Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Preparação de ligas binárias e ternárias de Pt, W e Os para a oxidação de metanol em células a combustível de baixa temperatura

Érica de Camargo Bortholin

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico Química).

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos
2006

A você mamãe, que tão cedo partiu...

***“Todo mundo é capaz de dominar uma dor, exceto que a sente”
William Shakespeare***

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez, pelo apoio e pelos valiosos ensinamentos proporcionados ao longo deste trabalho.

À FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida (processo 02/08028-7) e pelo apoio financeiro, de grande importância para a realização do trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos/USP, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas, desde os tempos da graduação.

A todos os professores e funcionários que de uma forma ou de outra auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho a aos técnicos do laboratório de eletroquímica do IQSC-USP, Janete, Jonas e Valdecir que sempre foram muito solícitos para ajudar nas dificuldades.

Ao meu pai e meus irmãos pelo apoio e carinho

Meu agradecimento especial aos meus amigos verdadeiros, que estiveram ao meu lado dando apoio e força quando mais precisei...

A todos os meus colegas de laboratório, e do Instituto que de uma forma ou outra auxiliaram nas infindáveis discussões científicas...

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	7
RESUMO	8
ABSTRACT	9
CAPÍTULO I.....	10
I – Introdução	10
I -1. Células a combustível	13
I -1.1. Células a Combustível de Membrana de troca de prótons (Próton Exchange Membrane Cells, PEMFC)	14
I –6. Eletrodo de Difusão (ED).....	26
I -7. Determinação do Tamanho Médio dos cristalitos	27
CAPÍTULO II.....	30
II -2. Redução por ácido fórmico (Método do ácido fórmico, MAF)	30
II -6. Célula Eletroquímica	34
II -7. A Célula Eletroquímica Para Medidas de Absorção de Raios X.	35
II –9. Experimentos em células a combustível unitárias	37
II –9.1. Avaliação dos materiais em células a combustível unitárias.....	37
II –9.2. Preparação dos materiais e eletrodos de difusão de gás (EDG).....	38
II –9.2.1. Tratamento do tecido de grafite.	38
II –9.2.2. Preparação da camada difusora dos eletrodos de difusão (ED).....	38
II – 9.2.3. Preparação da camada catalítica dos ED.	39
II –9.2.4. Tratamento das membranas de Nafion [®]	40
II –9.3. Experimentos na célula a combustível.....	40
II –9.3.1. Montagem da célula unitária.....	40
II –5.3.2. Sistemática das medidas.	43
CAPÍTULO III	44
III- Resultados e Discussão	44
Caracterização Eletroquímica das ligas preparadas por MAF.....	53
Caracterização eletroquímica dos catalisadores preparados pelo MB.....	62
Experimentos de XANES	67
Experimentos em célula a combustível	74
IV- Conclusões	76
V - Referências	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível de metanol usando eletrólito ácido	17
Figura 2 : Esquema do conjunto membrana e eletrodos	17
Figura 3 - Diagrama esquemático do eletrodo de disco rotatório/camada fina porosa	33
Figura 4 - Representação esquemática da célula utilizada	34
Figura 5 - Célula eletroquímica para as medidas de absorção de raios	35
Figura 6 - Sistema usado para realizar experimentos em uma célula operando com Metanol/O ₂	41
Figura 7 - Difrátogramas de raios-X para as ligas Pt/C 20% E-TEK e PtW/C nas composições nominais de 90:10,80:20,75:25; preparadas pelo MAF	47
Figura 8 - Difrátogramas de raios-X para as ligas Pt/C 20% E-TEK e PtOs/C nas composições nominais de 90:10,85:15,80:20; preparadas pelo MAF	47
Figura 9 - Difrátogramas de raios-X para as ligas PtRuW/C, PtOs/C, PtW/C, PtRuOsW/C, PtWOs/C preparadas pelo MB.	48
Figura 10 – Imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a liga PtW/C 90:10 (MAF).	49
Figura 11 - Histograma para a liga Pt/C, preparada através do MAF.	50
Figura 12 – Histogramas para as ligas de PtOs/C, nas composições 90:10, 85:15 e 80:20, preparadas através do MAF.	50
Figura 13 - Histogramas para as ligas PtW/C nas composições 90:10, 80:20 e 70:30, preparadas através do MAF.	51
Figura 14 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtW/C na composição nominal 90:10, preparada através do MAF. Medidas realizadas em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s.	53
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtW/C nas composições nominais 90:10, 80:20 e 70:30 preparadas pelo MAF. Experimentos realizados em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s.	54
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para a liga Pt-W nas composições nominais 90:10, 80:20 e 70:30 com velocidade de varredura de 2 mV/s em meio H ₂ SO ₄ 0,5M sem metanol.	55
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtOs/C nas composições nominais 90:10, 85:15 e 80:20 preparados pelo MAF. Medidas realizadas em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s	56
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtRuW/C na composição nominal 75:15:10 preparadas através do MAF. Medidas realizadas em meio H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV/s	57
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtW/C (MAF) na composição nominal 90:10 com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL ⁻¹ , 0,5 molL ⁻¹ e 1,0 molL ⁻¹ .	59
Figura 20 - Gráfico construído com os valores obtidos através da técnica de cronoamperometria, realizada em meio H ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹ sem metanol e com metanol para a liga PtW/C (MAF) nas concentrações 0,1 molL ⁻¹ , 0,5 molL ⁻¹ e 1,0 molL ⁻¹ , durante um intervalo de tempo de 1800 s.	60
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C E-TEK e Pt-Os/C nas composições nominais 90:10 e 80:20 preparados pelo MAF; velocidade de	61

varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5 molL⁻¹, com metanol 0,1 molL⁻¹.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtW/C preparada pelo MB, na 62
composição nominal 90:10 com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio
 H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1,0M

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtOs/C 50:50 preparada através 63
do MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5 molL⁻¹
sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL⁻¹, 0,5 molL⁻¹ e 1,0
molL⁻¹.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtWOs/C 60:30:10 preparada 64
através do MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5
molL⁻¹ sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL⁻¹, 0,5 molL⁻¹ e
1,0 molL⁻¹

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtRuWOs/C 60:20:10:10 65
preparada pelo MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4
0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1 molL⁻¹, 0,5 molL⁻¹ e 1,0
molL⁻¹.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtRuW/C 50:30:20, preparada 66
pelo MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem
metanol e com metanol nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1,0M.

Figura 27 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga PtOs/C 80:20 MAF a 67
diferentes potenciais, T = 25°C.

Figura 28 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga Pt/C MAF a 68
diferentes potenciais, T = 25°C.

Figura 29 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga PtW/C 75:25 a 69
diferentes potenciais, T = 25°C.

Figura 30 – Espectro XANES na borda L₁ do W para a liga PtW/C 75:25 a 70
diferentes potenciais, T = 25°C.

Figura 31 – Espectro XANES na borda L₂ do W para a liga PtW/C 75:25 a 71
diferentes potenciais, T = 25°C.

Figura 32 – Espectro XANES na borda L₃ do W para a liga PtW/C 75:25 a 72
diferentes potenciais, T = 25°C.

Figura 33 – Curvas potencial-corrente na célula a combustível unitária operando 73
com metanol 2molL⁻¹ usando catalisadores preparados pelo método do ácido
fórmico (PtOs/C e PtW/C) no ânodo e no cátodo Pt/C E-TEK, a 70°C, 1 atm de
Pressão de O₂, membrana de Nafion117.

Figura 34 - Curvas da diferença de potencial na célula em função da densidade 74
de corrente para a célula a combustível operando com metanol 2molL⁻¹ usando
diferentes catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico no ânodo e no
cátodo Pt/C E-TEK, a 70°C, 1 atm P_{O2}, Nafion117.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre as células a combustível	12
Tabela 2 - Porcentagens atômicas para as relações atômicas obtidas para diversas ligas conforme análises por EDX.	45
Tabela 3 – Tamanho do cristalito e parâmetros de rede dos catalisadores preparados.	46
Tabela 4 – Valores dos tamanhos de partículas obtidos através da microscopia eletrônica de transmissão e de difração de raios X.	53

RESUMO

A sociedade moderna depende integralmente da produção e consumo de energia em seu dia a dia desde cozinhar, ter energia elétrica, transporte, e para processos industriais. O aumento da demanda de energia elevou também os níveis de poluição, o que produz efeitos diretos na saúde do homem. Desta forma, o homem tem que pesquisar novas formas de energia, que em condições ideais, deve ser gerada de forma limpa. Uma alternativa para que se possa enfrentar este problema é a conversão eletroquímica de energia, a qual pode ser realizada de forma eficiente e limpa através das células a combustível. Existe um interesse muito grande em células que oxidam metanol como combustível, para a aplicação em veículos e equipamentos portáteis. No entanto, para se implementar estas células, é necessário um grande progresso na caracterização dos fenômenos eletródicos associados a esta reação, tanto em nível fundamental quanto tecnológico.

No presente trabalho foram desenvolvidos catalisadores de PtW, PtOs, PtRuW, PtWOs, suportados em carbono de alta área superficial, para a oxidação de metanol. Os catalisadores foram preparados através da redução por ácido fórmico e através do método de Bonnemann. As composições dos materiais foram determinadas por EDX. O tamanho médio das partículas foi obtido por TEM, e foi comparado ao tamanho médio dos cristalitos à partir dos difratogramas de raios X. Os estudos eletroquímicos foram realizados através de voltametrias cíclicas e curvas corrente potencial de estado estacionário utilizando-se a técnica do eletrodo de camada fina porosa. Foram feitas também medidas de EXAFS nos catalisadores mais promissores. Os catalisadores possuem atividade na faixa de potencial de interesse, e foram feitos alguns testes em células a combustível.

ABSTRACT

Modern society integrally depends on the production and consumption of energy for its activities like cooking, lighting and transportation and also for industrial processes. The increase in the demand for energy increases the levels of pollution, which has a direct negative effect in human health. Thus, it is imperative to search for new power sources which, under ideal conditions, do not pollute the environment. One of the alternatives to attack this problem is the electrochemical energy conversion of chemical energy into electricity which can be carried out in an efficient and clean way with fuel cells. Presently, there is a great interest in fuel cells that oxidize methanol directly, for application in vehicles, portable devices and distributed generation. To make these cells a reality it is still necessary much progress in the understanding of the electrodic phenomena associated to the oxidation of methanol, and in the development of suitable electrocatalysts, at both the fundamental and the technological levels.

In this work, PtW; PtOs, PtRuW and PtWOs eletrocatalysts, supported on high surface area carbon, for the direct oxidation of methanol were developed. The catalysts were prepared by reduction with formic acid of the corresponding precursors and by Bonnemann's method. Their composition was determined by XRD. The average particle size was determined from TEM, and the results compared to crystallite sizes determined from x-ray diffractograms. The electrochemical studies were carried out with cyclic voltammetry and steady state polarization curves using the thin porous coating electrode technique. Some catalysts were also studied by the EXAFS technique. The catalysts prepared show activity in the potential region of interest, and some of them were tested in single fuel cells.

CAPÍTULO I

I – Introdução

A crescente preocupação com o aumento da poluição, principalmente nos grandes centros urbanos, é grande motivador para pesquisar novas tecnologias não-poluentes e promover o aumento da eficiência na utilização das fontes energéticas já existentes. O aumento da poluição afeta diretamente a saúde do homem, implicando em altos custos gerados com as suas conseqüências. Desta forma, estimula-se o investimento na pesquisa de métodos de geração de energia não-poluentes e mais eficientes.

No início dos anos 60, os processos eletrocatalíticos envolvidos na oxidação de compostos orgânicos tornaram-se objeto de interesse crescente [1]. Nesta área de investigações, as células a combustível têm atraído muita atenção como uma alternativa para a tecnologia de motores a combustão interna. Isto porque oferecem numerosas vantagens, incluindo baixa emissão de poluentes, alta eficiência e confiabilidade [2], possível uso em equipamentos portáteis, modularidade, rapidez na resposta, flexibilidade no uso de combustíveis e funcionamento limpo e silencioso. O grande progresso econômico e industrial acarretou um enorme aumento da demanda de energia tanto a nível global como individual [3].

Uma grande parcela da energia atualmente utilizada é gerada a partir de combustíveis fósseis ou renováveis, geralmente utilizados em máquinas térmicas para a geração de eletricidade, em veículos, em caldeiras industriais etc. Porém, as máquinas térmicas têm reconhecidamente uma baixa eficiência e produzem quantidades consideráveis de poluentes como CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados extremamente nocivos à saúde, responsáveis ademais pela chuva ácida e o efeito estufa. Apesar do esgotamento dos

combustíveis fósseis não parecer estar próximo, como afirmam algumas previsões, existem para estas matérias primas usos muito mais nobres do que a sua simples queima. Assim, uma conversão eficiente de energia, proveniente preferencialmente de fontes renováveis, aparece como uma necessidade cada vez mais crescente; pois a poluição ambiental está atingindo níveis alarmantes, sobretudo nos grandes centros urbanos onde circulam diariamente um número excessivo de veículos movidos com combustíveis fósseis.

