

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE
PAH/PEDOT:PSS EM MEMBRANAS DE NAFION®

Tiago Pedroso de Almeida

Sorocaba-SP
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE
PAH/PEDOT:PSSEM MEMBRANAS DE NAFION®

Tiago Pedroso de Almeida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS.

Orientador: Dr. Antonio Riul Júnior.

Agência Financiadora: CAPES

Sorocaba-SP

2013

A477e Almeida, Tiago Pedroso de
Estudo da aplicação de filmes automontados de PAH/PEDOT:PSS em membranas de Nafion® / Tiago Pedroso de Almeida. -- Sorocaba, 2013.

45 f. : il. (color.) ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2013

Orientador: Antonio Riul Junior

Banca examinadora: Margarida Juri Saeki, Marystela Ferreira
Bibliografia

1. Filmes finos. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Polímeros condutores. I. Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.1

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Claudinei Pedroso de Almeida e Alaide Maria Delfina da Silva, que sempre me incentivaram e acreditaram que eu seria capaz.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Ciências Biológicas pela UFSCar (2011).

FOLHA DE APROVAÇÃO

TIAGO PEDROSO DE ALMEIDA

“ESTUDO DA APLICAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE
PAH/PEDOT:PSS EM MEMBRANAS DE NAFION”


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 18 de março de 2013.

Orientador(a)



Prof (a). Dr.(a) Antonio Riul Jr.
Unicamp – Universidade Estadual de Campinas

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Marystela Ferreira
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Margarida Juri Saeki
Unesp – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Botucatu



AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Claudinei Pedroso de Almeida e Alaide Maria Delfina da Silva, pelas condições de estudo que me levaram onde estou.

Ao meu orientador Dr. Antonio Riul Jr, por toda a empolgação contagiante, suporte em todas as necessidades do trabalho, pela oportunidade de realização desse trabalho e pela amizade.

À minha irmã Tais Pedroso de Almeida e a minha Namorada Fabiene Aparecida de Brito Maciel, pelo apoio e motivação.

À minha amiga Celina Miyazaki, sem sua ajuda meu trabalho não seria $\frac{1}{4}$ do que é hoje.

Ao meu amigo Cleber Dantas, sempre prestativo para explicar uma dúvida, por sua ajuda e passagem do conhecimento e companheirismo.

Às minhas amigas Cristiane Daikuzono e Carolina Bueno, as quais prestaram uma ajuda imensa em todas as partes dos estudos, sempre prontas a ajudar no que fosse necessário nos experimentos, sempre dando apoio e acreditando que seria possível.

À Maria Helena Piazzeta e Angelo Luiz Gobbi por todo o suporte e disponibilidade no laboratório de Microfabricação no LNNano em Campinas.

Às Professoras Margarida Juri Saeki, da Unesp-Botucatu e à Marystela Ferreira da Ufscar-Sorocaba pela atenção e disponibilidade na correria de seu dia-a-dia.

Aos amigos do curso e do laboratório Patrícia Monteiro, Juliana Graça, Anerise Barros, Victor de Moraes, Natalia Reigota, Andressa Bella, Ariane Pires, Daniela Tavares e Bruno Ramos.

Ao técnico Valdecir Antonio Paganin, do instituto de Química da USP-São Carlos pela disposição, conhecimento agregado ao trabalho na área de membranas poliméricas e células combustíveis, e também pelas aquisições de dados das células em operação.

A professora Dra. Joelma Perez, também do Instituto de Química da USP-São Carlos por todo o conhecimento e apoio.

Aos meus amigos Luís Tauhyl, Raphael Machado, Bruna Botti, Nelly Hashizume, Daniel Oliveira, Danilo Ribeiro, Isabel Amaro, Filipe Vieira, Juliana Canaveze, Viviane Peres, Ricardo Garbo e Maria Luisa Liesackque.

À CAPES, INEO, nBioNet e PPGCM pelo fomento.

RESUMO

O presente trabalho visou a fabricação de filmes automontados nanoestruturados (LbL, do inglês *layer-by-layer*) de poli(alilaminahidroclorada) (PAH) e *poli(3,4-etilenodioxitiofeno)poli(estireno sulfado)* (PEDOT:PSS) sobre membranas de Nafion® 212. O Nafion® é o polieletrólito mais usado em células combustíveis do tipo PEM (do inglês *Proton Exchange Membrane*) devido a sua alta capacidade de condução protônica e boa estabilidade química em temperatura ambiente. Entretanto, este polieletrólito apresenta a desvantagem da alta permeação de metanol quando aplicado em células combustíveis a base de metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*), que reduz drasticamente o desempenho do dispositivo. Estudamos como filmes ultrafinos de PAH/PEDOT:PSS influenciam a permeabilidade do metanol e a condução protônica de membranas de Nafion® modificadas com filme LbL. Os resultados indicaram boa aderência dos filmes nanoestruturados sobre o Nafion® 212, e ainda boa atuação como barreira à passagem de metanol. No entanto, junto com o bloqueio à passagem de metanol houve redução na condução protônica, que ocorre pelo fato da técnica LbL por imersão depositar material em ambos os lados no Nafion® 212, aprisionando a água no interior da membrana, que certamente afeta a condução protônica. Adicionalmente, a deposição do filme LbL pode estar usando alguns agrupamentos químicos importantes na superfície do Nafion®, utilizados para permeação de água, também afetando a condução protônica através da membrana.

Palavras chave: Materiais nanoestruturados, LbL, célula à combustível, polímeros condutores.

STUDY OF THE APPLICATION OF PAH/PEDOT:PSS LBL FILMS IN NAFION® MEMBRANES

ABSTRACT

The present work aimed the fabrication of layer-by-layer nanostructured films of *poly (allylaminehydrochloride)* (PAH) and *poly(3,4-ethylenedioxythiophene)* *poly(styrenesulfonate)* (PEDOT:PSS) onto Nafion® 212 membranes. Nafion® is the most used polyelectrolyte in proton exchange membranes (PEM) fuel cells due to its high proton conduction and good chemical stability at ambient temperature. Therefore, this polyelectrolyte presents some disadvantages due to the high methanol permeability when applied in Direct Methanol Fuel Cells (DMFC), reducing drastically the performance of the device. We studied how ultrathin films of PAH/PEDOT:PSS influence the methanol permeability and proton conduction in the LbL modified membranes. Results indicated good adherence of the LbL films onto Nafion® 212 and also good action as a methanol barrier. Nonetheless, together with the methanol blocking there was also a reduction in the proton conductivity, which occurs due to the LbL dipping deposition on both sides of Nafion® 212, trapping water inside the Nafion membrane, and certainly affecting the proton conduction. Moreover, the LbL film deposition might use some important chemical groups present at the Nafion® surface, used to water permeation, also affecting the proton permeation throughout the membrane.

Keywords: Nanostructured materials, Layer-by-Layer technique, fuel cell, conductive polymers.

PUBLICAÇÕES

ALMEIDA, T.P.; MIYAZAKI, C.M.; FERREIRA, M.; RIUL JUNIOR, A. Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) – PEDOT LbL films deposited on Nafion® membranes. In: MRS Fall Meeting. **Anais** Boston – MA. Novembro, 2012

MIYAZAKI, C.M, ALMEIDA, T.P., FERREIRA, M., RIUL, A.Jr. Graphene LbL Thin Films Applied on Nafion® Membranes, In: MRS Fall Meeting. **Anais** Boston-MA. Dezembro, 2012.

ALMEIDA, T.P.; MIYAZAKI, C.M.; FERREIRA, M.; RIUL, A Jr. Ultrathin film influence to reduce methanol crossover in a Nafion® membrane. In: XI Encontro da SBPMAT. **Anais** Florianópolis-SC. Setembro, 2012

MIYAZAKI, C.M, ALMEIDA, T.P., RIUL, A.Jr. Preparation of Stable Aqueous Suspension of Graphene for Layer-by-Layer Films Fabrication. In XI Encontro da SBPMAT. **Anais** Florianópolis-SC. Setembro, 2012.

ALMEIDA, T.P.; MIYAZAKI, C.M., DANTAS, C.A.R.; GOBBI, A.L.; PIAZZETTA, M.H.O.; RIUL., A. Jr. Use of Self-assembled Films in MicroFuel Cells. In: INEO. **Anais** Nazaré Paulista-SP. Abril, 2012.

DANTAS, C.A.R., ALMEIDA, T.P., PIAZZETTA, M.H.O., GOBBI, A.L., RIUL, A. Jr. Progress Of The Sealing In A Microfluidic Device. In: INEO. **Anais** Nazaré Paulista-SP. Abril, 2012.

MIYAZAKI, C.M, ALMEIDA, T.P., DANTAS, C.A.R., RIUL, A.Jr., Layer-by-Layer Films Applied in Enhanced Proton Conductivity. In 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures. **Anais** Sorocaba-SP. Maio, 2012.

MIYAZAKI, C.M, ALMEIDA, T.P., DANTAS, C.A.R., RIUL, A. Jr. Layer-by-Layer technique foreseeing developments in proton exchange membranes. In X Encontro da SBPMAT. **Anais** Gramado – RS. Setembro, 2011.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | |
|--|-------------|
| BANCA EXAMINADORA..... | I |
| AGRADECIMENTOS..... | III |
| RESUMO | V |
| ABSTRACT | VII |
| PUBLICAÇÕES | IX |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS | XI |
| ÍNDICE DE TABELAS | XIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XV |
| 1. INTRODUÇÃO E SÍNTESE DA LITERATURA | 1 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 9 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 21 |
| 4. CONCLUSÕES..... | 35 |
| 5. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 37 |
| 6. REFERÊNCIAS | 41 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1 - Diferentes tipos de células combustíveis. Fonte: Adaptado de Carretet <i>al</i> [9]. | 3 |
| Tabela 2.1 - Parâmetros utilizados na técnica LbL. | 15 |
| Tabela 3.2 - Permeabilidade das membranas estudadas. | 31 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 - Abastecimento mundial por volume anual de petróleo descoberto entre 1905 a (estimado) 2040 adaptado de Stambouli, 2011 [3] | 1 |
| Figura 1.2 - (a) Funcionamento ideal de DMFC; (b) Funcionamento de uma DMFC com permeação de combustível através da PEM (<i>crossover</i>). | 4 |
| Figura 1.3 - (A) Publicações sobre PEDOT and Fuel Cell até o ano de 2013. (B) Citações por ano sobre PEDOT and Fuel Cell até o ano de 2013 (web of Science, 2013). | 5 |
| Figura 2.1 - Estrutura química de um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetilenosulfonado, amplamente utilizado como condutor de prótons em células combustíveis do tipo PEMFC e DMFC. | 9 |
| Figura 2.2 - Estrutura das micelas do Nafion® (adaptado de Mauritz <i>et al</i> , 2004 [12]). | 9 |
| Figura 2.3 - Esquema das ordens de imersão da técnica LbL formando um filme multicamadas. Adaptado de Lutkenhaus e Hammond, 2007 [34]. | 10 |
| Figura 2.4 - Esquema de fabricação de um filme LbL: 1 – Adsorção do poliânion; 2 – Lavagem para retirada do poliânion fracamente adsorvido; 3 – Adsorção do policátion; 4 – Lavagem para retirada do policátion fracamente adsorvido. Adaptado de Decher, 1997 [33]. | 11 |
| Figura 2.5 – Estruturas químicas do PEDOT:PSS. Adaptado de Smith <i>et al</i> . [35]. | 12 |
| Figura 2.6 - Estrutura química do PAH. | 12 |
| Figura 2.7 - Fluxograma dos diferentes materiais combinados com distintos controles de condições com a técnica LbL permitindo aplicações específicas. Adaptado de Lutkenhaus e Hammond, 2007 [34]. | 13 |
| Figura 2.8 - Fluxograma contendo as etapas do crescimento do filme sobre membranas de Nafion®. | 14 |
| Figura 2.9 - (A) Esquema de um espectrômetro de UV-vis: uma fonte de luz emite um feixe de intensidade I_0 e o detector recebe um feixe de intensidade I_1 ; (B) Esquema de uma cubeta recebendo um feixe de intensidade I_0 , que é espalhada devido à reflexão nas paredes da cubeta e absorvida pelas moléculas, chegando um feixe de intensidade I_1 ao detector [39]. | 16 |
| Figura 2.10 – Analisador de impedância Solartron SI 1260 com interface dielétrica 1296. No detalhe, micrômetro digital e eletrodos paralelos (de latão e $0,8 \text{ mm}^2$ de área) para medida da resistência elétrica das membranas através do volume. | 17 |
| Figura 2.11 – Esquema da célula de difusão de diafragma, com eletrodo de trabalho de platina (ET), eletrodo reversível de hidrogênio (ER) e um contra | |

| | |
|---|----|
| eletrodo de platina (CE). A solução de metanol foi adicionada no lado oposto aos eletrodos. | 18 |
| Figura 3.1– (a) Espectro de onda de PEDOT:PSS em quartzo;(b) Crescimento do filme PAH/PEDOT:PSS sobre o Nafion® 212 | 21 |
| Figura 3.2 – Diagrama de Niquist do NAFION® 212 (medidas usando eletrodos com 0,8 mm ² de área e no intervalo de frequências de 1 Hz a 10 MHz). ... | 22 |
| Figura 3.3 - Valores de resistência do diagrama de Niquist usando o software Zview. | 23 |
| Figura 3.4 – Diagrama de Niquist obtidos de membranas de NAFION® pura e tratadas com 1 e 5 bicamada(s) de PAH/PEDOT:PSS, em uma célula combustível em operação em circuito aberto com frequência de 1Hz a 10MHz. | 24 |
| Figura 3.5 - (A) Voltametria Cíclica de Pt em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ ; (B) Voltametria Cíclica de 2 mol.L ⁻¹ de metanol em 0,5 mol.L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ | 25 |
| Figura 3.6 - Curva de calibração para soluções de metanol em concentrações conhecidas. | 26 |
| Figura 3.7 - (a) Voltametria cíclica completa do metanol com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ em diferentes tempos de permeação, empregando-se uma membrana de Nafion® pura; (b) Voltametria cíclica da tensão em que ocorre a quebra do metanol, com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ | 27 |
| Figura 3.8 - Curva de concentração por tempo de uma membrana de Nafion® 212 sem filme, indicando de onde se extrai o dado da inclinação da reta de permeabilidade. | 28 |
| Figura 3.9 - (a) Curva de permeação de membrana com uma bicamada depositada; (b) Curva de permeação com 5 bicamadas depositadas. | 29 |
| Figura 3.10 - Absorbância de uma membrana de Nafion® 212, inicialmente seca. A membrana foi imersa em água em intervalos de tempo crescentes pré-determinados. | 30 |
| Figura 3.11 - (a) Voltametria cíclica do PAH e PAH/PEDOT:PSS em meio ácido com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ ; (b) Voltametria cíclica do PEDOT:PSS em meio ácido com velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ | 31 |
| Figura 3.12 - Teste de desempenho das membranas de Nafion® 212 a 70°C com área exposta de 1 cm ² | 33 |
| Figura 4.1- Foto da modificação feita na μ DMFC proposta por Song <i>etal</i> (a) Eletrodo; (b) Canal em PDMS com entra de combustível por agulha; (c) Canal em PDMS com entra de solução por mangueiras. | 38 |
| Figura 4.2- Foto da μ DMFC proposta: (a) Eletrodo; (b) PDMS sobre o eletrodo; (c) μ DMFC já montada em um dispositivo que faz a selagem mecânica. ... | 39 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.3 - Foto da μ DMFC proposta por Shen <i>et al.</i> : (a) Eletrodo; (b) PDMS com microcanal; (c) μ DMFC montada..... | 39 |
| Figura 4.4 – Equipamento LbL de spray | 40 |

