



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**  
**DE ELETROCATALISADORES PT-TERRAS RARAS/C PARA**  
**CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC**

**THAIS ARANHA DE BARROS SANTORO**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto**  
**Coorientadora: Dra. Christina A. L.**  
**G. de O. Forbicini**

**SÃO PAULO**  
**2009**  
**Revisado pelo autor**

Dedico esse trabalho ao Universo, à  
toda sua beleza e força positiva e a  
todos os que cruzaram meu caminho  
durante esses quatro anos de estudo.

Ao meu Orientador, Dr **Almir Oliveira Neto**, por toda paciência apoio, orientação e por me dar a oportunidade de ir para Tenerife.

Ao meu primeiro Orientador, Dr. **Marcelo Linardi**, por abrir as portas do mundo acadêmico para mim.

À minha Coorientadora, Dra **Christina A. Leão Guedes de Oliveira Forbicini**, pela paciência e apoio.

Ao Dr. **Estevam Vitorio Espinacé**, pelo apoio.

À Coorientadora na Universidad La Laguna, **Dra Elena M. Pastor Tejera**, por iluminar meu caminho em breves momentos difíceis que tive com meu trabalho, no início de minha estância, em Tenerife.

Ao Dr. **José Luis Rodríguez**, pelo auxílio nos meus experimentos.

Aos **colegas de trabalho** e **amigos** do IPEN que de 2005 a 2009 deixaram meus dias mais divertidos.

Aos **colegas de trabalho** e **amigos** de Tenerife que fizeram com que minha estância na ilha fosse muito agradável.

Aos amigos **Mauro André Dresch**, **Roberta Alvarenga Isidoro**, **Karina Madera Mantello Toledo Teixeira**, **Gisele da Silva Dalvechio** e **Olmedo Enrique Guillén Villafuerte** por participarem efetivamente em alguns de meus resultados.

À **Martha Lucia Mora Bejarano**, pela ajuda constante.

Ao meu namorado **B. Javier Márquez Galván**, pela ajuda com meus dados, pelo companheirismo, paciência e compreensão.

À **minha família**, que amo muito, por me aguentar todos os dias.

Ao meu terapeuta, **Nuno Amaral**, por todo trabalho realizado nesses quatro anos.

À **Iraí Florentino**, pelos questionamentos.

Às primas, **Gabriela Gonzaga Eugênio** e **Regina Aranha Campos**, e ao amigo, **Rubens Chiba**, pelas conversas intermináveis.

À, **Myuki Hirai**, pelas noites sem dormir, que fizeram com que este trabalho tomasse forma.

Ao **Francisco Gustavo da Silveira Jr**, pelas belas figuras.

Ao **IPEN**, pela infraestrutura.

Ao **CNPq**, pela bolsa (141950/2005-6), à **CAPES** pela bolsa sanduíche (BEX 3982/07-6), ao Projeto **CTENERG** 504793/2004-0 e à **FAPESP** pelo apoio financeiro.

***RESUMO***

---

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES PT-TERRAS RARAS/C PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DO TIPO PEMFC

**Thais Aranha de Barros Santoro**

## RESUMO

Os eletrocatalisadores Pt/C e Pt-Terras Raras/C (terras raras = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu) foram preparados (20% em massa e razão atômica Pt-TR de 50:50) pelo método de redução por álcool, usando  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) e Terras Raras  $\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) como fonte de metais, etileno glicol como solvente e agente redutor e, o carbono Vulcan XC72, como suporte. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), análises de difração de raios X (DRX) e microscopia de transmissão eletrônica (TEM). As análises por EDX mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores Pt-TR/C preparados foram similares às composições nominais de partida. Em todos os difratogramas, observa-se um pico largo em aproximadamente  $2\theta = 25^\circ$  o qual foi associado ao suporte de carbono Vulcan XC72 e quatro outros picos de difração em aproximadamente  $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$  e  $82^\circ$  os quais são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e suas ligas. Para os eletrocatalisadores Pt-TR/C também foram observadas fases nos difratogramas de raios X referentes aos óxidos de terras raras. Foram preparados eletrocatalisadores Pt-La/C com diferentes razões atômicas. Micrografias de transmissão eletrônica apresentaram uma razoável distribuição das partículas de Pt no suporte de carbono com algumas aglomerações, o que está de acordo com os resultados de difração de raios X. O desempenho para a oxidação de CO, metanol e etanol foi investigada através de voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A atividade eletrocatalítica dos eletrocatalisadores Pt-TR/C, em especial PtLa/C, foram maiores que do Pt/C. A investigação por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para a oxidação de etanol com os eletrocatalisadores PtLa/C mostrou que o acetoaldeído e o ácido acético foram os principais produtos formados. O eletrocatalisador PtLa/C (30:70) apresentou melhores resultados para a reação de redução de oxigênio, oxidação de metanol e etanol, e a temperaturas superiores a  $30^\circ\text{C}$  para oxidação de monóxido de carbono.

***ABSTRACT***

---

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PT-RARE EARTH/C ELECTROCATALYSTS FOR PEM FUEL CELLS

Thais Aranha de Barros Santoro

### ABSTRACT

Pt - rare earth/C electrocatalysts (rare earth = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu) were prepared (20 wt.% and Pt-to-RE atomic ratio of 50:50) by an alcohol reduction process using  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) and rare earth (III) chlorides (Aldrich) as metal sources, ethylene glycol as solvent and reducing agent, and Vulcan XC72 as support. The electrocatalysts were characterized by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-Ray Diffractometry (XRD) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). The energy dispersive x-ray spectroscopy analysis showed that the Pt-Rare Earth atomic ratios obtained for all electrocatalysts were similar to those used in the preparations. In all diffractograms, it was observed a broad peak at about  $25^\circ$  which was associated to the Vulcan XC72 support material and four peaks at approximately  $2\theta=40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$  and  $82^\circ$ , which were associated to the (111), (200), (220), (311), and (222) planes, respectively, of the face-centered cubic (fcc) structure characteristic of platinum and platinum alloys. For the Pt-Rare Earth/C electrocatalysts, it was also observed peaks related to the rare earth oxides on the X ray difratograms. PtLa/C electrocatalysts were prepared at different atomic ratio. Transmission electronic microscopy micrographs of electrocatalysts showed a reasonable distribution of the Pt particles on the carbon support with some agglomerations, which is in agreement with x-ray difratometry result. The performance for CO, methanol and ethanol oxidation was investigated by cyclic voltammetry, chronoamperometry and *Fourier* transform infrared spectroscopy spectroscopy. The electrocatalytic activity of the Pt-Rare Earth/C electrocatalyst, specially PtLa/C, were higher than that of the Pt/C electrocatalyst. *Fourier* transform infrared spectroscopy studies for ethanol oxidation on Pt- Rare Earth/C electrocatalyst showed that acetaldehyde and acetic acid were the main products. The PtLa/C (30:70) electrocatalyst presented the best results for oxygen reduction reaction, methanol and ethanol oxidation and for carbon monoxide oxidation at temperatures higher than  $30^\circ\text{C}$ .



## SUMÁRIO

	<i>Página</i>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>29</b>
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: BREVES CONSIDERAÇÕES.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.1 Célula com membrana polimétrica (PEMFC) .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1.2 Célula de álcool direto (DAFC) .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1.3 Conjunto de eletrodo de membrana (MEA) .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1.3.1 Eletrocatalizadores para células a combustível tipo PEMFC.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1.3.1.1 Mecanismo Bifuncional .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1.3.1.2 Catodo .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1.3.1.3 Anodo .....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 TERRAS RARAS .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.1 Propriedades das terras raras .....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.1.1 Luminescência e fluorescência .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.1.2 Cloretos .....</b>	<b>50</b>

---

3.2.1.3	Radioatividade natural .....	50
3.2.1.4	Magnetismo e supercondutividade .....	51
3.2.1.5	Basicidade .....	51
3.2.1.6	Óxidos.....	51
3.2.1.7	Hidróxidos .....	52
<b>3.3</b>	<b>ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....</b>	<b>53</b>
3.3.1	Variação de dipolo durante vibrações e rotações .....	55
3.3.1.1	Transições rotacionais .....	56
3.3.1.2	Transições vibracionais/rotacionais.....	56
3.3.1.2.1	Tipos de vibrações moleculares .....	56
3.3.2	Medidas ópticas com Transformada de <i>Fourier</i> .....	58
3.3.2.1	Vantagens inerentes à espectroscopia com transformada de <i>Fourier</i> .....	58
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>61</b>
4.1	<b>MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL .....</b>	<b>62</b>
4.2	<b>ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....</b>	<b>63</b>
4.3	<b>ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>63</b>

---

<b>4.4</b>	<b>MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM).....</b>	<b>64</b>
<b>4.5</b>	<b>ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO .....</b>	<b>64</b>
<b>4.6</b>	<b>INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA OXIDAÇÃO DE CO<sub>ADS</sub>, METANOL E ETANOL .....</b>	<b>65</b>
<b>4.7</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE <i>FOURIER</i> (FTIRS) .....</b>	<b>66</b>
<b>4.8</b>	<b>MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE MEA'S .....</b>	<b>67</b>
<b>4.8.1</b>	Tratamento da membrana .....	67
<b>4.8.2</b>	Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e dos MEA's .....	68
<b>4.9</b>	<b>CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO .....</b>	<b>68</b>
<b>5</b>	<b>ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....</b>	<b>72</b>
<b>5.2</b>	<b>DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>74</b>
<b>5.3</b>	<b>MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA (TEM).....</b>	<b>77</b>
<b>5.4</b>	<b>INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO .....</b>	<b>80</b>
<b>5.5</b>	<b>CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>5.6</b>	<b>REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CO<sub>ADS</sub> .....</b>	<b>84</b>
<b>5.6.1</b>	Voltametria cíclica .....	84

---

5.6.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) para eletro-oxidação de monóxido de carbono.....	90
5.7	<b>REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL.....</b>	<b>95</b>
5.7.1	Voltametria cíclica .....	95
5.7.2	Cronoaperometria .....	97
5.7.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) para eletro-oxidação de metanol.....	98
5.8	<b>REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL .....</b>	<b>101</b>
5.8.1	Voltametria cíclica .....	102
5.8.2	Cronoamperometria .....	104
5.8.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) para eletro-oxidação de etanol.....	106
	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>115</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b>	Esquema de funcionamento das células a combustível ácida ...	34
<b>FIGURA 2.</b>	Conjunto Eletrodos - Membrana ( <i>Membrane Electrode Assembly - MEA</i> ).....	37
<b>FIGURA 3.</b>	Esquema do procedimento do método de redução por álcool ....	40
<b>FIGURA 4.</b>	Esquema de possíveis mecanismos para a reação de redução de oxigênio em meio ácido. O primeiro é um mecanismo ilustrado pelo modelo de <i>Griffith</i> . O segundo é um mecanismo ilustrado pelo modelo de <i>Paulling</i> . O terceiro, mecanismo ilustrado pelo modelo de ponte (PAULUS, 2002) .....	43
<b>FIGURA 5.</b>	Esquema de possíveis mecanismos para a reação de oxidação do etanol .....	45
<b>FIGURA 6.</b>	Representação gráfica de um espectro infravermelho para o dimetilsulfóxido onde na abscissa representa-se o número de onda e na ordenada a transmitância .....	54
<b>FIGURA 7.</b>	Representação gráfica de um espectro infravermelho para o 2,3 dimetil butano onde na abscissa representa-se o comprimento de onda e o número de onda e na ordenada a transmitância (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002) .....	57
<b>FIGURA 8.</b>	Difratogramas de raios x para os diferentes catalisadores Pt-TR/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando-se um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), varredura em $2\theta$ de $20^\circ$ à $90^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .....	74

- FIGURA 9.** Difractogramas de raios X para as diferentes composições de catalisadores PtLa/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando-se um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), varredura em  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  ..... 76
- FIGURA 10.** Microscopia de transmissão eletrônica efetuada com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV) para os eletrocatalisadores **A)** Pt/C 10nm, **B)** Pt/C 20nm, **C)** PtLa/C (50:50) 10nm **D)** PtLa/C (50:50) 20nm, **E)** PtLa/C (30:70) 10nm e **F)** PtLa/C (30:70) 20nm..... 78
- FIGURA 11.** Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C, PtSm/C, PtDy/C, PtHo/C, PtTb/C, Pt/C e Pt/C comercial E-TEK para a reação de redução de oxigênio em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio a uma velocidade de rotação de 2000rpm. Estado estacionário obtido após dois minutos de operação em cada potencial de 1V a 0,3V, com uma variação de 0,05V ..... 80
- FIGURA 12.** Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50), PtLa/C (60:40), PtLa/C (90:10), Pt/C e Pt/C comercial E-TEK para a reação de redução de oxigênio em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio a uma velocidade de rotação de 2000rpm. Estado estacionário obtido após dois minutos de operação em cada potencial de 1V a 0,3V, com uma variação de 0,05V ..... 81

- FIGURA 13.** Região de polarização por ativação das curvas de polarização realizadas com os eletrocatalisadores PtLa/C, PtSm/C, Pt/C e Pt/C E-TEK. MEAs com Nafion® 115 e tecido de carbono. Eletrodos preparados pela técnica de pintura por pincel, anodo com 0,4 mg de Pt cm<sup>-2</sup> Pt/C E-TEK e catodo com 0,2 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> de Pt-TR/C. Alimentação H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> ..... 83
- FIGURA 14.** Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,85V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup> ..... 85
- FIGURA 15.** Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (50:50) para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,85V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup> ..... 86
- FIGURA 16.** Voltamograma cíclico do eletrocatalisador Pt/C para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. de 30 a 70°C com variação de 10°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,9V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup> ..... 87

- FIGURA 17.** Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (50:50) para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. de 30 a 70°C com variação de 10°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,9V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup> ..... 88
- FIGURA 18.** Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (30:70) para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. de 30 a 70°C com variação de 10°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,9V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup> ..... 88
- FIGURA 19.** FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de CaF<sub>2</sub>. Espectros obtidos para oxidação de CO<sub>ads</sub> a 23°C com luz polarizada p, 128 *scans* com 8cm<sup>-1</sup> de resolução e potenciais de 0,20V a 0,90V com intervalos de 0,05V. **(a)** e **(b)** Pt/C, **(c)** e **(d)** PtLa/C (50:50), **(e)** e **(f)** PtLa/C (30:70)..... 91
- FIGURA 20.** FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de CaF<sub>2</sub>. Espectros obtidos para oxidação de CO<sub>ads</sub> a 40°C com luz polarizada p, 128 *scans* com 8cm<sup>-1</sup> de resolução e potenciais de 0,20V a 0,90V com intervalos de 0,05V. **(a)** e **(b)** Pt/C, **(c)** e **(d)** PtLa/C (50:50), **(e)** e **(f)** PtLa/C (30:70)..... 92



- 
- FIGURA 21.** Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $30^\circ\text{C}$  para cada potencial na reação da oxidação de CO, com catalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50) e Pt/C suportados em carbono normalizado por g de Pt..... 93
- FIGURA 22.** Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $40^\circ\text{C}$  para cada potencial na reação da oxidação de CO, com catalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50) e Pt/C ..... 94
- FIGURA 23.** Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C para a eletro-oxidação de metanol a temperatura ambiente, na presença do eletrólito suporte  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , voltamogramas registrados de  $0,05$  à  $0,90\text{V}$  *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$  ..... 95
- FIGURA 24.** Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (50:50) com variação de temperatura de  $30$  a  $70^\circ\text{C}$  para a eletro-oxidação de metanol, na presença do eletrólito suporte  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , voltamogramas registrados de  $0,05$  à  $0,90\text{V}$  *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de  $2 \text{ mV s}^{-1}$  ..... 96
- FIGURA 25.** Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C (30:70) PtLa/C (50:50) e Pt suportados em carbono para a reação de oxidação de metanol em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{CH}_3\text{OH}$   $2\text{mol L}^{-1}$ . Estado estacionário obtido após  $900$  segundos de operação a  $0,60\text{V}$  ..... 97

- FIGURA 26.** FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de metanol a  $25^\circ\text{C}$  com luz polarizada p, 128 *scans* com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de 0,05V a 0,45V com intervalos de 0,05V. Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70), eletrólito  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$   $1\text{ mol L}^{-1}$  ..... 99
- FIGURA 27.** FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de metanol a  $25^\circ\text{C}$  com luz polarizada p, 128 *scans* com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de 0,50V a 0,90V com intervalos de 0,05V. Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70), eletrólito  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$   $1\text{ mol L}^{-1}$  ..... 100
- FIGURA 28.** Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343\text{ cm}^{-1}$ ) para cada potencial na reação da oxidação de metanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70) ..... 101
- FIGURA 29.** Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70).para a eletro-oxidação de metanol a  $30^\circ\text{C}$ , na presença do eletrólito suporte  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $1\text{ mol L}^{-1}$ , voltamogramas registrados de 0,05 à 0,90V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$  ..... 102
- FIGURA 30.** Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C para a eletro-oxidação de metanol a  $60^\circ\text{C}$ , na presença do eletrólito suporte  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $1\text{ mol L}^{-1}$ , voltamogramas registrados de 0,05 à 0,90V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$  ..... 103

- FIGURA 31.** Cronoamperometria dos electrocatalisadores PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C para a reação de oxidação de etanol em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Estado estacionário obtido após 900 segundos de operação a  $0,55\text{V}$  e  $30^\circ\text{C}$  ..... 104
- FIGURA 32.** Cronoamperometria dos electrocatalisadores PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C para a reação de oxidação de etanol em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Estado estacionário obtido após 900 segundos de operação a  $0,55\text{V}$  e  $40^\circ\text{C}$  ..... 105
- FIGURA 33.** FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de etanol a  $25^\circ\text{C}$  com luz polarizada p, 128 scans com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de  $0,05\text{V}$  a  $0,45\text{V}$  com intervalos de  $0,05\text{V}$ . Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70), eletrólito  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 107
- FIGURA 34.** FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de etanol a  $25^\circ\text{C}$  com luz polarizada p, 128 scans com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de  $0,50\text{V}$  a  $0,90\text{V}$  com intervalos de  $0,05\text{V}$ . Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70), eletrólito  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 108
- FIGURA 35.** Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343 \text{ cm}^{-1}$ ) para cada potencial na reação da oxidação de etanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70) ..... 109

---

<b>FIGURA 36.</b> Intensidade da banda de ácido acético ( $1278\text{ cm}^{-1}$ ) para cada potencial na reação da oxidação de etanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70) .....	110
<b>FIGURA 37.</b> Relação CO <sub>2</sub> versus ácido acético para cada potencial na reação da oxidação de etanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70) .....	111
<b>FIGURA 38.</b> Esquema da eletro-oxidação do etanol sobre eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C (IWASITA & PASTOR, 1994)	112

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b>	Mecanismos de contaminação por CO e liberação de sítios ativos de Pt (FRANCO, 2005).....	41
<b>TABELA 2.</b>	Teor de TR na lantanita (ABRÃO, 1994) .....	48
<b>TABELA 3.</b>	Cores dos íons trivalentes dos lantanídeos divididos em duas séries, do La ao Gd e do Lu ao Gd (ABRÃO, 1994) .....	49
<b>TABELA 4.</b>	Divisão em radiação no infravermelho próximo, médio e distante para um espectro infravermelho (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002) .....	53
<b>TABELA 5.</b>	Razões atômicas Pt:TR para os eletrocatalisadores de platina-terras raras através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X efetuada com microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20kev com microanalisador EDAX DX-4 .....	72
<b>TABELA 6.</b>	Razões atômicas Pt:La para os eletrocatalisadores de platina-lantânio através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X efetuada com microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20kev com microanalisador EDAX DX-4 .....	73
<b>TABELA 7.</b>	Tamanho médio de cristalito para os catalisadores Pt-TR, obtido a partir do plano cristalino (220), utilizando a equação de <i>Scherrer</i> .....	75
<b>TABELA 8.</b>	Tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C, obtido a partir do plano cristalino (220), utilizando a equação de <i>Scherrer</i> .....	77

---

<b>TABELA 9.</b> Tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C, obtido a partir da contagem de partículas pelo Image Pró Plus 6 das micrografias de TEM.....	79
<b>TABELA 10.</b> Potencial de início de oxidação de CO adsorvido a 0,20V para os eletrocatalisadores Pt/C, PtLa/C (30:70) e Pt La/C (50:50), nas temperaturas 30, 40, 50, 60 e 70°C... ..	85

## **1 INTRODUÇÃO**

---

## 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de células a combustível apresenta várias aplicações de interesse as quais incluem, entre outras, os geradores de energia estacionários e a eletrotração. Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos como fonte estacionária e, também, como fonte móvel de energia é a do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) (HWANG *et al*, 2008; MARCINKOSKI, KOPASZ, BENJAMIN, 2008).

Essas células, que utilizam uma membrana de intercâmbio de prótons como eletrólito, consistem de um anodo, no qual o combustível é oxidado, e um catodo, no qual o oxigênio, usualmente do ar ambiente, é reduzido.

Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz água como único produto da reação, ou seja, não há produção de poluentes. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha, assim formada, produz trabalho elétrico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, catalisadas na superfície dos eletrodos, empregando a platina (Pt) como eletrocatalisador (BLOMEN & MUGERWA, 1993; SANTORO, 2004).

No entanto, dentre as reações que ocorrem em uma célula a combustível do tipo PEMFC alimentada com hidrogênio e oxigênio, a mais lenta é a de redução do oxigênio. Teoricamente, essa reação ocorre a um potencial de 1,23V, mas, na prática, esse valor alcança potenciais em torno de 0,8 a 1,0V (SOUZA *et al*, 1997; VIELSTICH, LAMM, GASTEIGER, 2003; WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000; LIMA, 2006), esse fato atesta a alta complexidade dessa reação do ponto de vista cinético e mecanístico. Assim, muitos sistemas de catalisadores binários e ternários, a base de Pt, têm sido estudados para a reação de redução de oxigênio (HITMI *et al*, 1994; OLIVEIRA NETO *et al*, 1999; APPLEBY & FOULKES, 1999; RAGHUVVEER *et al*, 2001).

Outras linhas de pesquisa estão centradas na confecção e desenvolvimento de novos anodos para as células a combustível do tipo PEMFC, considerando o uso de um combustível reformado que, normalmente, gera uma mistura de hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Esses

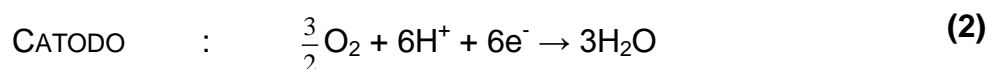
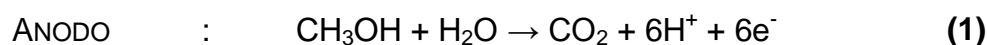


produtos de reforma podem levar à desativação do anodo e à drástica queda de desempenho da célula. Em consequência desses processos, a purificação da mistura resultante torna-se necessária, pois, em células a combustível do tipo PEMFC, são toleráveis somente níveis de 10ppm de CO.

O monóxido de carbono produzido pode adsorver-se fortemente sobre os sítios ativos de platina, levando à desativação do eletrocatalisador, pois, sobre a platina, as espécies oxigenadas necessárias, para a oxidação do CO a, são formadas somente em potenciais acima de 0,7V, evidenciando a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários que forneçam as espécies oxigenadas em menores potenciais em relação à platina (FRANCO, LINARDI, ARICÓ; 2001, BABU *et al*, 2008). Em termos de desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários, em estudos para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, a adição das terras raras (TR) à platina seria uma proposta bastante viável. Esses elementos diferem dos elementos de transição comumente usados como cocatalisadores, por possuírem elétrons de valência f mais internos, ou seja, protegidos do ambiente químico, e apresentarem, em sua maioria, o estado de oxidação trivalente como mais estável. Uma terceira característica importante desses materiais é a propriedade de formar óxidos estáveis na presença de oxigênio, inclusive nos potenciais de interesse para aplicações tecnológicas, ou seja, potenciais de 0,3 a 0,5V (ABRÃO, 1994).