Os motores de combustão interna por exemplo, operam entre cerca de $T_q = 3200^\circ\text{K}$ (a alta temperatura originada pela queima do combustível) e $T_f = 1400^\circ\text{K}$ (temperatura nas tubulações de escape). Sua eficiência termodinâmica é portanto somente:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_f}{T_q} = 1 - \frac{1400}{3200} \cong 0,56 \quad (1)$$

ou seja, 56% no total. Porém as outras perdas reduzem este valor que seria o ideal, para aproximadamente 25% na prática [4] .

Os sistemas eletroquímicos como as células a combustível não são limitados pela lei de Carnot (equação 1), portanto a produção de energia possui maior eficiência, ou seja, a reação total de combustão do hidrogênio[4] :

A energia total liberada em uma reação química é igual a sua variação de entalpia (ΔH). O trabalho útil máximo que pode ser obtido está determinado pela variação de energia livre (ΔG) desta mesma reação. Estas quantidades correlacionam-se através da seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Onde ΔS é a variação de entropia associada à reação. Com estas grandezas, pode-se determinar a eficiência termodinâmica (ε_T) de conversão eletroquímica, ou seja, a fração da energia química dos reagentes que é transformada em energia elétrica será:

$$\varepsilon_{m\acute{a}x} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (4)$$

Substituindo (4) em (3) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (5)$$

Que pode ser escrita baseando-se na relação da termodinâmica eletroquímica $\Delta G = -nFE$ (E é a diferença de potencial entre os eletrodos e ΔG é a variação de energia livre total do sistema eletroquímico:

$$\varepsilon = -\frac{nFE}{\Delta H} = -\frac{E}{(\Delta H / nF)} \quad (6)$$

Onde o termo $\Delta H/nF$ é o potencial termoneutro da reação eletroquímica. Para a reação total, a diferença de potencial entre os eletrodos da célula, a circuito aberto é igual ao potencial reversível do H_2/O_2 , isto é, 1,23V a 25°C. Verifica-se que o potencial da célula a combustível varia em função da densidade de corrente que está circulando, sendo que seu valor máximo ($E = 1,23V$, a 25°C) é obtido quando $i = 0$, e portanto quando o sistema está em equilíbrio. Se este valor for substituído em (6), obtêm-se 83% de eficiência máxima (eficiência termodinâmica) de conversão de energia para o sistema a 25°C. Entretanto, em condições de operação e devido aos componentes de polarização envolvidos, a voltagem é sempre inferior a 1,23V resultando em valores de menor eficiência. Em condições práticas, a célula opera por volta de 0,7V e tem então uma eficiência de conversão de energia química em elétrica mais próxima de 50% [4].

A procura de soluções para esta problemática é complexa, é possível antecipar que a solução não será única, e sim uma soma de soluções parciais para problemas específicos. Algumas substâncias orgânicas são consideradas promissores combustíveis renováveis para alimentar conversores eletroquímicos. A eletrocatalise da oxidação do metanol, etanol, ácido fórmico etc é tema de grande interesse, justificado pela procura de novos sistemas conversores de energia mais eficientes e menos poluentes. Desta forma, a conversão eletroquímica de energia, principalmente através das células a combustível, vem gerando um grande interesse em nível mundial, e nos últimos anos vem crescendo significativamente.

I -1. Células a combustível

As células a combustível são sistemas para a conversão eletroquímica de energia onde o processo de combustão acontece de forma eficiente e limpa [3].

As células a combustível são classificadas de acordo com o eletrólito utilizado e a temperatura de operação, conforme mostra a Tabela 1, para os cinco tipos principais:

Tabela 1 – Comparação entre as células a combustível [5]

Tipo	T de operação (°C)	Tolerante a CO ₂	Densidade de Potência H ₂ -ar (W/cm ²)	Tolerância a CO
Óxido sólido	1000	Sim	0,20 – 0,27	boa
Carbonato Fundido	600	Sim	0,19 – 0,24	boa
Ácido Fosfórico	150 - 220	Sim	0,20 – 0,29	média
Alcalina	65 - 200	Não	0,15 – 4,3	ruim
Polímero Sólido	25 - 120	sim	0,2 – 0,9	ruim

Nas células a combustível, diversos fatores contribuem para limitar a eficiência. No catalisador, as reações de transferência de carga tem uma velocidade finita produzindo perdas por ativação, principalmente no cátodo (células H₂/O₂), pois a cinética da eletro-redução do

oxigênio é intrinsecamente lenta. Por outro lado, à medida que se aumenta a corrente operacional, começam a prevalecer perdas devidas a resistência ôhmica da célula e aos processos difusivos. A abordagem para superar os problemas das perdas por ativação tem sido o uso de catalisadores, geralmente metais nobres, em células de baixa temperatura como as alcalinas (80 °C), de eletrólito polimérico sólido (80 °C) ou de ácido fosfórico (até 200 °C). Uma outra abordagem para acelerar a redução do oxigênio é utilizar elevadas temperaturas de operação, como nas células de carbonatos fundidos (600 °C) ou de óxidos sólidos (até 1000 °C). No ânodo, o único combustível que até hoje permitia atingir densidades de corrente elevadas é o hidrogênio, que pode ser utilizado puro ou obtido da reforma a vapor de outros combustíveis [3].

Operando com hidrogênio e oxigênio, a eficiência elétrica das células a combustível pode atingir 45-50%, muito maior que a que pode ser obtida em máquinas térmicas, mas significativamente menor que a eficiência termodinâmica teórica (~83%). Com as tecnologias atuais, um problema apresentado pelas células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado [3]. Os principais tipos de células a combustível tem sido avaliados com relação às suas potencialidades, e nenhum tipo é superior a outro em todos os requisitos. Contudo, um tipo pode ser mais adequado do que outro para determinada aplicação. As células a combustível de temperaturas baixas, como as de eletrólito polimérico sólido ou alcalinas, podem ser a melhor escolha para veículos, onde a partida rápida e a ampla faixa de potência são importantes.

I -1.1. Células a Combustível de Membrana de troca de prótons (Próton Exchange Membrane Cells, PEMFC)

Estas células utilizam como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (por exemplo, o Nafion[®] – Du Pont), umedecida com água e a temperatura de operação é por volta de 80°C, ou seja, relativamente baixa, além do que a célula pode começar a operar a temperatura ambiente. Existem membranas alternativas ao Nafion[®], com estrutura semelhante, mas que ainda não estão disponíveis comercialmente. Na temperatura de operação, ambas as reações eletroquímicas precisam de catalisadores eficientes, geralmente platina ou ligas de platina. Com a finalidade de diminuir a quantidade de metal nobre, e ao mesmo tempo aumentar a área efetiva para a reação, os catalisadores são utilizados na forma de nanopartículas (2-8 nm) suportadas em carbono de alta área superficial ($> 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Operando com hidrogênio/oxigênio estas células tem demonstrado elevadas densidades de potência, estimada em até 1 W cm^{-2} , pelo que são consideradas ideais para uso em veículos. Atualmente existe também um grande interesse na aplicação destas células em equipamentos portáteis e em aplicações estacionárias para geração distribuída. As investigações recentes na área relacionam-se com os estudos da estrutura, balanço de água, composição e minimização do uso do catalisador nos eletrodos de difusão de gás empregados nestes sistemas [3,6].

O hidrogênio utilizado na célula, não é um combustível disponível na natureza e, portanto, precisa ser produzido. A eletrólise da água seria o método mais interessante para esta finalidade, já que produz hidrogênio puro, utiliza uma matéria prima abundante e a eletricidade pode ser gerada através de métodos limpos, a partir de energia solar, eólica e/ou hidrelétrica. O problema é que fatores técnico-econômicos encarecem o hidrogênio eletrolítico, favorecendo a produção de hidrogênio mais barato através da reforma a vapor de combustíveis convencionais. Mesmo assim, a reforma a vapor é um processo de elevada eficiência, e a quantidade de poluentes produzida é desprezível quando comparada com a produzida na queima direta do combustível. Assim, apesar das eficiências teóricas estarem

longe de serem atingidas, o interesse crescente pelas células a combustível é bem evidente, sendo motivado principalmente pelo impacto ambiental praticamente nulo.

Com a tecnologia atual, o hidrogênio apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos. Devido a esta situação, tem surgido esforços significativos para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos.

Os inconvenientes das PEMFC são o alto custo da membrana condutora iônica (Nafion-Dupont), o alto custo gerado com a produção de hidrogênio e a baixa tolerância a contaminantes (CO, SO₂, H₂S, etc).

I –1.2. Célula a Combustível de Metanol Direto (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

A célula a combustível de metanol direto é basicamente uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, na qual se usa metanol no lugar de hidrogênio como combustível. Esta célula tem muitas vantagens interessantes, visto que a motivação para o seu estudo é a dificuldade em produzir, purificar, armazenar e distribuir o hidrogênio. Já a produção de metanol é um processo bem conhecido e o armazenamento e distribuição não oferecem os inconvenientes do hidrogênio. Além disso, há vários outros fatores que o tornam interessante, como por exemplo, a eliminação de vaporizadores de combustível e controles de calor associados; eliminação de sistemas complexos de humidificação e térmicos. Desta forma, o produto final deverá apresentar um preço significativamente mais baixo que o sistema operado com hidrogênio.

Nos últimos anos os esforços para implementar as células com metanol direto, tem levado a um progresso significativo em termos de se obter densidades de corrente adequadas. A DMFC, embora tenha as vantagens interessantes apresentadas, possui também alguns problemas encontrados no aperfeiçoamento do sistema.

As células a combustível de metanol direto (DMFC) [7,8] usam metanol na forma de vapor ou solução como combustível e operam em baixas temperaturas ($<100^{\circ}\text{C}$). Utilizando-se catalisadores apropriados, o metanol constitui uma alternativa atraente na geração de potência em veículos. As vantagens de se utilizar o metanol como combustível são além das já mencionadas anteriormente, a sua alta densidade energética (1 kWh/kg) [9] e um potencial termodinâmico de célula a temperatura ambiente e a circuito aberto ($1,214 \text{ V}$) similar ao potencial da célula que opera com hidrogênio ($1,23\text{V}$), a qual fornece atualmente a maior densidade de potência. Entretanto a célula de metanol tem como desvantagens ou principais problemas i) a cinética lenta da oxidação de metanol[10] ii) a permeabilidade da membrana que permite a passagem do metanol para o cátodo onde interfere com a reação de redução de oxigênio e iii) o envenenamento do catalisador com intermediários da reação, principalmente o CO [11].

A oxidação de metanol sobre diversos eletrocatalisadores é uma reação que se processa com a transferência de seis elétrons e com a formação de vários intermediários [12]. Um destes, o CO, tem a propriedade de envenenar o catalisador, particularmente quando este é a platina, prejudicando assim o andamento da reação. De fato, o problema do envenenamento com CO era conhecido antes de surgir o interesse pelas células de metanol direto. O processo de reforma a vapor acoplado a uma oxidação catalítica do CO produz hidrogênio que ainda contém $\sim 1\%$ deste contaminante, o qual é tolerado em células de ácido fosfórico. Nas células de eletrólito polimérico sólido a reação de oxidação de hidrogênio é

bloqueada pela presença de CO em quantidades maiores que 10 ppm. A célula a combustível de metanol direto, DMFC está esquematizada na Figura 1

Figura 1: Esquema de uma célula a combustível de metanol usando eletrólito ácido

Figura 2 : Esquema do conjunto membrana e eletrodos

I -3. A oxidação do metanol

Algumas substâncias orgânicas são consideradas promissores combustíveis para alimentar conversores eletroquímicos. O metanol é um exemplo, e despertou o interesse como combustível alternativo ao hidrogênio. O metanol possui uma alta densidade energética (~ 1 kWh/Kg [9]). Outras moléculas orgânicas pequenas como o ácido fórmico e o formaldeído também seriam boas alternativas, porém o metanol em sua oxidação completa gera 6 elétrons, enquanto o ácido fórmico gera 2 e o formaldeído 4 [71,72].

Estudos sobre a oxidação de metanol em platina lisa utilizando soluções ácidas e técnicas eletroquímicas de pulsos, mostram que as correntes iniciais decrescem cerca de 5 ordens de magnitude até atingir um estado pseudo-estacionário. Posteriormente estas correntes voltam a decrescer precisando de várias horas para atingir o verdadeiro estado estacionário [13]. Uma forma de favorecer a oxidação de intermediários é adicionar ao catalisador de platina outros metais que formem espécies oxigenadas em potenciais menores que a platina. A oxidação anódica envolve um certo número de etapas, nas quais há formação de produtos intermediários, e alguns destes produtos são compostos estáveis, como por exemplo: formaldeído, ácido fórmico ou monóxido de carbono, os quais dificultam a reação completa [11,12]. Outros intermediários, como COH são menos estáveis.