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

| | |
|-----------|---|
| °C | Graus Celsius |
| μDMFC | Micro-Direct Methanol Fuel Cell |
| μm | Micrometro |
| DMFC | Direct Methanol Fuel Cell |
| I_0 | Intensidade do feixe luminoso monocromático |
| I_1 | Intensidade do feixe originado |
| I_e | Espalhamento causado pelas moléculas |
| in | Polegadas |
| I_r | Reflexão na cubeta |
| λ | Comprimento de onda |
| LbL | Layer-by-Layer |
| LEDs | Diodo emissor de luz (do inglês <i>Ligth Emitting Diode</i>) |
| LNNano | Laboratório Nacional de Nanotecnologia |
| min | Minutos |
| mm | Milímetro |
| OLED | Diodo orgânico emissor de luz (do inglês <i>Organic Ligth Emitting Diode</i>) |
| PAH | Poli(alilaminahidroclorada) |
| PDDA | Poli(dialil-dimetil-amônio) |
| PDMS | Poli(dimetilsiloxano) |
| PEDOT | Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) |
| PEMFC | Proton Exchange Membrane Fuel Cell |
| PEMs | Proton Exchange Membrane |
| PPy | Polipirrol |
| PRAZO | Poly(1-(4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo) benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodium salt) |
| PSS | poli(estireno sulfonado) |
| PVS | Sal de potássio poli(vinil sulfato) |
| PWA | Ácido politungístico |
| rpm | Rotações por minuto |
| s | Segundos |
| SPAEK-C | Sulfonated poly(arylene ether ketone) bearing carboxyl groups) |
| TFE | Tetrafluoretileno |
| UV-Vis | Ultravioleta e Visível |
| Z' | Impedância Real |
| Z'' | Impedância imaginária |

1. INTRODUÇÃO E SÍNTESE DA LITERATURA

Nesse trabalho investigamos a utilização da técnica de automontagem (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*) para deposição de filmes ultrafinos de um polímero condutor sobre membranas de Nafion® 212, com a possibilidade de aplicação em microcélulas combustíveis. Para contextualização dos desenvolvimentos propostos, citamos a crescente demanda energética e as limitações das atuais fontes energéticas que impulsionam novos investimentos em energia alternativa em escala mundial. Em 1973, a crise do petróleo despertou a necessidade do desenvolvimento de tecnologias mais limpas e eficientes, em substituição à energia gerada pela queima de combustíveis fósseis [1,2], uma vez que a tendência é de diminuição das reservas de combustíveis fósseis e aumento do consumo de energia elétrica com o crescimento populacional [3], ilustrado na Figura 1.1.

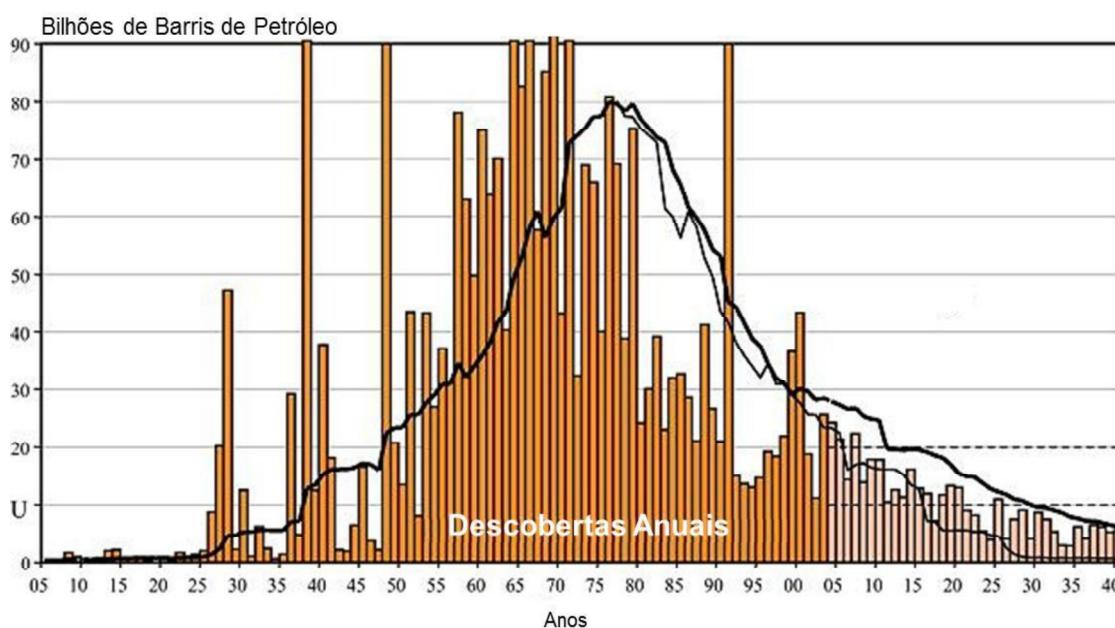


Figura 1.1 - Abastecimento mundial por volume anual de petróleo descoberto entre 1905 a (estimado) 2040 adaptado de Stambouli, 2011 [3]

Neste cenário, as células combustíveis são fortes candidatas como fontes alternativas de energia, por possuírem eficiência três a quatro vezes

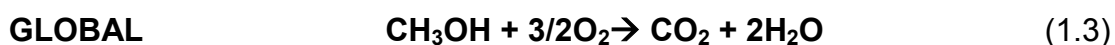
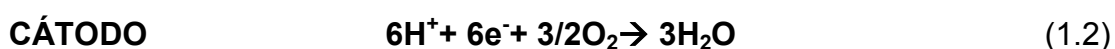
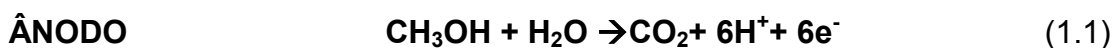
acima que os sistemas termomecânicos utilizando o mesmo combustível [3], baixos níveis de ruídos e poluição, englobando aplicações que vão de dispositivos portáteis a estações de distribuição de energia [4]. Atualmente, o mercado de eletrônicos portáteis cresce mundialmente em escala acelerada, com dispositivos executando tarefas cada vez mais complexas, o que requer fontes compactas e com menor tempo de recarga. Outro fator importante na atualidade é o uso de dispositivos que causem baixo impacto ambiental, colocando novamente as células combustíveis em destaque [3,5-7].

Uma célula combustível é um dispositivo eletroquímico que converte energia química em elétrica. As máquinas térmicas, em geral, possuem eficiência máxima governada pelo ciclo de Carnot, enquanto as células combustíveis têm eficiência máxima regida pela energia livre de Gibbs [8]. Sua composição é dada por um ânodo (eletrodo onde o combustível será oxidado), um cátodo (eletrodo onde ocorrerá a redução) e entre eles há normalmente um eletrólito seletivo, utilizado para distinguir os diferentes tipos de células combustíveis, como apresentado na Tabela 1.1 [9].

Tabela 1.1 - Diferentes tipos de células combustíveis. Fonte: Adaptado de Carreter *et al* [9].

| | Alcalina (AFC) | Eletrólito de Membrana Polimérica (PEMFC) | Metanol Direto (DMFC) | Ácido Fosfórico (PAFC) | Carbonato Fundido (MCFC) | Óxido Sólido (SOFC) |
|--------------------------------|---|---|--|--|--|--|
| Temperatura de Operação (°C) | < 100 | 60-120 | 60-120 | 160-220 | 600-800 | 800-1000 |
| Reação no Anodo | $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ |
| Reação no Catodo | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ | $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ |
| Aplicações | Transporte, missões espaciais, militar, sistemas armazenadores de energia | | | | | |
| Íon transportado no eletrólito | OH^- | H^+ | H^+ | H^+ | CO_3^{2-} | O^{2-} |

Do grupo dos eletrólitos de membrana polimérica (PEMFCs, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), estudaremos as de metanol direto (DMFC, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*), nas quais o ânodo recebe diretamente o combustível (metanol), que sofre oxidação (equação 1.1), enquanto o oxigênio é reduzido no cátodo (equação 1.2). Na reação global ocorre produção de energia elétrica, calor, gás carbônico e água (equação 1.3) [9], sendo ambientalmente viável.



Uma membrana trocadora de prótons (PEM, do inglês *Proton Exchange Membrane*) deve apresentar alta condutividade protônica, baixa permeabilidade de combustível, boa estabilidade mecânica e térmica e ainda ser economicamente viável [10]. Dentre os problemas para comercialização das PEMFC, podemos citar o custo elevado dos materiais que compõem os eletrodos e o eletrólito [11], contaminação da superfície catalítica e a permeação do combustível através da PEM [9], indo do ânodo para o cátodo nas DMFCs, como ilustrado na Figura 1.2.

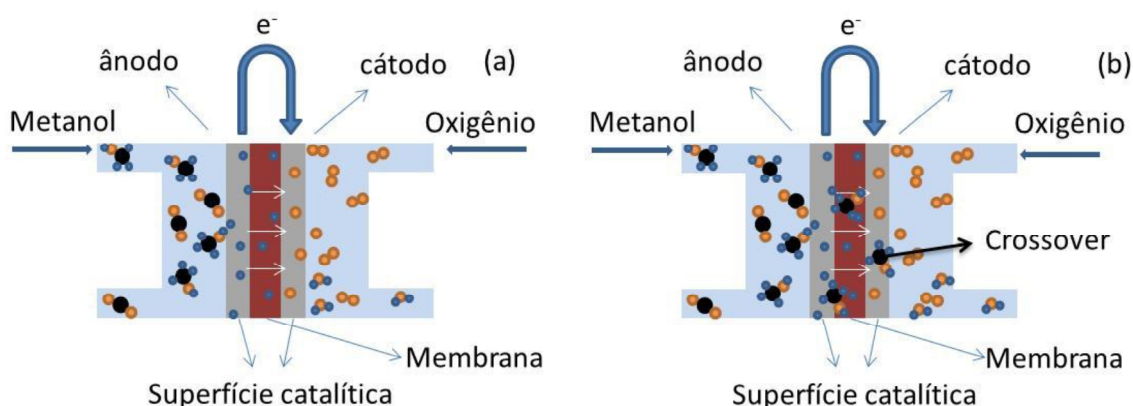


Figura 1.2 - (a) Funcionamento ideal de DMFC; (b) Funcionamento de uma DMFC com permeação de combustível através da PEM (*crossover*).

Um dos grandes problemas enfrentado pelas DMFC se deve à grande solubilidade dos álcoois de cadeia curta em água, facilitando a passagem do combustível através da membrana (*crossover*), pois o mecanismo que permite a passagem de próton pela PEM ocorre por micelas hidratadas. O resultado global é uma diminuição no rendimento da célula combustível, pois ocorre nova oxidação do metanol ao entrar em contato com o eletrodo de platina no cátodo. Os elétrons formados nessa nova oxidação do cátodo reduzem a diferença de potencial gerada no dispositivo entre o cátodo e o ânodo, implicando em diminuição do rendimento da célula combustível [12]

Os estudos com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) em células combustíveis têm se intensificado nos últimos anos (ver Figura 1.3), justificando nossa escolha para o presente trabalho.

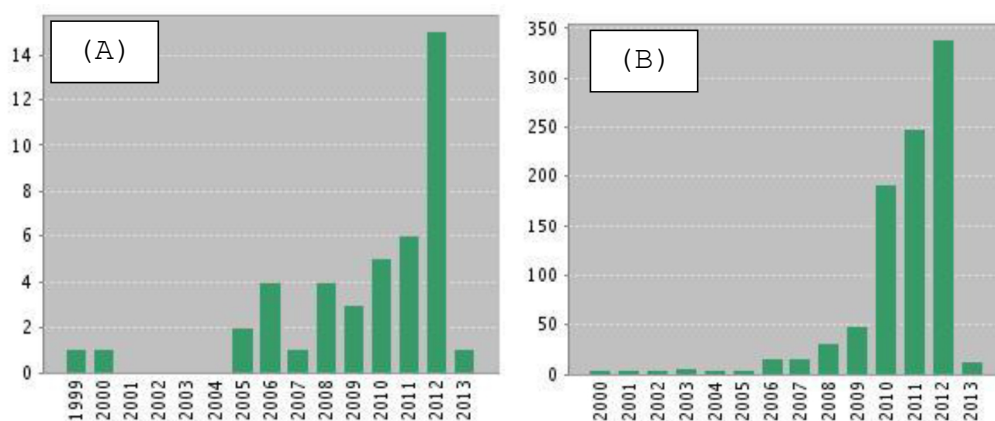


Figura 1.3 - (A) Publicações sobre PEDOT and Fuel Cell até o ano de 2013. (B) Citações por ano sobre PEDOT and Fuel Cell até o ano de 2013 (web of Science, 2013).