Nos últimos anos, as células que utilizam alcoóis, diretamente como combustíveis (*Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC*), vêm despertando bastante interesse devido às vantagens, como a prescindibilidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo pela reforma de hidrocarbonetos, além de permitir que toda a estrutura atual seja utilizada para a sua distribuição (IWASITA *et al*, 1992).

As reações que ocorrem em células a metanol direto (DMFC), são representadas pelas EQUAÇÕES 1 e 2 (SPINACÉ, 2004).



A reação de eletro-oxidação completa do metanol produz seis elétrons e o potencial padrão teórico da DMFC (1,20V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (1,23V) alimentada por hidrogênio. Entretanto, a reação é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ), resultando em potenciais operacionais menores aos esperados. A oxidação desses intermediários a  $\text{CO}_2$  requer a participação de espécies que contenham oxigênio (OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) que devem, também, ser formadas em sítios ativos do eletrocatalisador (HITMI *et al*, 1994; FUJIWARA, FRIEDRICH, STIMMING, 1999; IANNIELLO *et al*, 1999; OLIVEIRA NETO *et al*, 1999). As TR, por possuírem interessantes propriedades quanto à formação de óxidos, poderiam ser adicionadas à platina e, posteriormente, aplicadas nos estudos para a eletro-oxidação do metanol. A expectativa é a de que a adição das TR resulte em eletrocatalisadores mais ativos do que a platina pura para essa reação (ABRÃO, 1994).

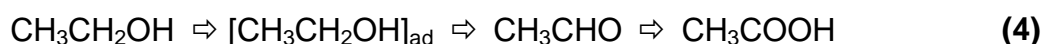
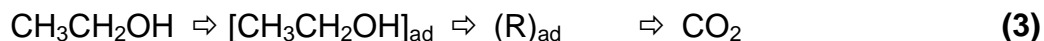
Nos últimos anos, o etanol vem sendo considerado uma alternativa ao metanol para os estudos em células a combustível, por possuir menor toxicidade e ser obtido a partir de fontes renováveis (WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000; PAIKA, KIMA, HAN, 2009).

No Brasil, o uso direto do etanol como combustível em células é mais interessante do que o uso do metanol, pois o etanol é produzido em larga escala, e também possui alta densidade de energia que corresponde a 12 elétrons por molécula na sua eletro-oxidação total. Entretanto, a conversão total do etanol a  $\text{CO}_2$  é o principal problema na eletrocatalise deste álcool, devido à complexidade da ruptura da ligação carbono-carbono (SPINACÉ *et al*, 2005).

A completa oxidação do etanol acarreta a quebra da ligação C-C e a formação de duas ligações C-O do fragmento metil do etanol, além da oxidação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  formado do fragmento alcoólico. A eficiência na quebra da ligação C-C na oxidação de etanol é a chave para tornar o etanol um combustível viável para ser aplicado diretamente em células a combustível. Até o presente momento essa eficiência foi relativamente baixa, sendo os principais produtos da oxidação direta: acetaldeído, dióxido de carbono e ácido acético. Dessa maneira, a eletro-

oxidação de etanol é complexa, uma vez que ocorrem várias reações sequenciais e paralelas.

Os possíveis passos para a eletro-oxidação de etanol, em solução ácida, podem ser resumidos no seguinte esquema de reações paralelas (EQUAÇÕES 3 e 4):



onde  $(\text{R})_{\text{ad}}$  representa os intermediários adsorvidos na superfície do catalisador.

A fragmentação de etanol na superfície do catalisador gera adsorbatos estáveis, tema de muitos estudos, usando as técnicas de espectrometria de infravermelho *in situ* (FTIR) e espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS) (RODRIGUEZ *et al*, 2000; IWASITA & VIELSTICH, 1988; IWASITA *et al*, 1989). Os adsorbatos formados na adsorção oxidativa de etanol têm sido identificados como:  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $(=\text{COHCH}_3)$ ,  $-\text{COCH}_3$ , além de CO nas superfícies do eletrodo. Nos estudos com FTIR e DEMS para a eletro-oxidação do etanol foi observado que somente  $\text{CO}_2$  foi detectado como produto da oxidação dos adsorbatos de etanol, sugerindo que o  $\text{CO}_2$  é formado por intermediários adsorvidos fortemente no eletrodo, enquanto os produtos, como o acetaldeído e o ácido acético são formados de intermediários adsorvidos fracamente (IWASITA *et al*, 1992; IWASITA & PASTOR, 1994).

Para a eletro-oxidação do etanol sobre platina foi observada a formação de acetaldeído e ácido acético como os principais produtos, indicando que a reação é incompleta. Também foi visto que a platina é rapidamente desativada devido a aos intermediários fortemente adsorvidos, formados nas múltiplas etapas que ocorrem na eletro-oxidação do etanol. Essas informações confirmam a necessidade do desenvolvimento de novos eletrocatalisadores binários e ternários para a eletro-oxidação do etanol, sendo que a adição de TR à platina é uma alternativa bastante viável devido às suas características já descritas.

A viabilidade do uso de metanol e etanol, como combustíveis de células PEMFC, tem sido vastamente estudada e comprovada, empregando-se sistemas de catalisadores binários e ternários (HABLE & WRIGHTON, 1993; HITMI *et al*, 1994; GÖTZ & WENDT, 1998; FUJIWARA, FRIEDRICH, STIMMING, 1999; IANNIELLO *et al*, 1999; OLIVEIRA NETO *et al*, 1999; OLIVEIRA NETO *et al*, 2002; FRANCO, LINARDI, ARICÓ, 2001; FRANCO *et al*, 2003). Entretanto, o uso de TR como cocatalisadores, caracterizou o ineditismo deste estudo, cujo objetivo referiu-se à influência dos elementos Dy, Tb, La, Ce, Er, Eu, Pr, Nd e Sm, junto à Pt, em sistemas binários, para a eletro-oxidação do metanol e etanol e à redução do oxigênio.

O emprego destes sistemas é bastante promissor e já foi o centro de interesses de trabalhos anteriores do Grupo de Células PEMFC do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) (FRANCO, 2005), sendo, então, uma continuidade nessa linha de estudo.

Dentre as TR investigadas, o La apresentou resultados interessantes e foi o escolhido para uma análise mais aprofundada.

## **2 OBJETIVOS**

---

## 2 OBJETIVOS

- Preparação de diferentes catalisadores de Pt-TR suportadas em carbono pelo método da redução por álcool,
- Caracterização físico-química destes materiais por Espectroscopia de energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM),
- O estudo da influência das TR lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y) e escândio (Sc), junto a platina em sistemas binários, caracterizou o ineditismo deste trabalho.
- Seleção de uma terra-rara para avaliação eletroquímica para a reação de redução de oxigênio e reações de oxidação do metanol, etanol e monóxido de carbono por voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier in situ*,

### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

---

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL: BREVES CONSIDERAÇÕES

O princípio das células a combustível foi primeiramente observado pelo físico britânico Sir William R. Grove no *Royal Institution* na cidade de Londres, em 1839 (BAKER & MARU, 1997; VIGIER, 2006).

Células a combustível, no entanto, permaneceram não mais do que curiosidades de laboratório por mais de um século. Apenas nos anos 60 a *National Aeronautics and Space Administration (NASA)* desenvolveu versões desse aparato para suprir energia em aeronaves usadas na missão espacial *Gemini* (SANTORO, 2004).

As células a combustível atuam como estações de geração distribuída de energia, gerando eletricidade com o oxigênio do ar e qualquer combustível rico em hidrogênio, tais como metanol, etanol, e até mesmo derivados do petróleo (gasolina e gás natural). No entanto, dentre as várias possibilidades de combustíveis, apenas o uso de hidrogênio puro emite somente vapor de água, sendo, nesse caso, considerado de emissão zero (BAKER & MARU, 1997).

O uso das células a combustível traz um aproveitamento muito superior do combustível primário (WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000).

Ao contrário dos motores a combustão, que têm sua eficiência teórica máxima determinada pelo Ciclo de *Carnot*, a eficiência teórica máxima das células a combustível é dada pelo quociente entre a energia livre de reação  $\Delta G_r$  e a entalpia da reação  $\Delta H_r$ , conforme a EQUAÇÃO (5). A célula a combustível transforma diretamente a energia química em eletricidade e calor, em lugar de



combustão seguida de trabalho mecânico, como nos motores à combustão interna. Portanto, sua eficiência de conversão até 1100°C pode ser muito maior.

$$\varepsilon_{ideal} = \frac{\Delta G_R}{\Delta H_R} \quad (5)$$

Atualmente, a tecnologia de célula a combustível apresenta-se como uma das mais promissoras fontes de energia para a humanidade, podendo ser utilizada em aplicações estacionárias em residências, hospitais, entre outros, ou fontes móveis de energia em veículos terrestres, marítimos ou espaciais (SANTORO, 2004), ou, ainda, como substituição de baterias em aplicações portáteis.

A conversão de energia na célula a combustível ocorre por meio de duas reações eletroquímicas parciais em dois eletrodos, separados por um eletrólito apropriado, ou seja, a oxidação de um combustível no anodo e a redução de um oxidante no catodo.

Como principais componentes das células a combustível observa-se o anodo, eletrodo do combustível, no qual ocorre sua oxidação, e que fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação e conduz elétrons para o circuito externo. O catodo é o eletrodo do oxigênio em que ocorre a redução, e que fornece a interface entre o oxigênio e o eletrólito, catalisa a reação de redução e conduz elétrons do circuito externo até a reação catódica. O eletrólito transporta espécies iônicas envolvidas nas reações eletrolíticas e previne a condução eletrônica entre os eletrodos (curto circuito). Outros componentes indispensáveis são as camadas difusoras; placas bipolares com canais de distribuição de gases e vedações compatíveis com os *MEAs* (*Membrane Electrode Assembly*) (COOPER, 2004; BRUIJN, DAM, JANSSEN, 2008; ZHANG et al, 2009).

FIG.1 ilustra o funcionamento de uma célula a combustível PEMFC.

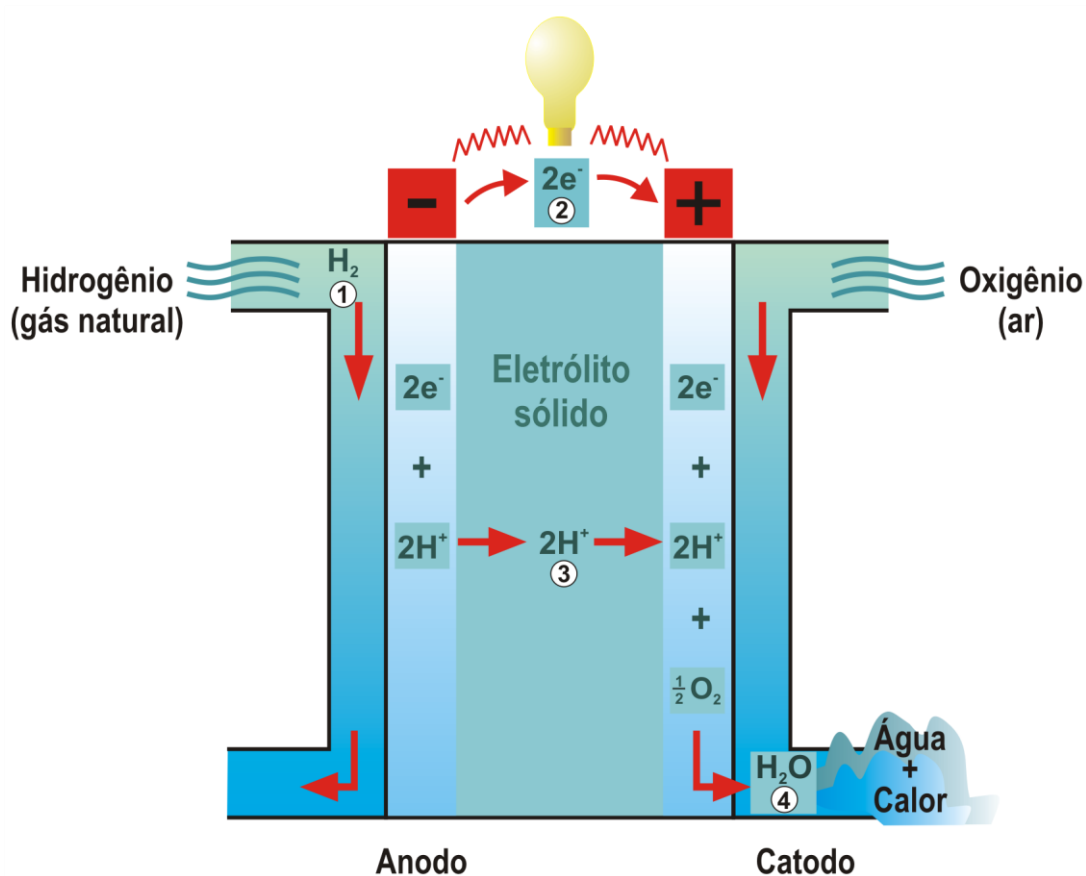


FIGURA 1. Esquema de funcionamento das células a combustível PEMFC.

FONTE: GRUPO ELECTROCELL (2009)

Em [1] o hidrogênio perde elétrons no anodo formando  $H^+$ , que migra pela membrana em direção ao catodo. Em [2] os elétrons livres atravessam um circuito externo enquanto em [3] o íon  $H^+$  difunde-se pelo fino eletrólito. No catodo, os íons  $H^+$ , elétrons e o oxigênio se combinam [4] formando água.

A classificação das células a combustível pode ser feita de acordo com a temperatura de operação, o tipo do combustível, do oxidante e do eletrólito e da sua aplicação. Os vários tipos de células envolvem materiais constituintes distintos e técnicas de construção diversas.

As principais células de baixa temperatura de operação (até  $200^{\circ}C$ ) são: a alcalina (*Alkaline Electrolyte FuelCell - AFC*), a de membrana polimérica (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC*), a de álcool direto (*Direct Alcohol Fuel Cell - DAFC*) e a de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC*).

As principais de alta temperatura de operação (acima de 200°C) são: a de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC*) e a de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*).

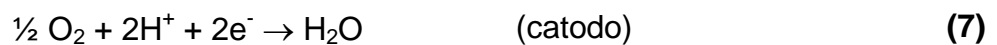
A seguir descrevem-se algumas características das células que possuem relevância para este estudo.

### 3.1.1 Célula com membrana polimérica (PEMFC)

Essa célula tem sido desenvolvida para propulsão de veículos automotores como automóveis e ônibus, espaçonaves e unidades estacionárias de pequeno (1 a 10 KW) e médio portes (100KW a 27MW).

A primeira maior aplicação desse sistema foi no projeto espacial *Gemini* (SANTORO, 2004).

As reações envolvidas nesta célula são:



O eletrodo da PEMFC é constituído por partículas de carvão ativo (*carbon black*) com platina ancorada em sua superfície. Essas partículas de carvão são recobertas pelo próprio material da membrana, maximizando a interface trifásica, condução eletrônica, iônica e gás. Esses eletrodos são chamados de EDS (Eletrodos de Difusão Gasosa) (BRUIJN, DAM, JANSSEN, 2008).

As vantagens dessa célula compreendem a operação na faixa de 65°C a 90°C, que facilita aplicações portáteis e móveis, a alta densidade de potência e eficiência elevada e a operação flexível (fácil “liga e desliga”). Por ser robusta, é mais adequada para unidades móveis e, mesmo utilizando ar como alimentação no catodo, apresenta emissão zero para NO<sub>x</sub> (HOGARTH, COSTA, LU, 2005).

Como desvantagens pode-se considerar o custo da membrana (MARCINKOSKI, KOPASZ, BENJAMIN, 2008) e do catalisador; a contaminação do catalisador por CO (sensível a CO acima de 10 ppm), exigindo etapas de purificação para hidrogênio proveniente de reforma de hidrocarbonetos e alcoóis.

### 3.1.2 Célula de álcool direto (DAFC)

As células de álcool direto podem utilizar metanol ou etanol como principais mais pesquisados (BAI, 2007).

As DAFCs têm seus componentes semelhantes aos da célula PEMFC. Durante seu funcionamento ocorrem reações de oxidação direta do álcool. No entanto, os produtos de reações intermediárias provocam o envenenamento da Pt por CO, que promove uma significativa diminuição na densidade de corrente e potência da célula (WU, WANG, WANG, 2002; ANTOLINI et al, 2005; CHEN *et al*, 2006; RODRIGUEZ *et al*, 2006; WANG, HUANG, YEH, 2007).

Normalmente, o eletrodo da DAFC é constituído por partículas de carvão ativo com platina e rutênio ancorados em sua superfície, semelhante aos eletrodos da célula PEMFC.

O eletrólito utilizado é a membrana de Nafion<sup>®</sup> que não é ideal, pois é permeável ao álcool, possibilitando a ocorrência de potenciais mistos na célula (TANG & LU, 2006).

Uma solução intermediária seria a reforma do álcool, produzindo hidrogênio, o qual seria, então, usado numa célula tipo PEMFC.

As reações envolvidas numa DAFC com metanol estão representadas nas EQUAÇÕES 1 e 2, as com etanol nas EQUAÇÕES 3 e 4.

A maior vantagem desse tipo de célula é a utilização da oxidação direta do metanol ou etanol, combustível líquido, e não de hidrogênio gasoso, considerando-se ser mais adequado a várias aplicações com destaque para as móveis como *notebooks* e celulares, além dos veículos automotores (XUA, 2005).

### 3.1.3 Conjunto de eletrodo de membrana (MEA)

Tanto a PEMFC quanto a DAFC consistem em uma membrana polimérica sólida que funciona como eletrólito, conduzindo os íons  $H^+$  quando umidificada, também funcionando como isolante elétrico, localizada entre os eletrodos de difusão gasosa, constituídos por partículas de carvão ativo com platina (catalisador) ancorada em sua superfície, formando um sanduíche. Os eletrodos de difusão gasosa possuem uma camada catalítica, em que se encontra o eletrocatalisador (Pt) e uma camada difusora. A camada difusora pode ser composta de papel ou de tecido de carbono com canais hidrofóbicos, distribuindo os gases, uniformemente, pela camada catalítica. Na FIG.2 observa-se o denominado conjunto Eletrodos-Membrana (EME, do inglês MEA- Membrane Electrode Assembly) (BLOMEN & MUGERWA, 1993; DEBE, 2001; HOGARTH, COSTA, LU, 2005; HWANG *et al*, 2008).

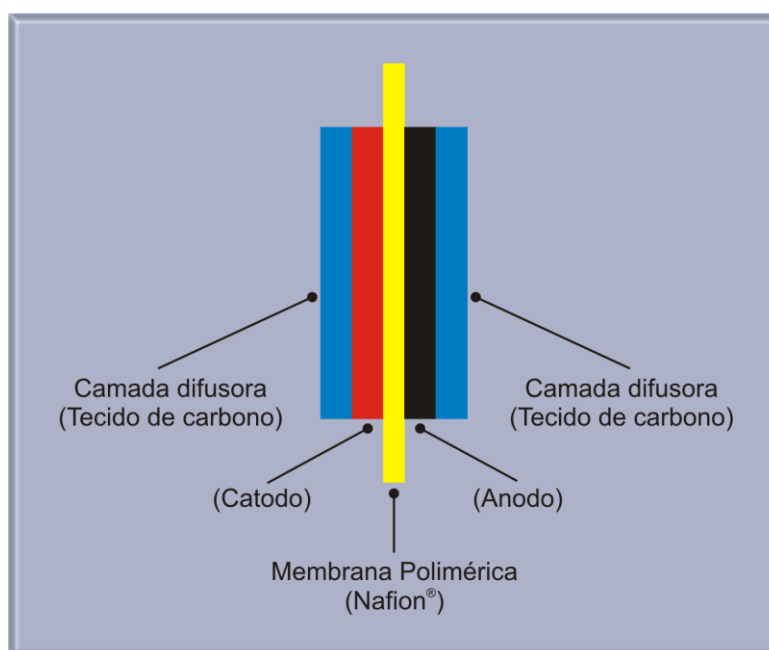


FIGURA 2. Conjunto Eletrodos-Membrana (*Membrane Electrode Assembly - MEA*).  
FONTE: Elaborado pela autora.

A membrana separa as semirreações e permite a passagem de prótons para completar a reação global. Os elétrons gerados nesse processo criam a corrente no circuito externo que pode ser aproveitada para outros fins. Essa camada possibilita o suprimento de vapor de água até a membrana, mantendo-a úmida e, por meio de seus poros a água líquida formada no catodo é retirada, evitando o acúmulo prejudicial ao funcionamento da célula. Esses fenômenos ocorrem, pois o tecido ou papel de carbono possui poros hidrofóbicos tratados com PTFE (HOGARTH, COSTA, LU, 2005; BRUIJN, DAM, JANSSEN, 2008; BULLETIN, 2002).

### **3.1.3.1 Eletrocatalizadores para células a combustível tipo PEMFC**

Várias metodologias de preparação de eletrocatalisadores têm sido empregadas nas pesquisas atuais para as células a combustível de metanol e etanol direto, dificultando uma comparação direta desses resultados. Nesses estudos observam-se diferenças na morfologia do catalisador, no tamanho médio de partícula e nos desempenhos eletroquímicos, para reações com um mesmo tipo de eletrocatalisador. Os fatos descritos atestam que a metodologia de preparação empregada é de fundamental importância, pois o desempenho do catalisador é extremamente dependente do método de preparação (GÖTZ & WENDT, 1998; FUJIWARA, FRIEDRICH, STIMMING, 1999; FRANCO, LINARDI, ARICÓ, 2001).

Dentre as diferentes metodologias estudadas na literatura, tem-se observado que os métodos de impregnação e o de redução química do metal precursor por borohidreto de sódio, não possibilitam um controle satisfatório do tamanho e da distribuição das nanopartículas metálicas formadas. Já, o coloidal, possui a vantagem de produzir nanopartículas metálicas pequenas, uniformes e bem distribuídas. No entanto, essa metodologia de preparação é bastante complexa e apresenta um alto custo, que poderia não ser economicamente viável para aplicações em grandes processos industriais. Uma alternativa tem sido a adoção do método da redução por álcool desenvolvido no laboratório de células a

combustível do IPEN, cujo procedimento de preparação é simples e reprodutível: i) as nanopartículas obtidas são pequenas e apresentam-se bem distribuídas; ii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado, alterando-se as condições de preparação; como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos; e iii) as dispersões obtidas são bastante estáveis (FRANCO, LINARDI, ARICÓ, 2001; OLIVEIRA NETO *et al*, 2003).

Os eletrocatalisadores contidos nesse estudo foram produzidos pelo método de redução por álcool descrito por Spinacé *et al.* (2005) (SPINACÉ *et al*, 2005).

O método da redução por álcool foi desenvolvido, inicialmente, para preparar dispersões coloidais de nanopartículas que apresentassem tamanhos e distribuições uniformes. Neste método o refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero, fornece dispersões coloidais homogêneas das nanopartículas metálicas correspondentes. O álcool funciona como solvente e agente redutor, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (EQUAÇÃO 9).



O próprio suporte de carbono funciona como um agente estabilizante das nanopartículas metálicas formadas. O método apresenta como vantagens a não necessidade do uso de agentes estabilizantes e posterior tratamento térmico para a sua remoção.

Na FIG.3 verifica-se o procedimento de produção de eletrocatalisadores pelo método de redução por álcool.