Foram propostos diversos mecanismos para a oxidação anódica do metanol [13].

O mecanismo da oxidação de metanol foi revisado por Parsons e Vandernoot [14] e posteriormente por Hamnett [15]. Pode-se dizer que tem dois aspectos fundamentais: (1) a eletrossorção de metanol e (2) a adição de oxigênio ao intermediário contendo carbono para gerar CO₂.

Poucos são os materiais sobre os quais se adsorve o metanol e ainda a adsorção depende da temperatura. Em solução ácida só platina [13,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26] e ligas de platina [12,27,28,34,38,40] apresentam atividade para a oxidação do metanol e estabilidade em condições operacionais. Esta é a razão principal para que quase todos os estudos mecanísticos estejam concentrados sobre estes materiais.

Devido ao baixo valor de corrente de troca resultante da oxidação do metanol na maioria dos eletrodos [27], e uma menor atividade se comparado ao hidrogênio, faz-se necessária a utilização de catalisadores eficientes para se atingir velocidades de reação atrativas do ponto de vista prático [13]. Um dos maiores problemas é que a oxidação do metanol produz CO como intermediário, e este causa o envenenamento do catalisador.

Devido ao envenenamento, a platina sozinha não é suficientemente ativa para ser usada eficientemente na oxidação do metanol, o que leva a procura de outros materiais ativos. Como resultado desta procura, surgiram alternativas como a combinação de platina com óxidos metálicos como o WO_3 [27]. Uma outra alternativa é o uso de catalisadores bimetálicos, com um segundo metal (menos nobre que a Pt) como o Ru [12,21], Mo [28], Sn [12], W [27,35] e Os [] que forma espécies oxigenadas que promovem a oxidação do CO. Entretanto, é importante destacar que não existe um método otimizado para a preparação destes catalisadores e muitas pesquisas em diversos laboratórios estão dirigidas ao desenvolvimento de catalisadores e métodos de preparação dos mesmos.

A formação de ligas de platina para a reação anódica conduz a uma melhor atividade catalítica através de vários efeitos, dentre eles: i) a modificação da natureza eletrônica da platina [28], ii) modificação da estrutura física (morfologia), iii) bloqueio da reação de formação de contaminantes, iv) adsorção de oxigênio e radicais OH que podem tomar parte nas reações principais de oxidação dos intermediários.

O que diversos autores mencionam é a existência de vários intermediários na oxidação do metanol, mas ainda não esta completamente esclarecida a rota pela qual a reação acontece. A seguir apresentamos as possíveis etapas aceitas para a oxidação de metanol sobre platina [15].

ou

Reações adicionais que também foram sugeridas incluem:

ou

ou

Observa-se que as reações (1)-(4) são processos de eletrosorção enquanto as reações seguintes envolvem transferência de oxigênio ou a oxidação dos intermediários ligados à superfície[15].

Existe uma grande controvérsia a respeito das velocidades dos processos anteriores e quanto à identidade das espécies dominantes na superfície. Resumindo, os itens mais relevantes a respeito do mecanismo da oxidação de metanol são: 1) a adsorção de metanol, a

qual acontece sobre sítios favorecidos energeticamente na superfície, 2) a perda sequencial dos prótons para dar origem a uma sequência de intermediários hidrogenados (de tempos de vida curtos) multiplamente ligados que se convertem em CO adsorvido linearmente. Esta evidência provém de resultados obtidos por FTIR [29], (DEMS) espectrometria de massa eletroquímica diferencial[11,30, 31] e estudo dos produtos de reação[32] e 3) a análise cinética sugere que existem dois tipos de mecanismos para a oxidação de metanol sobre platina sendo que o primeiro envolve o ataque de H₂O sobre a molécula de CO na parte externa das ilhas, de metal na superfície, e o segundo envolve a migração, limitante da velocidade, de CO das bordas das ilhas aos sítios ativos. Acima de 0,75 V vs ERH o CO é oxidado rapidamente na superfície da platina e estudos de FTIR sugerem que intermediários como Pt₃COH podem oxidar-se diretamente a CO₂ em altos potenciais.

A reação de oxidação de metanol que ocorre sobre a superfície de Pt (ou modificada com Ru ou outro elemento menos nobre) passa por diferentes etapas: para valores menores de 0,35 V vs. ERH sobre Pt (111) a adsorção de metanol é parcialmente inibida por hidrogênio adsorvido. Em potenciais mais altos (na região da dupla camada) o metanol pode deslocar moléculas de água para chegar a ser adsorvido fisicamente, antes de quimisorver-se. Para valores acima de 0,6 V a dissociação da água produz OH_{ads}, outro inibidor da adsorção de metanol. É conhecido que a espécie OH_{ads} facilita a oxidação de CO adsorvido mas inibe a adsorção de metanol, portanto desempenha um papel duplo e este fato aparece nas curvas voltamétricas em 0,7 V vs. RHE, como um máximo. Quando se utilizam catalisadores bimetalicos na oxidação do metanol, tem-se a oxidação efetiva do metanol sobre os sítios ativos de platina; porém o segundo metal presente na liga forma espécies oxigenadas ativas a potenciais menos anódicos (< 0,7 V) e estas espécies reagirão com o CO presente, e como consequência, haverá a liberação de sítios ativos de Pt. Por esta razão é tão importante que se desenvolvam novos materiais capazes de prolongar a vida útil do catalisador.

A seguir, como exemplo do mecanismo bifuncional proposto para os catalisadores bimetálicos, apresenta-se o mecanismo proposto para a liga Pt-Ru/C.

Na presença de rutênio, em valores de potencial acima de 0,2 V vs. ERH, ocorre a formação de espécies oxigenadas que modificam as etapas anteriormente mencionadas. No intervalo de potenciais entre 0,35 e 0,6 V para a oxidação de metanol sobre ligas de Ru, Watanabe e Motto et al. [33] propõem o seguinte mecanismo bifuncional:

Aqui é assumida a adsorção de metanol na equação (1) como uma troca de uma molécula de água por uma molécula de metanol. A reação passa por vários passos e requer a presença de vários sítios vizinhos de Pt para facilitar a dissociação do metanol. Referente ao passo determinante, o qual pode estar entre as etapas (1) e (4), os autores realizam a seguinte discussão: no intervalo de potenciais de 0,35-0,6 V a reação (1) não é a etapa determinante no caso que existam suficientes átomos de Pt disponíveis para adsorção. Acima de 0,7 V a adsorção de água começa a ser mais forte que a fisissorção do metanol. Este fato favorece a formação de $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$, diminuindo a velocidade de reação. Por outro lado, na segunda reação, a dissociação de metanol para formar CO (extendido a outros adsorbatos) pode acontecer a potenciais relativamente baixos, em 0,15 V. Para Pt isto acontece em 0,15 V tendo um máximo em 0,25 V. Na presença de Ru eletrodepositado, a adsorção dissociativa do metanol é deslocada 50 mV para valores menos positivos, o que torna difícil assinalar esta reação como a etapa determinante da reação no intervalo de potenciais entre 0,35 e 0,6 V, a não ser que existam insuficientes átomos de platina disponíveis para a adsorção.

Visando a parte aplicativa em células a combustível, é de grande interesse determinar a relação ótima de Pt-Ru para a oxidação de metanol. Resultados na literatura indicam que a composição ótima seria de 15–30% de Ru [28,34].

I -4. Ligas Eletrocatalíticas

Nas décadas de 50 e 60 estudos com ligas de platina com certos metais de transição deram importantes contribuições para o entendimento dos fatores geométricos e eletrônicos que governam a reação de redução de oxigênio. Vários destes estudos foram realizados por Bockris et al[35]. Os estudos mostram que ligas eletrocatalíticas podem aumentar a velocidade das reações eletroquímicas com relação aos metais puros.

Os estudos seguintes nas décadas de 70 e 80, mostraram uma melhora no rendimento de células a combustível de ácido fosfórico, com o uso de ligas eletrocatalisadoras. Nestes sistemas as ligas eletrocatalisadoras são suportadas em carbono de alta área superficial e empregadas na confecção de eletrodos de difusão de gás[36,37].

Os eletrodos de difusão de gás para células a combustível geralmente empregam platina dispersa como eletrocatalisador. Os problemas usuais nestes sistemas são:

- 1) A corrosão que inibe um bom contato Pt/C e que diminui a área ativa.
- 2) A contaminação por monóxido de carbono.
- 3) O grau de utilização do catalisador.
- 4) A sinterização e aglomeração das partículas de platina.

Para resolver estes problemas, pesquisas recentes se concentram na busca de materiais alternativos, como ligas de platina com metais de transição. Uma série de patentes tem como enfoque o desenvolvimento de ligas de platina com certos metais de transição para atuarem

como catalisadores para as reações catódica e anódica em células a combustível de ácido fosfórico, célula a combustível de membrana de troca de prótons, e célula a combustível alcalina. Esses materiais se apresentam geralmente na forma de ligas metálicas dispersas sobre carbono de alta área superficial. Os elementos de transição geralmente utilizados nas ligas de platina para a redução de hidrogênio são: ferro, cobre, cromo, titânio, vanádio, manganês, molibdênio, rutênio, cobalto e alumínio. As ligas de platina-cromo (Pt/Cr) e platina-ferro (Pt-Fe) parecem ser mais ativas que ligas de platina-vanádio (Pt-V). As patentes mais recentes descrevem ligas de platina-cromo-cobalto (Pt/Cr/Co) e ligas platina-cobalto-níquel (Pt/Co/Ni), ligas platina-ferro-cobre (Pt/Fe/Cu) como ligas ternárias para a reação de redução de oxigênio e também ligas quaternárias, como platina-ferro-cobalto-cobre (Pt/Fe/Co/Cu).

Os elementos de transição geralmente utilizados nas ligas de platina para a oxidação de metanol são molibdênio, rutênio, tungstênio, ósmio, ródio. Ou seja, resumindo o principal objetivo de se adicionar um segundo metal na liga, é encontrar um metal menos nobre que a platina, que seja estável e funcione como metal auxiliar que aumente a formação de espécies oxigenadas a potenciais mais baixos para a oxidação de metanol.

I -5. Tamanho de Partícula

Efeitos do tamanho das partículas de eletrocatalisadores suportados sobre carbono sobre o comportamento catalítico para a reação de redução de oxigênio (RRO) [38], e para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH)[38] tem sido descritos. A respeito da oxidação de metanol, alguns resultados são contraditórios. Watanabe et al.[39] sugerem que a distância entre partículas pode afetar o comportamento eletrocatalítico. Entretanto, Giordano et al. [40] não encontraram evidências para este fato. Takasu et al. [41] encontraram um

deslocamento do potencial de oxidação do metanol para valores menores quando o tamanho das partículas diminui e Frelink et al. [42] encontraram um máximo de atividade para partículas com tamanho entre 1,5 e 4 nm e uma atividade constante para valores acima de 4,5 nm. Attwood et al.[43] encontraram resultados para tamanhos de partícula de 3 nm consistentes com os obtidos por Frelink. É importante destacar também que não apenas o tamanho de partícula deve ser levado em conta, já que quando este muda, a relação entre o número de átomos na superfície e no seio do metal também mudam. Uma correlação entre as características geométricas e o tamanho de partícula foi feita por diversos autores [44,45]. De forma geral, para tamanhos menores de 3 nm as partículas possuem poucos sítios de coordenação para promover fortes ligações Pt-OH com graus de recobrimento adequado. Isto é desfavorável para a relação OH/resíduo metanólico. Utilizando técnicas de absorção de raios-X (XAS) Mukerjee et al. [44], concluíram que em tamanhos de partículas menores a 5 nm há uma forte adsorção de H, OH e compostos monocarbonados. Em partículas pequenas a adsorção de H é suficientemente forte para induzir mudanças na estrutura e morfologia em agregados de platina a potenciais negativos. A forte adsorção de OH a 0,8 V em partículas pequenas (menores que 5 nm) inibe a RRO. Por outro lado, e dependendo da distribuição de CO_{ads} e OH_{ads} nestas partículas, a oxidação de metanol pode ser inibida.

I –6. Eletrodo de Difusão (ED)

Os eletrodos de difusão para as células a combustível de baixa temperatura geralmente empregam platina ou ligas de platina suportadas em carbono como eletrocatalisadores.

I -7. Determinação do Tamanho Médio dos cristalitos

O tamanho médio dos cristalitos de metal nos catalisadores foi estimado à partir dos difratogramas das amostras dos catalisadores dispersos (20% Pt/C), utilizando a equação de Scherrer [46,47].

O tamanho do cristalito é a mínima unidade do material obtido e quando estes valores são inferiores a 5nm, pode se considerar o tamanho do cristalito como sendo aproximadamente igual ao tamanho de partícula.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:

L : diâmetro médio dos cristais na direção do plano de difração;

K : constante de proporcionalidade

λ : comprimento de onda da radiação

θ : ângulo de difração

β : parâmetro que depende da largura do pico de difração na meia altura medido em radianos (B) e do achatamento instrumental (b). (ver abaixo).