Skothein *et al.* constataram que a oxidação parcial do PEDOT aumenta a atividade catalítica da platina na oxidação do combustível, fato que está provavelmente associado à mudança de morfologia do polímero [13]. O PEDOT pode servir também como local de adsorção para nanopartículas coloidais de Pt apresentando excelentes resultados catalíticos [14]. Tintula *et al.* estudaram eletrodos usando uma mistura de PEDOT: *poli(estireno sulfonado)* (PSS) aplicada diretamente sobre a Pt, verificando um aumento na potência em uma

célula combustível do tipo PEMFC devido à menor corrosão quando comparado à platina pura, facilitando a condução de cargas na camada catalítica [15]. Jiang *et al.* investigaram a fabricação de filmes LbL compostos por PEDOT e sua aplicação como dispositivos de memória do tipo *write-read-erasable* [16]. Su, Lee e Chou desenvolveram um sensor flexível para gás amônia usando a técnica LbL, e polimerização *in situ* de polipirrol sobre substratos de plástico, com o dispositivo apresentando alta flexibilidade, elevada capacidade e maior velocidade de resposta, e alta reprodutibilidade [17].

De maneira geral, o PEDOT foi pouco explorado no que diz respeito à modificação da PEM *via* técnica LbL. Stanis *et al.* modificaram a camada difusora de gás do ânodo de uma DMFC usando PEDOT eletroquimicamente polimerizado, reduzindo a permeação do metanol uma ordem de magnitude em relação ao controle, mas ao mesmo tempo aumentando a resistência específica da camada difusora [18]. A literatura cita ainda que a diminuição da permeação de metanol resulta no aumento da resistência da membrana, explicado pela diminuição das regiões de passagem protônica no Nafion® [17,19-21].

Vários autores aplicaram filmes LbL sobre membranas protocondutoras com o intuito de verificar a permeabilidade de combustível. Vinhola *et al.* usaram filmes LbL de quitosana/poli (ácido vinilsulfônico) sobre membranas de Nafion®, verificando uma diminuição na passagem do metanol, mas ao mesmo tempo um aumento na resistência protônica da membrana [22]. Jiang *et al.* aplicaram a técnica LbL sobre membranas de Nafion 1135 usando como polieletrólitos poli(dialil-dimetil-amônio)(PDDA), poli(estirenosulfonado) (PSS) e PRAZO (do inglês, *poly(1-(4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo) benzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl, sodiumsalt)*), obtendo redução na condução de metanol devido à ligação do PDDA aos sítios de condução SO^{-3} [23]. Entretanto, com o aumento de número de camadas depositadas ocorreu o bloqueio da passagem protônica, resultando em uma potência de 37 mW.cm^{-2} , sendo 42% maior que a membrana comercial sem tratamento. Usando PRAZO obtiveram uma potência de 29 mW.cm^{-2} , cerca de 12% acima da membrana

pura [23]. Lin *et al.* depositaram filmes automontados de polipirrol (PPy) /Ácido politungístico (PWA) sobre membranas de SPAEK-C (do inglês, *sulfonated poly(aryleneetherketone) bearing carboxyl groups*) [19]. As membranas tratadas atingiram uma magnitude de permeação uma ordem de grandeza abaixo em relação ao SPAEK-C puro e também ao Nafion 117 puro, entretanto, o aumento do número de camadas depositadas ocasionou a diminuição da condutividade protônica. Deligöz *et al.* verificaram o efeito de filmes LbL de poli(alilaminahidroclorada) (PAH)/PSS na membrana de Nafion 112, demonstrando que o sal utilizado para estabilizar o crescimento dos filmes LbL fica na membrana polimérica, servindo para blindar os efeitos de carga dos polieletrólitos e ajudar na condução protônica [24]. Yilmazturk *et al.* usaram sal de potássio poli(vinil sulfônico)(PVS)/PAH sobre membrana de Nafion 117, e ao fazer a troca do Na^+ por H^+ na estrutura do filme LbL recobrando a membrana de Nafion 117, observaram uma diminuição de 39% na permeação do metanol e um aumento em duas vezes na condução protônica [25].

Estudos sobre células combustíveis crescem em nível global em diversas vertentes, procurando alternativas para fabricação de dispositivos mais eficientes e versáteis. Citamos, por exemplo, microcélulas combustíveis rígidas, como as de Motokawa *et al.* [26] e Zhang *et al.* [27], Zhong *et al.* [28], ou flexíveis e sem membrana, como as de Tominaka *et al.* [29] e Ito *et al.* [30]. Uma alternativa à utilização de materiais de custo elevado em estudos de células combustíveis é o uso de grafeno dopado com nitrogênio na reação de oxidação do O_2 , obtendo eficiência maior a um custo menor quando comparado à Pt como catalisador, apresentando ainda menor contaminação da superfície catalítica por CO [31]. Yongjie Li *et al.* apresentaram um suporte à base de grafite oxidado para receber nano partículas de Pt, que posteriormente foi reduzido e quimicamente convertido em Pt/Grafeno, apresentando uma menor contaminação por CO quando comparado à suportes como Pt/nanotubos de carbono de paredes múltiplas [32].

Neste trabalho, modificou-se membranas comerciais de Nafion® 212 empregando-se filmes automontados LbL de PAH e (PEDOT:PSS). O objetivo foi diminuir o processo de permeação de metanol (*crossover*) e melhorar a

condutividade protônica, aumentando a eficiência de uma célula combustível do tipo DMFC. Nesta seção apresentamos uma síntese da literatura, e na seção 2 são apresentados os materiais e métodos utilizados para crescimento e caracterização dos filmes LbL fabricados. Na seção 3 são apresentados os resultados e discussões, finalizando a dissertação na seção 4 com as conclusões.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O polieletrólito de uma DMFC deve possuir alta condutividade de prótons, estabilidade química e térmica em condições de operação e baixa permeabilidade ao oxidante [1]. O Nafion®, desenvolvido na década de 70 pela DuPont é a primeira membrana condutora de prótons comercial e também amais usada até o momento devido às suas ótimas propriedades físico-químicas [1]. Sua estrutura química está ilustrada na Figura 2.1 [12], e na Figura 2.2 temos uma representação das micelas formadas no material por onde ocorre a permeação de água [12].

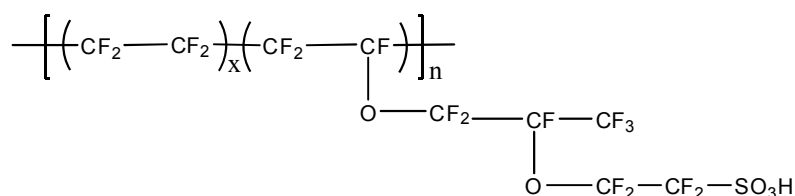


Figura 2.1 - Estrutura química de um fluoropolímero-copolímero baseado em tetrafluoroetilenosulfonado, amplamente utilizado como condutor de prótons em células combustíveis do tipo PEMFC e DMFC.

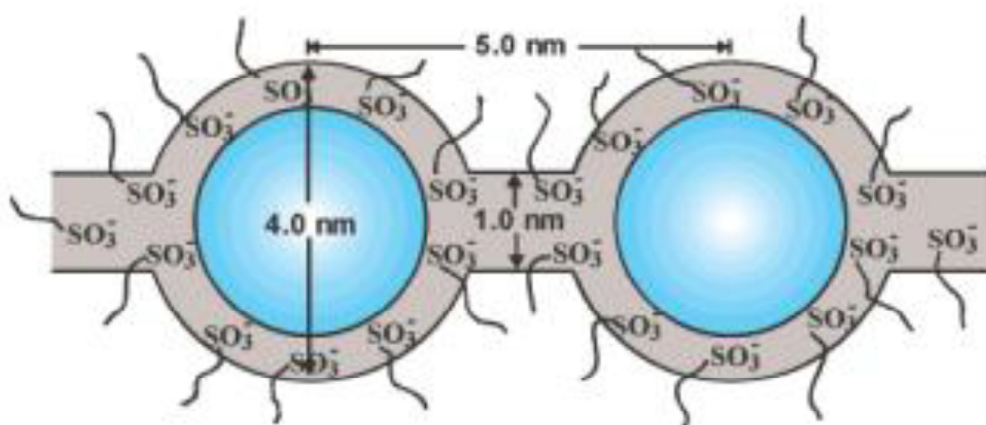


Figura 2.2 - Estrutura das micelas do Nafion® (adaptado de Mauritz *et al*, 2004 [12]).

Os grupos SO_3^- do Nafion® formam micelas que possuem grande afinidade por água, e quando hidratado, essas micelas formam canais hidrofílicos no material que servem como uma via de percolação para a passagem dos prótons [1,12]. Entretanto, as membranas de Nafion® possuem também alta permeabilidade ao metanol (cerca de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), fato que reduz drasticamente a eficiência de uma célula combustível do tipo DMFCs [6]. Na tentativa de reverter este problema, empregamos a técnica LbL no tratamento de membranas comerciais de Nafion® 212.

A técnica LbL, introduzida por Decher em 1997 [33] baseia-se na deposição alternada de materiais com cargas opostas, catiônicas e aniônicas, além de forças fracas e outras interações, permitindo o controle das arquiteturas supramoleculares dos materiais utilizados em uma escala que pode ser de Angstroms até nanômetros, além de ser fácil e simples de ser usada [34]. A Figura 2.3 esquematiza o processo de fabricação de um filme LbL. Um substrato sólido tratado é imerso em um polycation, seguindo pelo processo de lavagem para remoção do excesso. O substrato é então imerso em uma solução subsequente de carga oposta (polianion), seguida do processo de lavagem. Esse processo pode ser repetido várias vezes, obtendo-se um filme em forma de multicamadas, Figura 2.3. A Figura 2.4 ilustra os processos de adsorção sobre um substrato sólido positivamente carregado e a formação das multicamadas.

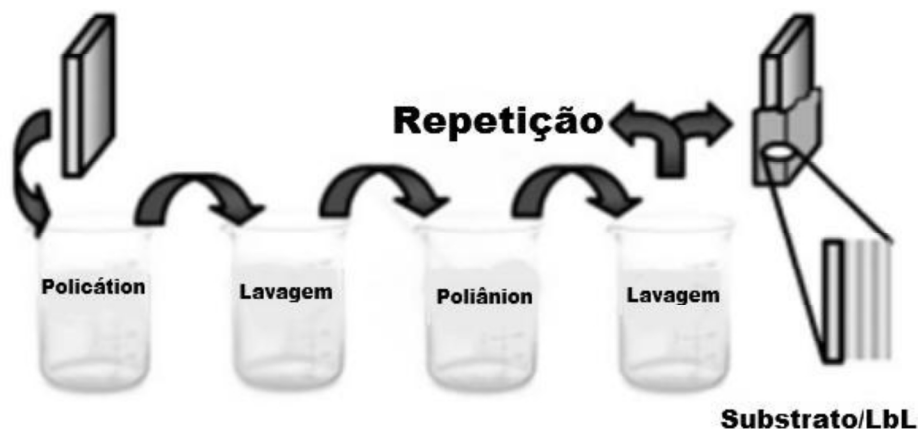


Figura 2.3 - Esquema das ordens de imersão da técnica LbL formando um filme multicamadas. Adaptado de Lutkenhaus e Hammond, 2007 [34].

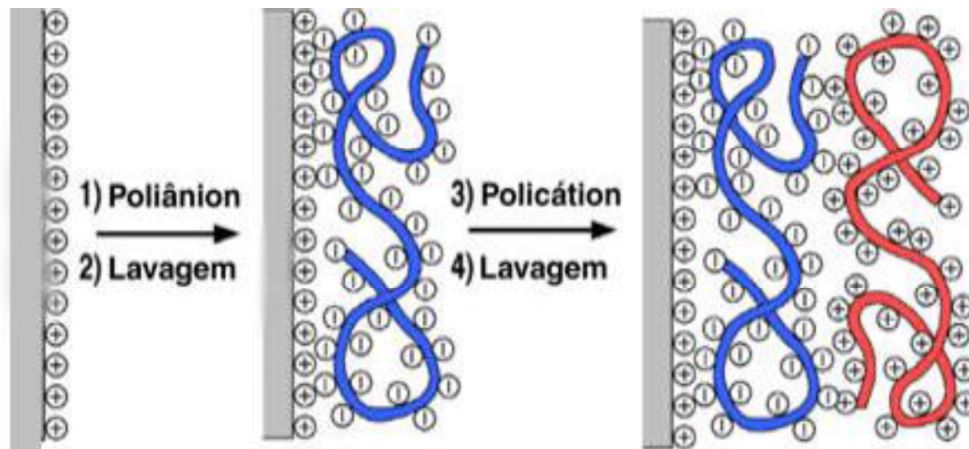


Figura 2.4 - Esquema de fabricação de um filme LbL: 1 – Adsorção do poliânion; 2 – Lavagem para retirada do poliânion fracamente adsorvido; 3 – Adsorção do policátion; 4 – Lavagem para retirada do policátion fracamente adsorvido. Adaptado de Decher, 1997 [33].

Como poliânion escolhemos o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), obtido comercialmente com ácido poli(estirenosulfonado) (PSS), que além de tornar o PEDOT solúvel em água (importante para a técnica LbL) resulta em um aumento de grupos SO_3^- em sua cadeia polimérica, que pode vir a ser vantajoso na condutividade de prótons. Adicionalmente, o PEDOT pode atuar no escoamento dos elétrons nos filmes LbL fabricados. A Figura 2.5 apresenta a estrutura química do PEDOT:PSS. A solução PEDOT:PSS foi obtida comercialmente com uma composição de 2,8% PSS com 0,14% de PEDOT, podendo assim vir a ser um maior colaborador na passagem protônica do que no escoamento dos elétrons.