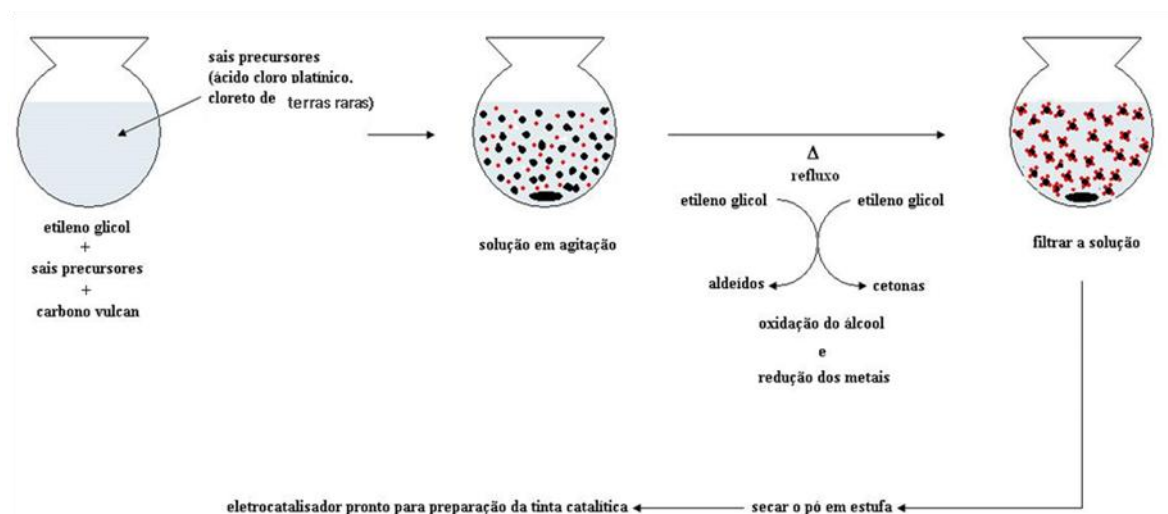


FIGURA 3. Esquema do procedimento do método de redução por álcool (OLIVEIRA NETO et al, 2003).

Os sais precursoros, o álcool e o suporte de carbono são misturados e, sob agitação, aquecidos a 170°C em refluxo por 3 horas. Nesse período, o álcool é oxidado e os metais reduzidos. O eletrocatalisador é obtido por filtração e secagem em estufa podendo, então, ser utilizado na tinta catalítica.

### 3.1.3.1.1 Mecanismo Bifuncional

Para diminuir a contaminação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  na platina utiliza-se cocatalisadores que possam fornecer espécies oxigenadas para a oxidação de CO a  $\text{CO}_2$  a potenciais mais baixos. O mecanismo bifuncional (CHEN *et al*, 2006; XUA, 2005; WATANABE & MOOTO, 1975; FRANCO, 2005) foi proposto por Watanabe em 1975.

A forte adsorção de CO a platina é responsável pela grande diminuição de desempenho das células a combustível tipo PEMFC, DMFC e DEFC devido à competição entre as moléculas de CO e de  $\text{H}_2$  pelos sítios ativos de Pt, reações representadas na equação 10.





A oxidação do CO adsorvido nos cristalitos de platina que acaba bloqueando os sítios de platina disponíveis para a oxidação do hidrogênio torna-se a etapa limitante do processo. De acordo com o mecanismo bifuncional, cada molécula de CO adsorvida em um ou mais sítios de platina contíguo a um sítio de um metal que forneça espécies oxigenadas, como por exemplo o Ru, são oxidadas a CO<sub>2</sub>. Na TAB.1 são apresentados os mecanismos de envenenamento da Pt por CO.

TABELA 1. Mecanismos de contaminação por CO e liberação de sítios ativos de Pt (FRANCO, 2005).

Mecanismo	Etapa 1	Etapa 2
Contaminação por CO <sub>linear</sub>	$2\text{CO} + 2\text{Pt-H} \leftrightarrow 2\text{Pt-CO} + \text{H}_2$	$\text{CO} + \text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt-CO}$
Contaminação por CO <sub>ponte</sub>	$2\text{CO} + 2\text{Pt-H} \leftrightarrow \text{Pt}_2\text{-CO} + \text{H}_2$	$\text{CO} + 2\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}_2\text{-CO}$
Liberação de sítio de Pt	$\text{H}_2\text{O} + \text{Pt-CO} \rightarrow \text{Pt} + \text{CO}_2 + \text{H}^+$	
Mecanismo bi-funcional	$\text{Pt-CO} + \text{Ru-OH} \rightarrow \text{Pt} + \text{Ru} + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}$	

### 3.1.3.1.2 Catodo

Das reações que ocorrem em uma célula a combustível, a redução do oxigênio é a pertinente ao catodo.

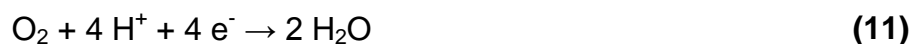
Na prática, essa reação ocorre a potenciais de 0,8 a 1,0V. Como a faixa de potencial dessa reação é bastante anódica, a maioria dos metais dissolve-se ou formam óxidos cataliticamente inativos, nessa região (LIMA, 2006).

Essa é uma reação de alta complexidade tanto do ponto de vista cinético como do ponto de vista mecanístico, pelos motivos citados, além de possuir um potencial reversível (1,23V) próximo a outras reações como a de redução de  $\text{PtO}_2$  (1,11 V) ou a reação para a redução de  $\text{PtO}$  (0,98V) (KONGKANAD, 2006; ZHDANOV & KASEMO, 2006).

A seguir, são apresentados alguns possíveis mecanismos da reação de redução de oxigênio.

- Mecanismos de reação de redução de oxigênio.

- Mecanismo direto em meio ácido:



- Mecanismo peróxido em meio ácido.



seguido por:



ou por:



A produção de água oxigenada, além de fornecer dois elétrons ao invés de quatro, diminuindo a eficiência do gás oxigênio que alimenta a célula, degrada o material polimérico do eletrólito. O mecanismo da água oxigenada é mostrado nas EQUAÇÕES 13 e 14.

Na FIG.4 observam-se possíveis mecanismos, de forma mais detalhada, pelos quais essa reação pode ocorrer (PAULUS, 2002).

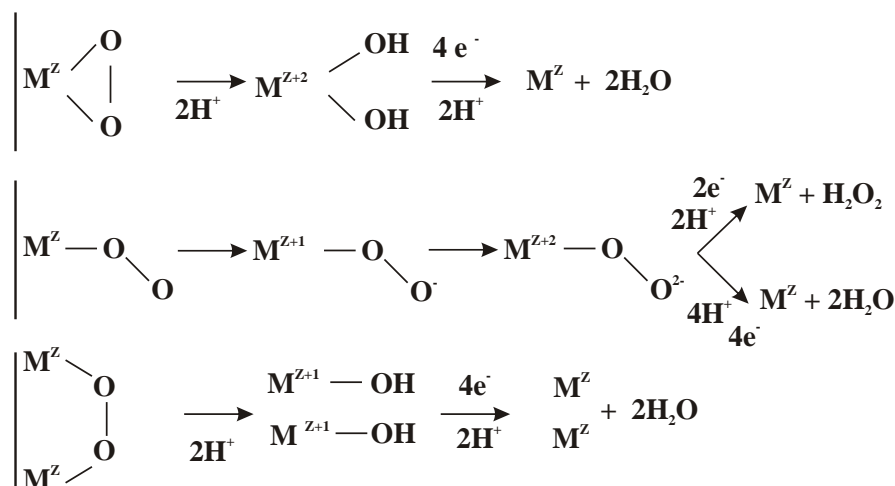


FIGURA 4. Esquema de possíveis mecanismos para a reação de redução de oxigênio em meio ácido. O primeiro é um mecanismo ilustrado pelo modelo de Griffith. O segundo é um mecanismo ilustrado pelo modelo de Paulling. O terceiro, mecanismo ilustrado pelo modelo de ponte. (PAULUS, 2002).

Um problema observado na utilização de metanol ou etanol, diretamente na célula, é o *crossover*, no qual o álcool difunde-se para o catodo através do eletrólito (ANTOLINI *et al*, 2005).

O *crossover* também diminui a taxa eletroquímica da reação de redução de oxigênio, pois a reação do metanol com o oxigênio produzindo  $\text{CO}_2$  consome  $\text{O}_2$  que deveria reagir com o  $\text{H}^+$ .

Outro problema é a produção de CO na oxidação de metanol que envenena a platina.

Para solucionar essas questões, pesquisadores optaram pela utilização de cocatalisadores mais oxidáveis a baixos potenciais, associados à platina, de modo a gerar espécies oxigenadas na vizinhança dos sítios da platina contaminada com CO, oxidando-o a  $\text{CO}_2$ , liberando os sítios ativos à eletrocatalise, além de permitir a oxidação do álcool proveniente do *crossover*,

sem competir com a reação de  $O_2$  com  $H^+$  (HITMI *et al*, 1994; APPLEBY & FOULKES, 1999; FUJIWARA, FRIEDRICH, STIMMING, 1999; OLIVEIRA NETO *et al*, 1999; OLIVEIRA NETO *et al*, 2002).

### 3.1.3.1.3 Anodo

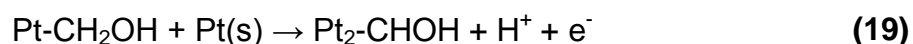
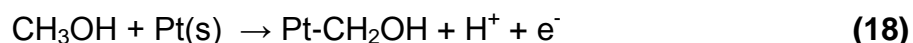
Como citado anteriormente, as células a combustível tipo PEMFC podem utilizar gases de reforma, nos quais se obtém hidrogênio a partir de combustíveis primários como gás natural, metanol, entre outros. Os gases de reforma, no entanto, possuem traços de CO e  $CO_2$ . Pode-se, também, utilizar metanol ou etanol diretamente na célula. O etanol é especialmente atrativo para o Brasil, que já dispõe de uma infraestrutura de produção e distribuição em larga escala (WENDT, GÖTZ, LINARDI, 2000). Por outro lado, a oxidação de alcoóis sobre eletrodos de Pt apresenta formação de intermediários, como o CO, que se adsorve fortemente na superfície do catalisador, reduzindo consideravelmente a sua eletroatividade (HITMI *et al*, 1994; SOUZA *et al*, 1997). A tolerância ao CO é, portanto, crucial para o desenvolvimento da tecnologia de células PEMFC.

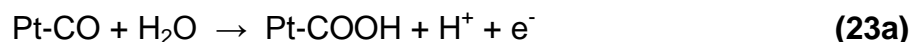
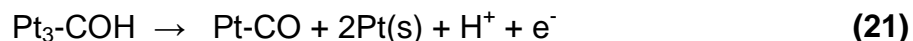
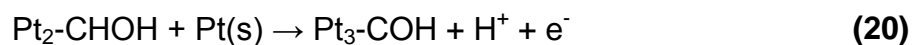
A seguir são apresentados possíveis mecanismos para a oxidação de  $H_2$ , metanol e etanol com Pt como catalisador.

- Mecanismos de reação de oxidação de hidrogênio

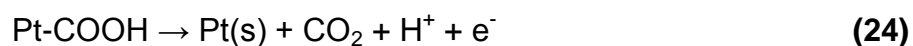


- Mecanismos de reação de oxidação de metanol com Pt





ou



- Mecanismos de reação de oxidação de etanol (Fig 5)

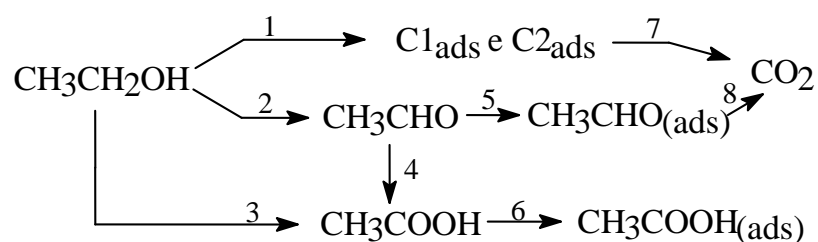


FIGURA 5. Esquema de possíveis mecanismos para a reação de oxidação do etanol.

Muitos sistemas de catalisadores, binários e ternários têm sido estudados (HITMI *et al*, 1994; FUJIWARA, FRIEDRICH, STIMMING, 1999; OLIVEIRA NETO *et al*, 1999) para auxiliar no mecanismo de oxidação, principalmente, de CO a CO<sub>2</sub>, além de tentativas de otimizar a oxidação de álcool para CO<sub>2</sub>.

Como anteriormente mencionado, o ineditismo deste trabalho é o estudo das Terras-Raras utilizadas como cocatalisadores, tanto para as reações que ocorrem no catodo, quanto para as que ocorrem no anodo.

### 3.2 TERRAS RARAS (TR)

Os elementos da série dos lantanídeos, juntamente com o ítrio e o escândio, são também conhecidos como terras-raras.

O termo terra-rara foi usado, inicialmente, para descrever qualquer óxido de ocorrência pouco conhecida e até, aproximadamente, no ano de 1920,  $\text{ThO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  eram incluídos como terras-raras.

Depois de algum tempo, a denominação terras-raras passou a ser empregada para os elementos e não mais para os seus óxidos. Essa classificação passou a ser mais restrita, sendo designada para elementos que dificilmente se separam (NEUMANN & WALTER, 2006).

Os metais terras-raras, geralmente, ocorrem na natureza juntos, no mineral monazita e gadolinita, xenotima, bastnaesita entre outros. Esses elementos são: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y) e escândio (Sc) (ABRÃO, 1994).

Os elementos terras-raras foram isolados a partir do século XIX, principalmente, a partir de 1839, quando C. G. Mosander isolou o cério e o lantânio e, em 1843, o ítrio, o térbio e o érbio. Outros 11 elementos foram isolados até o início do século XX. Já o promécio foi observado somente em 1945, considerando-se que ocorria em minérios de urânio e não em minérios de TR, tendo sido isolado a partir de produtos de fissão do urânio-235, por cientistas americanos (RAGHUVVEER *et al*, 2001; TANG & LU, 2006).

Entretanto, estudos sobre estruturas eletrônicas e números atômicos possibilitaram a verificação que os elétrons mais externos desses elementos ocupavam o nível  $n = 4$ , e o orbital 4f era preenchido por elétrons. Isso fez com que esses elementos fossem dispostos em uma série isolada do bloco principal da tabela periódica. Essa série foi colocada na horizontal, pois a periodicidade das propriedades dos elementos aparece com o aumento do número atômico (ABRÃO, 1994).

O que diferencia os elementos de TR dos elementos comumente usados como cocatalisadores (elementos de transição) são seus elétrons de valência  $f$  que são elétrons internos protegidos do ambiente químico.

Os valores muito negativos dos potenciais de redução das TR (da ordem de -2,3 em meio ácido e -2,8 em meio básico) fazem com que a obtenção de seus metais envolva processos de redução metalotérmica com flúor, cloro ou cálcio ou, ainda, por métodos eletrolíticos empregando eletrólise ígnea com sais de metais alcalinos. Normalmente formam óxidos estáveis na presença de oxigênio.

Apesar de serem chamados de TR, a abundância dos lantanídeos na litosfera é relativamente alta. O elemento menos abundante, o túlio, é tão comum como o bismuto e mais abundante que o arsênio, cádmio, mercúrio e o selênio, elementos que não são considerados raros (ABRÃO, 1994).

Depósitos comercializáveis podem ser encontrados nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália, entre outros.

A monazita é um dos minérios mais importantes, constituindo-se, basicamente, de um ortofosfato de TR com significativa presença de tório (de 0,1 a 30%) e menores quantidades de urânio (1,5%).

La, Ce, Pr e Sm constituem 90% de sua distribuição e o restante é constituído por Y e os elementos lantanídeos pesados (ABRÃO, 1994).

Entre outros minérios, a monazita contém TR no estado trivalente.

Na crosta terrestre, o Ce é o mais abundante seguido do Y, Nd e La, sendo que o Y se aproxima do La. Em geral, as propriedades nucleares fazem com que os elementos de número atômico par sejam mais abundantes do que os de número atômico ímpar.

Dentre os minérios que contém TR, os que apresentam interesse comercial são: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita, apatita e lantanita. Esse último é de ocorrência no Brasil, perto de Curitiba, Paraná, caracterizado como  $(La, Y, Nd)_2(CO_2)_3 \cdot nH_2O$ , com os seguintes teores (TAB.2):

TABELA 2. Teor de TR na lantanita (ABRÃO, 1994).

	% MINERAL CALCINADO	% MINERAL NÃO CALCINADO	% MÉDIA
$Y_2O_3$	0,19	0,21	0,20
$Pr_2O_3$	3,45	3,31	3,38
$La_2O_3$	21,72	22,40	22,06
$Sm_2O_3$	7,45	7,78	7,62
$Nd_2O_3$	24,23	23,96	24,09

### 3.2.1 Propriedades das terras raras (TR)

A química das TR é predominantemente iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes.

O Y é considerado terra rara por apresentar íon trivalente positivo, com núcleo de gás nobre e raios atômico e iônico, próximos aos valores dos elementos Tb e Dy. Já o escândio do Grupo III, juntamente com o Y e o La, tem raio atômico menor e possui comportamento químico que permite situá-lo entre o Al e os lantanídeos (ABRÃO, 1994).

Os elementos de TR possuem potenciais de ionização relativamente baixos, sendo altamente eletropositivos e essencialmente iônicos, formando cátions trivalentes. Alguns lantanídeos podem apresentar íons bivalentes ou tetravalentes, mas esses são sempre menos estáveis que os trivalentes.

Os íons bivalentes e tetravalentes mais estáveis são formados pelos elementos que apresentam configurações  $f^0$  e  $f^7$  ou  $f^{14}$  como é o caso do  $Ce^{4+}$  ( $f^0$ ),  $Tb^{4+}$  ( $f^7$ )  $Eu^{2+}$  ( $f^7$ ) e  $Yb^{2+}$  ( $f^{14}$ ) (ABRÃO, 1994).

As TR apresentam o fenômeno de contração lantanídica, ou seja, significativa diminuição do tamanho dos átomos e dos íons formados com o aumento do número atômico. Assim, o La possui o maior e o Lu o menor raio atômico. Esse fenômeno é causado pela blindagem imperfeita de um elétron por



outro do mesmo orbital, pois o número de elétrons 4f aumenta escalonadamente em uma unidade quando a série lantanídica é percorrida. Quando um novo elétron é adicionado, a carga nuclear efetiva aumenta, causando a redução em tamanho de volume da configuração interna  $4f^n$ . Apesar disso, os íons lantanídicos são relativamente grandes (raios de 0,85 a 1,06Å), quando comparados com elementos de transição ( $Cr^{3+}$  0,60Å,  $Fe^{3+}$  0,65Å).

Muitos lantanídeos apresentam íons coloridos, o que se deve às transições f-f. É interessante observar que as cores se repetem em duas séries, La a Gd e Lu a Gd (ABRÃO, 1994). Na TAB.3 observam-se as cores dos íons trivalentes de TR.

TABELA 3. Cores dos íons trivalentes dos lantanídeos divididos em duas séries, do La ao Gd e do Lu ao Gd (ABRÃO, 1994).

ÍONS	COR	ÍONS	COR
La	Incolor	Lu	Incolor
Ce	Incolor	Yb	Incolor
Pr	Verde	Tm	Verde
Nd	Lilás	Er	Lilás
Pm	Róseo, Amarelo	Ho	Róseo, Amarelo
Sm	Amarelo	Dy	Amarelo
Eu	Róseo Claro	Tb	Róseo Claro
Gd	Incolor	Gd	Incolor

### 3.2.1.1 Luminescência e fluorescência

Fenômenos de luminescência e fluorescência ocorrem em alguns íons de TR, tendo utilização em tubos de televisão como os fósforos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  ou lasers como  $(\text{Eu-betadicetona}_4)^-$ . Das TR o Sm, Eu, Tb e Dy apresentam fluorescência na região visível, e o Ce, Gd e Eu apresentam fluorescência na região ultravioleta (ABRÃO, 1994).

### 3.2.1.2 Cloretos

Os cloretos de TR são solúveis em água, podendo cristalizar como hidratos, os do grupo La-Nd cristalizam com 7  $\text{H}_2\text{O}$  e os do grupo Nd-Lu e Y, com 6  $\text{H}_2\text{O}$ , outros hidratos também podem ser obtidos (ABRÃO, 1994; MANOILOVA *et al*, 2004).

### 3.2.1.3 Radioatividade Natural

A radioatividade presente nos minérios de TR deve-se aos produtos formados pela cadeia do urânio (U) ou do tório (Th).

Os lantanídeos de número atômico par têm, em média, mais de seis isótopos estáveis, e aqueles de número atômico ímpar têm apenas um. Utiliza-se a detecção de isótopos estáveis para a determinação de TR em amostras geológicas por cromatografia líquida de alta resolução e espectrometria de massa.

Os cloretos de TR podem conter radioisótopos naturais actínio-227, tório-228, rádio-226, chumbo-210 e plutônio-210 por causa da presença de tório, urânio e seus descendentes naturais nos minérios de TR, especialmente a monazita (ABRÃO, 1994).

### 3.2.1.4 Magnetismo e supercondutividade

Devido aos elétrons 4f, as TR possuem características particulares. O Gd, por exemplo, é ferromagnético à temperatura ambiente e inferiores. Por outro lado o La é a única TR que perde a resistência ao fluxo elétrico a baixas temperaturas, tornando-se supercondutor a  $-267^{\circ}\text{C}$  (ABRÃO, 1994).

### 3.2.1.5. Basicidade

O La é o mais básico de todas as TR, sendo o  $\text{La}(\text{OH})_3$  a base trivalente mais forte conhecida. A sua atividade é tão grande que o óxido  $\text{La}_2\text{O}_3$ , quando colocado em água, **assobia**, como o CaO.

A ordem de basicidade das TR decresce na ordem crescente de número atômico (ABRÃO, 1994).

A basicidade relativamente alta das TR é vista pela facilidade com que os hidróxidos absorvem  $\text{CO}_2$ , produzindo os correspondentes carbonatos (MANOILOVA *et al*, 2004).

### 3.2.1.6 Óxidos

O estado trivalente é característico de todas as TR. Formam óxidos parecidos com os óxidos dos elementos alcalino-terrosos, ou seja, do tipo  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Nesse estado, três elétrons são removidos do átomo, deixando a configuração  $f^n$  ( $n=0$  a 14). Três configurações são mais estáveis entre as TR. A do  $\text{La}^{3+}$ , que tem a configuração do xenônio, é a mais estável, seguida pelo  $\text{Gd}^{3+}$  que tem o orbital 4f semipreenchido ( $4f^7$ ) e a terceira é a do  $\text{Lu}^{3+}$  que tem suborbitais preenchidos. Os óxidos são obtidos por calcinação dos oxalatos, nitratos, hidróxidos e sulfatos acima de  $800^{\circ}\text{C}$ . Absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos, e os óxidos básicos mais fortes

deslocam o  $\text{NH}_3$  de sais de amônio (ABRÃO, 1994; CAMPOS *et al*, 2005; XINGANG WANG, 2006).

Os óxidos de TR têm despertado interesse para aplicação como catalisadores na desidrogenação oxidativa de etano, na conversão de gases expelidos pelos automóveis e, até, para células a combustível (MANOILOVA *et al*, 2004; NEUMANN & WALTER, 2006; XINGANG WANG, 2006).

### 3.2.1.7 Hidróxidos

Os hidróxidos são compostos definidos, com estrutura hexagonal e não são hidróxidos hidrosos. A sua basicidade decresce com o aumento do número atômico, o que é esperado com a diminuição do raio iônico. Os hidróxidos são precipitados em solução aquosa de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou de hidróxidos alcalinos diluídos. Os precipitados são gelatinosos, mas não anfóteros (ABRÃO, 1994; XINGANG WANG, 2006).

Quanto à solubilidade dos hidróxidos, os pertencentes ao grupo do cério (La a Sm) são pouco solúveis em água e os do grupo do ítrio (Eu a Lu) são muito pouco solúveis em água. No entanto, para precipitar quantitativamente o La é necessário pH 10 ou maior (MANOILOVA *et al*, 2004; NEUMANN & WALTER, 2006).

Como se adiciona KOH na síntese de catalisadores pelo método de redução por álcool utilizado neste estudo, atingindo-se um pH 11, deduz-se que, provavelmente, ocorre o depósito de hidróxido de La no suporte de carbono, além de óxido (OLIVEIRA NETO *et al*, 2006).