A determinação do tamanho médio dos cristalitos efetuada por difratometria de raios-X [47] é geralmente utilizada para cristais de dimensões entre 2 e 50 nm, devido ao fato de que os cristais maiores que 50 nm apresentam picos de difração muito estreitos e de difícil avaliação enquanto que os cristais menores de 3 nm apresentam picos de difração muito achatados e de difícil reconhecimento como pico de difração.

A constante de proporcionalidade (K) é uma função da forma da partícula e da maneira de se medir a largura do pico. No caso de medidas de largura do pico na meia altura (B), a constante de proporcionalidade pode atingir valores entre 0,84 e 0,9 dependendo da geometria das partículas. No caso de não se conhecer tal geometria, usualmente se admite a forma esférica para a qual K tem um valor de 0,9.

O parâmetro β da equação 1 é composto de dois fatores : o achatamento devido ao tamanho dos cristais (B) e o achatamento instrumental (b). O achatamento instrumental pode ser determinado por calibração com materiais que contenham cristais com dimensões entre 1000 e 10000Å. Geralmente utiliza-se quartzo ou óxido de magnésio.

No caso de se admitir que os picos de difração podem ser representados na forma de curvas de Gauss, o parâmetro β pode ser calculado como sendo:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (2)$$

ou no caso de se admitir que os picos de difração podem ser representados por curvas de Cauchy:

$$\beta = B - b \quad (3)$$

Por ser o parâmetro b muito menor que B, no presente trabalho será feita a aproximação $\beta = B$ para o cálculo do tamanho de cristalito.

I -8. Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a preparação, caracterização e estudo de ligas binárias e ternárias de platina suportadas sobre carbono de alta área superficial através da redução por ácido fórmico, e através do Método de Bonnemänn; os quais tem por finalidade aumentar a eficiência na oxidação de metanol em células a combustível.

CAPÍTULO II

II - Parte Experimental

II -1. Introdução

Os catalisadores foram preparados pelo método do ácido fórmico e pelo método de Bonnemänn, sendo caracterizados fisicamente pelas técnicas de difração de raios X, por espectroscopia de dispersão de raios X (EDX) e pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV); também foi feito estudo através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em alguns catalisadores.

Os resultados eletroquímicos apresentados neste trabalho foram obtidos através das técnicas de voltametria cíclica e foram feitos também alguns experimentos na célula a combustível.

II -2. Redução por ácido fórmico (Método do ácido fórmico, MAF)

A preparação das ligas eletrocatalíticas binárias e ternárias é feita através da redução dos metais ativos em uma suspensão contendo o pó de carbono por redução com ácido fórmico [48,49]. Não existem dados quantitativos que permitam afirmar que determinado método seja superior aos outros ou que garanta uma maior reprodutibilidade. O termo “liga” é utilizado em um sentido genérico, diversos materiais descritos na literatura raramente incluem estudos específicos para determinar se o produto obtido é uma liga no sentido estrito do termo. A vantagem do método proposto é que, em princípio, o material obtido não requer

tratamentos térmicos posteriores. Carbono de alta área superficial (carbon Vulcan XC-72 Cabot) é dispersado em uma solução diluída de ácido fórmico (P.A. Merck) 2molL^{-1} em água. Adiciona-se então uma solução do sal de interesse e ácido cloroplático; esta solução é adicionada à suspensão de carbono à temperatura de 80°C e em seguida o material é filtrado.

Utiliza-se o KI como método indireto para se determinar a presença ou ausência de íons de Pt na solução, pois o mesmo reage com a platina formando I_2 o qual apresenta coloração avermelhada. Assim, confere-se que toda a platina foi reduzida.

O método do ácido fórmico apresenta uma limitação na quantidade do segundo metal na liga, que não excede 25-30% [49]. Porém modificações no pH permitem obter porcentagens maiores em ligas PtRu [50].

Visando uma melhor avaliação do método, preparou-se também uma liga ternária, PtRuW/C.

A caracterização física dos materiais foi feita através da análise de difração de raios-X (DXR) para que se pudesse determinar a estrutura cristalina dos catalisadores e o tamanho de cristalito. Com a microscopia eletrônica de transmissão (MET) se obteve o tamanho de partícula de algumas ligas preparadas pelo método do ácido fórmico. Foram feitas medidas de XAS (no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), técnica com a qual pode-se ter informações das propriedades eletrônicas da liga (através do espectro XANES) e dos estados de coordenação dos elementos (através da região EXAFS). A análise de energia dispersiva de raios X (EDX) foi utilizada para determinar a composição atômica das ligas.

A caracterização eletroquímica das ligas foi feita através das técnicas de voltametria cíclica, utilizando o eletrodo de camada fina porosa [51].

II-3- Método de Bönnemann (MB)

O método de Bönnemann et al. [52] nos parece muito interessante, pois os metais preparados como nanopartículas e estabilizados por surfactantes podem ser facilmente usados como precursores para novos tipos de catalisadores heterogêneos. Estes precursores devem ser otimizados independentemente do suporte variando o tamanho de partícula, a composição e estrutura do sistema bimetálico.

A etapa mais importante do Método de Bönnemann inicia-se com a preparação do agente redutor em atmosfera de argônio, na qual não pode haver umidade, caso contrário não há formação de nanopartículas coloidais e conseqüentemente não há como impregnar o sal do metal de interesse. Numa primeira etapa são adicionados brometo de tetraoctil amônia $N(oct)_4Br$ e quantidade suficiente de THF anidro em seguida adiciona-se trietilidrobórato de potássio $KHB(Et)_3$ sob agitação após várias horas, deixa-se o sistema em repouso até completa decantação e filtra-se. O sobrenadante é o agente redutor. À parte, pesa-se as quantidades suficientes de cloreto de platina e do sal de interesse do segundo metal, adiciona-se THF em quantidade suficiente, goteja-se então o agente redutor, e mantém-se em agitador em banho de óleo a uma temperatura de 40^0C . Deve ser deixado agitando por umas 4 horas, em seguida deixa-se em repouso até o dia seguinte. Filtra-se a vácuo e logo depois se faz necessário um tratamento térmico no pó catalítico obtido para se eliminar traços de orgânicos.

As ligas preparadas através do método de Bönnemann foram PtW/C, PtOs/C, PtRuW/C, PtWOs/C, PtRuOsW/C.

II-4- Eletrodo Rotatório de Camada Fina Porosa

O uso do eletrodo disco rotatório é vantajoso nas pesquisas de processos eletródicos. A camada de difusão tem a mesma espessura por toda a área do disco rotatório, podendo desta forma se desprezar os efeitos das extremidades. Este sistema permite calcular o fluxo laminar da espécie reagente numa camada estacionária (camada de difusão) que se estabelece na fronteira eletrodo/eletrólito[53]. Por outro lado, o eletrodo rotatório de camada fina porosa corresponde a uma aproximação prática do modelo de aglomerado inundado/filme fino do eletrodo de difusão a gás. No eletrodo de camada fina porosa a rotação do eletrodo é a responsável por manter a concentração do gás reagente constante na interface externa do filme fino, enquanto nos eletrodos de difusão a gás essa concentração é mantida pelo gás circulante nos canais hidrofóbicos. Os parâmetros geométricos que caracterizam o eletrodo de camada fina porosa são facilmente determinados, de forma que os únicos parâmetros desconhecidos são os parâmetros cinéticos da reação em estudo. Na Figura 3 observa-se a representação do eletrodo. A rotação no caso do presente trabalho só foi utilizada para se desaerar a superfície e para se fazer medidas com CO, sendo que as medidas voltamétricas foram realizadas com o eletrodo parado.

Figura 3 - Diagrama esquemático do eletrodo de disco rotatório/camada fina porosa.

II -5. Preparação da camada ativa (ECFP)

Os eletrodos de trabalho foram preparados colocando-se uma quantidade adequada de pó catalítico em ultrassom com água de Milli-Q e suspensão de PTFE 6% por aproximadamente 20 minutos, em seguida filtrado e colocado na superfície do eletrodo.

II -6. Célula Eletroquímica

Uma célula com o corpo confeccionado em vidro pyrex e a tampa confeccionada em PTFE com orifícios para o eletrodo de referência, contra eletrodo, eletrodo de trabalho e mangueira de fluxo de gás foi usada para as medidas experimentais (esquematizada na Figura 4). O contra eletrodo foi uma placa de platina de 1 cm^2 soldada a

um fio de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Os experimentos eletroquímicos (voltametria) foram feitos em atmosfera de nitrogênio usando um potenciostato Solartron SI1287 acoplado a um micro computador IBM-PC, e em solução 0,5 molar de H_2SO_4 preparada com água purificada em um sistema Milli-Q.

Figura 4 - Representação esquemática da célula utilizada - (1- célula de vidro pirex, 2- eletrólito, 3- eletrodo de referência (ERH), 4 -eletrodo de trabalho, 5 -eletrodo auxiliar/contraeletrodo, 6 -ECFP: eletrodo de camada fina porosa)

II -7. A Célula Eletroquímica Para Medidas de Absorção de Raios X.

A célula eletroquímica utilizada é similar à citada na literatura por McBreen e Mukerjee [54], a qual pode ser observada na Figura 5. A célula é construída em acrílico, com orifícios na parte superior para a entrada das mangueiras de gás e do eletrodo de referência (ERH). De lado estão colocados dois parafusos ligados a fios de Pt que servem para conectar o potenciostato aos eletrodos. Nas placas acrílicas encontram-se duas janelas para a passagem do feixe de radiação.

Figura 5 - Célula eletroquímica para as medidas de absorção de raios X. 1) Janelas para a passagem do feixe de radiação, 2) contra-eletródo, 3) gaze umedecida com H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , 4) eletródo de trabalho, 5) Contatos elétricos de platina para os eletrodos, 6) canais para a injeção de Ar ou N_2 e 7) Canal para o eletródo de referência (ERH).

II -8. Eletrodos de Difusão Para Medidas de Absorção de Raios X.

Para os eletrodos de trabalho (área geométrica: $2,4 \text{ cm}^2$) foram usados electrocatalisadores PtW/C 75:25 e PtOs/C 80:20 (preparados pelo MAF). Os eletrodos são do tipo de difusão de gás, usando-se pó catalisador com 20 % em peso de metal na camada catalítica, 6 mgPtcm^{-2} e 35 % em peso de Nafion[®]. A camada difusora destes eletrodos tem um conteúdo de PTFE de 40 %. Em todos os casos o contra-eletródo utilizado foi Pt/C E-TEK, com 20 % metal/C, com características similares às dos eletrodos de trabalho, porém com área geométrica superior ($7,1 \text{ cm}^2$). Nos cátodos, uma janela foi feita no centro para permitir a passagem do feixe de raios X. Todos os eletrodos foram imersos previamente, em soluções $0,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido sulfúrico por dois dias.

Na célula o eletrodo de trabalho foi separado do contra-eletrodo por uma membrana de Nafion[®] 117 usado como eletrólito. Para evitar o vazamento da solução ácida foram usadas juntas de fibra de vidro compensando a espessura dos eletrodos e da membrana. Medidas preliminares de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas para verificar a qualidade dos eletrodos e a estabilidade da célula.

Uma vez atingido o estado estacionário nos experimentos de cronoamperometria, dava-se início às medidas de absorção de raios X *in situ* nos valores de potencial de 0,100 V, 0,500V e 0,800 V vs. ERH.

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X foram realizadas na borda L_{III} da Pt, que corresponde a uma energia de 11.564 eV. Para a liga PtW/C foram feitas medidas nas bordas L_I, L_{II} e L_{III} do zinco; isto porque o intuito era investigar a formação de óxidos na borda de tungstênio, mas devido ao LNLS não possuir um padrão de tungstênio foi utilizado padrão de zinco, por ter a energia mais próxima à energia do tungstênio; sendo que estas energias correspondem a 12.098 eV para a borda L_I, 11.542 eV para a borda L_{II}, e 10.204 eV para a borda L_{III}. Foram realizadas varreduras entre 11.440 e 12.200 eV, cobrindo as regiões XANES e EXAFS. Em todos os casos os experimentos foram realizados em duplicata para verificar a reprodutibilidade, sendo que os resultados apresentados aqui consistem das duas medidas realizadas. O tratamento dos dados foi realizado usando-se o software WinXAS.

II –9. Experimentos em células a combustível unitárias

II –9.1. Avaliação dos materiais em células a combustível unitárias

Os materiais eletrocatalisadores foram avaliados em células unitárias através do levantamento de curvas corrente potencial em função dos diversos parâmetros operacionais

[36]. Os estudos foram comparativos, no sentido de que o desempenho dos eletrodos foi comparado com a platina pura com outros catalisadores bifuncionais.

Os catalisadores que apresentaram as maiores atividades eletrocatalíticas frente a oxidação de metanol, foram testados em células a combustível unitárias operando com metanol, sendo que neste caso os estudos foram também comparativos.