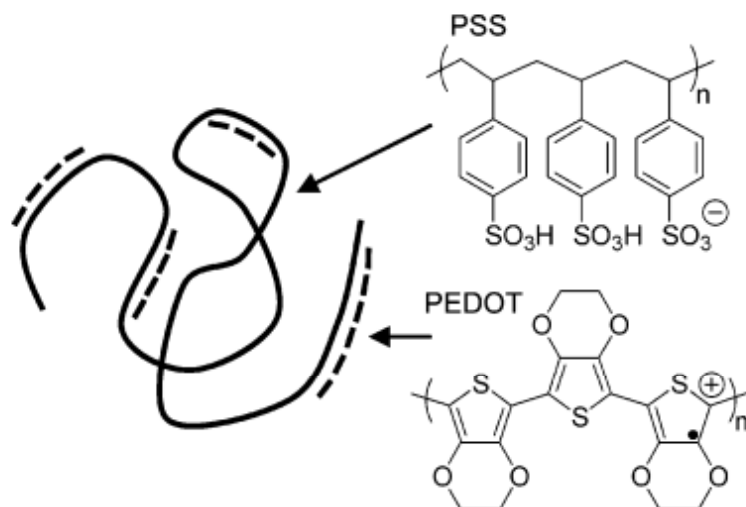


Figura 2.5 – Estruturas químicas do PEDOT:PSS. Adaptado de Smith *et al.* [35].

Como polycation escolhemos PAH (Figura 2.6) muito usado na técnica LbL, interagindo eletrostaticamente com o PEDOT:PSS aniônico, permitindo o crescimento do filme automontado em multicamadas.

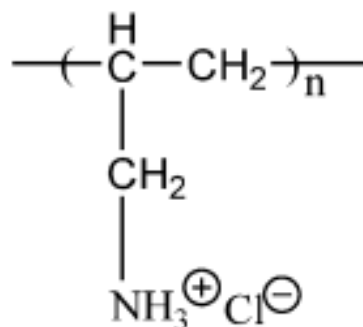


Figura 2.6 - Estrutura química do PAH.

A versatilidade da técnica LbL está ilustrada na Figura 2.7, sendo utilizada em uma grande variedade de aplicações, como, por exemplo, materiais eletrocromáticos e diodos emissores de luz [36], na liberação controlada de fármacos, revestimentos antimicrobiais e anticorrosivos,

desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, cápsulas eletroquímicas reversíveis, eletrólitos, baterias e biossensores [34].

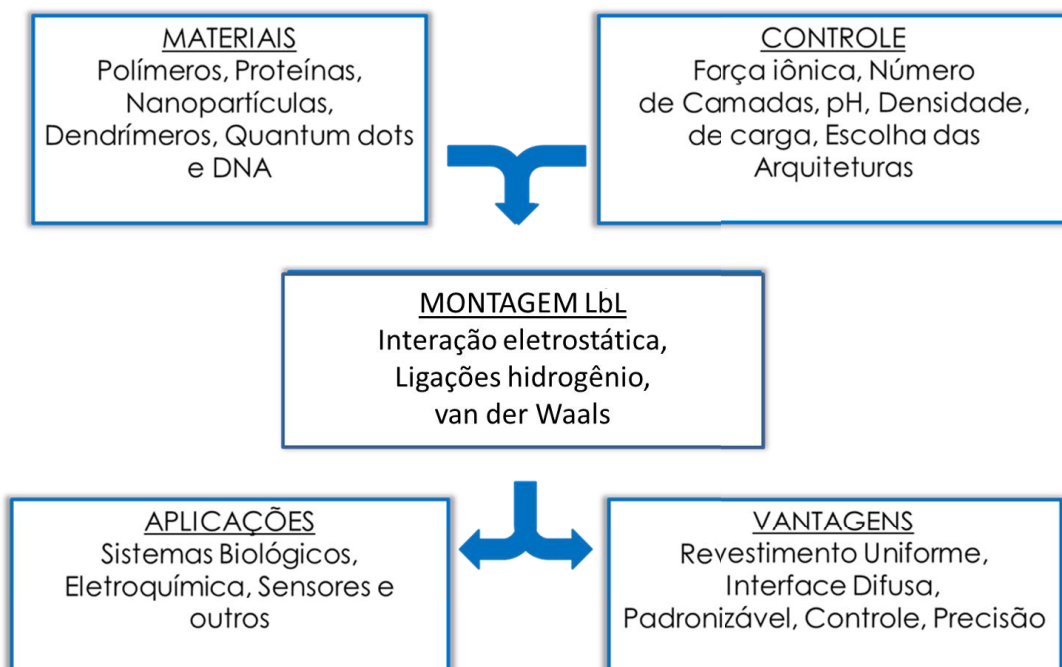


Figura 2.7 - Fluxograma dos diferentes materiais combinados com distintos controles de condições com a técnica LbL permitindo aplicações específicas. Adaptado de Lutkenhaus e Hammond, 2007 [34].

Os filmes automontados foram fabricados com um braço mecânico de uma cuba de Langmuir da marca NIMA Technology, modelo 612D, na UFSCar, campus Sorocaba. Sabe-se que filmes fabricados mecanicamente apresenta melhor reprodutibilidade quando comparados aos filmes feitos de forma manual [37,38]. A velocidade de imersão foi fixa em 60 mm/min, e a de emersão igual a 10 mm/min. Mantendo-se a velocidade de emersão baixa, não foi necessária a secagem do filme durante a retirada da membrana da solução de lavagem (água ultrapura). A Figura 2.8 apresenta um fluxograma das etapas de crescimento do filme.

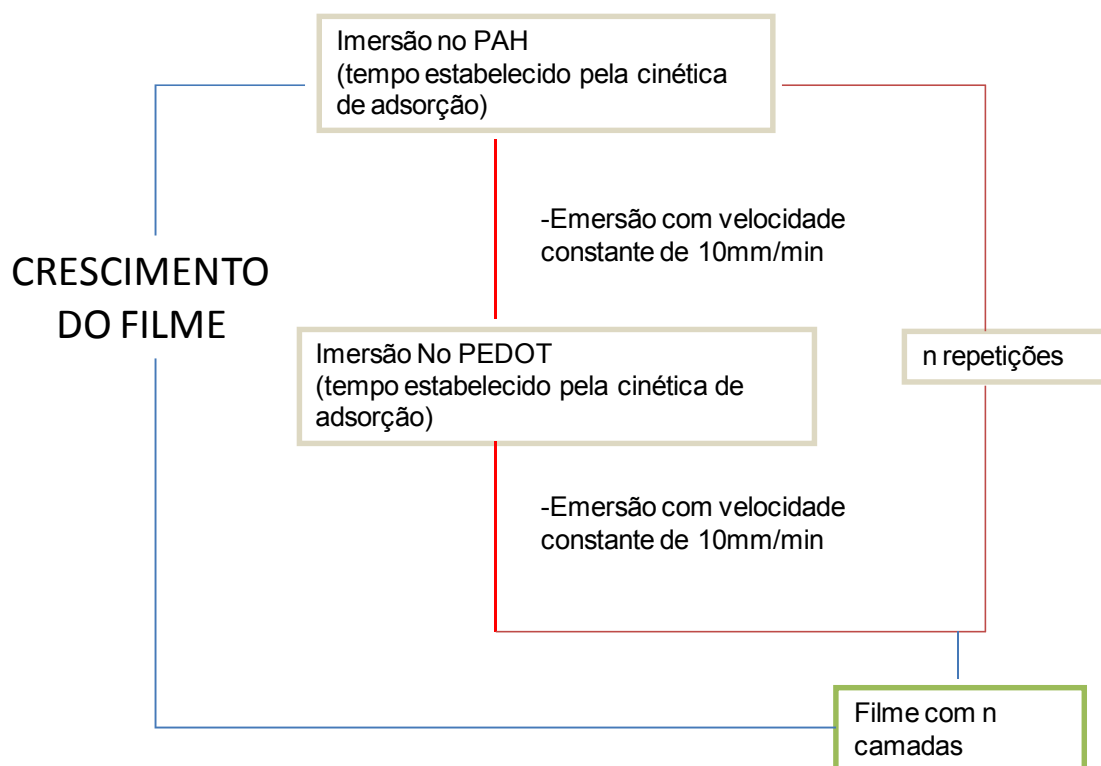


Figura 2.8 - Fluxograma contendo as etapas do crescimento do filme sobre membranas de Nafion®.

O Nafion® 212 foi usado nos experimentos sem ser tratado, sendo utilizado como recebido, pois o material já vem protegido e pronto para uso. As soluções utilizadas na técnica de automontagem neste trabalho tiveram pH ajustado para 3,5 usando ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Os materiais estão listados na Tabela 2.1, com o tempo de imersão determinado por um experimento prévio de cinética de crescimento (não apresentado nesta dissertação).

Tabela 2.1 - Parâmetros utilizados na técnica LbL.

| Material | Fornecedor | Especificações | Tempo de imersão (min) | Concentração (1mg/mL) |
|------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Nafion® membrana | Sigma-Aldrich | Nafion® NRE-212, espessura 0,002 in | | |
| PEDOT: PSS | Sigma-Aldrich | 2.8% em massa em água | 10 | 1 |
| PAH | Sigma-Aldrich | massa molar média ~15000 | 3 | 1 |

Para caracterizar o crescimento dos filmes automontados de PAH/PEDOT:PSS empregou-se a espectroscopia UV-vis, baseada na absorção de energia luminosa na região do espectro visível e ultravioleta, pelos elétrons de valência na estrutura molecular. Devido à quantização, a energia necessária para excitar os elétrons de valência é a própria energia absorvida, e nesse sentido, o espectrofotômetro detecta a diminuição da energia radiante que teve fótons absorvidos [39]. Empregou-se um espectrofotômetro UV-vis do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais – PPGCM, da marca Thermo SCIENTIFIC, modelo Genesys 10 Uv. A Figura 2.9 ilustra um esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-vis, no qual um feixe luminoso monocromático de intensidade I_0 e comprimento de onda λ parte do feixe é perdida por reflexão na cubeta (I_r) e outra parte é espalhada pelas moléculas (I_e) originando um feixe de intensidade I_1 .

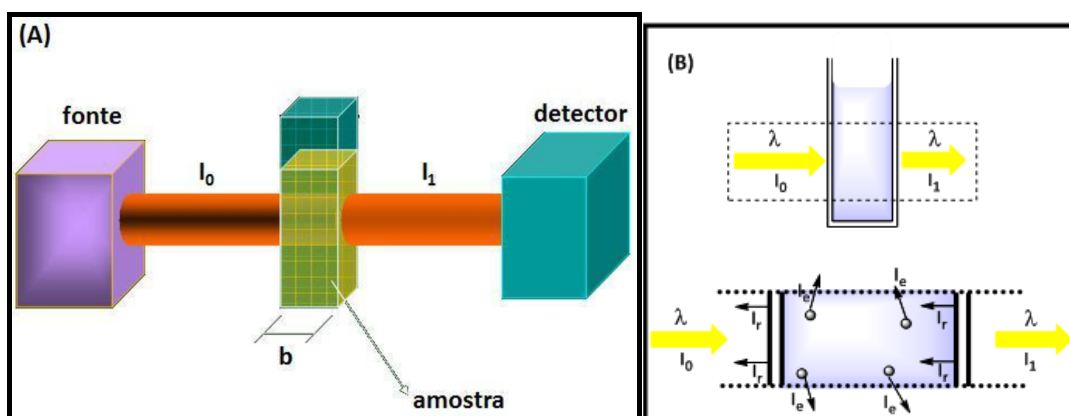


Figura 2.9 - (A) Esquema de um espectrômetro de UV-*vis*: uma fonte de luz emite um feixe de intensidade I_0 e o detector recebe um feixe de intensidade I_1 ; (B) Esquema de uma cubeta recebendo um feixe de intensidade I_0 , que é espalhada devido à reflexão nas paredes da cubeta e absorvida pelas moléculas, chegando um feixe de intensidade I_1 ao detector [39].

A espectroscopia de impedância elétrica foi utilizada para análise da condução de prótons nas membranas de Nafion® 212 puras e modificadas com filmes LbL. A impedância elétrica (Z), medida em ohms, é definida como a razão entre a diferença de potencial aplicada em um determinado circuito elétrico e o valor medido da corrente resultante. As medidas de impedância são uma ferramenta importante para caracterização e análise de materiais e dispositivos, podendo variar com a frequência da tensão elétrica aplicada. Desta forma, em medidas de faixas de frequências adequadas é possível associar os resultados observados de impedância às propriedades físicas e químicas do material [40]. Como exemplo, a resistência associada à membrana de Nafion®, que é de interesse para esse trabalho.

As medidas de impedância foram realizadas em dois equipamentos: i) um da marca Solartron, modelo 1230, com interface dielétrica 1296, do Prof. Antonio Riul Jr. (UFSCar-Sorocaba) e, ii) no potenciostato/galvanostato da marca Autolab com FRA (do inglês *Frequency response analyser*) do Instituto de Química da USP - São Carlos, em colaboração com o Grupo de Eletroquímica. Na UFSCar de Sorocaba foram realizadas medidas de impedância nas membranas seguindo-se o esquema apresenta na Figura 2.10.

No segundo caso, a impedância foi analisada em uma célula combustível funcionando em circuito aberto com eletrodos de 1 cm² de área de superfície de difusão com Pt (1mg.cm⁻²) no cátodo e Pt/Ru (1mg.cm⁻²) no ânodo. No ânodo usamos metanol em uma concentração de 2 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,5 mL.min⁻¹, e no cátodo usamos O₂ a um fluxo de 30 mL/min borbulhado em água. Todas as medidas de impedância foram realizadas com as membranas de Nafion® 100% hidratadas, em uma faixa de 1Hz a 10 MHz, com uma velocidade de varredura de 20mV/s.

