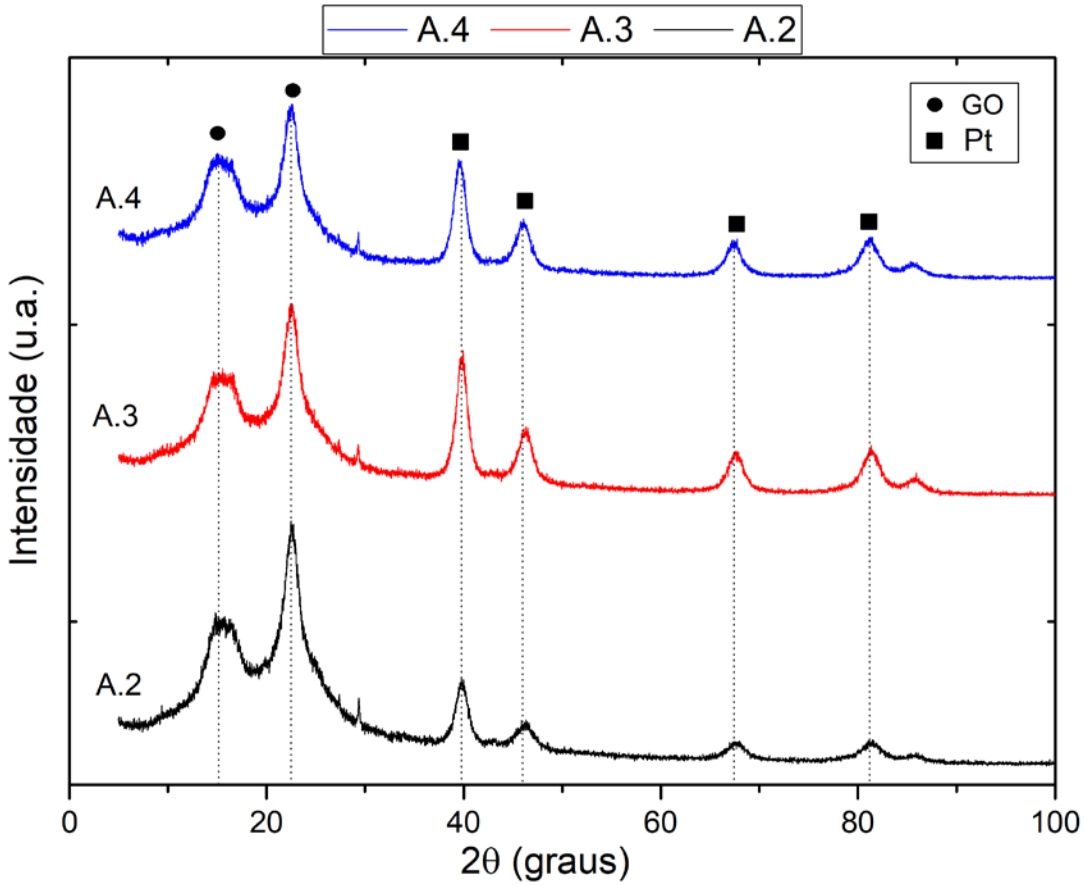
Por fim, as amostras C confirmaram que o processo de deposição utilizado nesse trabalho foi capaz de depositar um possível catalisador não platinoide (GO-CEFET) sobre o suporte (GO-CTN). Além disso, a concentração de catalisador teve influência direta no povoamento e na dispersão das partículas sobre o suporte.

5.2.3. ANÁLISE DE DRX

5.2.3.1. AMOSTRAS A GO-CTN + H_2PTCL_6

Os difratogramas das amostras A, expostos na figura 58, mostram uma sequência de picos identificáveis.