O Grupo de Eletroquímica tem desenvolvido toda a tecnologia de construção, operação e avaliação de materiais em células unitárias de hidrogênio/oxigênio do tipo PEFC com eletrodos de difusão de gás [36]. Para o presente trabalho foi necessário adaptar essa tecnologia para que as células unitárias operassem diretamente com metanol.

II –9.2. Preparação dos materiais e eletrodos de difusão de gás (EDG).

II –9.2.1. Tratamento do tecido de grafite.

Um tecido de grafite (Stackpole), cortado nas dimensões apropriadas é previamente tratado termicamente a 450 °C por 1 h, e posteriormente tratado em uma solução de ácido nítrico 25% (v/v) a 80 °C por 1 h para eliminar a hidrofobicidade do tecido. Finalmente o tecido é lavado várias vezes com água purificada em um sistema Milli-Q, para eliminar o excesso de ácido.

II –9.2.2. Preparação da camada difusora dos eletrodos de difusão (ED).

Uma mistura de pó de carbono (Vulcan XC-72) e politetrafluoroetileno (PTFE) é preparada em proporções apropriadas e filtrada a vácuo sobre o tecido de carbono e colocada

em uma estufa por 30 minutos a 280 °C, para eliminar o Triton X-100 (dispersante da emulsão de Teflon[®]), e posteriormente 30 minutos a 330°C para a sinterização do Teflon[®]. Isto forma a camada difusora dos EDG[36].

II – 9.2.3. Preparação da camada catalítica dos ED.

As camadas catalíticas para os EDG foram preparadas variando-se diversos parâmetros. Foram utilizados catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico (MAF) [55], com diferentes relações atômicas de Pt-W, e Pt-Os com diferentes cargas de metal. Os eletrocatalisadores foram submetidos a um tratamento térmico a 300°C em atmosfera de H₂ por espaço de 1 hora [56]. A preparação da camada catalítica foi feita como segue: quantidades apropriadas de pó catalisado foram pesadas e posteriormente foi adicionada uma solução de Nafion[®] (5 % em peso dissolvido em álcoois de baixo peso molecular, Aldrich) e colocada a 10 minutos em um banho de ultra-som para homogeneizar e dispersar o Nafion[®] no pó catalisado. Posteriormente este material é seco por evaporação e uma vez seco, se adicionam pequenas quantidades de álcool isopropílico até formar uma tinta que seja possível pincelar sobre a camada difusora [36]. Foram preparados eletrodos com diversas relações Pt-W e Pt-Os com diversas cargas na camada catalítica. A quantidade de Nafion[®] na camada catalítica foi sempre de 35 % do peso total da mesma. Uma vez pincelada a camada catalítica sobre a camada difusora, o eletrodo finalmente elaborado, é levado a uma estufa a 80 °C por 1 h para eliminar o excesso de álcoois na tinta.

II –9.2.4. Tratamento das membranas de Nafion®.

As membranas de Nafion® usadas foram tratadas com H_2O_2 por 1 h a 80 °C para eliminar impurezas orgânicas e lavadas posteriormente com água fervendo várias vezes para eliminar os resíduos de H_2O_2 [36]. Posteriormente, a membrana de Nafion® é aquecida novamente a 80°C em solução de H_2SO_4 0,5 M por 1h para eliminar as impurezas metálicas e depois são realizadas lavagens com água fervendo para eliminar o excesso de H_2SO_4 . Estas membranas foram posteriormente armazenadas em água destilada para serem usadas posteriormente na preparação do conjunto membrana/eletrodos.

II –9.3. Experimentos na célula a combustível

II –9.3.1. Montagem da célula unitária

Os conjuntos membrana/eletrodos foram preparados com eletrodos de Pt-W/C e eletrodos de Pt-Os/C, em proporções apropriadas, colocados com a camada catalítica do lado da membrana de Nafion® para o ânodo e, do outro lado eletrodos compostos por Pt/C para o cátodo. O conjunto membrana/eletrodos (CME) é prensado a 50 atm, a uma temperatura de 125 °C por 2 minutos. Posteriormente o CME é colocado entre separadores de fibra de vidro recoberta com PTFE para agir como espaçador e junta de vedação dos gases e placas de grafite que são usadas como condutores térmicos e elétricos. As placas de grafite contém sulcos para a distribuição homogênea do combustível através de todo o eletrodo. Finalmente este conjunto é preso em placas de alumínio onde é feito o contato elétrico e onde também

ficam conectados os aquecedores da célula para manter a temperatura da mesma constante. Na Figura 1 se observa o diagrama esquemático de uma célula unitária H_2/O_2 e eventualmente metanol/ O_2 , que inclui os aquecedores e um termopar que permitem o controle da temperatura da célula.

A alimentação com metanol diluído é feita pela parte de baixo do ânodo. Os reagentes entram na célula através de tubos conectados na placa de alumínio, passam à placa de grafite e através dos sulcos da placa de grafite são distribuídos à camada difusora para finalmente atingir a camada catalítica onde acontece a reação.

Foi repetido o mesmo procedimento para a montagem de células unitárias operando com eletrodos de Pt-Os/C.

A Figura 6 mostra o sistema de alimentação de metanol. Com o N_2 pressurizado (1) regula-se a pressão em (2) de 5 atm sobre a superfície da solução de metanol do recipiente (3) provocando o fluxo do álcool no sentido do ânodo, fluxo este controlado em (4). Chegando na parte de baixo do ânodo inicia um percurso nos sulcos nas placas de grafite e o metanol que não reagiu e os produtos da reação são coletados em um recipiente(11). O oxigênio já umidificado (e se for o caso pressurizado) entra na célula em (9). Na Figura 6, não estão representados os controladores de temperatura para a solução de metanol, nem o controlador de temperatura da célula, nem o controlador da garrafa umidificadora do oxigênio que são necessários, assim como também os controladores de pressão para o cátodo.

Figura 6 - Sistema usado para realizar experimentos em uma célula operando com Metanol/O₂. a) Tanque que contém N₂, b) controlador de fluxo, c) garrafa contendo a solução de metanol, d) entrada de metanol no ânodo, e) célula a combustível, f) ânodo, g) membrana trocadora de prótons (Nafion[®]), h) cátodo, i) entrada do oxigênio no cátodo, j) saída de oxigênio e k) recipiente onde o resíduo de metanol após a oxidação é coletado.

II –5.3.2. Sistemática das medidas.

Para a realização das medidas na célula a combustível os reagentes (solução 2M de metanol e oxigênio da White Martins) foram liberados para alimentar o sistema. Tempos de 1 - 2 horas foram utilizados para estabilizar o sistema em valores de densidade de corrente entre 40 mAcm^{-2} e 120 mAcm^{-2} usando fluxos apropriados da solução de metanol 2 molL^{-1} . Inicialmente foram realizadas medidas à temperatura ambiente e posteriormente, após o fluxo de combustível se manter estável, a temperatura da célula e do umidificador do oxigênio foram mantidas em 70°C , e sob condições apropriadas de pressão para o cátodo. Em alguns casos foram realizados experimentos em valores de temperatura da célula acima de 70°C . No caso dos experimentos realizados com um mesmo conjunto/membrana eletrodos durante vários dias, após a experiência realizada cada dia, os sistemas de aquecimento foram desligados e o fluxo dos reagentes foi cortado somente após a célula atingir a temperatura ambiente. Todas as curvas de polarização em células a combustível foram obtidas galvanostaticamente usando uma fonte de corrente contínua. A medida da densidade de corrente e potencial da célula foi feito usando multímetros comerciais (comuns). A leitura do valor do potencial da célula foi feita uma vez que este valor pudesse ser considerado estável.

CAPÍTULO III

III- Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos por EDX para as ligas Pt/C, PtW/C, PtRuW/C, PtOs/C, preparadas pelo MAF e PtW/C, PtOs/C, PtRu/C, PtRuW/C, PtWOs/C, PtRuOsW/C, preparadas pelo MB. Observando-se a relação atômica obtida em relação esperada, podemos concluir que o método do ácido fórmico desenvolvido para as ligas Pt-Ru/C [61] também funciona para o preparo de outras ligas, e permite que se obtenham as relações esperadas com uma concordância bastante grande.

Os resultados obtidos para as ligas preparadas através do MB, apresentam valores razoavelmente próximos aos valores calculados. Foram feitos tratamentos térmicos nas ligas para eliminar vestígios de reagentes orgânicos empregados no método.

Tabela 2 - Porcentagens atômicas para as relações atômicas obtidas para diversas ligas conforme análises por EDX.

Material	Relação atômica (nominal)	Relação atômica nas ligas através de medidas de EDX
Pt/C MAF	100	100
PtW/C MAF	90:10	91:09
PtW/C MAF	80:20	75:25
PtW/C MAF	70:30	68:32
PtOs/C MAF	90:10	91:09
PtOs/C MAF	80:20	80:20
PtOs/C MAF	70:30	85:15
PtRuW/C MAF	65:25:10	75:15:10
PtOs/C MB	50:50	45:55
PtWOs/C MB	60:30:10	77:13:10
PtRuWOs/C MB	60:20:10:10	60:22:13:05
PtW/C (1) MB	90:10	88:12
PtW/C (2) MB	70:30	69:31
PtRuW/C MB	50:30:20	50:31:19

Foram feitos difratogramas de raios-X para as amostras.

As medidas de difração de raios-X foram feitas para observar a estrutura cristalina das ligas e para estimar o tamanho médio das partículas através da equação de Scherrer [46,47]. A velocidade de varredura foi de 0,05°/s no intervalo do pico correspondente ao plano (220), e este mesmo pico foi utilizado para se calcular o tamanho dos cristalitos e para calcular os parâmetros de rede.

Os tamanhos médios dos cristalitos para os diferentes catalisadores, bem como os parâmetros de rede dos mesmos, estão na Tabela 3. Conforme esperado, os catalisadores preparados pelo MB apresentaram tamanhos de cristalitos menores do que os preparados pelo

MAF. Pode-se observar na Tabela 3, uma pequena variação nos resultados encontrados para os parâmetros de rede; o que pode ser explicado através da Lei de Vegard segundo a qual as mudanças dos parâmetros da célula unitária são resultado exclusivamente dos tamanhos dos átomos ou íons que são substituídos por outros na formação da solução sólida [46]. Embora haja alguns desvios, a Lei de Vegard é geralmente uma boa aproximação para explicar variações como as encontradas na Tabela 3 para os parâmetros de rede.

Tabela 3 – Tamanho do cristalito e parâmetros de rede dos catalisadores preparados, obtidos através da Lei de Bragg

Liga	Tamanho estimado (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Pt/C MAF	3.8	0.392
PtW/C 90:10 MAF	6.4	0.392
PtW/C 75:25 MAF	5.3	0.392
PtW/C 70:30 MAF	3.2	0.392
PtOs/C 90:10 MAF	4.6	0.391
PtOs/C 85:15 MAF	4.3	0.390
PtOs/C 80:20 MAF	4.6	0.390
PtOs/C MB	3.8	0.389
PtWOs/C MB	3.6	0.389
PtRuWOs/C MB	4.5	0.389
PtW/C 90:10 MB	3.1	0.390
PtW/C 70:30 MB	3.0	0.390
PtRuW/C MB	2.9	0.390

Ao se observar os difratogramas apresentados nas Figuras 7 e 8, das ligas preparadas pelo MAF, podem-se identificar os quatro picos mais definidos como sendo característicos da Pt, estrutura cúbica de face centrada (fcc). Os difratogramas das ligas PtW/C e PtOs/C indicam que pouca ou nenhuma modificação em relação ao difratograma da Pt/C E-TEK, e

isto é um forte indício de que a presença do W na liga PtW/C e Os na PtOs/C não altera a estrutura fcc inicial ou se encontram como fases amorfas. O W e o Os possuem um pico característico por volta de $2\theta = 58^\circ$ afastados dos picos característicos da Pt, porém em nenhum dos casos ele foi detectado. De forma geral, estes resultados mostram que a incorporação de W ou Os nas proporções indicadas não chegam a alterar significativamente o difratograma da platina, e isto pode ocorrer por dois motivos: em primeiro lugar a maioria dos picos do ósmio e do tungstênio possuem ângulos de Bragg coincidentes com os da platina, desta forma os picos do ósmio/tungstênio como fase metálica podem estar superpostos com os da platina. Já o não aparecimento dos picos não coincidentes pode ser explicado como devido às baixas quantidades do ósmio e do tungstênio nas amostras, ou a serem amorfos. Porém, o fato de não observar os picos, não significa que as substâncias não estejam presentes. No caso da liga Pt-W/C, se observa um pequeno pico por volta de 120 graus que é um indício da presença do tungstênio. Os resultados apresentados, de uma forma geral, mostram que a incorporação de W ou Os nas proporções estudadas não chega a alterar significativamente a estrutura fcc da platina. Os dados da literatura mostram que para ligas Pt-Ru há uma tendência à apresentar a estrutura hexagonal compacta do rutênio à medida que se aumenta muito o teor deste na liga. Por exemplo, ligas com 52% de Ru ainda apresentam as reflexões características da platina, ou seja, estrutura cúbica de face centrada; as ligas com 73% Ru apresentam uma mistura da estrutura cúbica de face centrada e hexagonal compacta, enquanto que ligas com composições de 89% de Ru mostram a estrutura hexagonal compacta [56].