A facilidade das TR de formar óxidos é interessante para sua possível utilização em uma célula a combustível, pois é notório que a presença de elementos, que formam espécies oxidadas a baixos potenciais, melhora o desempenho de catalisadores à base de Pt na oxidação de metanol, etanol e de monóxido de carbono (OLIVEIRA NETO *et al*, 2006).

### 3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A seguir apresenta-se uma breve introdução sobre Espectroscopia no Infravermelho.

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de, aproximadamente,  $12.800$  a  $10\text{cm}^{-1}$ , ou comprimentos de onda de  $0,78$  a  $1.000\mu\text{m}$ .

Do ponto de vista, tanto da aplicação quanto da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante, como é mostrado na TAB.4.

TABELA 4. Divisão em radiação no infravermelho próximo, médio e distante para um espectro infravermelho (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

REGIÃO	INTERVALO DE COMPRIMENTO DE ONDAS ( $\lambda$ ), MM	REGIÃO DE NÚMERO DE ONDA ( $\nu$ ), $\text{cm}^{-1}$	REGIÃO DE FREQUÊNCIA ( $\nu$ ), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais Usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

As técnicas de aplicação de métodos baseados nessas três regiões espectrais diferem consideravelmente. Medidas na região do infravermelho próximo são feitas com fotômetros e espectrômetros com projetos semelhantes aos instrumentos para espectrometria no ultravioleta/visível. As aplicações mais importantes dessa região espectral ocorrem na análise quantitativa de materiais industriais e agrícolas e no controle de processos (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

O gráfico da saída final obtida, em um espectrofotômetro infravermelho comercial, normalmente a ordenada, é linear em transmitância. Em geral, uma

escala linear de número de onda é preferida em espectroscopia na região do infravermelho, devido à proporcionalidade direta entre essa grandeza e energia e frequência. A frequência da radiação absorvida é, por sua vez, a frequência da vibração molecular realmente responsável pelo processo de absorção. No entanto, é dificilmente usada como abscissa devido ao tamanho inconveniente da unidade (por exemplo:  $1,2 \times 10^{14}$  Hz). Como os equipamentos modernos utilizam um microcomputador, com programação versátil, capazes de produzir uma variedade de outros formatos de registro, como transmitância *versus* comprimento de onda, absorvância *versus* número de onda ou comprimento de onda.

Na FIG.6 observa-se a forma mais tradicional com transmitância *versus* número de onda. Muitos gráficos, no entanto, apresentam a escala em  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda) como escala de frequência, é preciso ter em mente que essa terminologia não é estritamente correta, pois o número de onda é apenas proporcional à frequência.

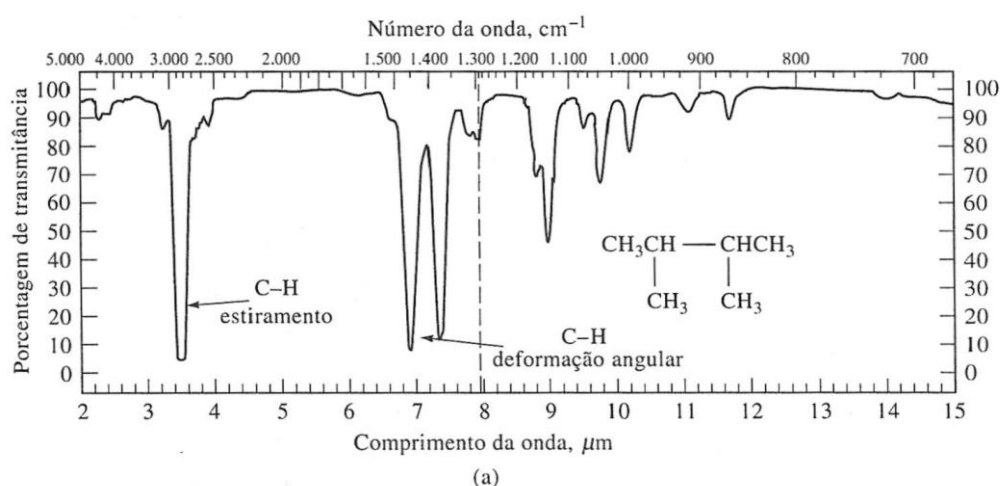


FIGURA 6. Representação gráfica de um espectro infravermelho para o 2,3 dimetil butano onde na abscissa representa-se o comprimento de onda e o número de onda e na ordenada a transmitância (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Normalmente, a escala horizontal altera-se em  $2.000\text{cm}^{-1}$ , com as unidades em números de onda maiores, sendo representadas pela metade da distância do que as de números de onda menores. Essa descontinuidade é frequentemente introduzida, por conveniência, uma vez que a maior parte do detalhamento

qualitativo útil no infravermelho aparece em números de onda menores que  $2.000\text{cm}^{-1}$  (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### 3.3.1 Variação de dipolo durante vibrações e rotações

A radiação infravermelha é energeticamente insuficiente para causar as transições eletrônicas que ocorrem nas radiações ultravioleta, visível e raios X. A absorção de radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares com diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais (ATKINS & JONES, 2006).

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo, como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Por exemplo, a distribuição de carga ao redor de uma molécula como cloreto de hidrogênio não é simétrica, porque o cloro tem densidade eletrônica maior que o do hidrogênio. Assim, o cloreto de hidrogênio possui um momento dipolar significativo, referido como polar. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga. Quando uma molécula de cloreto de hidrogênio vibra, uma variação regular do dipolo ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular; a absorção de radiação é a consequência. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação.

Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear, como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou  $\text{Cl}_2$ ; conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver no infravermelho. Com a exceção de poucos compostos desse tipo, todas as outras espécies

moleculares absorvem radiação infravermelha (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### **3.3.1.1 Transições rotacionais**

A energia necessária para causar uma mudança de nível rotacional é diminuta e corresponde à radiação de  $100\text{cm}^{-1}$  ou menos ( $>100\mu\text{m}$ ). Como os níveis rotacionais são quantizados, a absorção por gases na região do infravermelho distante é caracterizada por linhas discretas e bem definidas. Em líquidos ou sólidos, as colisões intermoleculares e interações causam o alargamento dessas linhas para um contínuo (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

### **3.3.1.2 Transições vibracionais / rotacionais**

Os níveis de energia vibracionais são, também, quantizados e, para a maioria das moléculas, as diferenças de energia entre estados quânticos correspondem à região do infravermelho médio. O espectro infravermelho de um gás consiste, normalmente, em uma série de linhas proximamente espaçadas, considerando-se os vários estados rotacionais de energia para cada estado vibracional. Por outro lado, a rotação está rigorosamente restrita em líquidos e sólidos; em tais amostras, as linhas discretas vibracionais/rotacionais desaparecem, deixando apenas os picos vibracionais alargados (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

#### **3.3.1.2.1 Tipos de vibrações moleculares**

As posições relativas dos átomos em uma molécula não estão fixadas exatamente; variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. Uma molécula diatômica



ou triatômica simples define, facilmente, o número e a natureza de tais vibrações e relacioná-las à energia de absorção. Uma análise desse tipo torna-se difícil, talvez impossível, para moléculas constituídas de muitos átomos. Não apenas as moléculas grandes possuem grande número de centros de vibração, bem como podem ocorrer interações entre vários centros, propriedades que precisam ser consideradas (ATKINS & JONES, 2006).

As vibrações caem nas categorias de estiramento e de deformações angulares. Vibração de estiramento é uma variação contínua da distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações compostas de quatro tipos: Tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) (FIG.7).

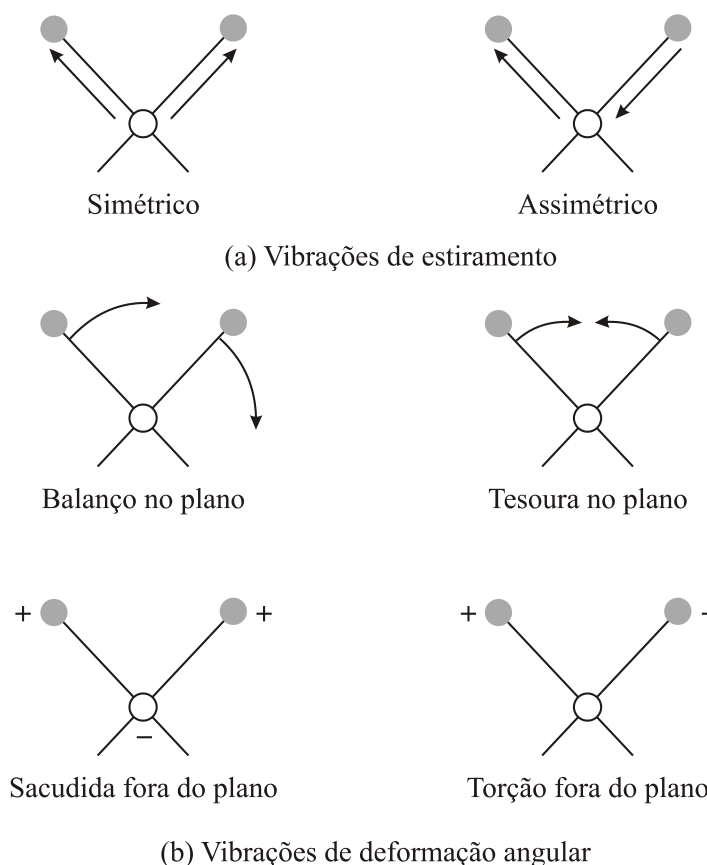


FIGURA 7. Vibrações relacionadas à energia de absorção no infravermelho. (a) vibrações de estiramento e (b) vibrações de deformação angular (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Todos os tipos de vibrações podem ser possíveis em uma molécula contendo mais de dois átomos. Além disso, a interação ou acoplamento de vibrações podem ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central. O resultado de um acoplamento é uma variação nas características das vibrações envolvidas (ATKINS & JONES, 2006).

### **3.3.2 Medidas ópticas com transformada de *Fourier***

A espectroscopia com transformada de *Fourier* foi desenvolvida, inicialmente, por astrônomos na década de 50, para estudar os espectros infravermelhos de estrelas distantes; somente com o uso da técnica *Fourier* os sinais muito fracos dessas fontes podiam ser isolados do ruído ambiental. As primeiras aplicações químicas da espectroscopia com transformada de *Fourier*, que foram publicadas aproximadamente uma década depois, eram para as radiações de baixa energia do infravermelho distante; no final dos anos 60, já estavam disponíveis, comercialmente, instrumentos para estudos químicos tanto na região infravermelho distante ( $10$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) quanto na região infravermelha comum (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

#### **3.3.2.1 Vantagens Inerentes à espectroscopia com transformada de *Fourier***

Existem várias vantagens no uso de instrumentos com transformada de *Fourier*. A primeira é a eficiência de transporte ou vantagem de *Jaquinot*, que é obtida porque os instrumentos com transformada de *Fourier* possuem poucos elementos ópticos e nenhuma fenda para atenuar a radiação. Como consequência, a potência da radiação que incide no detector é muito maior do que em instrumentos dispersivos, e são observadas relações sinal-ruído muito melhores.

Uma segunda vantagem é seu alto poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, que torna possível a análise de espectros complexos, dos quais o número de linhas estreitas e a sobreposição espectral torna difícil a interpretação dos espectros individuais (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Uma terceira vantagem vem do fato de que todos os elementos da fonte atingem o detector simultaneamente. Essa característica possibilita a obtenção dos dados para um espectro inteiro em um segundo ou menos.

A qualidade do espectro aumenta conforme os intervalos de frequência e entre medidas tornam-se menores. Para a maioria dos instrumentos ópticos, a diminuição da largura do elemento de resolução causa o efeito indesejável de reduzir a relação sinal-ruído, pois fendas mais estreitas têm que ser usadas, levando à diminuição da intensidade dos sinais que atingem o transdutor, aumentando o tempo para a análise e não diminuindo o ruído.

A espectroscopia com transformada de *Fourier* difere da espectroscopia convencional porque todos os elementos de resolução para um espectro são medidos simultaneamente, reduzindo de forma significativa o tempo necessário para a obtenção de um espectro, para qualquer relação sinal-ruído escolhida.

Entretanto, os instrumentos com transformada de *Fourier* são menos comuns para as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo, pois as limitações da relação sinal ruído nas medidas espectrais, com esse tipo de radiação, raramente deve-se ao ruído do detector, mas ao ruído associado à fonte de luz (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

A espectroscopia vibracional foi empregada na forma de medidas de reflectância de infravermelho e nos estudos *in situ* os dados adquiridos de duas formas: **a)** *Single Potencial Infrared Alteration Reflectance Spectroscopy (SPAIRS)* ou Espectroscopia de Alteração da Reflectância do Infravermelho em um Potencial Isolado, que consiste na aquisição de interferogramas a vários potenciais, e, durante a primeira varredura voltamétrica lenta ( $2\text{mVs}^{-1}$ ). Os espectros são calculados como a mudança na reflectividade relativa  $\Delta R/R = (R(E) - R(\text{ref}))/R(\text{ref})$ , onde  $R(\text{ref})$  é o espectro registrado no potencial limite mais baixo da varredura; e **b)** *Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy (SNIFTIRS)* ou Espectroscopia de Reflectância

Infravermelho com Transformada de *Fourier* com Interface Normalizada por Subtração, que consiste na aquisição dos enterferogramas em dois diferentes potenciais,  $E_0$  e  $E$ . Os espectros são, então, obtidos como  $\Delta R/R_0 = [R(E) - R_0(E_0)]/R_0(E_0)$  (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Das TR, as que são detectadas na região do infravermelho com bandas de absorção largas são Nd, Dy e Yb com bandas 740 e 797nm. Para o Nd banda mais aguda em 740nm. A banda 797nm não é usada devido a varias influências. Em 911nm para o Dy e 975nm para o Yb. Também, nessa região, ocorre uma das bandas de água (955 e 1190nm), havendo absorção devido ao ácido perclórico (ABRÃO, 1994).

## ***4 METODOLOGIA***

---

## 4 METODOLOGIA

Os experimentos eletroquímicos e os de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* para a oxidação de COads, metanol e etanol foram realizadas na Universidad de La Laguna, em Tenerife, Espanha, sob coorientação da Dra. Elena M. Pastor Tejera.

### 4.1 MÉTODO DA REDUÇÃO POR ÁLCOOL

Os sistemas Pt-TR/C (TR = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Tb, Ho, Er, Eu e Pr) foram preparados pelo método de redução por álcool em uma única etapa, utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, sais de platina e TR como fonte de metais e Carbono Vulcan XC72 como suporte. Devido ao potencial de redução dos íons de TR ser de, aproximadamente, 3,5V mais negativo que o dos íons Pt, é impossível reduzir os íons de TR nas condições utilizadas no método de preparação, pois o etileno glicol é um redutor fraco. Dessa forma, os eletrocatalisadores Pt-TR/C foram preparados em meio alcalino para depositar os íons de TR no suporte de carbono na forma de óxidos e/ou hidróxidos, enquanto que os íons Pt(IV) foram reduzidos pelo etileno glicol em meio alcalino, como platina metálica. Os catalisadores Pt-TR/C foram, inicialmente, preparados na composição (50:50), devido ao fato desta composição ser a mais ativa para os estudos realizados com o metodologia da redução por álcool.

Os eletrocatalisadores Pt-TR/C foram preparados por esse método, com 20% em massa de metal em lotes de 200mg, empregando-se  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) e  $\text{TRCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) como fonte de metais e o carbono Vulcan XC-72 como suporte. As fontes de metais e o suporte de carbono foram adicionados a uma mistura de etileno glicol/água (75/25,v/v) e, posteriormente, foi feita a adição de uma solução de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (razão KOH/PtM = 8). A mistura resultante foi, então, submetida a refluxo por três horas e, ao final do processo, o sólido resultante foi filtrado, lavado com água e submetido a processo de secagem por duas horas em estufa a  $70^\circ\text{C}$ .

## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

As razões atômicas Pt-terras raras foram obtidas por análises de EDX por meio de um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20keV com microanalisador EDAX DX-4. A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) é uma técnica analítica semiquantitativa, usada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador era compactada e colada por fita dupla-face sobre um porta-amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico de varredura. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra, cujo resultado final correspondeu a uma média destes pontos.

## 4.3 ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X permitiram a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores, bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito do catalisador, pela equação de *Scherrer*. As análises de difração de raios X foram realizadas usando um difratômetro modelo *Rigaku Miniflex II* com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), varredura em  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  e com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Para estes experimentos uma pequena quantidade do catalisador, cerca de 5mg, foi compactada em um suporte de vidro que foi inserido no difratômetro. Para se estimar o valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador, foi utilizado o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas, pois no intervalo de  $2\theta$  entre  $60^\circ$  e  $75^\circ$  não houve contribuição de outros picos. A EQUAÇÃO 25 de *Scherrer* é representada a seguir:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (25)$$

Onde  $d$  é o diâmetro médio das partículas em *angstroms*  $K$  é uma constante que depende da forma dos cristalitos.

Neste estudo foi utilizado o valor de  $K = 0,9$  admitindo-se cristalitos esféricos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 1,54056$  Å. Segundo a literatura, o valor de  $\beta$  pode ser dado, na prática, apenas como a largura a meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em graus para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

#### 4.4 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

A Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electronic Microscopy*) fornece informações sobre o tamanho, a distribuição de tamanhos e o grau de cristalinidade das nanopartículas e sobre a distribuição de espaço das partículas no negro de fumo. Para partículas aproximadamente de 1 a 5nm o HRTEM é decididamente indispensável, já que o tamanho da partícula e a superfície específica do metal (que está relacionada ao tamanho da partícula) são fundamentais para o julgamento da atividade catalítica de um sistema.

Para microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV). Uma suspensão de cada catalisador foi preparada em álcool isopropílico e homogeneizada em um sistema de ultrassom, posteriormente uma alíquota da amostra foi depositada sobre a grade de cobre (0,3cm de diâmetro) com um filme de carbono. Estas grades de cobre foram colocadas nos porta-amostras para posterior visualização no microscópio eletrônico de transmissão.

#### 4.5 ESTUDO ELETROQUÍMICO DA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Os estudos eletroquímicos da redução de oxigênio foram realizados pela técnica do eletrodo de camada fina porosa, em um rotor analítico modelo



AFASRE da *Pine Instrument Company* acoplado a um potenciostato/galvanostato *Autolab 30*. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20mg do electrocatalisador e três gotas de solução de Teflon em 50mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultrassom por dez minutos sobre agitação. Após este período a mistura era filtrada e deixada para secagem no ar por um período de 12 a 20 horas. Após este procedimento, a pasta resultante foi hidratada e compactada no eletrodo suporte de grafite pirolítico (0,30mm de profundidade e 0,40cm<sup>2</sup> de área), sobre leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível, a qual foi alocada no eletrodo de disco rotatório.

Estes estudos foram realizados em uma célula electroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de trabalho preparado da forma acima descrita, um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra eletrodo de platina platinizada. Os experimentos para a reação de redução de oxigênio foram realizados em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> saturada com oxigênio a uma velocidade de rotação de 2000rpm. O estado estacionário das curvas de polarização foi obtido após dois minutos de operação em cada potencial, sendo que a varredura de potencial iniciou-se no potencial de 1V, terminando no potencial de 0,3V, com uma variação de 50mV. Os gráficos foram construídos considerando a corrente final após dois minutos de operação para cada potencial estudado.

#### 4.6 INVESTIGAÇÃO ELECTROQUÍMICA DA OXIDAÇÃO DE CO<sub>ADS</sub>, METANOL E ETANOL

Os parâmetros para a investigação electroquímica da oxidação de CO<sub>ads</sub>, metanol e etanos foram estabelecidos por experimentos prévios nos quais se determinou o potencial de estabilização do eletrodo evitando-se a lixiviação do La em forma de óxido e/ou hidróxidos em meio ácido. Após centenas de ciclos a potenciais determinados e o eletrodo era submetido a uma análise de EDX para nova determinação de sua composição.

A investigação electroquímica da oxidação de CO<sub>ads</sub> (potencial de adsorção = 0,20V RHE) metanol e etanol, foram realizadas em uma célula de fluxo de três

eletrodos: **(a)** Eletrodo de trabalho de carbono vítreo, com superfície polida de  $0,28\text{cm}^2$  de área; **(b)** Contraeletrodo de carbono vítreo; **(c)** Eletrodo de referência de hidrogênio. Aplicou-se  $40\mu\text{L}$  de uma mistura homogênea de  $2\text{mg}$  de catalisador,  $0,5\text{mL}$  de água ultrapura Millipore Milli-Q e  $15\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> (Aldrich 5%) na superfície polida do eletrodo secando-o em atmosfera de  $\text{N}_2$  antes da sua utilização. Com um potenciostato/galvanostato Autolab PGTAT30, realizou-se um pré-tratamento, com a ciclagem do eletrodo nos potenciais de  $0,05$  a  $0,4\text{V}$  na presença do eletrólito base ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol L}^{-1}$ ) até que um voltamograma (VC) estabilizado fosse gravado. Como dito anteriormente, esses potenciais foram fixados para evitar a dissolução de La da camada catalítica. Após a estabilização passou-se um fluxo de CO por dez minutos (potencial de ads  $0,20\text{V}$ ), em seguida, a solução eletrolítica foi trocada com o refluxo e foi borbulhado nitrogênio para retirada do CO não adsorvido. A coleta da curva voltamétrica (VC) foi realizada com três ciclagens na faixa de potencial de  $0,05$  a  $0,9\text{V}$ .

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados na presença do eletrólito suporte ( $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mais metanol na concentração de  $2\text{ mols L}^{-1}$  ou etanol na concentração de  $1\text{ mol L}^{-1}$ . Após os 40 ciclos de estabilização, os voltamogramas finais eram registrados de  $0,05$  à  $0,9\text{V}$  versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de  $10\text{mV s}^{-1}$ . As curvas apresentadas neste estudo resultaram da média de, pelo menos, três experimentos para cada eletrodo preparado. Os experimentos cronoamperométricos foram realizados na presença do eletrólito de  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mais metanol  $2\text{ mols L}^{-1}$  ou etanol  $1\text{ mol L}^{-1}$ . Para a análise dos dados, o potencial foi fixado entre  $550$  e  $600\text{ mV}$  versus ERH durante  $900$  segundos.

#### 4.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE *FOURIER* (FTIRS)

A eletro-oxidação desses compostos também foi avaliada, aplicando-se Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIRS). Utilizou-se um *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT (mercúrio, cádmio e

telúrio) refrigerado a nitrogênio líquido, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Os espectros foram medidos com razão de reflectância  $R/R_0$ , obtidos por meio de dois potenciais: Os potenciais de referência utilizados foram de 0,20V ( $R_0$ ) para CO e 0,07V para metanol e etanol; sendo que o potencial em intervalos de 0,05V até o potencial de 0,9V. A razão de reflectância foi determinada para cada potencial fornecido. Os espectros foram obtidos com luz polarizada p e os potenciais selecionados foram de 0,20V a 0,90V para CO e de 0,07 a 0,9V para metanol e etanol. O espectro final consistiu num total de 128 *scans* com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução. Para os espectros de adsorção de CO com variação de temperatura (25 e  $40^\circ\text{C}$ ) foi realizada uma varredura linear de 0,05 a 0,9V a  $0,002\text{Vs}^{-1}$  enquanto os espectros eram coletados. As bandas positivas no espectro foram associadas ao consumo e as negativas a formação de espécies no dado potencial. As soluções foram preparadas com água Millipore Milli-Q e reagentes de grau analítico. O eletrólito de base foi uma solução  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

## 4.8 MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE MEA'S

### 4.8.1 Tratamento da membrana

O procedimento utilizado pelo grupo de células a combustível do IPEN para a limpeza, ativação e hidratação das membranas é descrito a seguir:

A membrana Nafion<sup>®</sup> 115 (DuPont<sup>TM</sup>) é recortada em pedaços de aproximadamente 5 x 5cm, lavada com água ultrapura (qualidade Millipore - modelo Elix 3) durante uma hora a  $80^\circ\text{C}$ , a seguir, é tratada com água oxigenada 3% (água oxigenada dez volumes) durante uma hora a  $80^\circ\text{C}$ , para eliminar as impurezas orgânicas que porventura estejam contidas no polímero. Posteriormente, é lavada com água ultrapura para eliminar os traços de água oxigenada, durante uma hora a  $80^\circ\text{C}$  por três vezes. Para a eliminação das impurezas metálicas, é limpa com solução aquosa de ácido sulfúrico  $1\text{mol L}^{-1}$  durante uma hora a  $80^\circ\text{C}$ . Finalmente, para eliminar os traços de ácido sulfúrico, é

realizada uma lavagem com água ultrapura durante uma hora a 80°C por três vezes. Terminado o procedimento de tratamento, deve ser guardada em água ultrapura, com frasco fechado, até o momento de sua utilização. A membrana não deve ser manipulada com as mãos ou objetos metálicos.