Figura 58: Difratogramas das amostras A GO-CTN + H2PtCl6: A.2, A.3, A.4



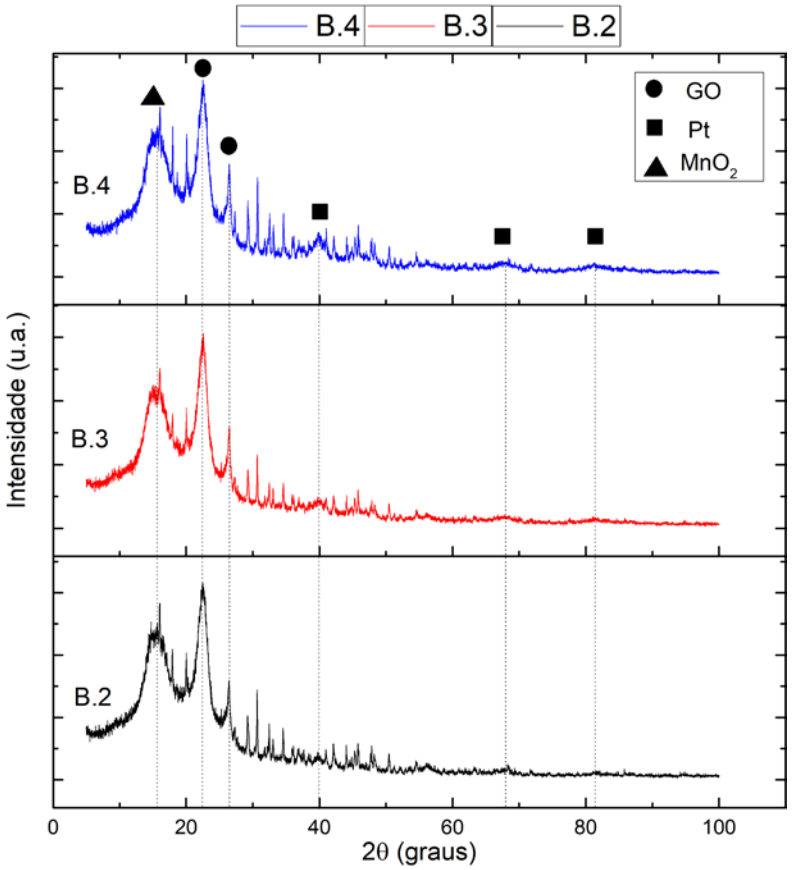
Fonte: Próprio autor.

A figura 58 revela difratogramas comuns de catalisadores de célula a combustível do tipo PEM, formado por platina depositada em nanomateriais de carbono. Esse resultado é mais uma comprovação da efetividade do processo de fotodeposição empregado nesse trabalho. Além disso, os picos de platina ao redor de 40º, 45º, 70º, e 82º podem ser atribuídos aos planos Pt (111), (200), (220), (311) (BAYRAKÇEKEN *et al.*, 2008; KONG, JIAN *et al.*, 2019; LIANG *et al.*, 2017; MOHSEN MOMENI *et al.*, 2019; PILLAI *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2016).

5.2.3.2. AMOSTRAS B GO-CEFET + H_2PTCL_6

Os difratogramas das amostras B, expostos na figura 59, se mostram afetados pelas concentrações utilizadas.

Figura 59: Difratogramas das amostras A GO-CEFET + H2PtCl6: B.2, B.3, B.4



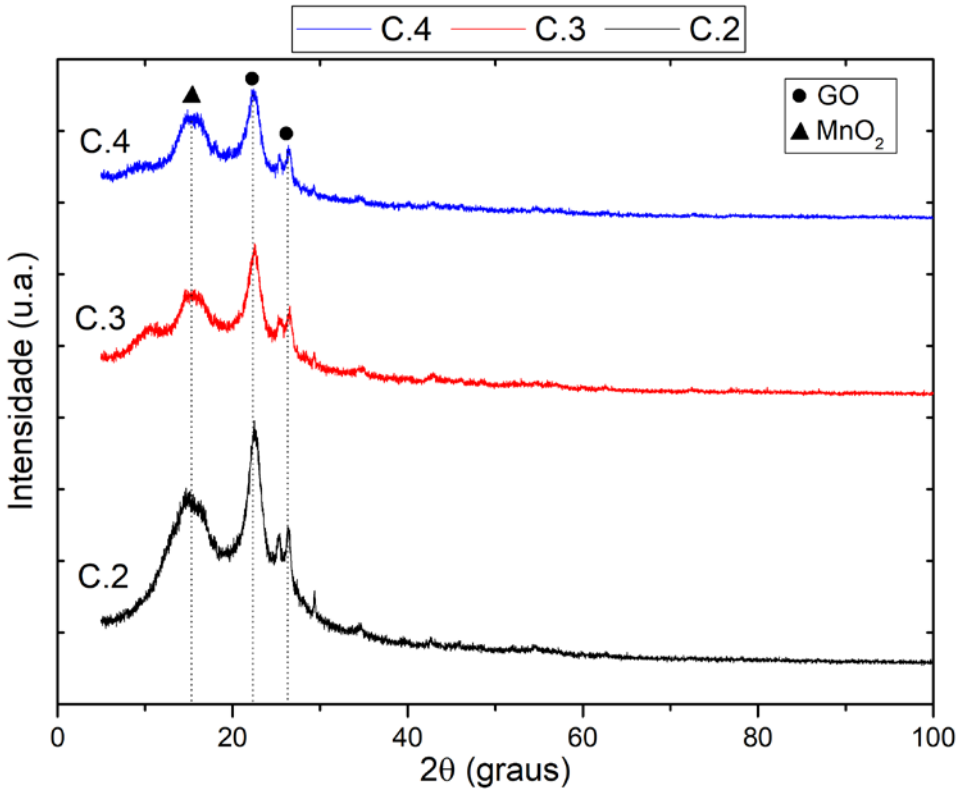
Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas da amostra B (GO-CEFET + H_2PtCl_6) mostraram a presença de picos das estruturas encontradas na seção 5.2.2.2 (Placas de GO, recobrimento de MnO_2, e nanopartículas de Pt). Entretanto, os picos relativos à platina apareceram com baixa intensidade em relação ao GO e ao MnO_2. Esse resultado pode ser explicado por duas hipóteses: pelo tamanho das partículas de platina não ser o suficiente para difratar os raios-X, e pela má dispersão de deposição das nanopartículas devido a heterogeneidade do material.