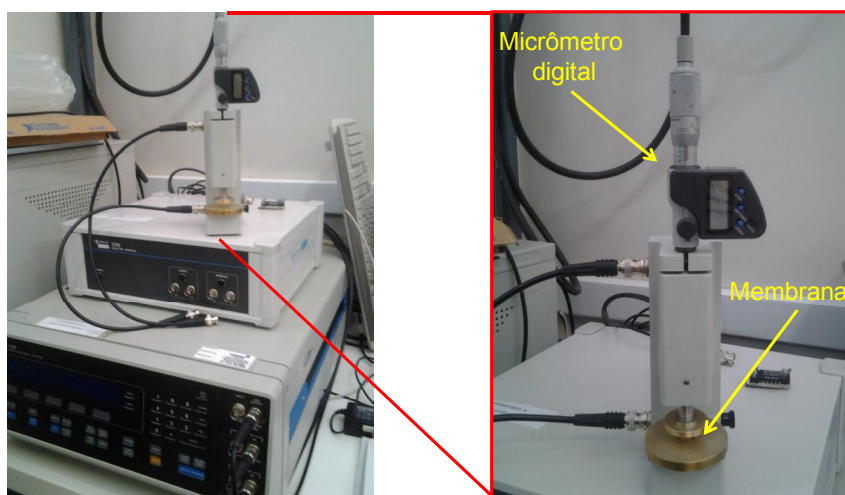


Figura 2.10 – Analisador de impedância Solartron SI 1260 com interface dielétrica 1296. No detalhe, micrômetro digital e eletrodos paralelos (de latão e 0,8 mm² de área) para medida da resistência elétrica das membranas através do volume.

Outro método escolhido para caracterizar a ação do filme automontado sobre a membrana de Nafion® foi a voltametria cíclica, que consiste em aplicar uma rampa de potencial em função do tempo, e depois inverter o potencial até retornar ao valor inicial. Essa técnica fornece um gráfico que permite identificar os potenciais de oxidação e redução do analito em estudo [41]. Empregou-se uma célula de difusão de diafragma, ilustrada na Figura 2.11, em colaboração com a Prof^a Marystela Ferreira (UFSCar, campus Sorocaba). Em um dos lados da célula de difusão foi adicionado uma solução de metanol 2mol.L⁻¹ em ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹(eletrólito), enquanto no outro lado da célula foram adicionados apenas o eletrólito. A voltametria cíclica foi realizada no lado em

que ocorre a permeação do metanol. Foram empregados um eletrodo de hidrogênio como referência e dois eletrodos de platina; um como trabalho e outro como contra-eletrodo. A faixa de potencial aplicada foi de 0,5 V à 1,5 V, compreendendo os picos de oxidação do metanol, a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. A voltametria cíclica foi realizada sempre no lado da permeação de metanol e os dados foram adquiridos a cada hora. As medidas foram feitas em um AutolabPGSTAT30 potenciostato/galvanostato, na UFSCar - Sorocaba, em colaboração com a professora Dra. Marystela Ferreira.

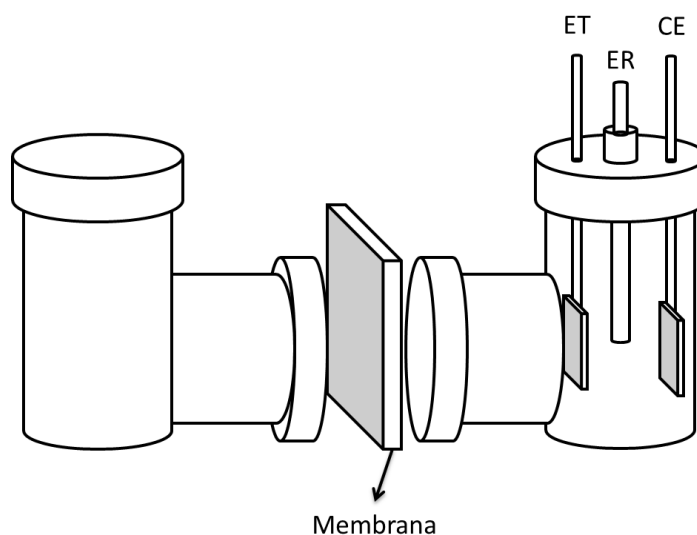


Figura 2.11 – Esquema da célula de difusão de diafragma, com eletrodo de trabalho de platina (ET), eletrodo reversível de hidrogênio (ER) e um contra eletrodo de platina (CE). A solução de metanol foi adicionada no lado oposto aos eletrodos.

Por fim, as membranas modificadas foram empregadas em uma célula combustível, com auxílio do grupo de eletroquímica da USP - São Carlos, analisando a densidade de potência gerada pelo sistema comparando os sistemas com e sem tratamento. Os testes foram feitos em uma célula combustível a 70° C com duas placas de grafite com canais em serpentina que prensavam a membrana de Nafion® 212 (tanto pura quanto modificada com o film LbL) e a superfície catalítica. Para o cátodo, foi utilizado um tecido de carbono recoberto com nanopartículas de platina, e para o ânodo tecido de

carbono recoberto com nanopartículas de Pt/Ru. As medidas foram realizadas no Instituto de Química na USP-São Carlos, usando um PGSTAT 302N, Autolab (ECO CHEMIE), pelo Dr. Valdecir Antonio Paganin, em cooperação com a Prof^a Joelma Perez.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As bandas de absorção apresentadas na Figura 3.1 nos comprimentos de onda 193 nm a 225 nm são atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzênicos do PSS [42], e o aumento da absorbância com o acréscimo de camadas depositadas nos filmes automontados ilustra que o PEDOT está recobrindo o substrato.

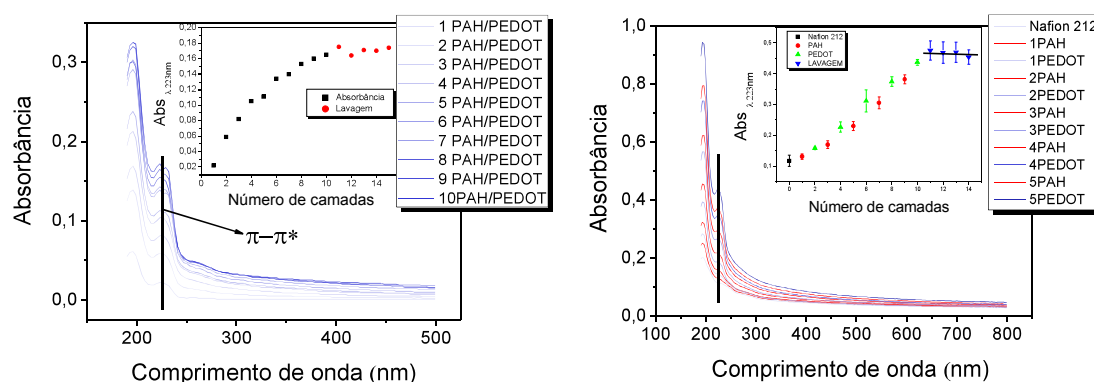


Figura 3.1– (a) Espectro de onda de PEDOT:PSS em quartzo;(b) Crescimento do filme PAH/PEDOT:PSS sobre o Nafion® 212

A Figura 3.1b ilustra o crescimento linear dos filmes automontados de PAH/PEDOT:PSS, acompanhados em 225 nm, e ainda boa estabilidade mecânica das nanoestruturas depositadas sobre o Nafion® 212, que permanecem mesmo após 4 lavagens sucessivas dos filmes LbL recém-depositados, com agitação moderada de 15 minutos cada.

Os resultados dos espectros de impedância (Figura 3.2) indicam que a presença do filme automontado de PAH/PEDOT:PSS sobre a membrana de Nafion® 212 implica em um aumento da resistência protônica, similar ao encontrado na literatura para outros tipos de filmes LbL. Entretanto, com o aumento do número de camadas depositadas a resistência protônica tende a diminuir, que acreditamos ser devido às propriedades condutoras do

PEDOT:PSS.

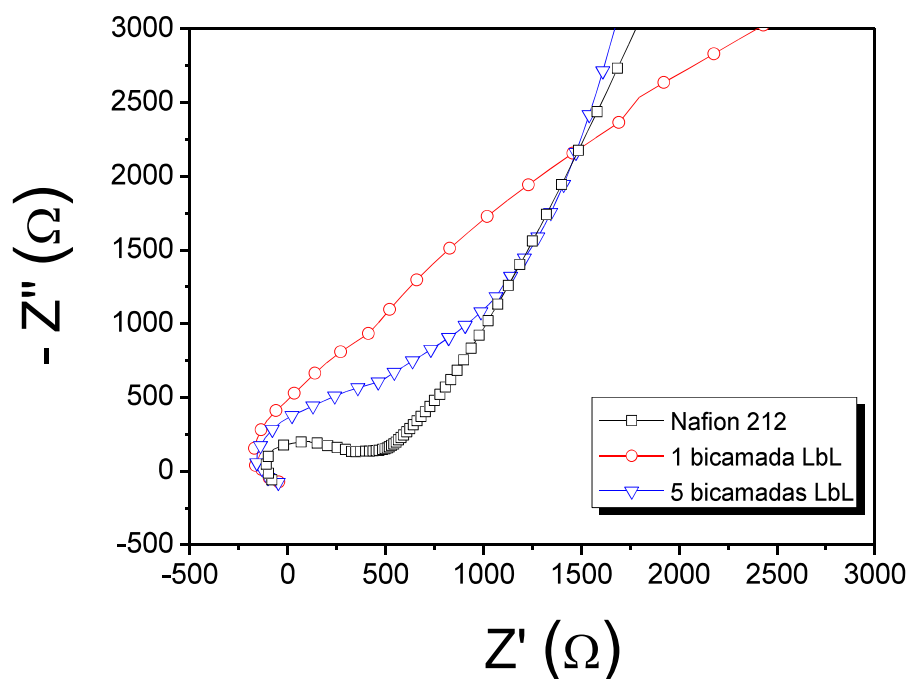


Figura 3.2 – Diagrama de Niquist do NAFION® 212 (medidas usando eletrodos com 0,8 mm² de área e no intervalo de frequências de 1 Hz a 10 MHz).

A resistência da membrana foi calculada através do semicírculo formado no gráfico de Z' vs Z'' (Figura 3.3), utilizando o software Zview [43]. Foi possível notar que ao depositarmos o filme LbL PAH/PEDOT:PSS sobre a membrana ocorre um aumento na resistência protônica da membrana de Nafion® 212. Ressaltamos que todas as medidas apresentadas foram feitas no mínimo em triplicata.

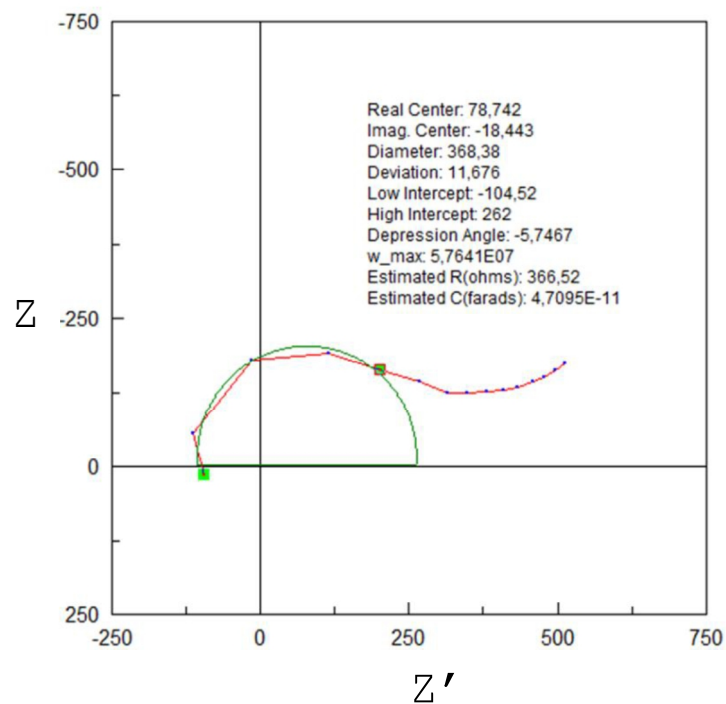


Figura 3.3 - Valores de resistência do diagrama de Niquist usando o software Zview.

Uma segunda medida na impedância revelou que quando a célula combustível está em funcionamento o aumento do número de camadas depositadas apenas aumenta a resistência da condução protônica (ver Figura 3.4), diferente do resultado anterior. Vale a pena ressaltar que no primeiro caso (Figura 3.2) as medidas de impedância foram realizadas através do volume da membrana encharcada com água (estática), e no segundo (Figura 3.4) montado em uma estrutura de uma célula combustível, ou seja, com passagem de prótons. Para calcular a resistência do filme e da membrana em uma célula combustível funcionando usamos na Figura 3.4 o valor de Z' quando Z'' é zero [44]. A diferença entre os resultados se deve ao fato do segundo ser em uma célula combustível funcionando (Figura 3.4), fazendo com que a medida seja decorrente da passagem protônica propriamente dita, e não apenas da perturbação causada por uma corrente alternada (Figura 3.2). Isto ressalta o cuidado que precisamos ter com resultados positivos obtidos em partes

isoladas do sistema, que podem não ser necessariamente complementares quando comparados.

No início dos experimentos observamos que as membranas de Nafion® 212, quando imersas em água por um período de poucas horas, deixam um forte odor de solvente (“cheiro de acetona”) na água, que poderia ser outra possível explicação para a diferença de comportamento entre as Figura 3.2 e Figura 3.4, bem como a dificuldade que tivemos na reprodução dos resultados de impedância elétrica. De qualquer maneira, os resultados da Figura 3.4 são os que melhor representam o efeito que procuramos dos filmes LbL de PAH/PEDOT:PSS sobre o Nafion® 212.