#### 4.8.2 Preparação dos eletrodos de difusão gasosa e dos MEA's

A camada difusora (GDL do inglês *Gas Diffusion Layer*) empregada na confecção de todos os MEAs foi o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual foi tratado com PTFE (35%) fornecido pela *ElectroChem Inc*. A camada catalítica do anodo foi preparada utilizando o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621) com 0,4 mg de Pt cm<sup>-2</sup> e 30% de Nafion<sup>®</sup>, já para a preparação da camada catalítica do catodo foi utilizado 0,2 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> dos electrocatalisadores Pt-TR/C e 30% de Nafion<sup>®</sup> (dispersão 5% DE520 da DuPont<sup>™</sup>) para alimentação da célula com, somente, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas, manualmente, sobre o tecido de carbono pela técnica de pintura por pincel até a transferência total da carga catalítica. Após a pintura os eletrodos foram colocados na estufa a 75°C por duas horas para secagem. Em seguida, para a formação do MEA os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion, a 125°C por dois minutos a uma pressão de cinco toneladas (ou 225 kgf cm<sup>-2</sup>).

#### 4.9 CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O MEA juntamente com os espaçadores de Teflon<sup>®</sup> foram colocados entre placas de grafite (*Electrochem*, EUA) que possuem dois orifícios, dentre os quais um permite a entrada do gás que alimenta a célula, enquanto o outro é o responsável pela eliminação do excesso de gás que não reagiu. O sistema foi parafusado, permitindo a mobilidade do conjunto.

O hidrogênio passou por uma câmara de umidificação, no qual foi aquecido e saturado com vapor d'água, em seguida distribuído uniformemente pelo eletrodo

por intermédio de canais em forma de serpentina, presentes entre os dois orifícios das placas de grafite. O oxigênio, também, foi distribuído uniformemente pelo eletrodo, mas não foi umidificado nestes experimentos.

As placas de grafite contêm, ainda, orifícios para a entrada de um termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle de temperatura. O sistema foi, outrossim, conectado a um coletor de corrente chamado carga dinâmica (TDI–Modelo RBL488) A célula já montada foi monitorada por uma estação de trabalho que permite o controle da temperatura das câmaras de umidificação, da pressão e fluxo de massa dos gases reagentes, além do controle de corrente e potencial.

As curvas de polarização, medidas nas células unitárias experimentais ligadas às cargas dinâmicas, são uma medida direta do desempenho e eficiência de cada eletrodo/MEA.

Após um período de estabilização do sistema em funcionamento de aproximadamente duas horas, acionou-se a carga dinâmica na corrente máxima.

As medições de corrente e tensão foram realizadas de dois em dois minutos, com a redução da corrente de dois em dois amperes, sendo que, a partir de 2,0A, baixou-se para 1,0A, a seguir para 0,5A e, finalmente, para circuito aberto (0,0A).

Observa-se que no final do experimento são realizadas medições com intervalos menores de corrente (de 0,1 em 0,1 A) para que pontos mais próximos no gráfico possam ser obtidos, aumentando a precisão nesta região. Com isso alcança-se maior confiabilidade no gráfico. Os resultados podem variar com a qualidade e utilização do MEA. Deve-se, entretanto, ter os mesmos critérios para se comparar diferentes curvas de polarização.

## ***5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS***

---

## 5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os sistemas Pt-TR/C (TR = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Tb, Ho, Er, Eu e Pr) foram preparados pelo método de redução por álcool em uma única etapa, utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, sais de platina e TR como fonte de metais e Carbono e Vulcan XC72 como suporte. Os eletrocatalisadores preparados foram sintetizados em meio alcalino a fim de se depositar os íons de TR no suporte de carbono na forma de óxidos e/ou hidróxidos, enquanto que os íons Pt(IV) foram reduzidos a platina metálica. Os catalisadores Pt-TR/C foram, inicialmente, preparados na composição (50:50), considerando-se que estas composições foram as mais efetivas para os estudos anteriores realizados com a metodologia da redução por álcool. Selecionou-se PtLa/C como catalisador para uma análise mais aprofundada, em que foi variada a sua composição. Uma característica importante que contribuiu para a escolha do lantânio foi a sua abundância na natureza, sendo esta a TR mais abundante depois do cério. Uma última característica importante foi a sua tendência à formação de espécies oxigenadas necessárias para a eletro-oxidação do monóxido de carbono, metanol e etanol, as quais poderiam resultar em maior atividade para estas reações estudadas, em relação ao eletrocatalisador Pt/C.

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (XRD), microscópio eletrônica de transmissão (TEM) e estudos eletroquímicos para reações de redução de oxigênio, oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , metanol e etanol (por voltametria cíclica e para os dois últimos cronoamperometria). Para determinação dos produtos de reação utilizou-se espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIRS) *in situ*.

A seguir, os resultados obtidos por cada técnica são apresentados e discutidos.

## 5.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A TAB.5 ilustra os resultados de EDX obtidos para os eletrocatalisadores Pt-TR/C, preparados pelo método da redução por álcool. As análises de EDX mostraram que a razão atômica Pt/terras raras obtida foi similar à composição nominal de partida. As diferenças obtidas para os diferentes eletrocatalisadores preparados foram relacionadas às limitações da técnica de EDX, quanto à determinação da composição nominal das TR, ou seja, os sinais das TR são próximos ao da platina, dificultando a quantificação exata das composições nominais para estes catalisadores. Os padrões utilizados com razões atômicas (50:50) indicaram uma razão máxima (60:40).

TABELA 5. Razões atômicas Pt:TR para os eletrocatalisadores de platina-terras raras através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X efetuada com microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20keV e microanalisador EDAX DX-4.

ELETROCATALISADORES	RAZÃO ATÔMICA - EDX (Pt : TR)
PtLa / C	60:40
PtCe / C	59:41
PtNd / C	62:38
PtSm / C	55:45
PtHo / C	64:36
PtTb / C	67:33
PtEr / C	65:35
PtDy / C	60:40
PtPr / C	70:30

Uma exceção foi a composição PtPr/C que apresentou uma razão atômica superior às demais (70:30).



Para as diferentes composições atômicas de PtLa/C (TAB.6) observou-se que as razões atômicas também foram próximas às razões nominais, respeitando-se as limitações da técnica.

TABELA 6. Razões atômicas Pt:La para os eletrocatalisadores de platina-lantânio através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, efetuada com microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe eletrônico de 20keV e microanalisador EDAX DX-4.

<b>ELETROCATALISADORES</b>	<b>RAZÃO ATÔMICA - EDX (Pt : La)</b>
PtLa 30:70	37:63
PtLa 50:50	57:43
PtLa 60:40	68:32
PtLa 90:10	93:07

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A FIG.8 ilustra os difratogramas de raios X para os diferentes catalisadores Pt-TR/C, preparados pelo método da redução por álcool. A partir dos difratogramas de raios X foi possível obter informações sobre a estrutura cristalina dos eletrocatalisadores; já o tamanho médio de cristalito foi estimado a partir do plano (220) dos difratogramas de raios X, utilizando a equação de *Scherrer*.

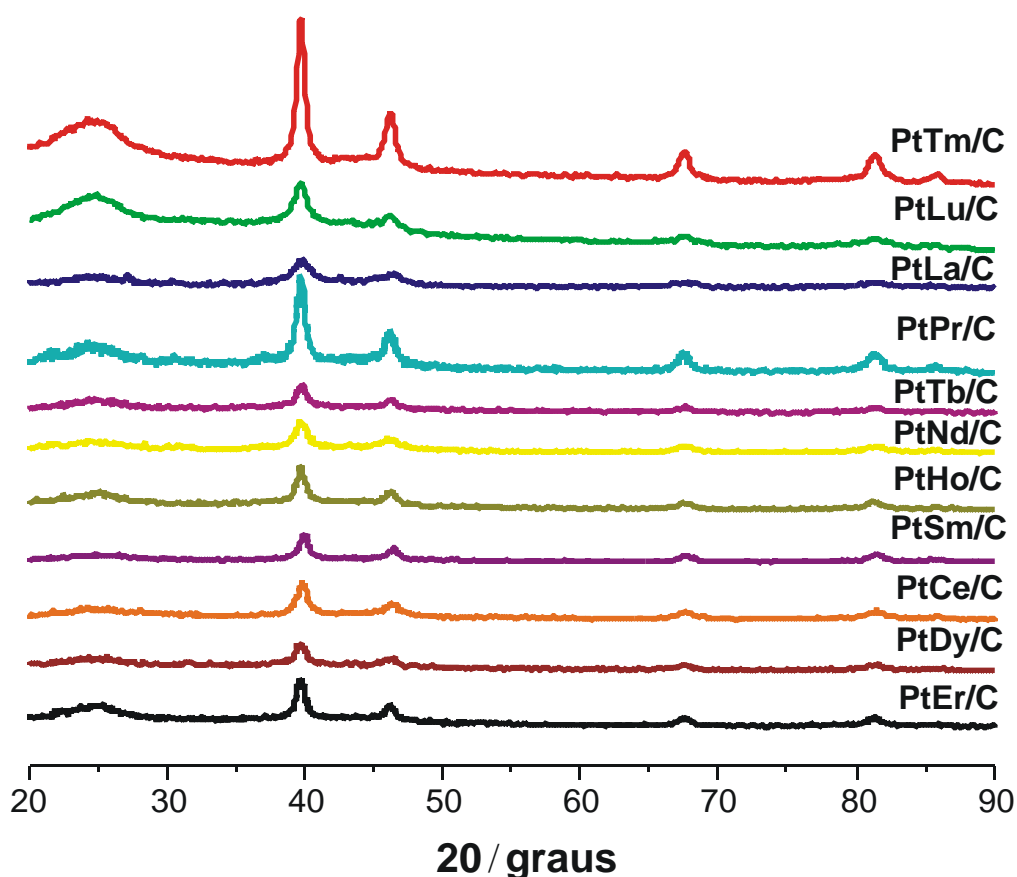


FIGURA 8. Difratogramas de raios x para os diferentes catalisadores Pt-TR/C preparados pelo método da redução por álcool utilizando-se um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), varredura em  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  e com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Os difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores preparados apresentaram quatro planos cristalinos em  $2\theta= 40^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $67^\circ$  e  $82^\circ$  que foram associados aos planos (111), (200), (220) e (311), (JPDF 000-04-0802) os quais são característicos da estrutura cúbica de face centrada da platina e suas ligas. Todos os eletrocatalisadores apresentaram um plano cristalino (002) em  $25^\circ$ , que

estavam associado ao material suporte, ou seja, ao Vulcan XC72. Nos difratogramas de raios X, igualmente, foram observadas outras fases associadas aos óxidos ou hidróxidos de TR presentes em  $2\theta$  próximos a  $30^\circ$  (JPDF 000-83-1354 e JPDF 000-75-1900).

O tamanho médio de cristalito foi obtido a partir do plano cristalino (220) dos difratogramas de raios X para os eletrocatalisadores Pt-TR/C, pois não há influência das TR nesse plano. Observou-se tamanhos de cristalito entre 4,2 e 10,5nm. Estes resultados sugeriram uma aglomeração das nanopartículas no suporte para os diferentes eletrocatalisadores preparados, visto que um tamanho médio de cristalito otimizado para a eletro-oxidação de alcoóis estaria entre 3 a 5nm. Estes resultados mostraram que mudanças nas sínteses dos catalisadores poderiam, ainda, ser realizadas para a obtenção de menores tamanhos de cristalito e uma melhor distribuição das nanopartículas no suporte para os diferentes sistemas preparados. No entanto, para PtLa/C o método de preparação pareceu ser bastante efetivo, considerando-se que o tamanho de partícula apresentou um valor entre 3 a 5nm, ou seja, um valor desejado para os estudos para a eletro-oxidação de alcoóis (TAB.7).

TABELA 7. Tamanho médio de cristalito para os catalisadores Pt-TR, obtido a partir do plano cristalino (220), utilizando a equação de Scherrer.

ELETROCATALISADORES	TAMAMHO MÉDIO DE CRISTALITO (nm) Pt : TR
PtLa / C	4,2
PtCe / C	7,0
PtNd / C	7,0
PtSm / C	10,5
PtHo / C	10,5
PtTb / C	10,5
PtEr / C	10,5
PtDy / C	10,5
PtPr / C	10,5

Realizou-se a síntese dos catalisadores PtLa/C preparados com diferentes composições atômicas, apresentados na FIG.9, na qual também foram observados, para os catalisadores com maiores teores de lantânio, picos característicos dos óxidos e hidróxidos de lantânio.

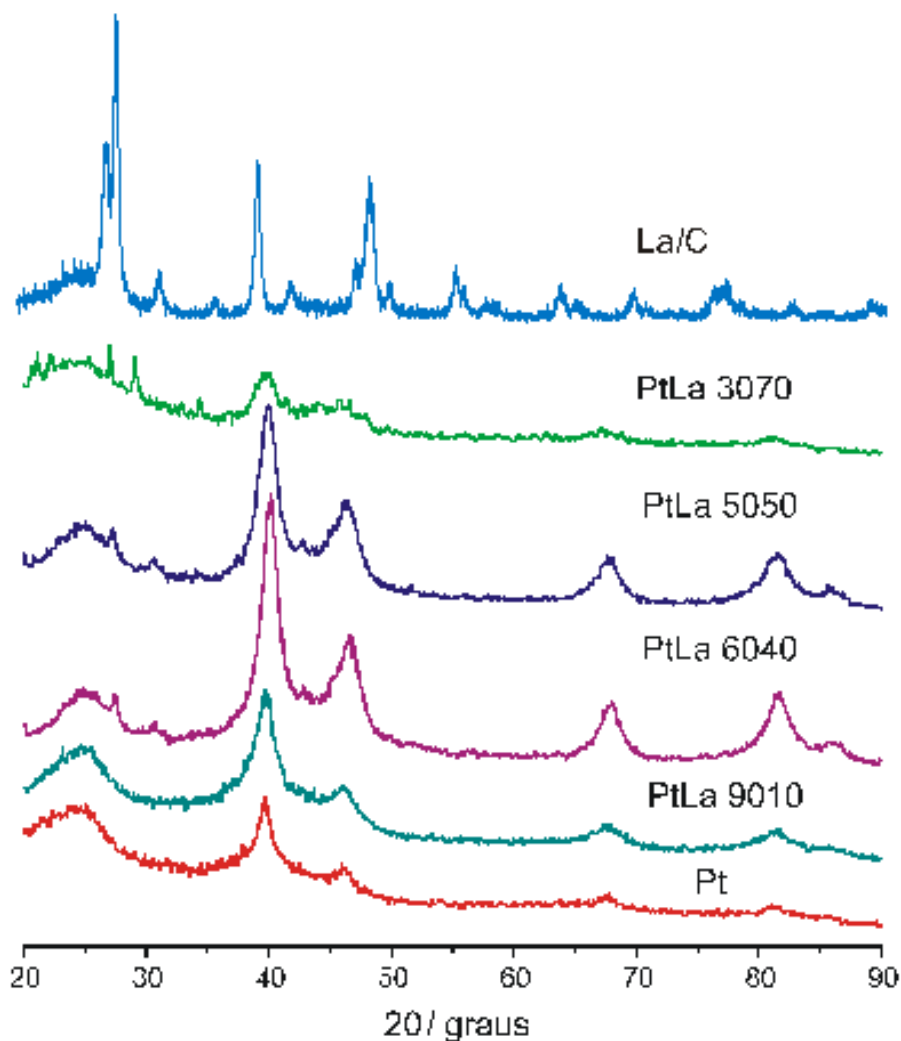


FIGURA 9. Difratogramas de raios X para as diferentes composições de catalisadores PtLa/C preparados pelo método da redução por álcool, utilizando-se um difratômetro modelo Rigaku Miniflex II com fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), varredura em  $2\theta$  de  $20^\circ$  à  $90^\circ$  e com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Pôde-se observar na FIG.9 que, além dos planos anteriormente verificados em  $2\theta$  (FIG.7), aparecem outros planos em  $2\theta$  igual a  $26^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $56^\circ$  que, segundo Wang *et al.* (2006) foram referentes à presença de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JPDF 000-83-1354) e em  $2\theta$  igual a  $27^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $43^\circ$  referentes a  $\text{La}(\text{OH})_3$  (JPDF 000-75-1900).

A TAB.8 ilustra o tamanho médio de cristalito para PtLa/C de razões atômicas (90:10), (60:40), (50:50) e (30:70) e Pt/C. Pôde-se observar que houve uma variação no tamanho médio de cristalito de 3,0 a 5,5nm, ou seja, os tamanhos obtidos para PtLa/C foram inferiores aos observados para os outros catalisadores preparados com as outras TR, este resultado indicou que o método de redução por álcool foi bem efetivo para a síntese destes eletrocatalisadores.

TABELA 8. Tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C, obtido a partir do plano cristalino (220), utilizando a equação de *Scherrer*.

<b>ELETROCATALISADORES</b>	<b>TAMAHO MÉDIO DE PARTÍCULA (nm) Pt : La</b>
PtLa 9010	5,0
PtLa 6040	5,5
PtLa 5050	5,5
PtLa 3070	5,0
Pt	3,0

### 5.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO ELETRÔNICA (TEM)

Realizou-se a análise em microscopia de transmissão eletrônica para avaliar a distribuição das nanopartículas no negro de fumo e o grau de cristalinidade das nanopartículas. Nota-se que, para a Pt pura, a distribuição foi bem homogênea, com partículas menores que 6nm. Para as composições PtLa/C (50:50) e (30:70), a dispersão mostrou-se um pouco menos homogênea, com algumas aglomerações (FIG.10).

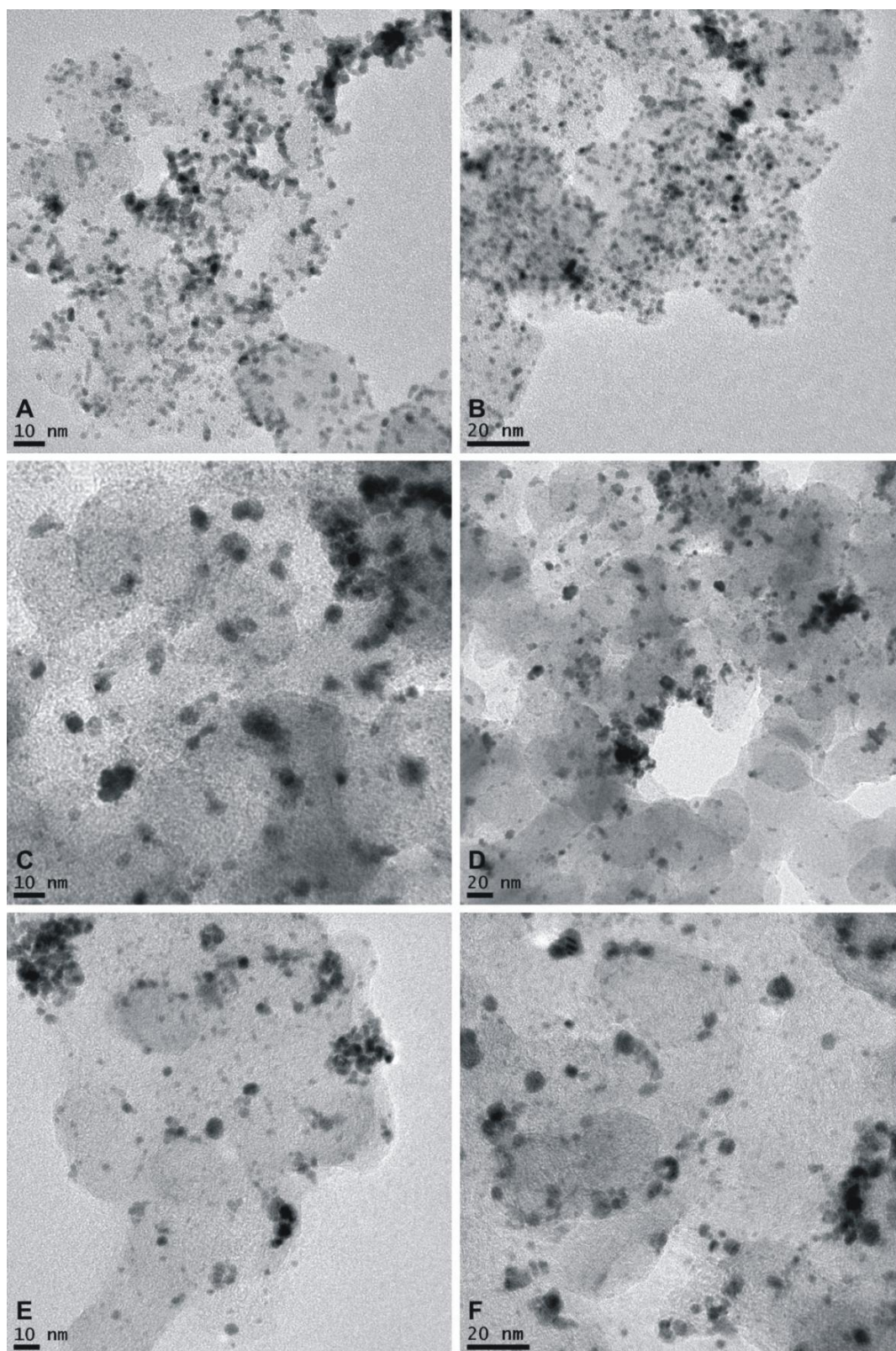


FIGURA 10 Microscopia de transmissão eletrônica efetuada com um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-2100 (200 kV) para os eletrocatalisadores A) Pt/C 10nm, B) Pt/C 20nm, C) PtLa/C (50:50) 10nm D) PtLa/C (50:50) 20nm, E) PtLa/C (30:70) 10nm e F) PtLa/C (30:70) 20nm.

Na FIG.10 não se pôde distinguir quais eram as nanopartículas de Pt e de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pois não foi avaliada a composição de cada nano partícula presente por limitações do equipamento disponível. Em consideração a micrografia dos eletrocatalisadores de PtLa/C, uma possibilidade seria a de que as nano partículas menores poderiam estar relacionadas a platina, enquanto que as maiores, aos óxidos de TR.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir das micrografias de transmissão eletrônica e foram apresentados na TAB. 9. Observa-se que para PtLa(50:50) o valor está próximo aos resultados de difração de raios X, no entanto para Pt/C e PtLa(30:70)/C os diâmetros médios apresentaram-se menores.

TABELA 9. Tamanho médio de partícula para os eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C, obtido a partir da contagem de partículas pelo Image Pró Plus 6 das micrografias de TEM.

ELETROCATALISADORES	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TEM)
Pt	1,917 $\pm$ 0,032
PtLa 50:50	4,888 $\pm$ 0,196
PtLa 30:70	2,987 $\pm$ 0,123

A diferença na medida pode estar associada ao fato de que a avaliação do tamanho médio de cristalito pela difração de raios X, utilizando-se a fórmula de *Scherrer*, negligencia os outros cristalitos formados na síntese dos catalisadores medindo apenas o tamanho médio dos cristalitos de platina. Por outro lado, a medida do tamanho médio de cristalito por meio de microscopia eletrônica de transmissão avalia indistintamente todos os cristalitos revelados na micrografia.