5.2.3.3. AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET

Os difratogramas das amostras C, expostos na figura 60, se mostram bem similares entre si.

Figura 60: Difratogramas das amostras C GO-CTN + GO-CEFET: C.2, C.3, C.4



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas da amostra C revela a picos de duas estruturas principais do material, os picos ao redor de 22º e 26º pertencente aos GO-CTN e GO-CEFET, o pico em torno de 15º do recobrimento de MnO_2 das placas de GO-CEFET. A diferença de intensidade entre os picos do MnO_2 e GO sofrem uma ligeira alteração favorecendo o pico de óxido de manganês. Tal efeito pode ser explicado pela formação dos aglomerados de placas de GO-CEFET favorecendo a difração dos recobrimentos dessas estruturas. Por último, assim como os outros experimentos, esse resultado comprova a eficácia do processo de fotodeposição utilizado nesse trabalho.

5.2.4. ANÁLISE DE FLUORECÊNCIA FRX

5.2.4.1. AMOSTRAS A GO-CTN + H2PTCL6

As análises de FRX das amostras A, ao não conseguir detectar os elementos C e O, consideraram outros elementos como Cl e S componentes majoritários. A tabela 24 reúne os resultados das 3 concentrações.

Tabela 24: Resultado de FRX das amostras A

Amostra	%Massa de Pt	%Massa de S	%Massa de Cl
A.2	21,36	26,06	23,57
A.3	67,32	16,99	8,36
A.4	66,03	14,03	8,07

Fonte: Próprio autor

A fluorescência de raio-X revelou um aumento expressivo do contingente de platina, e a diminuição dos valores dos contaminantes. Esse resultado mostra que em maiores teores, o processo de fotodeposição foi efetivo para todas as concentrações. Contudo, o maior contingente de platina foi medido na amostra de concentração intermediária, indicando que com o aumento da concentração de precursores e consequente formação de aglomerados em forma de cluster, prejudica a capacidade de deposição do reagente.

5.2.4.2. AMOSTRAS B GO-CEFET + H2PTCL6

As análises de FRX das amostras A, ao não conseguir detectar os elementos C e O, consideraram outros elementos como Cl e Mn componentes majoritários. A tabela 25 reúne os resultados das 3 concentrações.

Tabela 25: Resultado de FRX das amostras B

Amostra	%Massa de Pt	%Massa de Mn	%Massa de Cl
B.2	7,40	64,88	25,50
B.3	11,06	62,14	23,97
B.4	14,97	57,06	26,83

Fonte: Próprio autor

Os resultados da fluorescência das amostras B, mostraram um comportamento esperado de aumento de contingente de platina e redução de Mn. Esse resultado pode estar relacionado com o fato de que o manganês é um contingente majoritário na amostra, devido ao recobrimento de MnO_2 sobre as placas de GO. Por fim, assim como na amostra A.2 as amostras B apresentaram um alto teor de cloro, resíduo proveniente do ácido cloroplatínico.

5.2.4.3. AMOSTRAS C GO-CTN + GO-CEFET

As análises de FRX das amostras A, ao não conseguir detectar os elementos C e O, consideraram outros elementos considerados como resíduos como componentes majoritários. A tabela 26 reúne os resultados das 3 concentrações.

Tabela 26: Resultado de FRX das amostras B

Amostra	%Massa de Mn	%Massa de K	%Massa de S
B.2	41,22	36,72	13,44
B.3	57, 40	27,62	6,96
B.4	62,32	21,62	7,90

Fonte: Próprio autor

O resultado das análises de FRX revelaram a presença de três elementos resíduos dos processos de esfoliação química de cada óxido de grafeno, sendo o manganês e potássio do GO-CEFET e enxofre do GO-CTN. Pôde-se notar também o aumento da quantidade de Mn em detrimento da quantidade de K, revelando que a formação de aglomerados em altas concentrações de GO-CEFET, favoreceu a consolidação do recobrimento óxido sem contingente de resíduo.

6. CONLUSÃO

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir:

Os dois materiais suportes de catalisador testados, GO-CEFET e GO-CTN, se mostraram bem diferentes em morfologia e composição já antes da exposição à radiação. Indicando que os diferentes processos de exfoliação química utilizados, resultaram em produtos bem distintos;

A eficiência do processo de fotoredução dos grupos funcionais oxigenados dos óxidos de grafeno utilizados foi comprovada pelas caracterizações empregadas. Com o FTIR comprovou-se a redução dos picos relativos as ligações dos grupos funcionais oxigenados, com o Raman se identificou um aumento do índice IG comprovando a confecção de uma estrutura organizada, com o DRX notou-se o deslocamento parcial dos picos relativos ao GO em direção a grafita comprovando a parcialidade do processo de redução, com a TG quantificou-se as perdas de massa em diferentes faixas de temperatura, comprovando a retirada dos grupos funcionais.