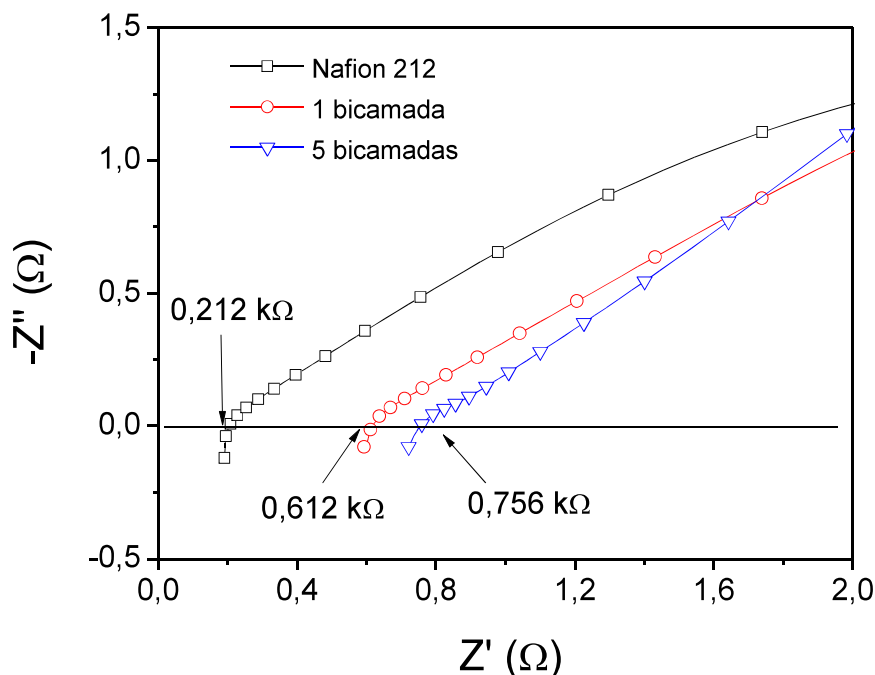


Figura 3.4 – Diagrama de Nyquist obtidos de membranas de NAFION® pura e tratadas com 1 e 5 bicamada(s) de PAH/PEDOT:PSS, em uma célula combustível em operação em circuito aberto com frequência de 1Hz a 10MHz.

Na Figura 3.4 observamos um aumento da resistência ôhmica com o aumento do número de camadas depositadas de PAH/PEDOT:PSS, além da presença de processos difusionais (transporte de massa), indicados pela reta descrita.

Nas análises eletroquímicas, inicialmente observamos os valores de voltametria da solução de H_2SO_4 (Figura 3.5) e depois de uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com 2 mol.L^{-1} de metanol, para identificação dos picos de oxidação do metanol, bem definidos na literatura [32]. Com as alterações necessárias relativas ao tipo de eletrodo de referência utilizado, foi possível identificar as regiões do gráfico em que ocorrem os picos de redução e oxidação do hidrogênio, respectivamente, assim como os picos de redução e oxidações da platina [32]. Na Figura 3.5B, a voltametria cíclica de uma solução metanol 2 mol.L^{-1} (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito) apresentou dois picos de oxidação do metanol, um em $0,9 \text{ V}$ (varredura anódica) e outro em $0,7 \text{ V}$ (varredura catódica).

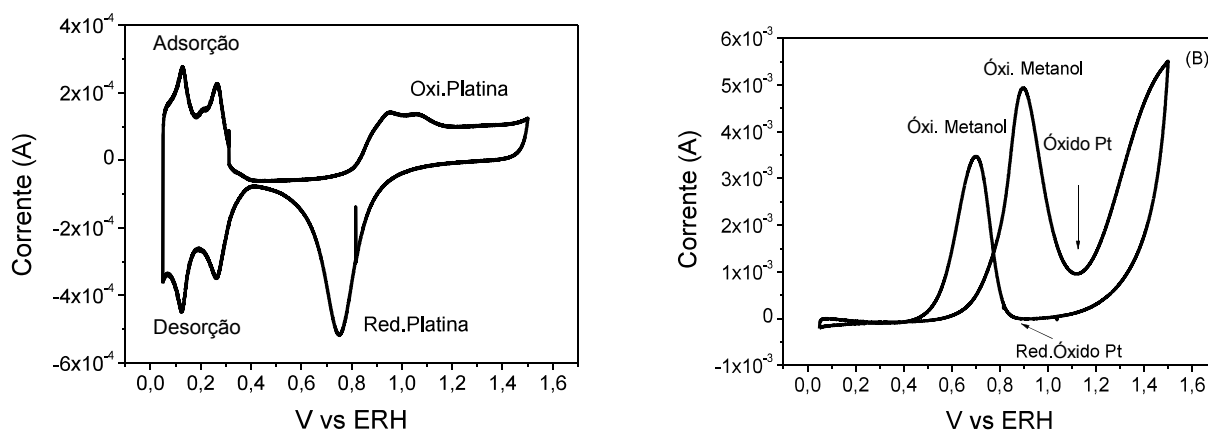


Figura 3.5 - (A) Voltametria Cíclica de Pt em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} ; (B) Voltametria Cíclica de 2 mol.L^{-1} de metanol em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

O primeiro pico se forma pela oxidação do metanol formando intermediários (equações 3.1 a 3.4):



Com o aumento do potencial aplicado tem início a formação do óxido de platina, diminuindo a corrente de oxidação do metanol (equação 3.5):



mas com o aumento do potencial a corrente volta a aumentar com a oxidação direta do metanol (equação 3.6):



Na volta da rampa do potencial aplicado na platina, o óxido formado começa a reduzir ocorrendo (equação 3.7):



a platina limpa novamente e permite um segundo pico de oxidação do metanol [32,45].

Uma curva de calibração Figura 3.6 foi feita com concentrações de metanol conhecidas, e com os resultados de correntes relativos a cada concentração foi possível obter a quantidade estimada de metanol que permeou a membrana em função do tempo, pois a adsorção do metanol na platina do eletrodo dificulta a quantificação real da concentração do analito.

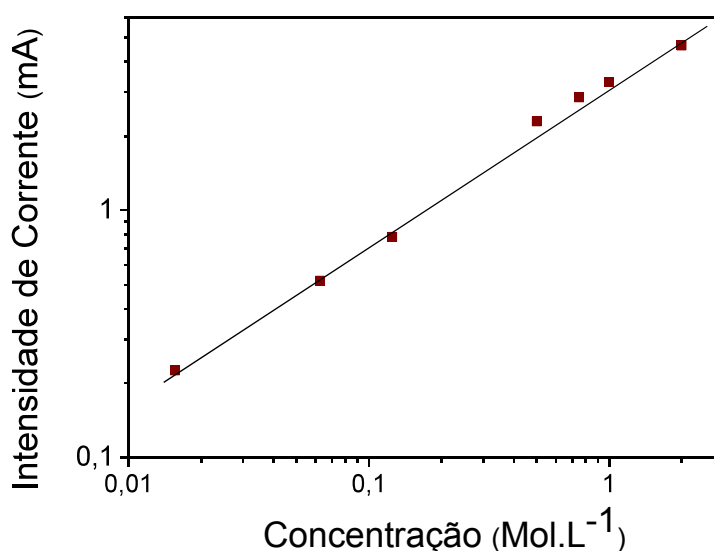


Figura 3.6 - Curva de calibração para soluções de metanol em concentrações conhecidas.

Como base para comparação usou-se a membrana Nafion® 212 sem tratamento na célula de diafragma. Com os dados de voltametria cíclica, separamos o pico do metanol e podemos acompanhar o aumento da intensidade de corrente em decorrência do tempo, ilustrado na Figura 3.7

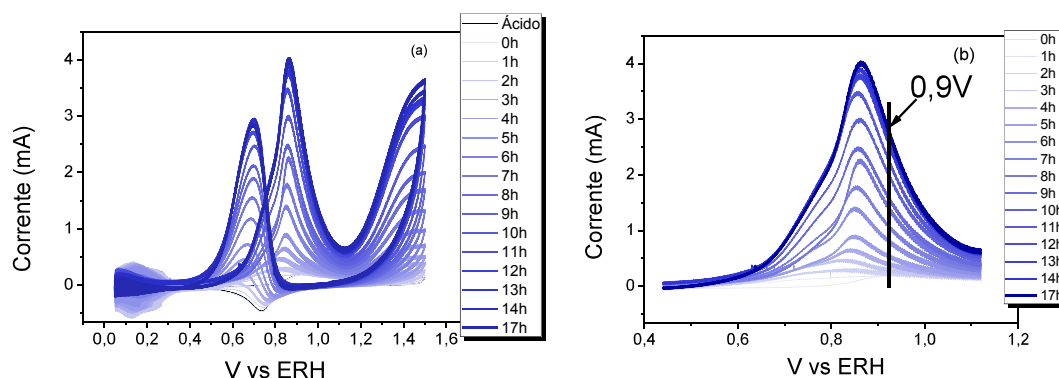


Figura 3.7 - (a) Voltametria cíclica completa do metanol com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} em diferentes tempos de permeação, empregando-se uma membrana de Nafion® pura; (b) Voltametria cíclica da tensão em que ocorre a quebra do metanol, com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

Com a curva de calibração, comparamos as intensidades encontradas nos tempos decorrentes dos experimentos e traçamos o gráfico de concentração de metanol em função do tempo ilustrada na Figura 3.8, usando tensão de 0,9 V como eixo de comparação, pois sabemos que nesse valor temos um dos picos de oxidação do metanol.

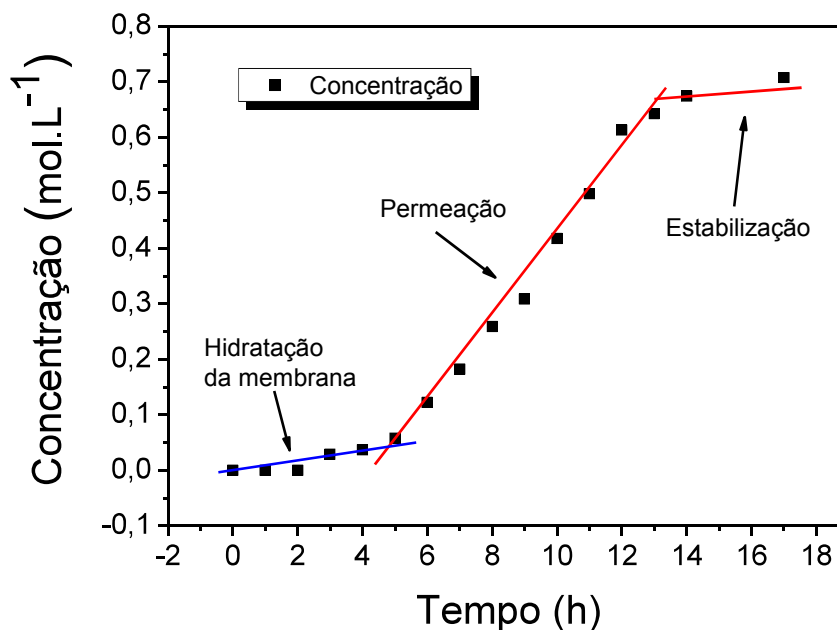


Figura 3.8 - Curva de concentração por tempo de uma membrana de Nafion® 212 sem filme, indicando de onde se extrai o dado da inclinação da reta de permeabilidade.

Na Figura 3.8 é possível observar três comportamentos distintos, que mencionaremos na discussão a seguir. O primeiro ilustrando uma passagem mais lenta do metanol pela membrana, possivelmente porque no manuseio da membrana para iniciarmos os testes na célula de diafragma ocorra remoção do excesso de água, explicando uma possível perda de água nos poros, apesar do material ficar imerso em água por mais de 24 horas.

Na Figura 3.9 é possível observar que o patamar que associamos à hidratação tende a diminuir com o aumento do número de camadas do filme polimérico.

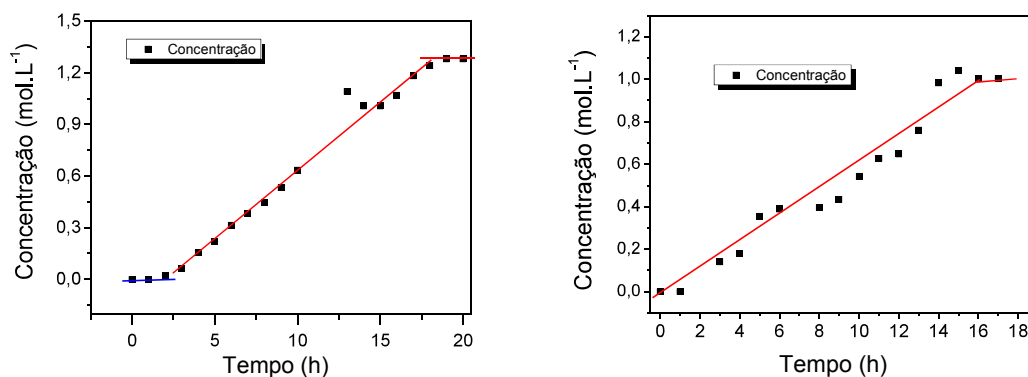


Figura 3.9 - (a) Curva de permeação de membrana com uma bicamada depositada; (b) Curva de permeação com 5 bicamadas depositadas.

O resultado da Figura 3.10 de medidas de absorvância serve de embasamento para a afirmação do patamar de hidratação encontrado nas Figura 3.8 e Figura 3.9, indicando que uma membrana sem filme leva aproximadamente 4 horas para atingir a hidratação completa (ver Figura 3.10), fato visto pela diminuição de absorvância à medida que a membrana fica mais tempo imersa em água. Essa queda da absorvância pode estar associada à hidratação e consequente aumento das micelas, pois com as micelas pouco hidratadas os agrupamentos químicos com resposta ao UV-vis estão próximos uns dos outros, apresentado uma resposta parecida a de uma solução concentrada. Já quando hidratamos a membrana, a entrada de água nas micelas faz com que os agrupamentos químicos fiquem mais espaçados, resultando no UV-vis semelhante ao de uma solução diluída.