Figura 7 - Difratoformas de raios-X para as ligas Pt/C 20% E-TEK e PtW/C nas composições nominais de 90:10,80:20,75:25; preparadas pelo MAF.

Figura 8 - Difratoformas de raios-X para as ligas Pt/C 20% E-TEK e PtOs/C nas composições nominais de 90:10,85:15,80:20; preparadas pelo MAF.

Na Figura 9, podem ser observados os difratogramas das ligas preparadas pelo MB. Observa-se que os picos da platina possuem menor intensidade em relação aos picos

observados nos materiais preparados pelo MAF, porém ainda assim pode-se identificar os picos característicos da platina fcc.

Figura 9 - Difratoogramas de raios-X para as ligas PtRuW/C, PtOs/C, PtW/C, PtRuOsW/C, PtWOs/C preparadas pelo MB.

A Figura 10 é uma imagem obtida a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET), da liga PtW/C 90:10 preparada pelo MAF. Foram feitas microscopias para as outras composições de liga de PtW/C e para as ligas PtOs/C. Porém devido à qualidade da impressão, será apresentada uma amostra, e os resultados dos tamanhos de partículas obtidos para as composições serão apresentados na Tabela 4.

Pode-se observar que o pó catalítico obtido através do MAF resulta em partículas bem espalhadas e se apresenta uniforme, com pequeno número de aglomerados. O pó catalítico obtido através do MB resulta em partículas um pouco mais aglomeradas e menores.

Figura 10 – Imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a liga PtW/C 90:10 (MAF).

As Figuras 11, 12 e 13 ilustram os histogramas das ligas, nos quais se pode ter uma idéia da abundância relativa das partículas e os tamanhos de partícula obtidos. Observa-se sempre um intervalo no qual há maior homogeneidade nos tamanhos de partículas.

Figura 11 - Histograma para a liga Pt/C, preparada através do MAF.

Figura 12 – Histogramas para as ligas de PtOs/C, nas composições 90:10, 85:15 e 80:20, preparadas através do MAF.

Figura 13 - Histogramas para as ligas PtW/C nas composições 90:10, 80:20 e 70:30, preparadas através do MAF.

A Tabela 4, permite que se faça uma comparação entre os tamanhos de partículas obtidos por MET para os catalisadores obtidos pelo MAF e os tamanhos de cristalito estimados a partir de medidas de difração de raios X (DRX).

Pode-se perceber que na falta de uma técnica como a microscopia eletrônica de transmissão, poderia-se obter uma boa estimativa de tamanho de partícula utilizando-se as medidas de difração de raios X para as ligas estudadas neste trabalho. Isto não acontece com outras ligas bimetálicas de platina.

Tabela 4 – Valores dos tamanhos de partículas obtidos através da microscopia eletrônica de transmissão e de difração de raios X.

Liga catalítica	Tamanho de partículas DRX (nm)	Tamanho de partículas MET (nm)
Pt/C	3,8	3,0 – 4,5
PtW/C 70:30	3,2	3,0 – 5,0
PtW/C 80:20	5,3	2,0 – 5,0
PtW/C 90:10	6,4	2,0 – 4,0
PtOs/C 90:10	4,7	3,0 – 5,0
PtOs/C 85:15	4,3	3,0 – 5,0
PtOs/C 80:20	4,6	2,5 – 5,0

Caracterização Eletroquímica das ligas preparadas por MAF

Após as caracterizações físicas terem sido feitas, iniciaram-se as caracterizações eletroquímicas. Foram preparados eletrodos de camada fina porosa com os pós catalíticos preparados, conforme descrito na parte experimental, basicamente aglutinando os pós preparados com uma suspensão diluída de Teflon[®] (6% em peso) em quantidade suficiente, e colocando sobre a superfície do suporte. Começaram-se a fazer as medidas de voltametria cíclica a fim de se caracterizar eletroquimicamente os eletrodos. Com a técnica de voltametria cíclica pode-se ter informações à respeito do comportamento da superfície do eletrodo na solução. Estão apresentados a seguir, voltamogramas cíclicos das ligas em soluções de ácido sulfúrico 0,5 molL⁻¹ sem, e com metanol, a uma velocidade de varredura de 10 mV/s.

A Figura 14 apresenta os voltamogramas cíclicos para os catalisadores Pt/C e PtW/C 90:10, em solução de ácido sulfúrico 0.5 molL⁻¹. Pode-se observar que a Pt/C preparada através do MAF perde um pouco da definição da região de hidrogênio, o que pode ser devido à presença de impurezas, pois a varredura anódica no intervalo de 0.0 V a 0.7V pode não ser suficiente para oxidar as possíveis impurezas presentes na superfície da platina. A região da dupla camada entre 0.4 V e 0.7 V é maior para a Pt/C, além disso há um indício que o tungstênio esteja inibindo a oxidação de hidrogênio nesta região, forçando desta forma com

que a oxidação ocorra mais efetivamente entre 0.25 V e 0.4 V. A região de dessorção para as ligas com relação à platina dispersa é pouco definida, porém apresenta correntes maiores.

Figura 14 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtW/C na composição nominal 90:10, preparada através do MAF. Medidas realizadas em meio H_2SO_4 0.5 molL^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV/s .

A Figura 15, apresenta os voltamogramas para as ligas Pt/C e PtW/C nas composições 90:10, 75:25 e 70:30, e seria de se esperar que com o aumento da quantidade de tungstênio, aumentassem as espécies oxigenadas na superfície, aumentando com isso a corrente na região de dupla camada. O aumento de W de 10 % para 25 % levou a uma diminuição da corrente voltamétrica, sendo portanto, justamente o contrário do que se encontra na literatura como sendo o aumento da adsorção de espécies oxigenadas [57]. Este experimento já tinha sido feito anteriormente num trabalho de mestrado [49], obtendo-se o mesmo tipo de perfil, de modo geral, os resultados foram concordantes.

Figura 15 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtW/C nas composições nominais 90:10, 80:20 e 70:30 preparadas pelo MAF. Experimentos realizados em meio H_2SO_4 0.5 molL^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV/s .

Na Figura 16, podem-se observar as voltametrias cíclicas para as diferentes composições nominais da liga Pt-W/C. As voltametrias realizadas para as três composições de ligas Pt-W/C (90:10, 80:20 e 70:30), a uma velocidade de 2 mV/s , indica que a liga de composição nominal 90:10 apresenta uma maior região de dupla camada, de $0,4\text{V}$ a $0,6\text{V}$. Era de se esperar que com o aumento da proporção do segundo metal na liga, aumentassem as espécies oxigenadas na superfície e com isso a tendência seria de haver um aumento de corrente na região de dupla camada, porém o que se observa é justamente o contrário: o aumento da proporção W/Pt de 10% para 30% leva a uma diminuição na corrente voltamétrica, sendo contrário ao esperado [57]. Ainda na Figura 16 aparece um pico em torno de $0,3 \text{ V}$ que pode ser consequência de modificações ocorridas no estado de oxidação do tungstênio.

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para a liga Pt-W nas composições nominais 90:10, 80:20 e 70:30 com velocidade de varredura de 2 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol.

Na Figura 17, apresentam-se os voltamogramas cíclicos para a Pt/C e para as ligas PtOs/C, pode-se notar que da mesma maneira que na Figura 15, a região de dupla camada da Pt/C apresenta maiores correntes, concluindo-se que o ósmio apresentou o mesmo tipo de comportamento que o tungstênio.

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtOs/C nas composições nominais 90:10, 85:15 e 80:20 preparados pelo MAF. Medidas realizadas em meio H_2SO_4 0.5 molL^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV/s

A Figura 18, ilustra o comportamento da liga ternária PtRuW/C 75:15:10. Aparentemente ao se observar o perfil da curva voltamétrica para a liga ternária PtRuW/C ela apresenta uma maior área ativa que a Pt/C, isto pode ser indicativo de que apresenta um maior potencial para ser utilizada como catalisador, visto que nas Figuras 15 e 17 onde se apresentam as curvas voltamétricas para ligas PtW/C e PtOs/C respectivamente, todas apresentam uma menor área de dupla camada, e de adsorção de hidrogênio com relação ao Pt/C. Evidentemente, a introdução de Ru na liga parece aumentar consideravelmente a formação de espécies oxigenadas.

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para as ligas Pt/C e PtRuW/C na composição nominal 75:15:10 preparadas através do MAF. Medidas realizadas em meio H_2SO_4 0.5molL^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV/s .

A Figura 19 apresenta resultados de voltametria para PtW/C 90:10 na presença de diferentes concentrações de metanol.

Observa-se na Figura 19, que a baixas concentrações de metanol ($0,1\text{ molL}^{-1}$) tem-se um aumento de corrente com o potencial no intervalo de $0,5\text{V}$ a $0,8\text{V}$. Ao se fazer o mesmo experimento com metanol $0,5\text{ molL}^{-1}$, se observa um maior aumento de corrente. Por outro lado, quando se tem uma concentração de $1,0\text{ molL}^{-1}$ de metanol, se observam maiores valores de corrente do que os observados para a concentração de $0,1\text{ molL}^{-1}$, porém menores do que os atingidos com a concentração de $0,5\text{ molL}^{-1}$. Isto pode ser explicado, se levarmos em consideração que a oxidação do metanol forma intermediários que são oxidados através do mecanismo bifuncional. O que acontecerá na superfície do eletrodo é uma competição entre o metanol, moléculas de água adsorvidas, e espécies oxigenadas pelos sítios ativos da platina.

Para se oxidar os intermediários formados na desidrogenação do metanol, necessita-se de espécies oxigenadas; formadas a partir da água. Sobre Pt estas espécies se formam em altos potenciais. Nas ligas de Pt, o segundo metal permite a formação destas espécies em potenciais mais baixos, facilitando a oxidação de intermediários. Se levarmos em consideração estes fatores, ao aumentarmos a concentração de metanol (para $1,0 \text{ molL}^{-1}$), o que acontece é que há uma ocupação muito maior dos sítios ativos de Pt, não sobrando desta forma sítios ativos para as outras espécies. Como a quantidade de tungstênio é pequena, no caso 10%, não é suficiente para que as espécies oxigenadas formadas no tungstênio possam oxidar o CO, que é o principal intermediário da reação de oxidação de metanol, e que envenena o eletrodo. Portanto a corrente tende a diminuir, fato este observado na Figura 19 para a concentração de 1,0M de metanol. Este comportamento também é tipicamente observado em eletrodos de Pt. Batista et al. [58] estudaram a oxidação do metanol, e sugerem que com a limitação de água na superfície do eletrodo a formação de formaldeído é favorecida, que não necessita de água em sua formação, e produz uma corrente menor por envolver apenas dois elétrons na reação. Câmara et al. [59] observaram o mesmo tipo de influência estudando os efeitos da concentração de etanol.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtW/C (MAF) na composição nominal 90:10 com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ sem metanol e com metanol nas concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

Para se estudar o comportamento dos materiais perto de uma situação estacionária, optou-se pela técnica de cronoamperometria, e na Figura 20, são apresentados os valores de corrente para tempos de 1800 s em potenciais entre 0,3 e 0,8 V. Através desta Figura 20, pode-se discutir a influência da diferente concentração de metanol. Observa-se que a baixas concentrações de metanol ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) tem-se um aumento de corrente com o potencial no intervalo de 0,5V a 0,8V. Ao se fazer o mesmo experimento com metanol $0,5 \text{ molL}^{-1}$, se observa uma corrente ainda maior. Por outro lado, quando se tem uma concentração de $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de metanol, se observam maiores valores de corrente do que os observados para a concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$, porém menores do que os atingidos com a concentração de $0,5 \text{ molL}^{-1}$. Isto pode ser explicado, se levarmos em consideração que a oxidação do metanol ocorre como discutido acima para os resultados de diferentes concentrações do metanol.

Figura 20 - Gráfico construído com os valores obtidos através da técnica de cronoamperometria, realizada em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ sem metanol e com metanol para a liga PtW/C (MAF) nas concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$, durante um intervalo de tempo de 1800 s.

Na Figura 21 estão apresentados resultados obtidos para Pt/C e PtOs/C em diferentes composições na concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Observa-se que o comportamento dos catalisadores PtOs/C pouco variam com a diferença de sua relação atômica. Porém, sem a adição de metanol, como foi observado na Figura 17, havia uma diferença considerável.

Figura 21 - Voltagramas cíclicos para as ligas Pt/C E-TEK e Pt-Os/C nas composições nominais 90:10 e 80:20 preparados pelo MAF; velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$, com metanol $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Caracterização eletroquímica dos catalisadores preparados pelo MB

Na Figura 22 se apresentam os voltamogramas para a oxidação de metanol sobre PtW/C 90:10 preparado pelo MB.