O estudo da avaliação do pH de solução na eficiência da fotoredução aplicada confirmou a influência deste parâmetro no processo. Além disso, os resultados de FTIR, Raman e DRX comprovaram que o processo de fotoredução feito com pH=2 foi o mais eficiente entre os testados.

O processo de fotodeposição utilizando a radiação UV aplicado nesse trabalho foi comprovado eficaz por diferentes técnicas de caracterização. Através da metodologia aplicada foi confeccionado um material promissor para o emprego de catalisador de células a combustível do tipo PEM.

Os diferentes materiais testados como suporte foram capazes de ancorar diferentes estruturas de platina depositada. O GO-CEFET foi capaz de ancorar nanopartículas de Pt em seu recobrimento superficial, já o GO-CTN ancorou a platina em forma de filmes finos. Além disso, foi identificado que o excesso de precursor de catalisador durante o processo de fotodeposição ocasiona o surgimento de grandes aglomerados de catalisador, identificando até a formação de fases segregadas.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Analisar as amostras produzidas por técnicas de caraterização eletroquímicas, para averiguar o desempenho dos materiais como catalisador;
- Caracterizar as soluções das amostras por espectroscopia UV/Vis durante os processos utilizados neste trabalho;
- Aprimorar o processo de secagem das amostras;
- Estudar a introdução de uma etapa de filtração das soluções para a retirada do excesso de solvente;
- Investigar a possibilidade da aplicação dos processos desse trabalho em amostras sem agitação, depositadas em forma de filmes sobre superfícies refletoras;
- Montar um conjunto membrana eletrodo com as amostras produzidas;
- Investigar o processo de fotoredução por longos períodos de exposição;
- Avaliar a influência da distância amostra/lâmpadas na eficiência de ambos os processos testados neste trabalho

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, Vipul; ZETTERLUND, Per B. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, v. 405, n. August 2020, p. 127018, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.

ANAGNOSTOU, Katerina *et al.* An extensive case study on the dispersion parameters of HI-assisted reduced graphene oxide and its graphene oxide precursor. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 580, p. 332–344, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.040>.

ARSHAD, Adeel *et al.* Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 9, p. 308–321, 1 mar. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451904918302749>. Acesso em: 16 jun. 2019.

BALANDIN, Alexander A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, v. 8, n. 3, p. 902–907, mar. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl0731872>.

BAYRAKÇEKEN, Ayşe *et al.* Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique. *Journal of Power Sources*, v. 179, n. 2, p. 532–540, 2008.

BAYRAKÇEKEN YURTCAN, Ayşe; DAŞ, Elif. Chemically synthesized reduced graphene oxide-carbon black based hybrid catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 40, p. 18691–18701, out. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918320913>.

BEHLING, Noriko Hikosaka. Introduction. *Fuel Cells*, p. 1–6, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444563255000016>.

BERGER, C. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, v. 312, n. 5777, p. 1191–1196, 26 maio 2006. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1125925>.

BING, Yonghong *et al.* Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 6, p. 2184–2202, 2010.

BLADERGROEN, Bernard *et al.* Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer. *Electrolysis*, 2012.

BOETTNER, D. Proton exchange membrane (PEM) fuel cell-powered vehicle performance using direct-hydrogen fueling and on-board methanol reforming. *Energy*, v. 29, n. 12–15, p. 2317–2330, dez. 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544204001033>.

BOLOTIN, K.I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, jun. 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109808001178>.

BREEZE, Paul. The Alkaline Fuel Cell. *Fuel Cells*, p. 23–32, 2018a. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081010396000030>.

BREEZE, Paul. The Fundamentals of Fuel Cell Operation. *Fuel Cells*, p. 11–21, 2018b.

BREEZE, Paul; BREEZE, Paul. Chapter 4 – The Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Fuel Cells*, p. 33–43, 2017.

BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 5, p. 1517–1547, 2020.

BUKKA, Santhosh; BADAM, Rajashekar; VEDARAJAN, Raman. Photo-generation of ultra-small Pt nanoparticles on carbon-titanium dioxide nanotube composites : A novel strategy for efficient ORR activity with low Pt content. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 10, p. 4745–4753, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.004>.

CASSIR, M. *et al.* Molten carbonate fuel cells. *Compendium of Hydrogen Energy*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 71–87. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782423638000037>.

CHEN, Xiaoxiao *et al.* Fabrication of superelastic and highly conductive graphene aerogels by precisely “unlocking” the oxygenated groups on graphene oxide sheets. *Carbon*, v. 162, p. 552–561, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.082>.

CHEN, Zhongwei *et al.* A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 9, p. 3167, 2011. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0ee00558d>.