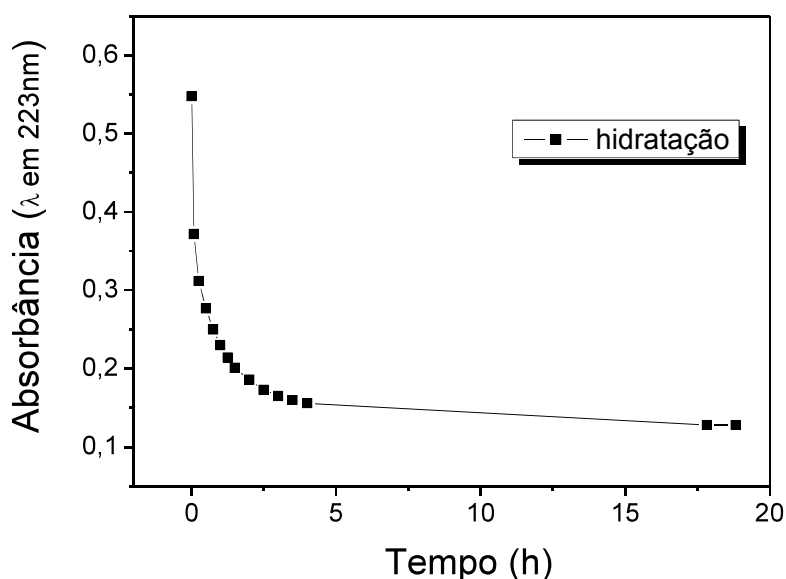


Figura 3.10 - Absorbância de uma membrana de Nafion® 212, inicialmente seca. A membrana foi imersa em água em intervalos de tempo crescentes pré-determinados.

O segundo patamar das curvas de permeação (ver Figura 3.8) forneceu a inclinação para o cálculo da permeabilidade de metanol (equação 3.8) [22]

$$P = \frac{K.S.V_b}{A.Ca} \quad (3.8)$$

K é a inclinação da reta, S a espessura da membrana, V_b o volume do lado da célula de diafragma onde foi feita a medida eletroquímica, A é a área da membrana e Ca é a concentração inicial utilizada no compartimento onde o metanol foi adicionado [22]. A estabilização é esperada quando as concentrações de ambos os lados atinjam o equilíbrio, permitindo avaliarmos as permeabilidades relativas das membranas puras e aquelas modificadas com filmes LbL, ilustrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Permeabilidade das membranas estudadas.

| Número de Bicamadas | Permeabilidade |
|---------------------|--|
| Nafion® 212 | $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 1 bicamada | $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 5 bicamadas | $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |

Quando comparamos nossos resultados a trabalhos similares como de Vinhola *et al* verificamos que filmes LbL podem realmente ser uma alternativa na barragem de metanol em membranas de Nafion®, pois descrevem que as cadeias dos polímeros utilizados contribuíram para a diminuição da passagem do metanol de $0,78 \cdot 10^{-6}$ para $1,75 \cdot 10^{-6}$, devido a interações químicas entre as cadeias de quitosana e o metanol [22]. No nosso caso, acreditamos que a maior contribuição para o bloqueio do metanol não tenha sido as forças de interações químicas, mas sim o bloqueio físico do metanol. A fim de testar a estabilidade dos filmes nas células de diafragma, fizemos um teste com 5 mL da solução com mesmas características que a usada para os filme LbL, sendo um volume muito acima que aquele contido no filme, como ilustrado na Figura 3.11.

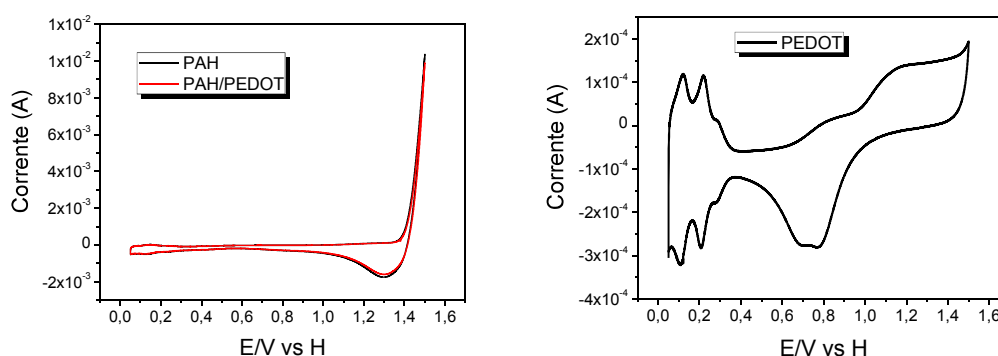


Figura 3.11 - (a) Voltametria cíclica do PAH e PAH/PEDOT:PSS em meio ácido com velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) Voltametria cíclica do PEDOT:PSS em meio ácido com velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

A medida de voltametria cíclica da solução com o material usado nos filmes (Figura 3.11), quando comparada à voltametria que ilustra qual é a resposta do ácido puro e da solução com apenas ácido e metanol (Figura 3.5), indica grande variação no formato dos picos anódicos e catódicos. Como as respostas dos experimentos apresentaram o mesmo comportamento da Figura 3.5, conclui-se que os materiais usados nos filmes LbL sobre o Nafion® 212 não se desprenderam da membrana, portanto, não interferindo na resposta da solução.

Nos testes de desempenho realizados no Grupo de eletroquímica (IQSC – USP) observamos que a membrana modificada com filmes LbL bloqueou a passagem de metanol, o que pode ser notado com o aumento da diferença de potencial da célula em circuito aberto (ver Figura 3.12). Esse aumento ocorre pela diminuição da quebra de combustível no cátodo, pois como a composição de ambas as superfícies catalíticas contém Pt, sendo possível fazer a catálise do metanol tanto no cátodo quanto no ânodo. Entretanto, quando a reação ocorre no cátodo há uma diminuição da quantidade de O_2 disponível para os produtos formados no ânodo, ocorrendo uma visível redução no potencial do sistema.

De maneira geral, o recobrimento da membrana de Nafion® com filmes automontados de PAH/PEDOT:PSS serviu ao propósito desejado, bloqueando o metanol, mas observando os testes de desempenho verificamos que ela não apenas bloqueia a passagem de metanol, como também bloqueia a passagem de prótons, fato que não é interessante a uma célula combustível. Isso é evidenciado quando analisamos as curvas de corrente por potencial, pois as membranas LbL modificadas conseguem atingir um potencial mais alto quando comparadas com a membrana de Nafion® puro (ver Figura 3.12). Entretanto, à medida que é permitida a passagem de corrente, o potencial diminui drasticamente, informando que a velocidade de passagem de próton está muito inferior a da retirada de elétrons pelos eletrodos.

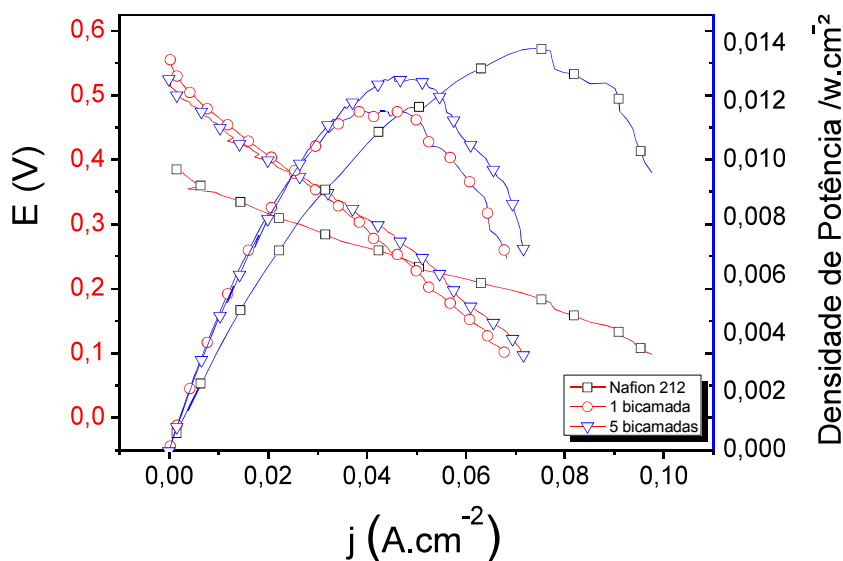


Figura 3.12 - Teste de desempenho das membranas de Nafion® 212 a 70°C com área exposta de 1 cm².

Apesar da presença de filmes LbL de PEDOT:PSS aumentar a diferença de potencial de circuito aberto no dispositivo, em comparação ao Nafion® 212 puro (observar Fig. 3.12), as perdas ôhmicas são maiores, observadas facilmente na Figura 3.4 e pela inclinação das curvas de potência acima.

Em discussão com o técnico Valdecir A. Paganin (IQSC – USP) sobre os resultados apresentados acima, surgiu à hipótese dos filmes LbL aprisionarem água no interior do Nafion®, decorrente da deposição ocorrer em ambos os lados da membrana, hipótese reforçada pela diminuição dos patamares de hidratação encontrados nos teste de permeação da célula de diafragma. O resultado é que além de barrar a passagem de metanol, barra também a condução de prótons, evidenciada nos resultados acima, No início do trabalho observamos alteração de coloração entre as membranas de Nafion® 212 puro e aquelas modificadas com a técnica LbL durante medidas do percentual de hidratação nas membranas (resultados não apresentados), sendo que as não modificadas com a técnica LbL apresentavam coloração mais amarelada, dando fortes indícios de que os filmes fabricados possivelmente usam grupamentos químicos na superfície do Nafion® que são importantes para a passagem de água e prótons através da membrana modificada. Uma

alternativa interessante seria a deposição LbL por spray em apenas um lado da membrana de Nafion®.

4. CONCLUSÕES

O tratamento de membrana de Nafion® 212 pela técnica de LbL é fácil de usar e reprodutível. Adicionalmente, os filmes LbL de PAH/PEDOT:PSS apresentaram boa interação física com a membrana de Nafion® 212, com crescimento linear dos filmes LbL fabricados, sendo ainda resistentes à ação de meios oxidativos, como o ácido usado na voltametria cíclica, não comprometendo os resultados obtidos. As medidas de espectroscopia de impedância elétrica indicaram que com o acréscimo de camadas nanoestruturadas a resistência protônica da membrana de Nafion® 212 tende a diminuir devido ao escoamento elétrico que o PEDOT pode gerar. Já em medidas de uma célula combustível em funcionamento observamos que não houve diminuição da resistência protônica com o aumento do número de camadas depositadas. A diferença entre os dois casos está que no primeiro estamos apenas medindo uma perturbação causada por uma corrente alternada, enquanto no segundo caso há o fluxo de prótons passando pelo sistema, sendo esta medida em um setup de célula combustível e, portanto, mais próxima do comportamento do dispositivo em operação.

A voltametria cíclica permitiu estimar a concentração de metanol que atravessa a membrana de Nafion 212. Observamos que o acréscimo de camadas de PAH/PEDOT:PSS fez com que a permeabilidade da membrana diminuísse, que pode ser verificada como uma barreira tanto para a entrada como para a saída de material do Nafion modificado com o filme LbL. Acreditamos que na configuração de uma camada LbL sobre cada lado do Nafion® 212, a água acabou ficando aprisionada no interior da membrana, gerando dificuldades nas reproduções desses resultados, em parte devido à adsorção do metanol na platina do eletrodo, dificultando a quantificação real da concentração do analito.

No teste de desempenho, o filme LbL PAH/PEDOT:PSS bloqueou tanto o metanol quanto o próton, fazendo com que, mesmo conseguindo uma diferença de potencial maior com filme nanoestruturado, a densidade de potencia fosse menor em membranas não modificadas com o filme

automontado. Outro fator observado no Nafion® 212 compra do foi o forte odor de solvente quando colocado em água para hidratação, sendo um fator de interferência a ser considerado. Apesar das membranas LbL modificadas serem efetivas na diminuição da permeação de metanol, observado nos experimentos de célula de diafragma e no teste de potencial, elas também dificultam a passagem do próton, diminuindo a densidade de potência de uma célula combustível quando em sua presença. Acreditamos que a deposição do filme LbL de PAH/PEDOT:PSS em apenas um dos lados da membrana possa ser mais eficiente neste tipo de investigação, e ainda que alguns dos sítios ativos para condução protônica no Nafion devam estar sendo utilizados na nanoestruturação dos filmes automontados sobre a superfície do Nafion 212, contribuindo para diminuir a passagem de água e condução de prótons pela membrana.

5. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Um trabalho iniciado nesta dissertação foi a fabricação de microcélulas combustíveis, contando com o suporte e conhecimento do pessoal do LNNano/CNPEM (Campinas) que dominam a fabricação de microdispositivos. Escolhemos a fabricação de um design de microcélula combustível pelo fato de termos possibilidade de arquiteturas LbL com microfluídica nestes desenvolvimentos de microcélula. Concomitantemente, acompanhamos a literatura periodicamente em relação a esses desenvolvimentos, com vistas para incluirmos alguns materiais de elevado potencial ao estudo proposto, como nanopartículas de platina e grafeno, que já foram sintetizados pela doutoranda Celina M. Miyazaki, e fabricação de filmes LbL por spray com o mestrando Bruno Lima Ramos, ambos sob orientação do Prof. Riul, com os quais trabalhei em bastante sintonia.

Escolhemos uma adaptação de uma configuração apresentada na literatura por Song *et al* (Figura 4.1) [46], e as modificações feitas na estrutura proposta pela literatura compreendem o tipo de selagem, que passou da selagem por plasma para selagem mecânica, além de variações nas concentrações e tipo do combustível e oxidante utilizados. Em um ensaio realizado, o dispositivo apresentou uma diferença de potencial elétrico 0,5 V, medido usando um multímetro, quando foi passado metanol 1 M em um microcanal, e permanganato de potássio 0,1 M em outro.

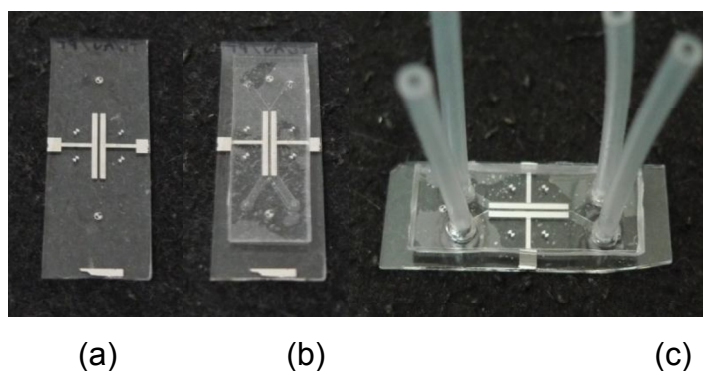


Figura 4.1- Foto da modificação feita na μ DMFC proposta por Song *etal*(a) Eletrodo; (b) Canal em PDMS com entra de combustível por agulha; (c) Canal em PDMS com entra de solução por mangueiras.