Observa-se na Figura 22, que os catalisadores PtW/C obtidos através do MB, não definem a região de hidrogênio e há um ligeiro aumento na região da dupla camada na concentração de 1,0M de metanol. Ao se comparar com o catalisador PtW/C preparado pelo MAF (Figura 15) percebe-se que os perfis obtidos são distintos. Porém, o limite de potencial foi 0,9V, e na Figura 15, 0,7V.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtW/C preparada pelo MB, na composição nominal 90:10 com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1,0M.

Na Figura 23, observa-se o comportamento da liga PtOs/C preparada pelo MB, sem metanol e com metanol nas concentrações de 0.1M, 0.5M e 1.0M. Observa-se também um comportamento semelhante ao comportamento das ligas obtidas pelo MAF, com relação ao aumento da concentração de metanol.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtOs/C 50:50 preparada através do MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ sem metanol e com metanol nas concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

Na Figura 24, apresentam-se os voltamogramas para a liga PtWOs/C preparada pelo MB, sem metanol e com metanol, em diferentes concentrações. A corrente de oxidação para as diferentes concentrações de metanol, se apresentam baixas.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtWOs/C 60:30:10 preparada através do MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ molL}^{-1}$ sem metanol e com metanol nas concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

Na Figura 25, observam-se os voltamogramas cíclicos para a liga PtRuWOs/C, apresentam baixas densidades de corrente e poucas alterações no comportamento em relação ao aumento da concentração do metanol. Aparentemente a quantidade oxidada é muito pequena.

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtRuWOs/C 60:20:10:10 preparada pelo MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $1,0 \text{ molL}^{-1}$.

Na Figura 26, apresentam-se os voltamogramas para a liga PtRuW/C preparada pelo MB, sem metanol e com metanol em diferentes concentrações. Aparentemente este catalisador apresenta maior densidade de corrente, normalizadas pela massa de Pt, em relação aos outros catalisadores preparados pelo MB.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos para a liga PtRuW/C 50:30:20, preparada pelo MB, com velocidade de varredura de 10 mV/s em meio H_2SO_4 0,5M sem metanol e com metanol nas concentrações 0,1M, 0,5M e 1,0M.

Os comportamentos observados nas Figuras 22-26 podem ser explicados com os mesmos argumentos usados acima sobre o mecanismo de reação.

Experimentos de XANES

Os experimentos de XANES fornecem informações a respeito do estado eletrônico dos átomos no material. A Figura 27 mostra o espectro de XANES na borda L_3 da Pt obtido para uma liga que contém PtOs/C 80:20, preparada pelo MAF; em diferentes potenciais de eletrodo. A absorção na borda L_3 da Pt (11564 eV) corresponde à transição eletrônica $2p_{3/2} - 5d$ e a magnitude da rampa (linha branca) localizada aproximadamente em 5 eV está diretamente relacionada com a ocupação do estado eletrônico 5d. Ao observar a Figura 27, pode-se notar que a magnitude da linha branca não se altera com o aumento do potencial

aplicado no eletrodo para a liga PtOs/C. Estes resultados apontam uma tendência do ósmio, de atuar mais através do mecanismo bifuncional do que através do efeito eletrônico da Pt.

Figura 27 – Espectro XANES na borda L₃ da Pt para a liga PtOs/C 80:20 MAF a diferentes potenciais, T = 25°C.

A Figura 28 mostra o espectro de XANES na borda L₃ da Pt obtido para um catalisador Pt/C, 20 % em diferentes potenciais. A transição eletrônica é a mesma descrita para a Figura 27 [54, 60]. Na Figura 28, pode se perceber no detalhe que a magnitude do pico aumenta com o aumento do potencial aplicado do eletrodo para o catalisador de Pt/C. A mesma observação pode ser feita para o catalisador de PtW/C 75:25 como se pode observar no detalhe da Figura 29. Em todos estes casos o fenômeno pode ser atribuído ao esvaziamento do orbital 5d da Pt; que está de acordo com o efeito eletrônico gerado pela adsorção do oxigênio presente na superfície de óxidos formados por volta de 0,8 V no catalisador [60]. Há indícios de que a presença de Ru, na ausência de óxidos na superfície, por volta de 0,080 V faça com que haja um aumento da linha branca 2p_{3/2}-5d em comparação com a Pt/C indicando

que os orbitais 5d estão mais vacantes. Isto indica que a retirada de elétrons pelo efeito do Ru cause um esvaziamento da banda 5d da platina [67**Erro! Indicador não definido.**], e este raciocínio pode ser estendido para o caso da presença do W na liga.

Figura 28 – Espectro XANES na borda L_3 da Pt para a liga Pt/C MAF a diferentes potenciais, $T = 25^\circ\text{C}$.

A Figura 29 ademais do efeito do aumento no potencial aplicado como explicado para a Figura 28, que corresponde à transição já descrita anteriormente, ainda apresenta uma pré borda bem definida que pode ser uma outra transição. Procura-se explicar este fato, mas pode ser que mesmo se observando a borda da Pt, e utilizando padrão de Pt para fazer a calibração; pode haver interferência do W já que as energias de excitação de raio X para o W são respectivamente $L_I = 12098 \text{ eV}$, $L_{II} = 11542 \text{ eV}$ e $L_{III} = 10204 \text{ eV}$, que são valores relativamente próximos à energia da Pt que possui $L_{III} = 11564 \text{ eV}$. Assim, pode ser que se esteja visualizando uma transição do próprio W.

Figura 29 – Espectro XANES na borda L_3 da Pt para a liga PtW/C 75:25 a diferentes potenciais, $T = 25^\circ\text{C}$.

Para se explorar se havia a formação de óxidos de W em 0,1 V, optou-se por fazer experimentos para avaliar o tungstênio, usando-se Zn como referência, e foram observadas as 3 bordas (L_I , L_{II} , L_{III}). O Zn foi utilizado como referência porque o LNLS não possui padrão de tungstênio, e este era o elemento com energia de transição mais próxima. Como se pode observar na Figura 30, que mostra o espectro XANES para a liga PtW/C 75:25 na borda L_I pode-se observar que com o aumento do potencial há um aumento na magnitude da linha branca do tungstênio. Com o aumento do potencial, temos as espécies presentes mais oxidadas.

Figura 30 – Espectro XANES na borda L₁ do W para a liga PtW/C 75:25 (MAF) a diferentes potenciais, T = 25°C.

Para a Figura 31, na qual temos o espectro XANES para a liga PtW/C 75:25 na borda L_{II} do tungstênio, podemos observar o mesmo tipo de comportamento que os anteriores, ou seja, pode-se perceber que o aumento do potencial faz com que a magnitude da linha branca aumente.

Figura 31 – Espectro XANES na borda L₂ do W para a liga PtW/C 75:25 (MAF) a diferentes potenciais, T = 25°C.

Na Figura 32, apresenta-se o espectro XANES para a borda L_{III} do tungstênio da liga PtW/C 75:25. Observa-se o mesmo comportamento, ou seja, o aumento da magnitude da linha branca frente o aumento de potencial de célula aplicado.

Figura 32 – Espectro XANES na borda L_3 do W para a liga PtW/C 75:25 a diferentes potenciais, $T = 25^\circ\text{C}$.

Os experimentos de XANES foram todos feitos em duplicata a fim de se observar a reprodutibilidade dos mesmos. Como se pode observar em todos os resultados obtidos, há uma tendência evidenciada pelo aumento do potencial aplicado no eletrodo, de que o orbital d esteja realmente sendo esvaziado, e esteja ocorrendo possivelmente o que foi citado acima, porém devido à diferença da absorção para 0,100 V e 0,800 V ser pequena, o que pode ser evidenciado é que ocorreu pouco contato elétrico, o que significa que o encapsulamento englobou poucas partículas. Portanto não se pode concluir muita coisa em relação a estes espectros, os experimentos teriam que ser refeitos, talvez diminuindo a quantidade de PTFE para tentar aumentar o contato elétrico e possivelmente se observar melhor resposta, ou seja, um maior número de partículas sentindo os efeitos do potencial aplicado.

Experimentos em célula a combustível

A Figura 33 mostra os resultados obtidos nos experimentos realizados em célula a combustível operando com metanol. Os resultados são expressos como diferenças de potencial da célula em função da densidade de corrente.

Os resultados são concordantes com os de voltametria, no sentido de que as ligas Pt-W/C 90:10 e 80:20 se mostram mais ativas que as ligas Pt-Os/C 80:20. Já a liga Pt-W/C 70:30 parece ser menos ativa.

Neste ponto é necessário comparar o desempenho das ligas preparadas aqui com o de outros materiais preparados pelo mesmo método.

Figura 33 – Curvas potencial-corrente na célula a combustível unitária operando com metanol 2molL^{-1} usando catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico (PtOs/C e PtW/C) no ânodo e no cátodo Pt/C E-TEK, a 70°C , 1 atm de Pressão de O_2 , membrana de Nafion117.

Na Figura 34, observam-se as curvas E vs j para a célula operando com metanol em fase líquida, comparando a influência da natureza do eletrocatalisador. Os catalisadores Pt-W e Pt-Os utilizados no experimento na célula a combustível de metanol foram selecionados devido à maior atividade encontrada para se oxidar o metanol. Foram comparados catalisadores de Pt-Ru [61], Pt-W, Pt-Os e Pt/C todos eles preparados pelo método do ácido fórmico. Observa-se que o desempenho das ligas Pt-W/C e Pt-Os/C aqui preparadas é inferior ao da liga Pt-Ru/C, considerado atualmente como o melhor catalisador para a oxidação de metanol.

Na região de baixas densidades de corrente ou região de perdas por ativação, se observa que as diferenças no potencial a corrente zero nem sempre são mantidas para correntes positivas. Neste caso pode-se pensar que os processos limitantes da velocidade de reação de oxidação de metanol (adsorção de metanol, ou oxidação do CO formado como intermediário) na superfície do catalisador são diferentes ou apresentam uma cinética diferente. Já no caso da região de perdas por queda ôhmica as diferenças de potencial são mantidas no intervalo de corrente.

Figura 34 - Curvas da diferença de potencial na célula em função da densidade de corrente para a célula a combustível operando com metanol 2molL^{-1} usando diferentes catalisadores preparados pelo método do ácido fórmico no ânodo e no cátodo Pt/C E-TEK, a 70°C , 1 atm P_{O_2} , Nafion117.

IV- Conclusões

As propriedades do W e do Os sugerem estes materiais como apropriados para formar ligas com Pt e que teriam a propriedade de formar espécies oxigenadas em baixos potenciais para favorecer a eletro-oxidação do metanol em células a combustível. Embora os resultados encontrados nas voltametrias cíclicas não tenham mostrado esta tendência, quando testados em células a combustível unitárias resultaram mais ativas que a Pt para oxidação de metanol.

Ao se comparar as ligas obtidas pelo MB com as obtidas pelo MAF, pode-se observar que o MB apresentou menores tamanhos de cristalitos, porém este fato não comprovou ter resultados encorajadores visto que as ligas apresentaram densidades de correntes bastante baixas. Dentre as ligas preparadas pelo MB, a PtOs/C e a PtRuW/C foram as que

apresentaram maiores densidades de corrente. Porém, bastante inferiores às obtidas pelo MAF.

As ligas preparadas pelo MAF apresentam tamanho de seus cristalitos próximo ao da Pt comercial, da ordem de 3 a 5 nm e apresentam uma distribuição uniforme sobre o suporte de carbono como pode-se observar através das micrografias obtidas por MET.

Na falta de uma técnica específica para determinar o tamanho de partículas, é possível se estimar o tamanho de cristalitos, sendo bastante próximos aos valores encontrados por MET, e isso ocorre porque as partículas são da ordem de nm. Observa-se também que ao adicionar o segundo metal à Pt (W ou Os) a região de hidrogênio fica mais definida do que na Pt/C preparada pelo MAF.

Observa-se que com o aumento da concentração de metanol, o mecanismo de oxidação deste álcool muda, e a corrente observada através da voltametria cíclica diminui.

Os testes em células a combustível mostraram que a PtW/C tem desempenho superior ao PtOs/C e ambos superiores à Pt/C. Mas, a título de comparação, o catalisador PtRu/C ainda apresenta resultados superiores.

O W e o Os podem ser considerados metais alternativos ao rutênio, pois possuem atividade catalítica semelhante, embora apresente resultados inferiores. Quando se adiciona o Ru juntamente com o W, para formar liga ternária, há um aumento significativo na densidade de corrente, pois o Ru confere à liga uma contribuição sinérgica. Adicionando W o parâmetro de rede mantém-se constante e similar à Pt; já adicionando o Os o parâmetro de rede diminui, sendo similar à adição do Ru, porém o efeito do Os não é pronunciado como o do Ru.