É importante destacar que, pela metodologia da redução por álcool foi possível preparar eletrocatalisadores de PtLa/C, os quais apresentaram uma razoável distribuição dos tamanhos das nano partículas no suporte de carbono, mas indicando, ainda, que mudanças nas sínteses poderiam ser introduzidas para obtenção de melhor distribuição. Os resultados de TEM estiveram de acordo com os resultados de difração de raios X obtidos neste trabalho.

#### 5.4 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO

Os eletrocatalisadores platina com as TR Dy, Tb, La, Ce, Ho, Er, Eu, Pr, Nd e Sm foram inicialmente preparados e testados para a reação de redução de oxigênio a fim de selecionar algumas TR para os estudos das reações que ocorrem em um célula a combustível do tipo PEMFC.

A FIG.11 ilustra o comportamento eletroquímico de Pt/C, PtLa/C, PtSm/C, PtDy/C, PtHo/C, PtTb/C para a reação de redução de oxigênio.

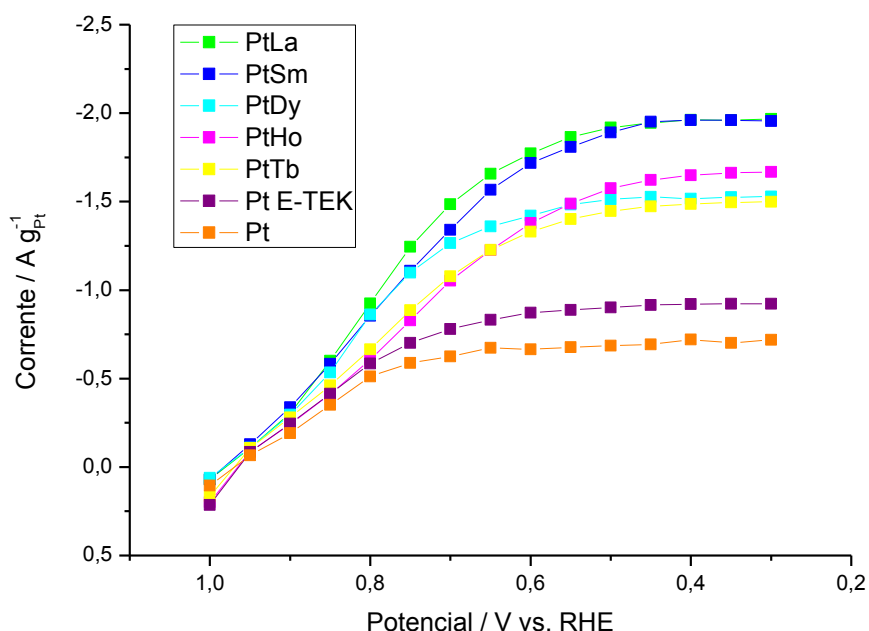


FIGURA 11. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C, PtSm/C, PtDy/C, PtHo/C, PtTb/C, Pt/C e Pt/C comercial E-TEK para a reação de redução de oxigênio em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  saturada com oxigênio a uma velocidade de rotação de 2000rpm. Estado estacionário obtido após dois minutos de operação em cada potencial de 1V a 0,3V, com uma variação de 0,05V.

O sistema PtLa/C apresentou melhor desempenho em relação aos demais eletrocatalisadores preparados para a reação de redução de oxigênio. Todos os eletrocatalisadores Pt-TR/C preparados, apresentaram melhor desempenho para a reação de redução de oxigênio em relação aos sistemas Pt/C, indicando o efeito benéfico da adição de TR à platina. Com base nesses resultados, e



considerando-se a sua abundância na natureza, o lantânio foi selecionado para a preparação de PtLa/C em diferentes razões atômicas.

A FIG.12 ilustra os resultados para a reação de redução de oxigênio para os catalisadores PtLa/C, preparados em diferentes composições atômicas, em comparação com os catalisadores de Pt/C.

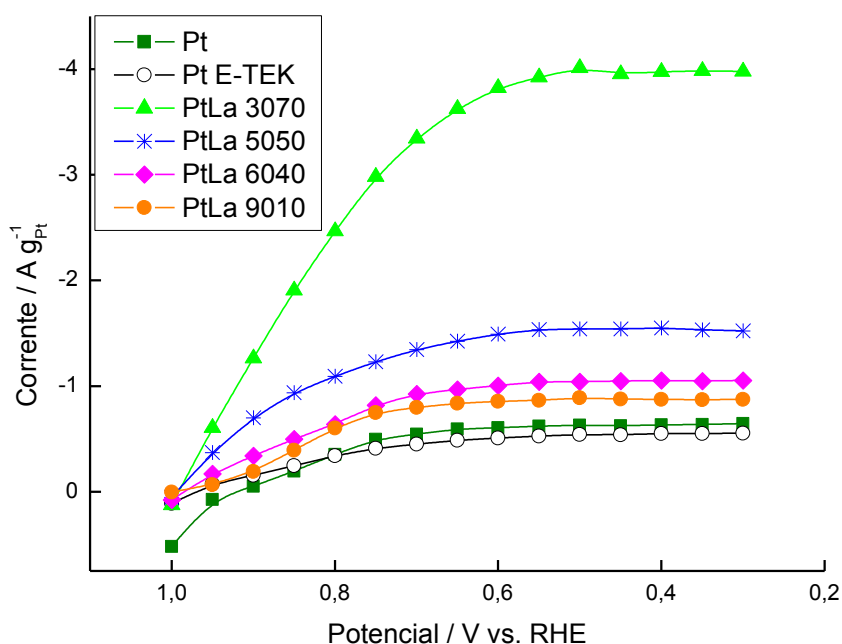


FIGURA12. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50), PtLa/C (60:40), PtLa/C (90:10), Pt/C e Pt/C comercial E-TEK para a reação de redução de oxigênio em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  saturada com oxigênio a uma velocidade de rotação de 2000rpm. Estado estacionário obtido após dois minutos de operação em cada potencial de 1V a 0,3V, com uma variação de 0,05V.

Observa-se que o aumento de La na composição do eletrocatalisador PtLa/C levou a um aumento na corrente de redução de oxigênio em função do potencial em relação aos outros eletrocatalisadores, com menores teores de lantânio. O catalisador PtLa/C (30:70) apresentou melhor desempenho em relação aos outros sistemas de eletrocatalisadores de PtLa/C preparados. Todos os sistemas PtLa/C foram mais efetivos para a redução do oxigênio em relação ao catalisador Pt/C, tanto o produzido pelo método de redução por álcool quanto o comercial E-TEK, atestando, mais uma vez, o efeito benéfico da adição de TR à

platina. Em termos de atividade para a reação de redução de oxigênio a composição PtLa/C (30:70) apresentou o melhor desempenho, seguido de PtLa/C (50:50), PtLa/C (60:40), PtLa/C (90:10), indicando que a quantidade de lantânio e espécies oxigenadas formadas foram de grande importância para a reação de redução de oxigênio.

Uma observação interessante foi que as composições (60:40) e (90:10) apresentam correntes inferiores às das outras TR apresentadas na FIG.11, justificando a escolha inicial da composição (50:50) para comparação das TR em geral.

## 5.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Os eletrocatalisadores platina com as TR foram testados numa célula a combustível unitária do tipo PEMFC, como catodos para verificar o comportamento destes materiais na região de ativação da reação de redução de oxigênio.

As curvas de polarização com anodo de Pt/C E-TEK e catodo de Pt-TR/C, estão representadas na FIG.13 para a região de polarização por ativação.

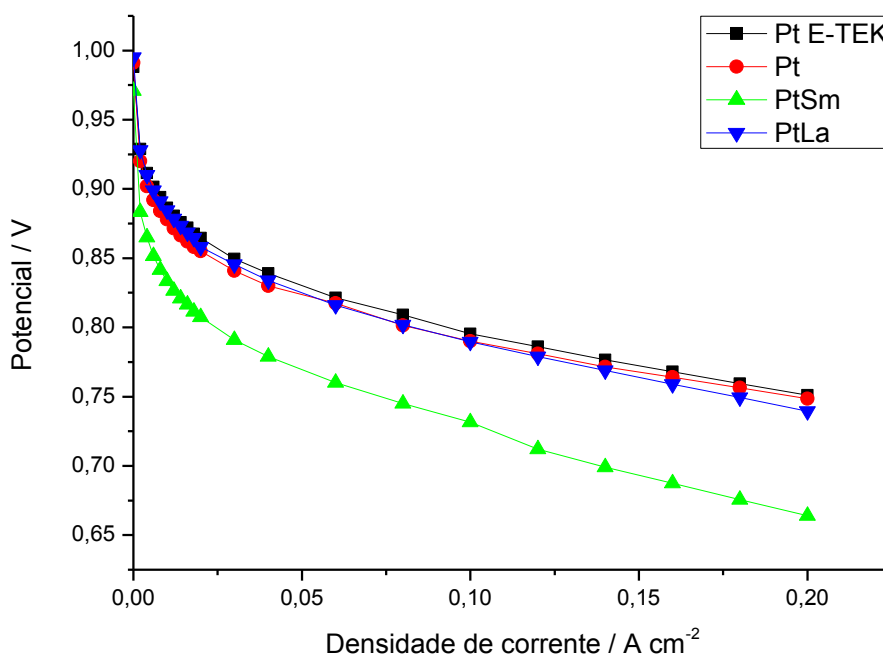


FIGURA 13. Região de polarização por ativação das curvas de polarização realizadas com os eletrocatalisadores PtLa/C, PtSm/C, Pt/C e Pt/C E-TEK. MEAs com Nafion® 115 e tecido de carbono. Eletrodos preparados pela técnica de pintura por pincel, anodo com 0,4 mg de Pt cm<sup>-2</sup> Pt/C E-TEK e catodo com 0,2 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> de Pt-TR/C. Alimentação H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Pode-se observar na FIG.13 que o desempenho do eletrocatalisador PtSm/C foi inferior aos demais eletrocatalisadores preparados, no entanto, PtLa/C apresentou um desempenho muito similar ao Pt/C E-TEK e um pouco superior ao Pt/C produzido pelo mesmo método na região de ativação da curva de polarização, indicando que a platina poderia ser parcialmente substituída pelo lantânio sem perda de desempenho na célula e que as TR são promissoras para os estudos em células a combustível do tipo eletrólito polimérico sólido.

## 5.6 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE CO<sub>ADS</sub>

### 5.6.1 Voltametria cíclica

Os experimentos de adsorção e oxidação de CO<sub>ads</sub> a 0,20V foram realizados para todas as composições de catalisadores PtLa/C com a finalidade de obter maiores informações sobre a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, considerando-se que o monóxido de carbono é um dos intermediários da eletro-oxidação do metanol e do etanol, que provocou uma desativação parcial do eletrocatalisador, por consequência, estes estudos foram de grande importância para avaliar se as espécies oxigenadas presentes no catalisador PtLa/C eram suficientes para gerar catalisadores mais ativos do que os sistemas Pt/C para as reações anódicas de uma célula a combustível alimentada por uma mistura de gás reformado ou por um combustível líquido.

Na FIG.14 foram apresentados os estudos da eletro-oxidação do monóxido de carbono para os eletrocatalisadores PtLa/C, preparados em diferentes composições atômicas, comparados com os eletrocatalisadores de Pt/C.

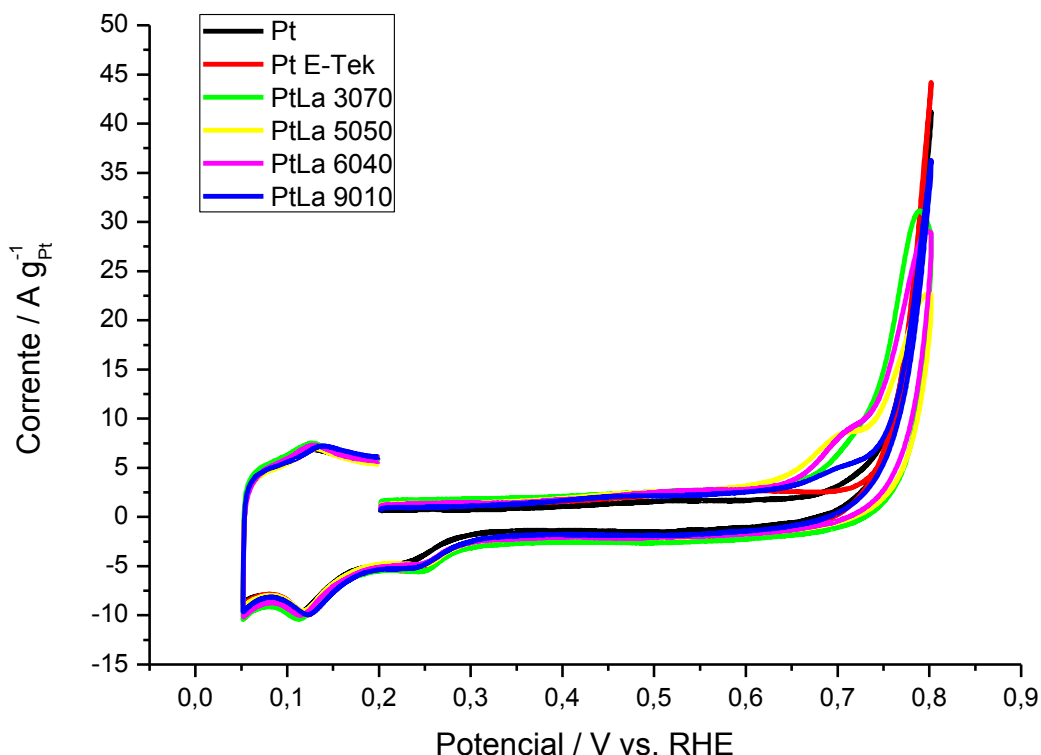


FIGURA 14. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,85V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

Na FIG.14 verificou-se o início da formação de CO<sub>2</sub> em menores potenciais para o sistema PtLa/C (50:50) em relação os demais eletrocatalisadores preparados e Pt/C. O melhor desempenho para o sistema PtLa/C (50:50) indicou o efeito benéfico da adição de lantânio à platina, este efeito poderia ser explicado pelo mecanismo bifuncional (WATANABE & MOOTO, 1975), ou seja, neste mecanismo o CO adsorve sobre os sítios de platina, enquanto que o lantânio fornece as espécies oxigenadas necessárias para oxidar o CO à CO<sub>2</sub> em menores potenciais em relação à platina pura, ou seja, sobre a platina estas espécies são formadas somente em potenciais de 0,70V, que resultam na rápida desativação

do catalisador de Pt/C. Estes resultados atestaram que uma quantidade otimizada de lantânio no catalisador estaria em torno de 50% para os estudos a temperatura ambiente.

A composição que forneceu menores potenciais de início da oxidação do CO a CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente foi o PtLa (50:50), seguido de PtLa (60:40) e PtLa (30:70), sendo que os primeiros apresentaram um ombro por volta de 0,70V que pode estar relacionado à presença de um processo de oxidação do La, ou um efeito da presença de espécies oxigenadas sobre platina, resultante da formação de PtO que auxilia no início da oxidação do CO a CO<sub>2</sub> a 0,70V. Para melhor visualização deste ombro, o gráfico de PtLa (50:50) foi apresentado na FIG.15.

A FIG.15 ilustra a formação do CO<sub>2</sub> na faixa de potencial estudada para o eletrocatalisador PtLa (50:50).

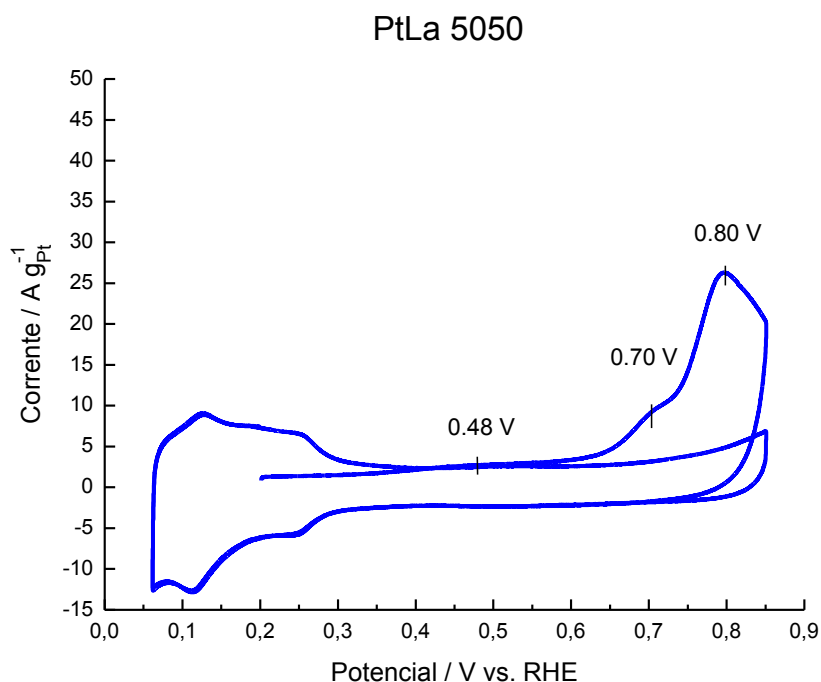


FIGURA 15. Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (50:50) para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub> em temperatura ambiente, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,85V versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

Observou-se que, o início da oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , ocorreu a 0,48V, atingindo um pico máximo a 0,80V com um ombro em 0,70V. O surgimento desse ombro, em potenciais menos positivos para o início da corrente de oxidação, foi a principal diferença com relação ao catalisador Pt/C, indicando que, parte da remoção desses adsorbatos da superfície, pôde ocorrer em potenciais mais baixos nestes catalisadores. Esta contribuição pôde ser relacionada à presença de óxidos/hidróxidos de La. Após os estudos para a eletro-oxidação do monóxido de carbono, foram realizados estudos eletroquímicos com as técnicas de voltametria cíclica com variação de temperatura.

Apresenta-se nas FIG.16 a 18 as curvas de voltametria cíclica com os catalisadores Pt/C preparado pelo método de redução por álcool, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70), variando-se a temperatura de 30 a 70°C.

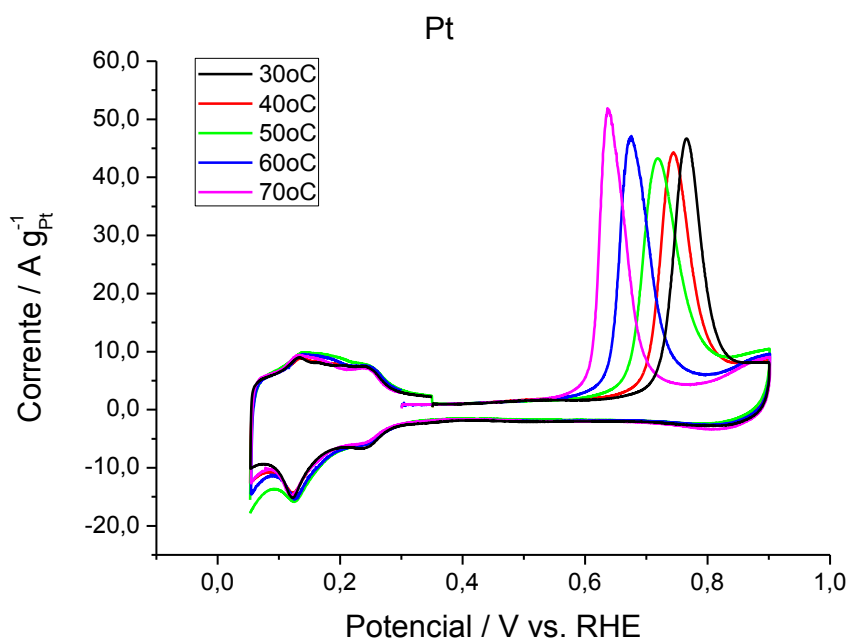


Figura 16. Voltamograma cíclico do eletrocatalisador Pt/C para a eletro-oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  de 30 a 70°C com variação de 10°C, na presença do eletrólito suporte  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , voltamogramas registrados de 0,05 à 0,9V versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

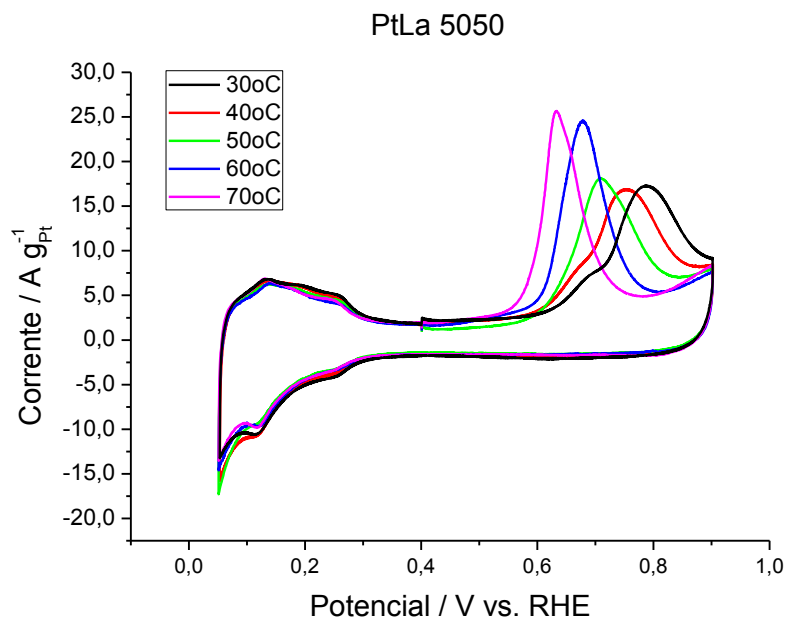


Figura 17. Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (50:50) para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, de 30 a 70°C com variação de 10°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,9V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

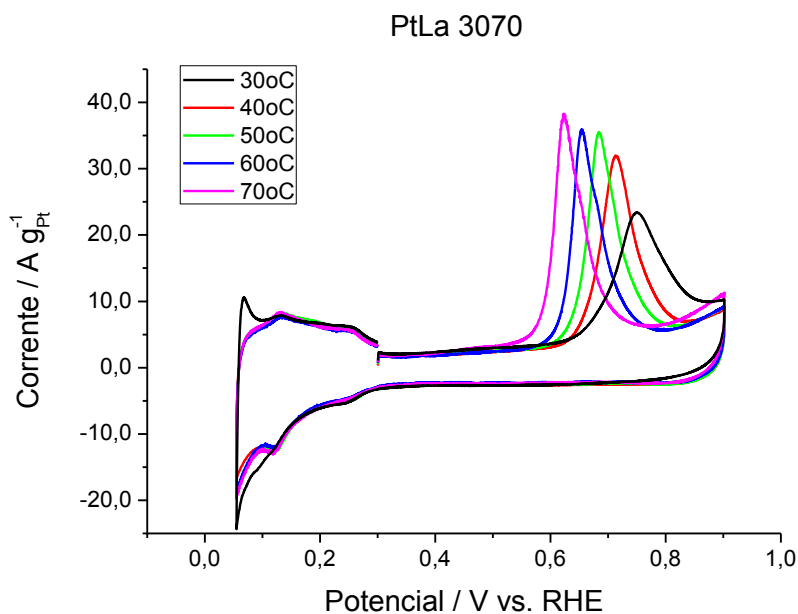


Figura 18. Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (30:70) para a eletro-oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, de 30 a 70°C com variação de 10°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,9V *versus* ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.



O efeito da temperatura influencia no início de oxidação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , ou seja, a medida que se aumentou a temperatura de operação o início da oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  foi deslocado para menores potenciais em relação à temperatura ambiente, sendo que este efeito, melhor visualizado na TAB.10, foi mais pronunciado quando houve a presença de lantânio na composição do eletrocatalisador.