CHILDRES, Isaac *et al.* Raman spectroscopy of graphene and related materials. *New Developments in Photon and Materials Research*, p. 403–418, 2013.

CHO, Junhyun *et al.* Study on the performance of a proton exchange membrane fuel cell related to the structure design of a gas diffusion layer substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 1, p. 495–504, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.057>.

CORDANI, Umberto G. Ecos da Eco 92 na reunião da SBPC. *Estudos Avançados*, v. 6, n. 15, p. 97–102, ago. 1992. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40141992000200006&lng=pt&tlng=pt>.

CURTIN, Sandra; GANGI, Jennifer. *2013 Fuel Cell Technologies Market Report*. *U.S. Department of Energy - Fuel Cell Technologies Office*. Washington: [s.n.], 2013. Disponível em: <http://energy.gov/sites/prod/files/2014/11/f19/fcto_2013_market_report.pdf>.

DEBE, Mark K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, v. 486, n. 7401, p. 43–51, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11115>.

DEWI, Nur Oktri Mulya; YULIZAR, Yoki. Euphorbia heterophylla L. Leaf extract-mediated synthesis of MnO2 nanoparticles and its characterization. *Materials Today: Proceedings*, v. 22, p. 199–204, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.088>.

DICKS, Andrew L. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 156, n. 2, p. 128–141, 2006.

DUTTA, Vishal *et al.* Review on advances in photocatalytic water disinfection utilizing graphene and graphene derivatives-based nanocomposites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, p. 103132, jun. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343719302556>.

EAPEN, D.E.; SUSEENDIRAN, S.R.; RENGASWAMY, R. Phosphoric acid fuel cells. *Compendium of Hydrogen Energy*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 57–70. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782423638000025>.

ESTUDILLO-WONG, Luis Alberto *et al.* Enhanced oxygen reduction reaction stability on platinum nanoparticles photo-deposited onto oxide-carbon composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 187, p. 291–300, jun. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316300297>.

EVANS, J.W.; THIEL, P.A.; BARTELT, M.C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surface Science Reports*, v. 61, n. 1–2, p. 1–128, abr. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572906000021>.

FARO, M.L. *et al.* Solid oxide fuel cells. *Compendium of Hydrogen Energy*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 89–114. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782423638000049>.

FREITAS, Regeane M.; PERILLI, Thomaz A.G.; LADEIRA, Ana Claudia Q. Oxidative precipitation of manganese from acid mine drainage by potassium permanganate. *Journal of Chemistry*, v. 2013, 2013.

FUEL CELL TODAY; MATTHEY, Johnson. The Fuel Cell Today Industry Review. 2013.

GAO, Wei *et al.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, v. 1, n. 5, p. 403–408, 5 ago. 2009. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nchem.281>.

GAO, Xingfa; JANG, Joonkyung; NAGASE, Shigeru. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 2, p. 832–842, 21 jan. 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp909284g>.

GE, Wei *et al.* Synthesis of three-dimensional reduced graphene oxide aerogels as electrode material for supercapacitor application. *Chemical Physics*, v. 543, n. October 2020, p. 111096, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111096>.

GHORBANI, Mina *et al.* Enhanced photoelectrochemical water splitting in hierarchical porous ZnO/Reduced graphene oxide nanocomposite synthesized by sol-gel method.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 16, p. 7754–7763, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.052>.

GROVE, W.R. XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 14, n. 86–87, p. 127–130, 20 fev. 1839. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14786443908649684>.

GUERRERO MORENO, Nayibe *et al.* Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 897–906, dez. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115008047>.

HARE, Bill *et al. Implications of the 1.5C limit in the Paris Agreement for climate policy and decarbonisation*. . [S.l: s.n.], 2016. Disponível em: <https://climateanalytics.org/media/1p5_australia_report_ci.pdf>.

HAUBNER, Kinga *et al.* The route to functional graphene oxide. *ChemPhysChem*, v. 11, n. 10, p. 2131–2139, 2010.

HAUG, Andrew *et al.* Novel Ionomers and Electrode Structures for Improved Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrode Performance at Low Platinum-Group-Metal Loadings. p. 1–7, 2020.

HERNANDEZ, Yenny *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 9, p. 563–568, 10 set. 2008. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nnano.2008.215>.

HOU, Junbo *et al.* Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells_ From catalyst design to electrode structure optimization _ Elsevier Enhanced Reader.pdf. *EnergyChem*, v. 2, n. 1, p. 100023, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589778019300260>.

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar. 1958. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>.

HUN, Seung. Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, 2011.

HUO, Jiangbo; YU, Guoce; WANG, Jianlong. Efficient removal of Co(II) and Sr(II) from aqueous solution using polyvinyl alcohol/graphene oxide/MnO2 composite as a novel adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 411, n. December 2020, p. 125117, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125117>.

HUSSAIN, Arif *et al.* Synthesis of graphene from solid carbon sources: A focused review. *Materials Chemistry and Physics*, v. 248, n. March, p. 122924, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122924>.