O problema ocorreu na deposição do Nafion®, pois na literatura esse dispositivo foi feito usando uma solução líquida de Nafion®, e deveríamos conseguir colocar essa solução dentro de um microcanal para fazermos a cura do polímero e formarmos uma membrana entre os eletrodos, mas devido à alta viscosidade da solução, essa apresentou bolhas e rápido endurecimento. Para contornar esse empecilho, utilizamos um êmbolo de seringa, fazendo pressão negativa no reservatório oposto àquele em que o Nafion® era depositado evitando a grande formação de bolhas.

Apesar das μ DMFC serem desenvolvidas a partir de uma ideia já produzida, temos como vantagem a selagem mecânica e uso de filmes LbL sobre as membranas de Nafion®, que permite a troca rápida das membranas com diferentes arquiteturas LbL, e comparação direta dos resultados

Outra arquitetura proposta foi o fato do seu design ter sido elaborado para que o filme LbL fosse feito na membrana de Nafion® através do método tradicional e depois transportado para a célula combustível, com encaixes rápidos e de fácil manuseio (Figura 4.2). Até o momento essa arquitetura apresentou um bloqueio na passagem dos fluidos, impedindo seu funcionamento.

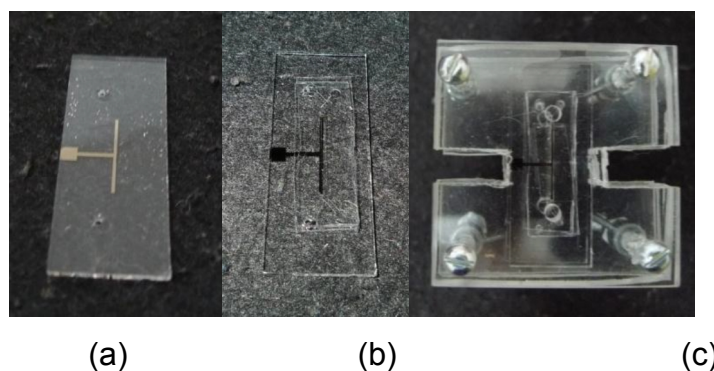


Figura 4.2- Foto da μ DMFC proposta: (a) Eletrodo; (b) PDMS sobre o eletrodo; (c) μ DMFC já montada em um dispositivo que faz a selagem mecânica.

Uma terceira arquitetura testada também foi adaptada da literatura [47], com a dificuldade de necessitarmos realizar um corte da membrana de Nafion® em escala micrométrica (Nafion® se enrolava, não permitindo sua utilização). Com a ajuda do mestrado Daniel Mistura (PPGCM – UFSCar) foi possível cortar a membrana de Nafion® usando micrótomo para fazermos um teste, entretanto, até o dado momento a estrutura não foi montada (Figura 4.3).

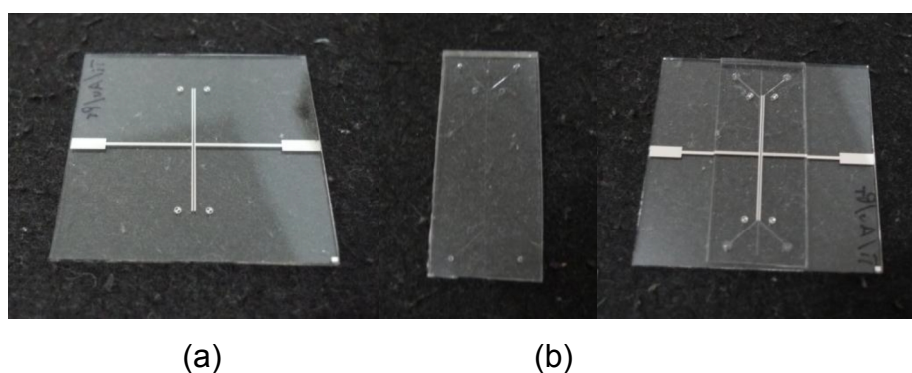


Figura 4.3 - Foto da μ DMFC proposta por Shen *et al*: (a) Eletrodo; (b) PDMS com microcanal; (c) μ DMFC montada.

Uma máquina para a deposição de filme LbL usando spray também foi produzida, com ajuda do senhor Claudinei Pedroso de Almeida na produção e desenvolvimento do equipamento (Figura 4.4), que permite o controle da distância do spray ao substrato, a pressão utilizada, o tipo de gás e controle no

tempo do jato em até 0,1 segundo. Hoje conseguimos fazer o crescimento dos filmes LbL por spray, que em alguns casos fica 60 vezes mais rápido que o método convencional. É uma alternativa promissora para os desenvolvimentos realizados com a aplicação de filmes LbL sobre o Nafion®.



Figura 4.4 – Equipamento LbL de spray

6. REFERÊNCIAS

- [1] PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de nafion® para aplicações em células a combustível do tipo pemfc. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos-SP, v. 18, n. 4, p. 281-288, 2008.
- [2] DI NOTO, V. et al. Polymer electrolytes: present, past and future. **Electrochimica Acta**, Padua-Itália, v. 57, p. 4–13, 2011.
- [3] STAMBOULI, A. B. Fuel cells: the expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, web, v. 15, n. 9, p. 4507–4520, 2011.
- [4] GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in pem fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, web, v. 6, n. 5, p. 389–399, 2002.
- [5] WINTER, M.; BROOD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, web, v. 104, n. 10, p. 4245–4270, 2004.
- [6] AHMAD, H. et al. Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, 3rd Asian Bio Hydrogen Symposium , v. 35, n. 5, p. 2160–2175, 2010.
- [7] Zhang Y., Wang L., Leng J., Sun T., and Liu X., “Design, Fabrication and Testing of a Polymer-Based Micro Direct Methanol Fuel Cell,” **Key Engineering Materials**, world, v.483, p.616-619, 2011.
- [8] SANTORO, T. A. de. B. **Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons**. 2004. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- [9] CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U. Fuel cells – fundamentals and applications. **Fuel Cells**, Germany, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001.

- [10] SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. **Journal of Membrane Science**, web, v. 259, p. 10-26, 2005.
- [11] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Fuel cell technology. **Química Nova**, web, v. 23, n. 4, p. 538-546, 2000.
- [12] MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of understanding of nafion. **Chemical Reviews**, web, v. 104, n. 10, p. 4535-4585, 2004.
- [13] SKOTHEIM, T. A. **Handbook of conducting polymers**. 2.ed, Tucson, Arizona: CRC Press, **1998**.
- [14] CHU, C. Y.; TSAI, J. T.; SUN, C. L. Synthesis of PEDOT-modified graphene composite materials as flexible electrodes for energy storage and conversion applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, International Workshop on Molten Carbonates & Related Topics, v. 37, n. 18, p. 13880–13886, 2012.
- [15] TINTULA, K. K. et al. PEDOT-PSS as an alternative support for pt electrodes in PEFCs. **Bulletin of Material Science**, web, v. 33, n. 2, p. 157–163, 2010.
- [16] JIANG, G., BABA, A.; ADVINCULA, R. Nanopatterning and fabrication of memory devices from layer-by-layer poly (3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrene sulfonate) ultrathin films. **Langmuir**, web, v. 23, n. 2, p. 817–825, 2007.
- [17] SU, P. G.; LEE, C. T.; CHOU, C. Y. Flexible NH₃ sensors fabricated by in situ self-assembly of polypyrrole. **Talanta**. web, v. 80, n. 2, p. 763–769, 2009.
- [18] STANIS, R. J.; LAMBERT, T. N.; YAKLIN, M. A. Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-modified anodes: reduced methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Energy Fuels**. web, v. 24, n. 5, p. 3125–3129, 2010.
- [19] LIN, H. et al. Layer-by-layer self-assembly of in situ polymerized polypyrrole on sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane with extremely low methanol crossover. **International Journal of Hydrogen Energy**, web, v. 34, n. 24, p. 9795–9801, 2009.
- [20] XIANG, Y. et al. Design of an effective methanol-blocking membrane with purple membrane for direct methanol fuel cells.

- Journal of Membrane Science**, web, v. 367, n. 1-2, p. 325–331, 2011.
- [21] DELIGOZ, H. et al. Self-assembled polyelectrolyte multilayered films on Nafion with lowered methanol cross-over for dmfc applications. **Journal of Membrane Science**, web, v. 326, n. 2, p. 643–649, 2009.
- [22] VINHOLA, L. et al. Self-assembled films from chitosan and poly(vinyl sulfonic acid) on Nafion® for direct methanol fuel cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, web, v. 23, n. 3, p. 531–537, 2012.
- [23] JIANG, S. P.; LIU, Z.; TIAN, Z. Q. Layer-by-layer self-assembly of composite polyelectrolyte–nafion membranes for direct methanol fuel cells. **Advanced Materials**, web, v. 18, n. 8, p. 1068–1072, 2006.
- [24] DELIGOZ, H. et al. The effect of self-assembled multilayer formation via LbL technique on thermomechanical and transport properties of Nafion® 112 based composite membranes for PEM fuel cells. **Journal of Membrane Science**, web, v. 351, n. 1-2, p. 131–140, 2010.
- [25] YILMAZTURK, S. Self-assembly of highly charged polyelectrolyte complexes with superior proton conductivity and methanol barrier properties for fuel cells. **Journal of Power Sources**, web, v. 195, n. 3, p. 703-709, 2010.
- [26] MOTOKAWA, S. et al. MEMs-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell (μ -DMFC). **Electrochemistry Communications**, web, v. 6, n. 6, p. 562–565, 2004.
- [27] ZHANG, Q. Design, optimization and microfabrication of a micro-direct methanol fuel cell with microblocks in anode structure. **Sensors and Actuators A: Physical**, 21st IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, Tucson, AZ, USA, 13-17, v. 154, n. 2, p. 247-254, 2009.
- [28] ZHONG, L. et al. A micro-direct methanol fuel cell stack with optimized design and microfabrication. **Sensors and Actuators A: Physical**, web, v. 143, n. 1, p. 70–76, 2008.

- [29] TOMINAKA, S. et al. On-chip fuel cells for safe and high-power operation: investigation of alcohol fuel solutions. **Energy and Environmental Science**, web, v. 2, n. 8, p. 849-852, 2009.
- [30] ITO, T.; KIMURA, K.; KUNIMATSU, M. Characteristics of micro DMFCs array fabricated on flexible polymeric substrate," **Electrochemistry Communications**, web, v. 8, n. 6, p. 973–976, 2006.
- [31] OKAMOTO, Y. First-principles molecular dynamics simulation of O₂ reduction on nitrogen-doped carbon. **Applied Surface Science**, web, v. 256, n. 1, p. 335–341, 2009.
- [32] LI, Y. et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, web, v. 48, n. 4, p. 1124–1130, 2010.
- [33] DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science**, web, v. 277, n. 5330, p. 1232 –1237, 1997.
- [34] LUTKENHAUS, J. L.; HAMMOND, P. T. Electrochemically enabled polyelectrolyte multilayer devices: from fuel cells to sensors. **Soft Matter**, web, v.3, n. 7, p. 804–816, 2007.
- [35] SMITH, R. R. et al. Layer-by-layer assembly of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate). **Macromolecules**, web, v. 39, n. 18, p. 6071–6074, 2006.
- [36] CHO, M. S. et al. Proton conducting membrane using multi-layer acid–base complex formation on porous PE film. **Journal of Membrane Science**, web, v. 284, n. 1-2, p. 155–160, 2006.
- [37] BRAGA, G. S. et al. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Materials Science and Engineering: C**, Proceedings of the Symposium on Nanostructured Biological Materials, V Meeting of the Brazilian Materials Research Society (SBPMat). Florianópolis, Brazil, v. 28, n. 4, p. 555–562, 2008.
- [38] SANTOS, G. dos. **Estudo de dispositivos orgânicos emissores de luz empregando complexos de terras raras e de metais de transição**. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-16042009-144608/pt-br.php>>. Acesso em : 13 fev. 2013.

- [39] MIYAZAKI, C. M. **Estudo de filmes automontados de látex de borracha natural, carboximetil-quitosana e nanopartículas.** 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) - Universidade Federal do ABC, Santo André/SP, 2010.
- [40] DANTAS, C. A. R. **Fabricação de microcanais para integração de uma "língua eletrônica" em um sistema lab-on-a-ship.** 2009. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba/SP, 2009.
- [41] Harris D. C. **Análise química quantitativa.** 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [42] ELSCHNER, A. et al. **PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer.** 1.ed. CRC Press, 2010.
- [43] KREWER, U.; VIDA KOVIC-KOCH, T.; RIHKO-STRUCKMANN, L. Electrochemical oxidation of carbon-containing fuels and their dynamics in low-temperature fuel cells. **Chem. Phys. Chem.**, web, v. 12, n. 14, , p. 2518–2544, 2011.
- [44] PAGANIN, V. A. **Preparação, caracterização e comportamento eletroquímico de ligas metálicas amorfas de paládio-silício.** 1991. 118 f. Dissertação (Mestrado em Físico química) - Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 1991.
- [45] LI, W. S. et al. Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode in sulfuric acid solution. **Journal of Power Sources**, web, v. 104, n. 2, p. 281–288, 2002.
- [46] SONG, Y-A. et al. Rapid fabrication of microfluidic polymer electrolyte membrane fuel cell in PDMS by surface patterning of perfluorinated ion-exchange resin. **Journal of Power Sources**, web, v. 183, n. 2, p. 674–677, 2008.
- [47] SHEN, M; WALTER, S.; GIJS, M. A. M. Rapid prototyping of micro-direct methanol fuel cell in pdms with microchannel-integrated Nafion strip. **Solid-State Sensors Actuators and Microsystems Conference**, p. 533–536, 2009.