TABELA 10. Potencial de início de oxidação de CO adsorvido a 0,20V para os eletrocatalisadores Pt/C, PtLa/C (30:70) e Pt La/C (50:50), nas temperaturas 30, 40, 50, 60 e 70°C

TEMPERATURA (°C)	Pt	PtLa 50:50	PtLa 30:70
30	0,624	0,580	0,585
40	0,614	0,570	0,542
50	0,583	0,543	0,539
60	0,557	0,532	0,460
70	0,525	0,477	0,445

Com base nos dados da TAB.10, pôde-se observar que a presença de lantânio fez com que o início de oxidação de CO adsorvido ocorresse a potenciais mais baixos e, em geral, à medida que o conteúdo de La aumentou os potenciais de início de oxidação do CO a  $\text{CO}_2$  foram menores para o sistema PtLa/C (30:70) em relação aos demais sistema estudados, indicando que as espécies oxigenadas presentes nos óxidos e hidróxidos de lantânio foram de grande importância, pois forneceram as espécies necessárias para a oxidação de CO a  $\text{CO}_2$ . À 30°C observou-se que o eletrocatalisador PtLa/C (50:50) apresentou menor potencial para o início da oxidação de CO, mas, a partir de 40°C até 70°C, o sistema PtLa/C (30:70) foi mais efetivo para a reação estudada.

### **5.6.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) para eletro-oxidação de monóxido de carbono**

Além da utilização de TR como cocatalisador, outro diferencial deste estudo foi a aplicação da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier in situ*.

Foram realizados experimentos com os catalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50) e Pt/C suportados em carbono para a eletro-oxidação de monóxido de carbono a 23 e 40°C, sendo estes resultados apresentados nas FIG.19 E 20.

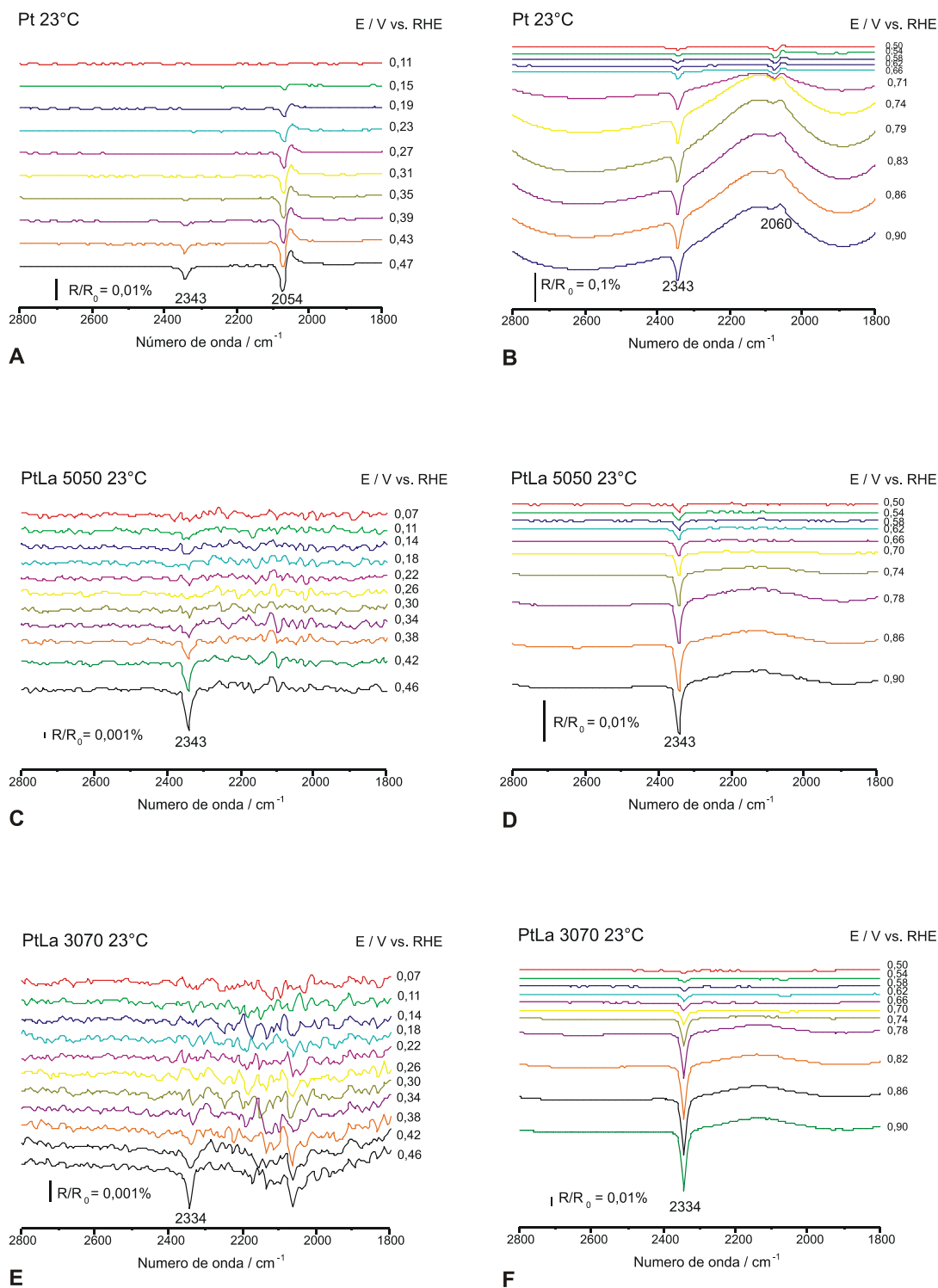


FIGURA 19 FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de CaF<sub>2</sub>. Espectros obtidos para oxidação de CO<sub>ads</sub> a 23°C com luz polarizada p, 128 *scans* com 8cm<sup>-1</sup> de resolução e potenciais de 0,20V a 0,90V com intervalos de 0,05V. (A) e (B) Pt/C, (C) e (D) PtLa/C (50:50), (E) e (F) PtLa/C (30:70).

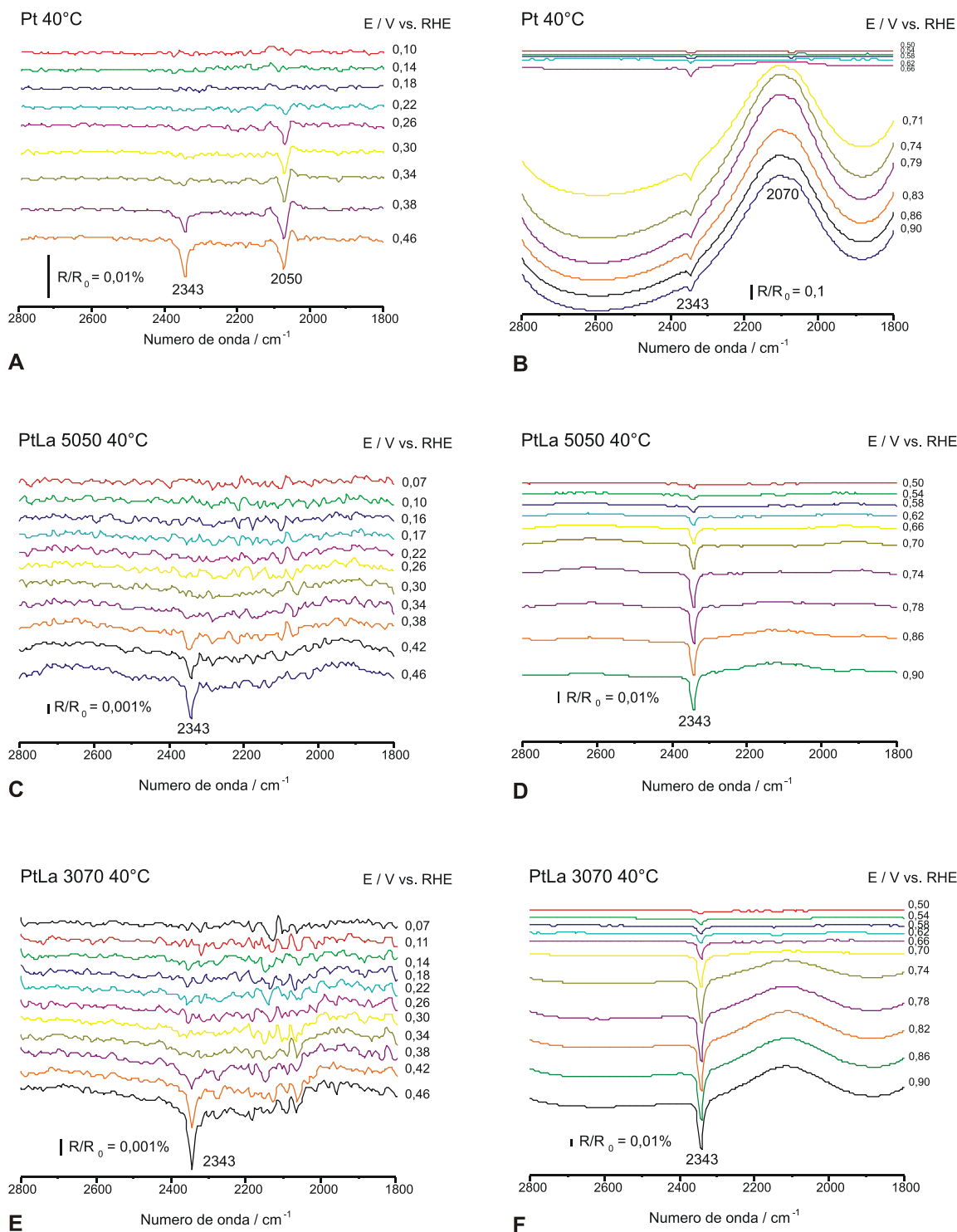


FIGURA 20 FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  a 40°C com luz polarizada p, 128 scans com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de 0,20V a 0,90V com intervalos de 0,05V. (A) e (B) Pt/C, (C) e (D) PtLa/C (50:50), (E) e (F) PtLa/C (30:70).

Observou-se nas FIG.19 e 20 a presença de CO linear na banda localizada em  $2060\text{ cm}^{-1}$  e a formação de  $\text{CO}_2$  em  $2343\text{ cm}^{-1}$ , este início ocorreu a partir de  $0,34\text{V}$  tanto para  $23$  quanto para  $40^\circ\text{C}$ , no entanto, as bandas de  $\text{CO}_2$  em  $2343\text{ cm}^{-1}$  foram integradas e suas áreas plotadas nas FIG.21 e 22, nas quais se pôde verificar o efeito da temperatura com na faixa de potenciais estudada.

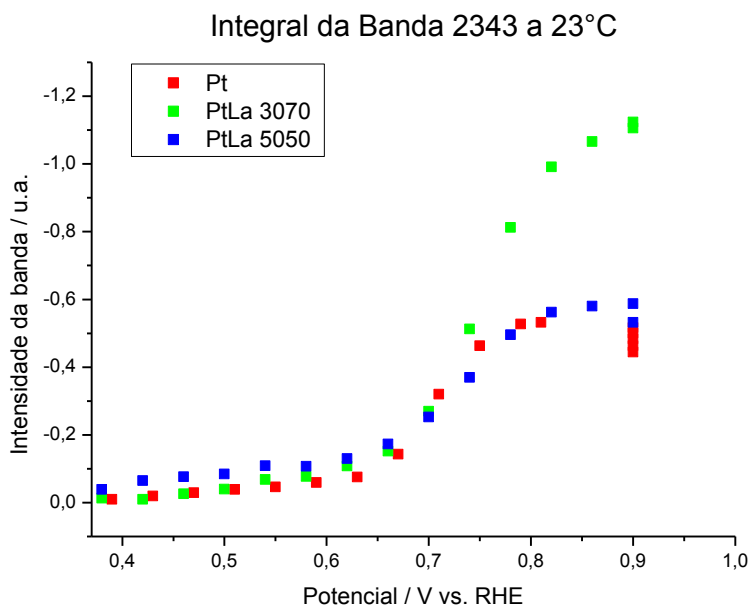


Figura 21. Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343\text{ cm}^{-1}$ ) a  $23^\circ\text{C}$  para cada potencial na reação da oxidação de CO, com catalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50) e Pt/C suportados em carbono normalizado por g de Pt.

Relativamente à formação de  $\text{CO}_2$ , para  $23^\circ\text{C}$ , os três catalisadores apresentaram um comportamento bem semelhante de até, aproximadamente,  $0,72\text{V}$ , a partir deste potencial a banda relativa ao PtLa/C (30:70) intensificou-se gerando quase que 100% mais  $\text{CO}_2$  que os outros dois catalisadores, de certa forma, evidenciando o possível fornecimento de espécies oxigenadas provenientes do lantânio e da platina, as quais ajudariam na liberação dos sítios ativos de Pt para futuras adsorções do CO. Esses resultados indicaram a viabilidade quanto a substituição de parte da platina pelo lantânio sem perda de desempenho, atestando um efeito conjunto da presença de platina e lantânio na composição do catalisador.

Na FIG.22 verifica-se a formação de  $\text{CO}_2$  a  $40^\circ\text{C}$ , na qual se pôde observar que os eletrocatalisadores comportaram-se de forma similar até  $0,60\text{V}$ ; acima deste potencial o sistema PtLa/C (30:70) apresentou, novamente, melhor desempenho comprovando que o La contribuiu na eletro-oxidação de CO a  $\text{CO}_2$ , sendo que este efeito tornou-se mais evidente com o aumento da temperatura de operação, ou seja, o efeito catalítico da platina pôde ser mais atuante em temperatura ambiente, enquanto que, em maiores valores de temperatura, o segundo metal passou a desempenhar um papel mais fundamental na reação de oxidação.

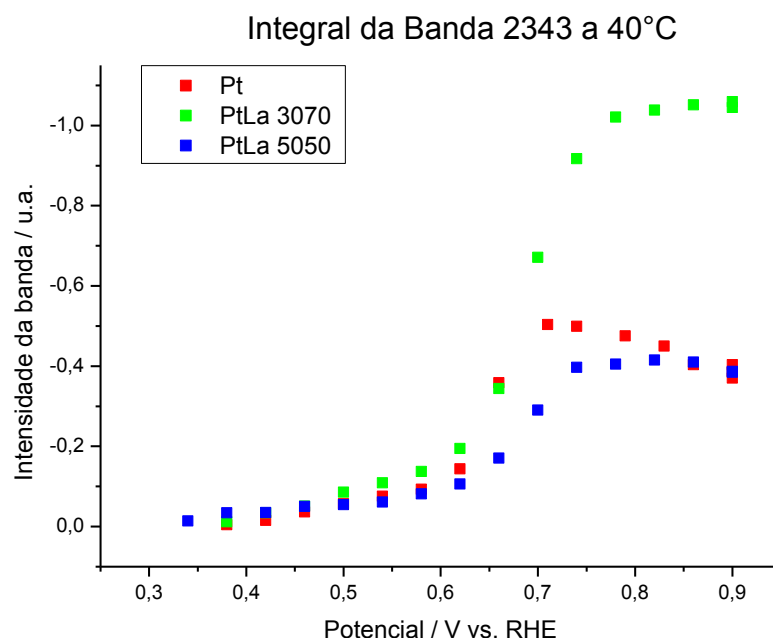


Figura 22. Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343\text{ cm}^{-1}$ ) a  $40^\circ\text{C}$  para cada potencial na reação da oxidação de CO, com catalisadores PtLa/C (30:70), PtLa/C (50:50) e Pt/C.

## 5.7 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL

### 5.7.1 Voltametria cíclica

A FIG.23 ilustra as voltametrias cíclicas para a eletro-oxidação de metanol, utilizando as composições PtLa/C (30:70), (50:50), (60:40) e (90:10).

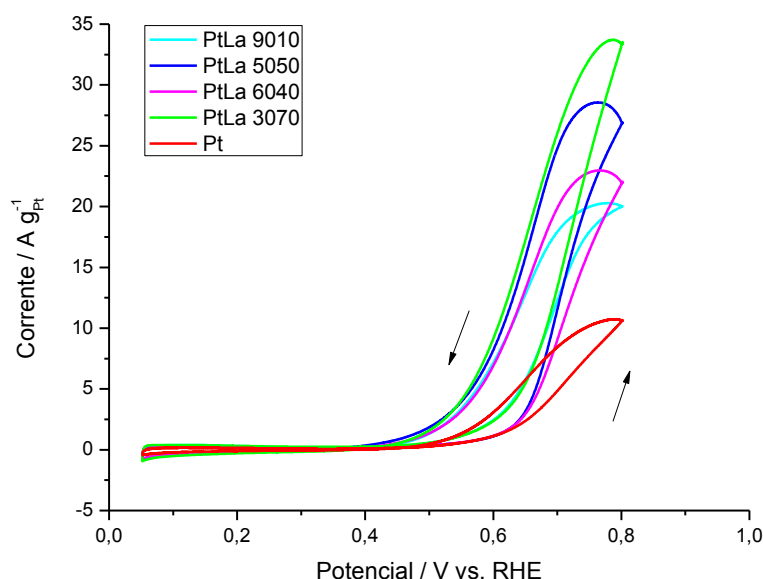


Figura 23. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtLa/C e Pt/C para a eletro-oxidação de metanol a temperatura ambiente, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>OH 2 mol L<sup>-1</sup>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,90V versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

Os eletrocatalisadores PtLa/C apresentaram um melhor desempenho para a eletro-oxidação do metanol com destaque para o PtLa (30:70) que além de oxidar o metanol a potenciais mais baixos, ainda atingiu correntes mais altas em relação aos outros eletrocatalisadores, especialmente ao sistema Pt/C, mais uma vez comprovando o efeito benéfico da adição de lantânio à platina e atestando que este efeito, provavelmente, ocorreu por meio do mecanismo bifuncional, ou seja, estes materiais não formaram ligas com platina, pois o lantânio foi ancorado na forma de óxidos e hidróxidos, conseqüentemente, este elemento não provocou modificações estruturais na platina nem causou o enfraquecimento do CO

adsorvido, apenas forneceu as espécies oxigenadas necessárias para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, em menores potenciais, em relação a platina pura.

Na FIG.24 foram apresentados os estudos para a eletro-oxidação do metanol para o eletrocatalisador PtLa/C (30:70) com variação da temperatura de 30 a 70°C.

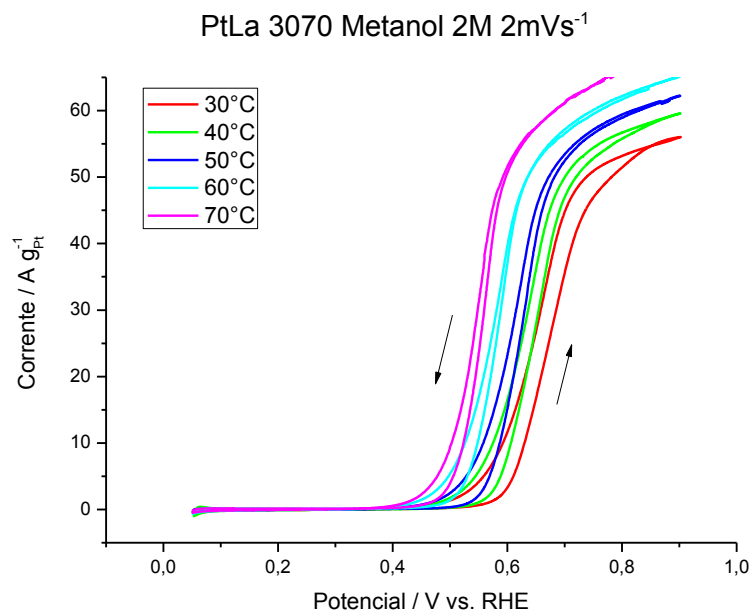


Figura 24. Voltamograma cíclico do eletrocatalisador PtLa/C (30:70) com variação de temperatura de 30 a 70°C para a eletro-oxidação de metanol, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>OH 2 mol L<sup>-1</sup>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,90V versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 2 mV s<sup>-1</sup>.

Os estudos para a eletro-oxidação do metanol mostraram que, para maiores valores de temperatura, foram observados maiores valores de corrente, além do início da eletro-oxidação ser deslocado para menores potenciais. Os melhores resultados poderiam estar relacionados ao fato de que, tanto a platina como o lantânio, passaram a atuar em conjunto de maneira mais efetiva para a eletro-oxidação do metanol em maiores valores de temperatura, ou seja, nestas temperaturas a interação do álcool com os sítios ativos de platina presentes no eletrocatalisador poderia ser mais fraca devido ao aumento da mobilidade destas espécies adsorvidas, além da transferência do oxigênio para a oxidação do CO a CO<sub>2</sub> ser a mais efetiva e a mais rápida das espécies oxigenadas presentes na composição do catalisador.



### 5.7.2 Cronoamperometria

Para verificar a permanência do desempenho destes catalisadores em função do tempo, foi fixado um potencial de 500 a 600mV, considerando-se 900 segundos de operação, estes resultados estão presentes na FIG.25.

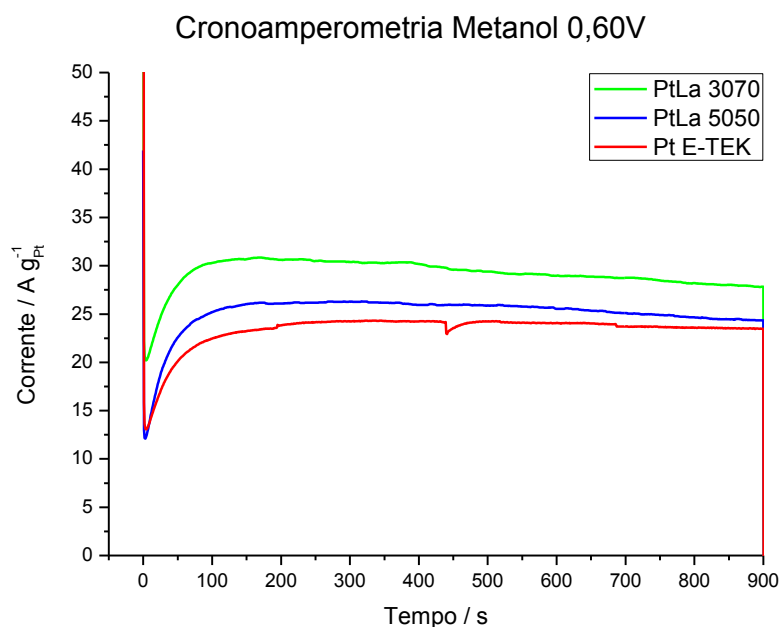


FIGURA 25. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C (30:70) PtLa/C (50:50) e Pt suportados em carbono para a reação de oxidação de metanol em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Estado estacionário obtido após 900 segundos de operação a  $0,60\text{V}$ .

Os resultados de cronoamperometria estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica, ou seja, os catalisadores PtLa/C foram mais efetivos para a eletro-oxidação do metanol em relação aos sistemas Pt/C, os resultados deste estudo estão de acordo com o trabalho de TANG & LU (2008), no qual foi observado que a adição de TR à platina levou a um melhor desempenho quando comparado com a platina pura. No trabalho de TANG & LU (2008) verificou-se que a PtPr/C apresentou melhor desempenho em relação as demais TR, sendo que a maioria das TR preparadas em seu trabalho foram mais ativas do que o sistema Pt/C.

O pico localizado a 450 segundos não deve ser considerado porque foi devido a instabilidade do equipamento na coleta de dados.

### **5.7.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) para eletro-oxidação de metanol**

A eletro-oxidação do metanol sobre Pt/C e PtLa/C, utilizando a técnica de infravermelho *in situ*, mostrou apenas a formação de CO<sub>2</sub> de forma conclusiva. É importante destacar que o principal produto formado nos estudos para a eletro-oxidação do metanol foi o CO<sub>2</sub> como pode ser observado nas FIG.26 e 27. Consequentemente, as bandas presentes nos espectros de infravermelho, obtidas para este produto, foram integradas, cujos resultados em função do potencial para os eletrocatalisadores preparados Pt/C e PtLa/C estão presentes na FIG.28.