İNCI, Mustafa; TÜRKSOY, Ömer. Review of fuel cells to grid interface: Configurations, technical challenges and trends. *Journal of Cleaner Production*, v. 213, p. 1353–1370, 2019.

IQBAL, Muhammad Zahir *et al.* Recent developments in graphene based novel structures for efficient and durable fuel cells. *Materials Research Bulletin*, v. 122, n. March 2018, p. 110674, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110674>.

IQBAL, Muhammad Zahir; REHMAN, Assad-Ur Ur; SIDDIQUE, Saman. Prospects and challenges of graphene based fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, v. 39, n. xxxx, p. 217–234, dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.02.009>.

JIN, Zhensheng *et al.* On the conditions and mechanism of PtO2 formation in the photoinduced conversion of H2PtCl6. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, v. 81, n. 3, p. 177–182, 1994.

K., Geim A. Graphene: Status and prospects. *Science*, v. 324, n. June, p. 1530, 2009.

KARPENKO-JEREB, Larisa; ARAKI, Takuto. *Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00003-7>.

KHAJEH-HOSSEINI-DALASM, Navvab *et al.* Effects of polytetrafluoroethylene treatment and compression on gas diffusion layer microstructure using high-resolution X-ray computed tomography. *Journal of Power Sources*, v. 266, p. 213–221, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.004>.

KIM, Keun Soo *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, v. 457, n. 7230, p. 706–710, 14 fev. 2009. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nature07719>.

KIM, Sung Ryong; PARVEZ, Md. Khaled; CHHOWALLA, Manish. UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Letters*, v. 483, n. 1–3, p. 124–127, nov. 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261409013591>.

KO, Donggun *et al.* The effect of through plane pore gradient GDL on the water distribution of PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 2369–2380, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.007>.

KONG, Fantai *et al.* Charge-transfer modified embedded-atom method for manganese oxides: Nanostructuring effects on MnO2 nanorods. *Computational Materials Science*, v. 121, p. 191–203, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.04.029>.

KONG, Jian *et al.* Photodeposition of Pt nanoparticles onto TiO2@CNT as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 3, p. 1991–1997, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.016>.

KONGKANAND, Anusorn; MATHIAS, Mark F. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum PEMFCs. 2016.

KUMAR, Yogesh *et al.* Low temperature synthesis of MnO2 nanostructures for supercapacitor application. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 3, p. 566–574,

2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.002>.

LEE, Changgu *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 18 jul. 2008. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1157996>.

LEE, Yoonkyung *et al.* Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications. *Journal of Materiomics*, v. 4, n. 2, p. 83–94, jun. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352847817301168>.

LI, Dongguo *et al.* Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the oxygen reduction reaction case. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 12, p. 4061–4069, 2014. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01564A>.

LI, Xianguo; SABIR, Imran. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 4, p. 359–371, 2005.

LIANG, Shuang *et al.* Synthesis and characterization of porous TiO2-NS/Pt/GO aerogel: A novel three-dimensional composite with enhanced visible-light photoactivity in degradation of chlortetracycline. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 346, p. 1–9, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.036>.

LIU, Ying *et al.* Design, hydrothermal synthesis and electrochemical properties of porous birnessite-type manganese dioxide nanosheets on graphene as a hybrid material for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 242, p. 78–85, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.062>.

LIU, Zilong *et al.* Nanoscale chemical mapping of oxygen functional groups on graphene oxide using atomic force microscopy-coupled infrared spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 556, p. 458–465, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.089>.

LV, Jun *et al.* Controlled deposition and enhanced visible light photocatalytic performance of Pt-modified TiO2 nanotube arrays. *Applied Surface Science*, v. 351, p. 225–231, out. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215012672>.

MA, Jiwei; HABRIOUX, Aurélien; ALONSO-VANTE, Nicolas. Enhanced HER and ORR behavior on photodeposited Pt nanoparticles onto oxide-carbon composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 17, n. 7, p. 1913–1921, 2013.

MAJIDI, Mir Reza *et al.* Low-cost nanowired α-MnO2/C as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, v. 125, p. 38–45, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.09.004>.

MAJLAN, E. H. *et al.* Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 89, n. June 2017, p. 117–134, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.007>.

MAKOWSKI, H S *et al.* Synthesis and Properties of Sulfonated E P D M. 1980.

MARINOIU, Adriana *et al.* Iodine-doped graphene – Catalyst layer in PEM fuel cells. *Applied Surface Science*, v. 456, n. May, p. 238–245, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.100>.

MARINOIU ADRIANA *et al.* One-step synthesis of graphene supported platinum nanoparticles as electrocatalyst for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. In press, n. In press, p. In press, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920315871>.

MARKOVIC, N M; ROSS, P N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, v. 45, n. 4–6, p. 121–229, 2001. Disponível em: <papers://738050a5-892d-42fc-96d0-8ffa693f2594/Paper/p15989>.