O MB além de ser bem mais trabalhoso e envolver obrigatoriamente tratamento térmico para eliminar contaminantes orgânicos, não se mostrou eficiente. Desta forma, a liga

de PtW/C 80:20 preparada pelo MAF se mostrou a mais ativa e teve resultado superior à Pt na célula a combustível.

V - Referências

1 BEDEN, B.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. **Electro-oxidation of small organic molecules**. New York: Plenum Press, 1992.

2 HOGARTH, M.P.; HARDS, G.A. Direct methanol fuel cells. **Platinum Metals Review**, 40-4 (1996) 150-159.

3 KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells: and Their Applications**, Germany, VCH, 1996. p.1-18, 151-154, 375.

4 ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, 4^a edição., Oxford University Press, pág 98, 1990.

5 LEMONS, R. A. Fuel cells for transportation. **Journal of Power Sources**, v.29, p.251, 1990.

6 DU MELLE, F. The global and urban environment: the need for clean power systems. **Journal of Power Sources**, v.71, p.7-11, 1998.

7 HOGARTH, M.; CHRISTENSEN, P.; HAMNETT, A.; SHUKLA, A. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 2. Vapour-feed systems. **Journal of Power Sources**, v.69, p.113-124, 1997.

8 HOGARTH, M.; CHRISTENSEN, P.; HAMNETT, A.; SHUKLA, A. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 2. Vapour-feed systems. **Journal of Power Sources**, v.69, p.125-36, 1997.

9 BREITER, M. W. Comparison of CO adsorption on smooth platinum metal electrodes in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.180, p.25-29, 1984.

10 ARICO, A. S., SHUKLA, K. A., EL-KHATIB, K. M., CRETI, P., ANTONUCCI, V. Electrochemical Analysis of carbon-supported and unsupported Pt-Ru catalysts for direct methanol fuel cells. In: WORKSHOP ELECTROCATALYSIS IN INDIRECT AND DIRECT METHANOL PEM FUEL CELLS. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCATALYSIS, 3., Portoroz, Slovenia, 1999. **Abstracts**. Ljubljana, Slovenia, National Institute of Chemistry, 1999. p. 299.

11 IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Progress in the study of the methanol oxidation by In situ, Ex-situ and On-line methods. In: GERISCHER, H.; TOBIAS, C. W. **Advances in Electrochemical Sciences and Engineering**. Weinheim, VCH, 1990. v.1, p.127-170.

12 FREELINK, T., VISSCHER, W., VEEN, J. A. R. VAN. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electrooxidation over Pt. **Surface Science**, v.335, p.353-60, 1995.

13 BURSTEIN, G. T., BARNETT, C. J., KUCERNAK, A. R., WILLIAMS, K. R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. **Catalysis today**, v.38, p.425-437, 1997.

14 PARSONS, R.; VANDERNOOT, T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 257, p.9-45, 1988.

15 HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v.38, p. 445-57, 1997.

16 TRIPKOVIC, A. V.; MARINKOVIC, N.; POPOVIC, K. DJ; ADZIC, R. R. Oxidation of methanol on single crystal platinum electrodes in alkaline solution. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.31, p.993-1003, 1995.

17 XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. **Electrochimica Acta**, v.41, p. 711-18, 1996.

18 TRIPKOVIC, A. V.; POPOVIC, K. DJ; MOMCILOVIC, J. D.; DRAZIC, D. M. Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media. **Electrochimica Acta**, v.44, p.1135-45, 1998.

19 PRABHURAM, J.; MANOHARAN, R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. **Journal of Power Sources**, v.74, p.54-61, 1998.

20 KABBABI, A.; FAURE, R.; DURAND, R.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LEGER, J-M.; LAMY, C. In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p.41-53, 1998.

21 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Temperature – Dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, p.1795-803, 1994.

22 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Electrooxidation of small organic-molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v.39, p.1825-32, 1994.

23 GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Methanol Electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v.97, p.12020-9, 1993.

24 RAMKUMAR, R.; DHEENADAYALAN, S.; PATTABIRAMAN, R. Development of porous carbon electrodes for direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v.69, p.75-80, 1997.

25 BISWAS, P. C.; NODASAKA, Y.; ENYO, M. Electrocatalytic activities of graphite-supported platinum electrodes for methanol electrooxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.26, p.30-35, 1996.

26 TRAN, T. D.; LANGER, S. H. Electrocatalytic activities of graphite-supported platinum electrodes for methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v.38, p.1551-54, 1993.

27 LIU, L.; PU, C.; VISWANATHAN, R.; FAN, Q.; LIU, E.; SMOTKIN, E. S. Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.43, p. 3657-3663, 1998.

28 IWASITA, T; HOSTER, H; JOHN-ANACKER, A; LIN, W. F; VIELSTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes: influence of surface structure and Pt-Ru Atom Distribution. **Langmuir**, v.16, p. 522-529, 2000.

29 SWATHIJARAN, S.; MIKHAIL, Y. M. Electrochemical oxidation of methanol at chemically prepared Platinum-Ruthenium alloy electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.138, p. 2105-2110, 1991.

30 CHRZANOWSKI, W.; KIM, H., WIECKOWSKI, A. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. **Langmuir**, v.14, p. 1967-1970, 1998.

31 LIU, L.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.; SMOTKIN, E. S. Methanol oxidation on nafion spin-coated polycrystalline platinum and platinum alloys. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.1, p. 123-125, 1998.

32 MORIMOTO, Y; YEAGER, E. B. Comparison of methanol oxidations on Pt, PtRu and PtSn electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.444, p. 95-100, 1998.

33 TREMILIOSI-FILHO, G.; KIM, H.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A.; GRZYBOWSKA, B.; KULESZA, P. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.467, p. 143-156, 1999.

34 FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. The effect of Sn on Pt/C catalysts for the methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v.39, p. 1871-1875, 1994.

35 ARICÓ, A. S.; POLTARZEWSKI, Z.; KIM, H.; MORANA, A.; GIORDANO, N.; ANTONUCCI, V. Investigation of a carbon-supported quaternary Pt-Ru-Sn-W catalysts for direct methanol fuel-cells. **Journal of Power Sources**, v.55, p. 159-166, 1995.

36 NAPPORN, W. T.; LÉGER, J. -M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide at lower potentials on platinum-based alloys incorporated in polyaniline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.408, p. 141-147, 1996.

37 LEY, K. L.; LIU, R.; PU, C. FAN, Q.; LEYAROVSKA, N.; SEGRE, C.; SMOTKIN, E. S. Methanol oxidation on single-phase Pt-Ru-Os ternary alloys. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v.144, p. 1543-1548, 1997.

38 GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochimica Acta**, v.43, p. 3637-3644, 1998.

39 ARICO, A. S.; KIM, H.; SHUKLA, A. K.; RAVIKUMAR, M. K.; ANTONUCCI, V.; GIORDANO, N. Methanol oxidation on carbon-supported Pt-Sn electrodes in silicotungstic acid. **Electrochimica Acta**, v.39, p. 691-700, 1994.

40 SHUKLA, A. K.; RAVIKUMAR, M. K.; ARICO, A. S.; CANDIANO, G.; ANTONUCCI, V.; GIORDANO, N.; HAMNETT. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulphuric acid electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, p. 528-532, 1995.

41 OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrooxidation of methanol on binary platinum based catalysts. In: **[Workshop Electrocatalysis in Indirect and Direct Methanol PEM Fuel Cells. International Symposium in Electrocatalysis]**, 3. Portoroz, Slovenia, Abstracts... Ljubljana, Slovenia: National Institute of Chemistry, 1999. p. 83-86.

42 IWASITA, T.; NART, F. C. Identification of methanol adsorbates on platinum : An in situ FT-IR investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.317, p. 291,1991.

43 SWATHIJARAN, S; MIKHAIL, Y. M. Methanol Oxidation on Platinum-Tin Catalysts Dispersed on Poly(3-methyl)thiophene Conducting Polymer. **Journal of Electrochemical Society**, v.139, p. 2105-2110, 1992.

44 KINOSHITA, K. Particle-size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.137, p. 845-848, 1990.

45 TAKASU, Y.; FUJII, F.; YASUDA, K.; IWANAGA, Y.; MATSUDA, Y. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous-solution of sulfuric-acid. **Electrochimica Acta**, v.34, p. 453-458, 1989.

46 WATANABE, M.. MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on Platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.

47 VALBUENA, L. W., BORTHOLIN, E. C., OLIVEIRA, A., PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. A Direct Methanol Fuel Cell with Pt-alloys with Ru, Mo, W and Os as Anode Catalysts. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, San Francisco Califórnia, 2001. **Abstracts...** San Francisco: The Electrochemical Society, 2001. 1v.

48 BOCKRIS, J. O'M., Alkaline fuel cells. **Applied Energy**, v.11, p. 95, 1986.

49 PAGANIN, Valdecir Antonio. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion como eletrólito**. 1997. 120- f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

50 MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.357. p. 201, 1993.

51 LIZCANO-VALBUENA, William Hernando. **Estudo da reação de oxidação de hidrogênio em eletrodos de camada fina porosa**. 101-f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

52 WATANABE, M.; SAEGUSA, S.; STONEHART, P. Electro-catalytic activity on supported platinum crystallites for oxygen reduction in sulfuric-acid. **Chemistry Letters**, v.9, p. 1487-1490, 1988.

53 GIORDANO, N.; PASSALACQUA, E.; PINO, L.; ARICÓ, A. S.; ANTONUCCI, V.; VIVALDI, M.; KINOSHITA. Relationship between physicochemical properties and electrooxidation behaviour of carbon materials. **Electrochimica Acta**, v.36, p. 1979, 1991.

54 TAKASU, Y.; FUJII, F.; YASUDA, K.; IWANAGA, Y.; MATSUDA, Y. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous-solution of sulfuric-acid. **Electrochimica Acta**, v.34, p. 453-458, 1989.

55 FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. A. R. Particle-size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.382, p. 65-72, 1995.

56 ATTWOOD, P. A.; MCNICOL, B. D.; SHORT, R. T. Electrocatalytic oxidation of methanol in acid eletrolyte-preparation and characterization of noble-metal eletrocatalysts supported on pretreated carbon fiber papers. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.10, p. 213-222, 1980.

57 MUKERJEE, S. Reviews applied electrochemistry 23. Particle-size and structural affects in platinum electrocatalysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.20, p. 537-548, 1990.

58 STONEHART, P. Development of advanced noble metal-alloy eletrocatalyts for phosphoric-acid fuel-cells (PAFC). **Berlin Bunsenges Fur Physical Chemistry**, v.94, p. 913-921, 1990.

59 CULLITY, B.D. **Element of X-ray diffraction**. Readings: Addison-Wesley Publishing.,1980. 553p.

60 KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray diffraction procedures**: for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley, 1974. p.996.

61 GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N., PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. PI 9302340 07 fev. 95.

-
62. BORTHOLIN, Érica de Camargo; GONZALEZ, Ernesto Rafael. **Preparação e Avaliação de Eletrocatalisadores suportados para a oxidação de metanol**. 2001, 102p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo.
63. SANTOS, L.; COLMATI, F., GONZALEZ, E. R. Preparation and characterization of supported Pt-Ru catalysts with a high Ru content. **Journal of Power Sources**, v.159, p.869-877, 2006.
64. PEREZ, J., TANAKA, A. A.; GONZALEZ, E. R., TICIANELLI, E. A. Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating Disk Electrode. **Journal of Electrochemical Society**, v.141, p. 431,1994.
65. BÖNNEMANN, H.; BRAUN, G.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; SCHULZE TILLING, A; SEEVOGEL, K.; SIEPEN, K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.520, p. 143-162, 1996.
66. CASTRO LUNA, A. M., CAMARA, G. A.; PAGANIN, V. A., TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on the performance of CO – tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v.2, p. 222-225, 2000.
67. MC BREEN, J.; MUKERJEE, S. *In Situ* X-Ray Absorption Studies of a Pt-Ru Electrocatalyst. **Journal of Electrochemical. Society** v.142, p. 3399, 1995.
68. GONZALEZ, E. R., TICIANELLI, E. A., PINHEIRO, A. L. N., PEREZ, J. Processo de Obtenção de Catalisador de Platina Dispersa Ancorada em substrato através da redução por ácido. PI 9302340 07 fev. 95.
69. CHU, D.; GILMAN, S. Methanol electro-oxidation on unsupported Pt-Ru alloys at different temperature. **Journal of the Electrochemical Society**, v.143, p. 1685-1690, 1996.
70. GLOAGUEN, F.; LEGER, J.-M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, p. 1052-1060, 1997.
71. BATISTA, E. A., MALPASS, G.R.P., MOTHEO, A. J., IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p. 273-282, 2004.

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

73. OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; PINHEIRO, A. L. N.; GONZALEZ, E. R. Study of oxygen reduction on thin porous coating rotating disk electrode. In MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 194., 1998, Boston. **Abstracts...** Boston: The Electrochemical Society, 1998. p. 1092.

74. MIN, K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v.45, p. 4211-4217, 2000.