MATHIAS, M. F. *et al.* Diffusion media materials and characterisation. *Handbook of Fuel Cells*, v. 3, 2010.

MATULKA, Rebecca. *The History of the Electric Car*. Disponível em: <https://www.energy.gov/articles/history-electric-car>. Acesso em: 4 abr. 2019.

MEHTA, Viral; COOPER, Joyce Smith. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, v. 114, n. 1, p. 32–53, fev. 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775302005426>.

MITSUSHIMA, Shigenori; GOLLAS, Bernhard; HACKER, Viktor. *Introduction*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128114599000013>.

MIYAZAWA, Kun'ichi *et al.* HRTEM structural characterization of platinum nanoparticles loaded on carbon black particles using focused ion beam milling. *Materials Letters*, v. 237, p. 96–100, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.086>.

MOHAN, Velram Balaji *et al.* Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, v. 142, n. December 2017, p. 200–220, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>.

MOHSEN MOMENI, Mohamad *et al.* Effects of platinum photodeposition time on the photoelectrochemical properties of Fe2O3 nanotube electrodes. *Materials Letters*, v. 237, p. 188–192, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.089>.

MUSCHI, Mégane; SERRE, Christian. Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 387, p. 262–272, maio 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854518304879>.

MYPATI, Sreemannarayana *et al.* High concentration graphene nanoplatelet dispersions in water stabilized by graphene oxide. *Carbon*, v. 174, p. 581–593, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.068>.

NAIR, R. R. *et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, 6 jun. 2008. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1156965>.

NAPPORN, Têko W. *et al. Electrochemical Measurement Methods and Characterization on the Cell Level*. [S.l: s.n.], 2018.

NETO, Almir Oliveira; LINARDI, Marcelo; NOGUEIRA, Rafael. ScienceDirect Influence of the relative volumes between catalyst and Nafion ionomer in the catalyst layer efficiency. v. 9, p. 1–10, 2014.

NØRSKOV, J K *et al.* Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. p. 17886–17892, 2004.

NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1102896>.

NYANGIWE, Nangamso Nathaniel *et al.* Free-Green Synthesis and Dynamics of Reduced Graphene Sheets via Sun Light Irradiation. *Graphene*, v. 04, n. 03, p. 54–61, 2015.

O'HAYRE, Ryan *et al. Fuel Cell Fundamentals*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2016. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119191766>.

OMRANI, Reza; SHABANI, Bahman. Gas diffusion layer modifications and treatments for improving the performance of proton exchange membrane fuel cells and electrolysers: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 47, p. 28515–28536, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.132>.

OSTROVERKH, Anna *et al.* Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 35, p. 19344–19356, jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919300011#kwrds0010>.

OUTRAM, John G.; COUPERTHWAITE, Sara J.; MILLAR, Graeme J. Enhanced removal of high Mn(II) and minor heavy metals from acid mine drainage using tunnelled manganese oxides. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 3249–3261, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.063>.

PARK, Sungjin; RUOFF, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v. 4, n. 4, p. 217–224, 29 abr. 2009. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/nnano.2009.58>.

PASSALACQUA, E. *et al.* Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: Effects on structure and performance. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 6, p. 799–805, 2001.

PEI, Songfeng; CHENG, Hui Ming. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.

PHIRI, Josphat; GANE, Patrick; MALONEY, Thad C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 215, p. 9–28, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.10.004>.

PILLAI, Sruthi R. *et al.* Continuous flow synthesis of nanostructured bimetallic Pt-Mo/C

catalysts in milli-channel reactor for PEM fuel cell application. *Materials Chemistry and Physics*, v. 237, n. February, p. 121854, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121854>.

PRASAD, Cheera *et al.* An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications. *Journal of Molecular Liquids*, v. 297, p. 111826, 2020.

RAMACHANDRAN, Rajendran *et al.* Synthesis of graphene platelets by chemical and electrochemical route. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 10, p. 3834–3842, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.085>.

RAMESHA, Ganganahalli K.; SAMPATH, Nivasan Sri. Electrochemical reduction of oriented Graphene oxide films: An in situ Raman spectroelectrochemical study. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 19, p. 7985–7989, 2009.

RAMKUMAR, Jayshree. Nafion Perfluorosulphonate Membrane. *Functional Materials*, p. 549–577, 2011.

REIMER, Uwe *et al. Irreversible Losses in Fuel Cells*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00002-5>.

RIBAO, Paula *et al.* Challenges arising from the use of TiO2/rGO/Pt photocatalysts to produce hydrogen from crude glycerol compared to synthetic glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 1–13, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.148>.

SAITO, Morihiro *et al.* Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 41, p. 16064–16070, 2004.

SAMIMI, Fereshteh; RAHIMPOUR, Mohammad R. Direct Methanol Fuel Cell. *Methanol*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 381–397. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444639035000145>.

SATYAPAL, Sunita. *PROGRESS REPORT FOR THE DOE HYDROGEN AND FUEL CELLS PROGRAM*. . [S.l: s.n.], 2018.

SESELJ, Nedjeljko; ENGELBREKT, Christian; ZHANG, Jingdong. Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells. *Science Bulletin*, v. 60, n. 9, p. 864–876, maio 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095927316304297>.

SHAHGALDI, Samaneh; HAMELIN, Jean. Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: A critical review. *Carbon*, v. 94, n. July, p. 705–728, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.055>.

SHARMA, Surbhi; POLLET, Bruno G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - A review. *Journal of Power Sources*, v. 208, p. 96–119, 2012.

SHEN, Jianfeng *et al.* Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 15, p. 3514–3520, 11 ago. 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm901247t>.

SHEN, Yu Kang *et al.* Electrocrystallization process of manganese oxide in graphene hydrogel. *Electrochimica Acta*, v. 321, p. 134661, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134661>.

SHIN, S. J. *et al.* Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. 1 abr. 2002, [S.l.]: Elsevier, 1 abr. 2002. p. 146–152.

SIOSHANSI, Fereidoon. *The impact of electric vehicles on electricity demand*. Disponível em: <https://energypost.eu/the-impact-of-electric-vehicles-on-electricity-demand/>. Acesso em: 4 abr. 2019.

SMITH, Andrew T. *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 31–47, mar. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589965119300042>.

SONTAKKE, Ankush D.; PURKAIT, M. K. Fabrication of ultrasound-mediated tunable graphene oxide nanoscrolls. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 63, n. January, p. 104976, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104976>.

SQUADRITO, Gaetano. *Preparation of MEA*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00006-2>.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, maio 1898. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/cber.18980310237>.

SUN, Xinye *et al.* Influence of platinum dispersity on oxygen transport resistance and performance in PEMFC. *Electrochimica Acta*, v. 332, p. 135474, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468619323461>.

TAHRIRI, M. *et al.* Graphene and its derivatives: Opportunities and challenges in dentistry. *Materials Science and Engineering C*, v. 102, n. January, p. 171–185, 2019.

TAVAFOGHI, M. *et al.* Hydroxyapatite formation on graphene oxide modified with amino acids: Arginine versus glutamic acid. *Journal of the Royal Society Interface*, v. 13, n. 114, 2016.

TOH, Shaw Yong *et al.* Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, v. 251, p. 422–434, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.004>.

UCHIDA, Makoto. New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 142, n. 2, p. 463, 2006.

URCHAGA, Patrick *et al.* Selective Syntheses and Electrochemical Characterization of Platinum Nanocubes and Nanotetrahedrons/Octahedrons. *Electrocatalysis*, v. 1, n. 1, p. 3–6, 2 maio 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12678-009-0002-5>.

WANG, Jiajun *et al.* Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, v. 171, n. 2, p. 331–339, set. 2007. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775307013535>.

WANG, Lu; AMBROSI, Adriano; PUMERA, Martin. “Metal-free” catalytic oxygen reduction reaction on heteroatom-doped graphene is caused by trace metal impurities. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 52, n. 51, p. 13818–13821, 2013.

WANG, Yun *et al.* Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells - A review. *Materials Today*, v. 32, p. 178–203, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702119304948>.

WANG, Zhaofeng *et al.* Aqueous phase preparation of graphene with low defect density and adjustable layers. *Chemical Communications*, v. 49, n. 92, p. 10835, 2013. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc46809g>.

WEE, Jung Ho; LEE, Kwan Young; KIM, Sung Hyun. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, v. 165, n. 2, p. 667–677, 2007.

WILLIAMS, Graeme; SEGER, Brian; KAMAT, Prashant V. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano*, v. 2, n. 7, p. 1487–1491, 2008.

XING, Lei *et al.* Membrane electrode assemblies for PEM fuel cells: A review of functional graded design and optimization. *Energy*, v. 177, p. 445–464, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544219307170>.

YANG, Daijun *et al.* Highly active and durable Pt–Co nanowire networks catalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 41, p. 18592–18601, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.159>.

YIN, Ran; SHEN, Ping; LU, Zeyu. A green approach for the reduction of graphene oxide by the ultraviolet/sulfite process. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 550, p. 110–116, ago. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197971930503X>.

ZENG, Z. *et al.* Exploration of nanowire- and nanotube-based electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reaction. *Materials Today Nano*, v. 3, p. 54–68, 2018.

ZHANG, Jiangjie *et al.* The effect of excitation wavelength on the photodeposition of Pt on polyhedron BiVO 4 with exposing {010} and {110} facets for photocatalytic performance. *Catalysis Communications*, v. 123, n. November 2018, p. 100–104, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.02.013>.

ZHANG, Junfeng; ZHAO, Jijun; LU, Jianping. Intrinsic Strength and Failure Behaviors of Graphene Grain Boundaries. *ACS Nano*, v. 6, n. 3, p. 2704–2711, 27 mar. 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn3001356>.

ZHU, Yanwu *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 15 set. 2010. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201001068>.