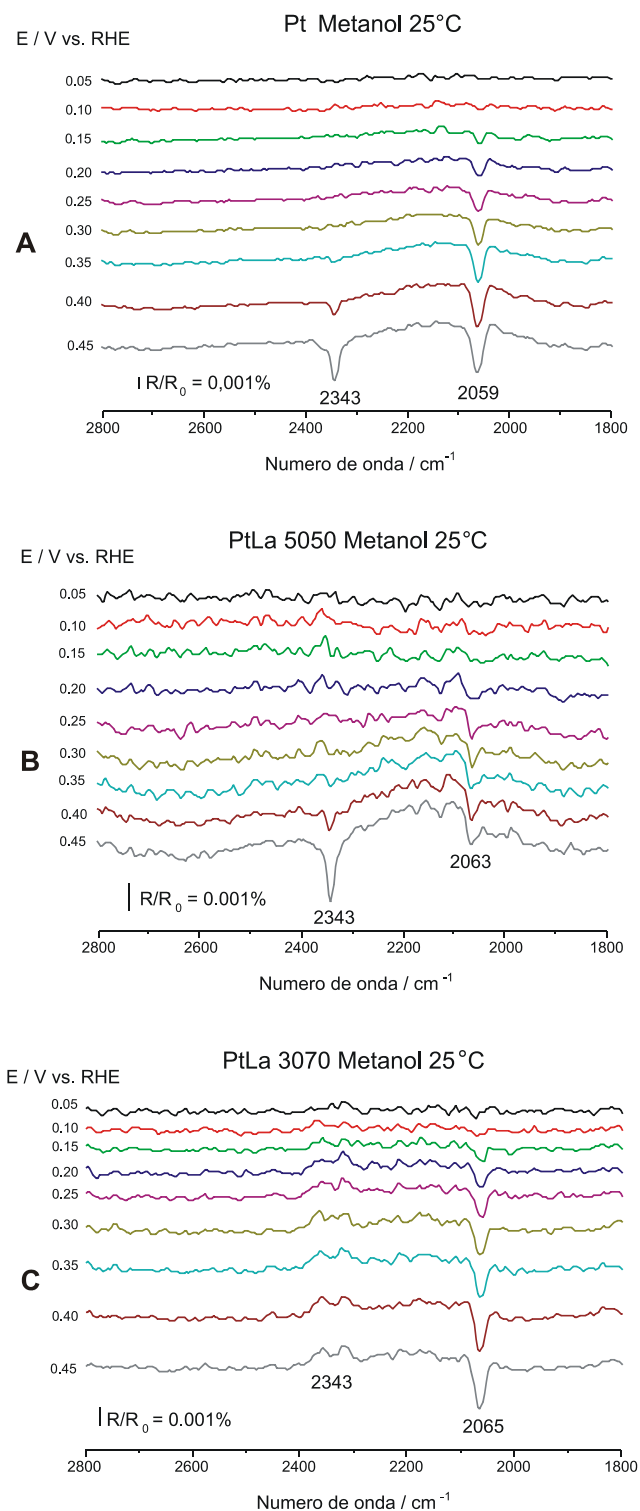


FIGURA 26 FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de Metanol a 25°C com luz polarizada p, 128 *scans* com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de 0,05V a 0,45V com intervalos de 0,05V. (A) Pt/C, (B) PtLa/C (50:50) e (C) PtLa/C (30:70), eletrólito  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$   $1\text{mol L}^{-1}$ .

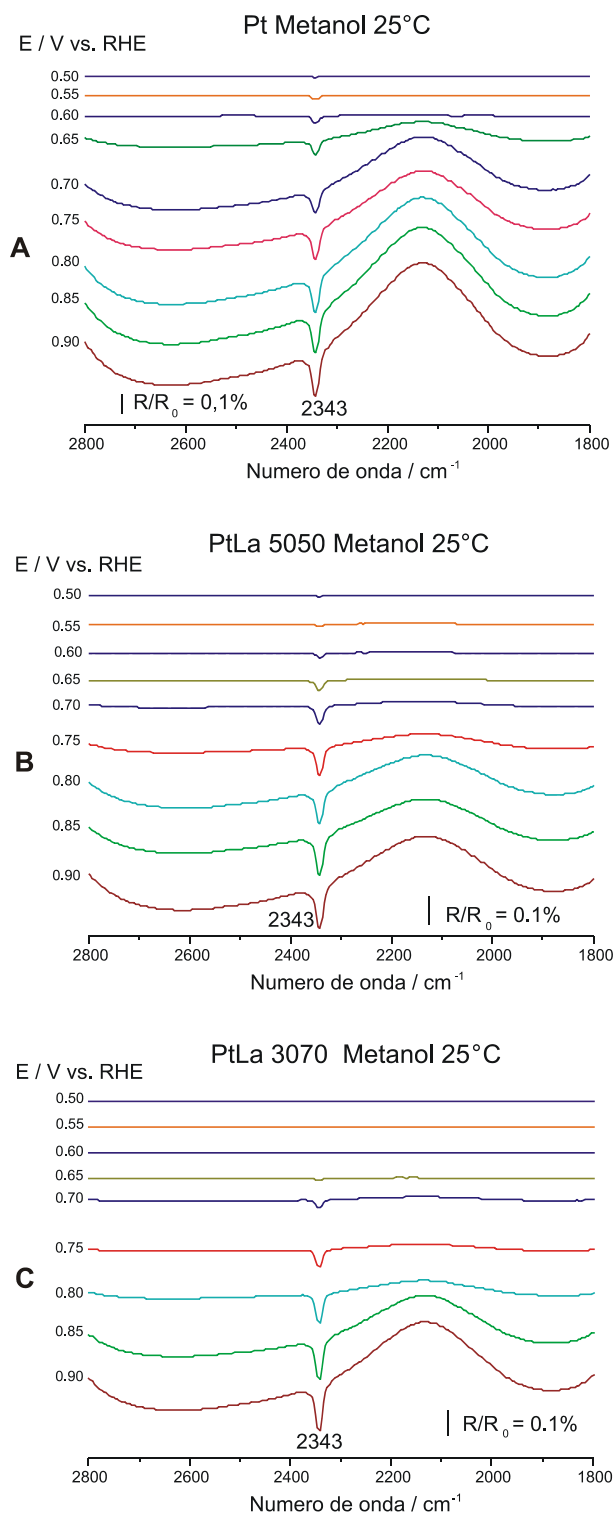


FIGURA 27 FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de CaF<sub>2</sub>. Espectros obtidos para oxidação de Metanol a 25°C com luz polarizada p, 128 *scans* com 8cm<sup>-1</sup> de resolução e potenciais de 0,50V a 0,90V com intervalos de 0,05V. (A) Pt/C, (B) PtLa/C (50:50) e (C) PtLa/C (30:70), eletrólito HClO<sub>4</sub> 0,1mol L<sup>-1</sup> + CH<sub>3</sub>OH 1mol L<sup>-1</sup>.

Na FIG.28 observa-se uma maior formação de  $\text{CO}_2$  para o catalisador PtLa/C (30:70). Este resultado, mais uma vez, corroborou com o efeito benéfico da adição de TR à platina, podendo complementar os resultados presentes na literatura, uma vez que muitos se limitam aos estudos eletroquímicos com a técnica de voltametria e cronoamperometria, cujas discussões não evidenciam se as correntes de oxidação observadas são, necessariamente, provenientes da oxidação do CO a  $\text{CO}_2$ .

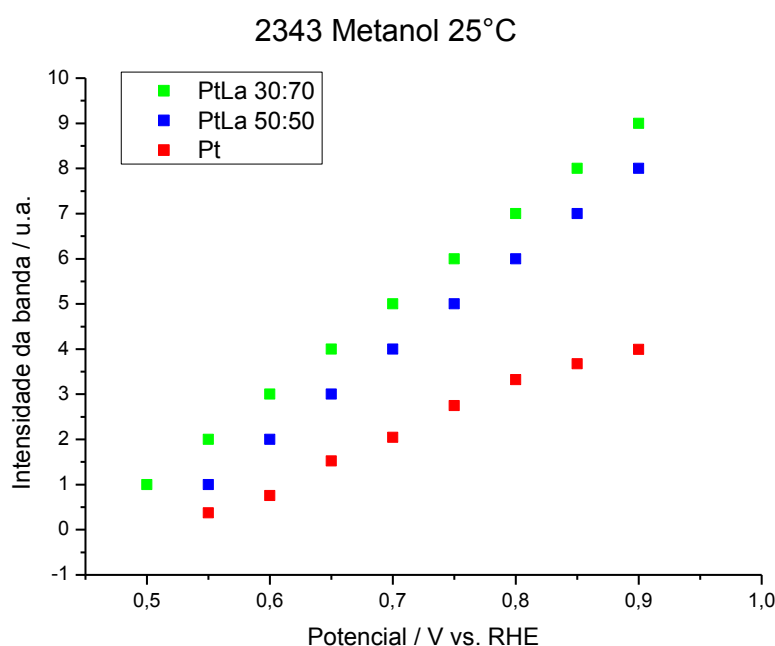


Figura 28. Intensidade da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343 \text{ cm}^{-1}$ ) para cada potencial na reação da oxidação de metanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70).

## 5.8 REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE ETANOL

O uso de do etanol como combustível é de grande interesse para o nosso país, pois pode ser obtido de forma renovável, apresentando a vantagem de ser menos tóxico que o metanol, além de poder aproveitar toda a rede de distribuição existente em todas as regiões do país.

Os estudos com cocatalisadores para a reação de eletro-oxidação de etanol são de extrema importância, pois é visto que platina, isoladamente, não é efetiva para esta reação. Outro, fator importante que deve ser considerado é o

mecanismo da eletro-oxidação do etanol, visto que a quebra da ligação carbono-carbono é mais complexa que a eletro-oxidação do metanol.

### 5.8.1 Voltametria cíclica

A FIG.29 ilustra os resultados de voltametrias cíclicas para a eletro-oxidação de etanol, utilizando as composições PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C a 30°C.

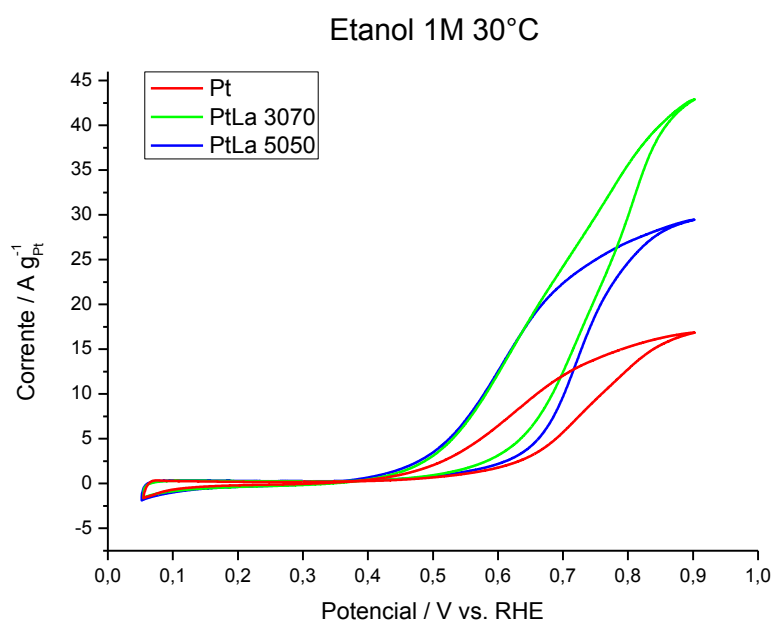


Figura 29. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70) para a eletro-oxidação de etanol a 30°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 1 mol L<sup>-1</sup>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,90V versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

Nos estudos para a eletro-oxidação do etanol, os catalisadores PtLa/C também apresentaram melhor desempenho em relação ao eletrocatalisador Pt/C. O eletrocatalisador PtLa (30:70) apresentou um desempenho ligeiramente superior ao do sistema PtLa/C (50:50), o qual pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional, além de uma maior presença de espécies oxigenadas na composição do eletrocatalisador. O início da oxidação do etanol ocorreu em potenciais 50 mV

menos positivos do que o catalisador de Pt/C, indicando o efeito benéfico da adição da TR à platina.

A FIG.30 ilustra as voltametrias cíclicas para a eletro-oxidação de etanol, utilizando as composições PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C na temperatura 60°C.

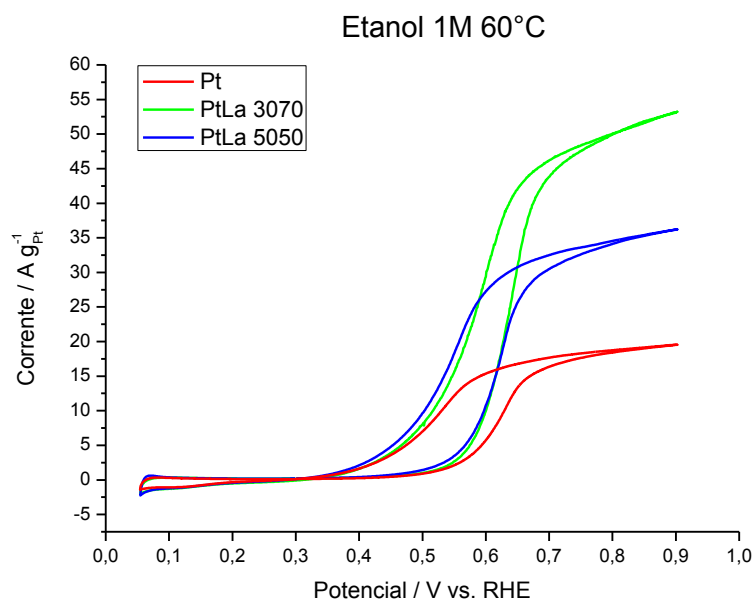


Figura 30. Voltamograma cíclico dos eletrocatalisadores PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C para a eletro-oxidação de metanol a 60°C, na presença do eletrólito suporte 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 1 mol L<sup>-1</sup>, voltamogramas registrados de 0,05 à 0,90V versus ERH (Eletrodo de Referência de Hidrogênio), com uma velocidade de varredura de 10mV s<sup>-1</sup>.

As voltametrias para os catalisadores PtLa/C à 60°C mostraram maiores valores de corrente em relação aos estudos realizados à temperatura ambiente, além de menores potenciais de início da oxidação do etanol, indicando o efeito da temperatura para esta reação, além da possibilidade de aplicar estes sistemas de catalisadores nos estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol. As mesmas tendências dos estudos realizados em temperatura ambiente foram observadas a 60°C, ou seja, os sistemas PtLa/C foram mais ativos do que os sistemas Pt/C.

### 5.8.2 Cronoamperometria

Para a eletro-oxidação do etanol também foram realizados os estudos com a técnica de cronoamperometria para os sistemas PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C na temperatura de 30°C. (FIG.31).

Os resultados com a técnica de cronoamperometria confirmaram o que foi observado por voltametria cíclica, ou seja, os sistemas PtLa/C foram mais efetivos para a eletro-oxidação do etanol em relação aos sistemas Pt/C. Os resultados presentes na FIG.31 também mostraram que os catalisadores de Pt/C sofreram maior desativação que PtLa/C quando submetidos a maior tempo de operação, este fato pode ser associado à complexidade da quebra da ligação carbono-carbono, além da desativação do eletrodo, devido a formação de um maior número de espécies adsorvidas na superfície deste catalisador e a dificuldade em regenerar os sítios ativos de platina para futuras adsorções do etanol.

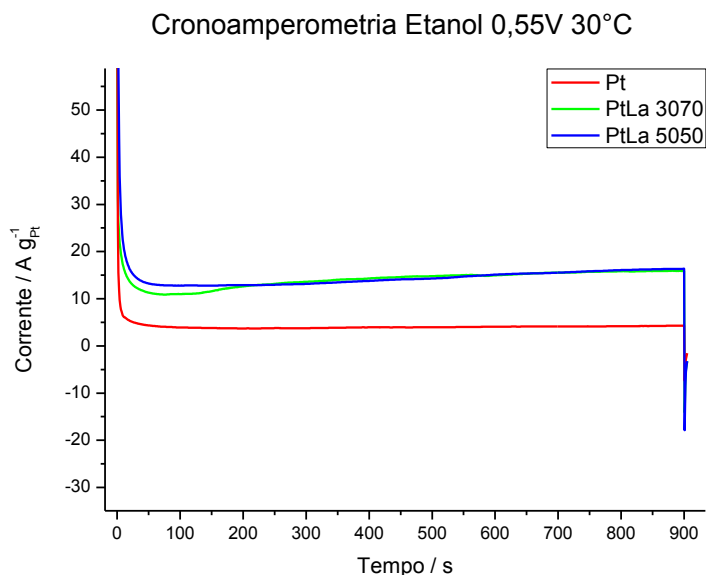


Figura 31. Cronoamperometria dos electrocatalisadores PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C para a reação de oxidação de etanol em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Estado estacionário obtido após 900 segundos de operação a  $0,55\text{V}$  e  $30^\circ\text{C}$ .



A FIG.32 ilustra os resultados de cronoamperometria para a eletro-oxidação do etanol para os sistemas PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C, sendo estes estudos realizados a temperatura de 60°C.

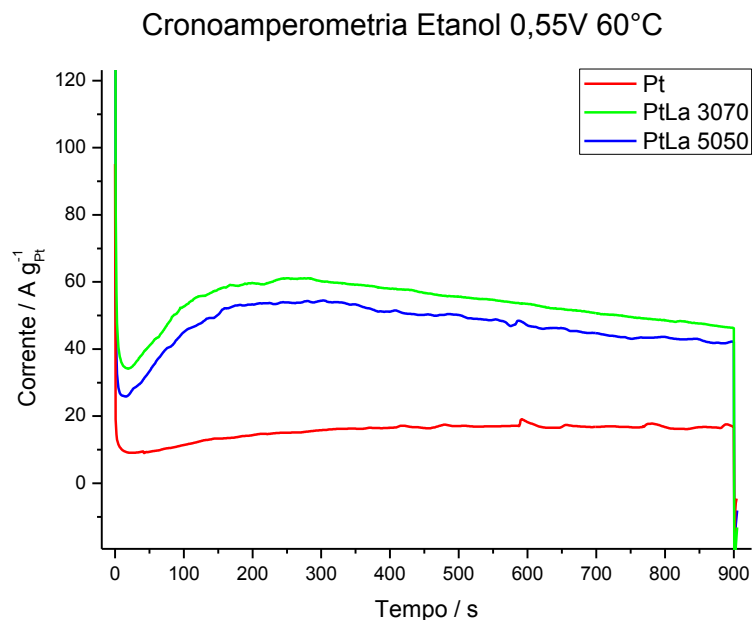


Figura 32. Cronoamperometria dos eletrocatalisadores PtLa/C (50:50), PtLa/C (30:70) e Pt/C para a reação de oxidação de etanol em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ . Estado estacionário obtido após 900 segundos de operação a  $0,55\text{V}$  e  $40^\circ\text{C}$ .

Os resultados a  $60^\circ\text{C}$  mostraram que os sistemas PtLa/C atingiram maiores valores de corrente em relação aos estudos realizados em temperatura ambiente, indicando o efeito da temperatura, além de maior participação do lantânio na reação de eletro-oxidação do etanol. Observou-se que os catalisadores PtLa/C, após 500 segundos, sofreram mudanças estruturais e uma perda de estabilidade, as quais poderiam acarretar perdas de atividade quando submetidos a maiores tempo de operação.

### 5.8.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) para eletro-oxidação de etanol

Os experimentos de infravermelho *in situ* também foram utilizados para a eletro-oxidação do etanol sobre Pt/C e PtLa/C, para avaliar quais os possíveis produtos formados durante esta reação. A presença das bandas  $1717\text{ cm}^{-1}$  e  $1278\text{ cm}^{-1}$  nas FIG.33 E 34 indicaram a formação de ácido acético. Segundo Iwasita *et al.* (1989), a banda  $1717\text{ cm}^{-1}$  poderia estar associada à produção de acetaldeído além de ácido acético. A banda  $2983\text{ cm}^{-1}$  foi referente ao consumo de etanol. Nos espectros de infravermelho foi observada apenas a banda de CO adsorvido linearmente por volta de  $2050\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1108\text{ cm}^{-1}$  que poderia estar relacionada ao acetaldeído, essa banda não foi analisada para propósitos de identificação porque sofre interferência dos íons  $\text{ClO}_4^-$  proveniente do eletrólito base.

Como esperado, esses resultados confirmam a complexidade dessa reação, que pode ter como produtos  $\text{CO}_2$ , ácido acético e acetaldeído. A oxidação completa do etanol a  $\text{CO}_2$  produz 12 elétrons por molécula, contudo, os resultados acima mostraram que a oxidação do etanol sobre estes eletrocatalisadores não foi completa, pois há a formação de acetaldeído e ácido acético como produtos, os quais deixam a formação de 2 ou 4 elétrons por molécula de etanol.

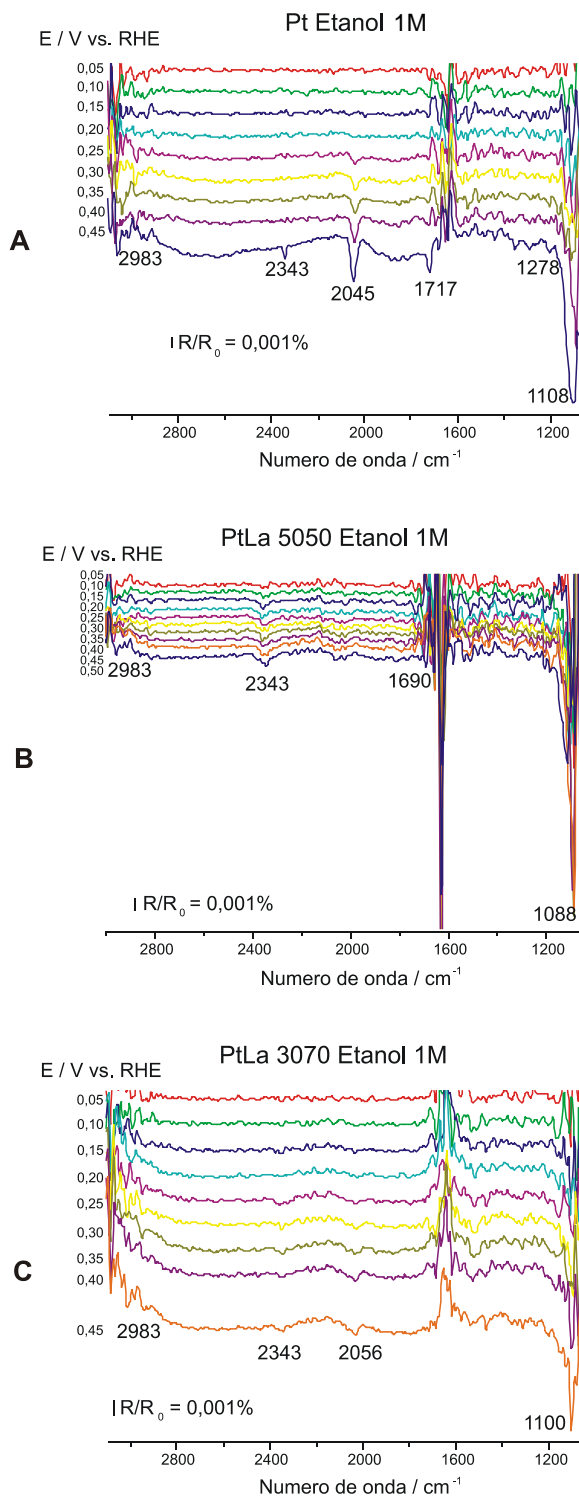


FIGURA 33 FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletróquímica acoplada a uma janela plana de  $\text{CaF}_2$ . Espectros obtidos para oxidação de Etanol a  $25^\circ\text{C}$  com luz polarizada p, 128 scans com  $8\text{cm}^{-1}$  de resolução e potenciais de 0,05V a 0,45V com intervalos de 0,05V. (A) Pt/C, (B) PtLa/C (50:50) e (C) PtLa/C (30:70), eletrólito  $\text{HClO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  +  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  1  $\text{mol L}^{-1}$ .

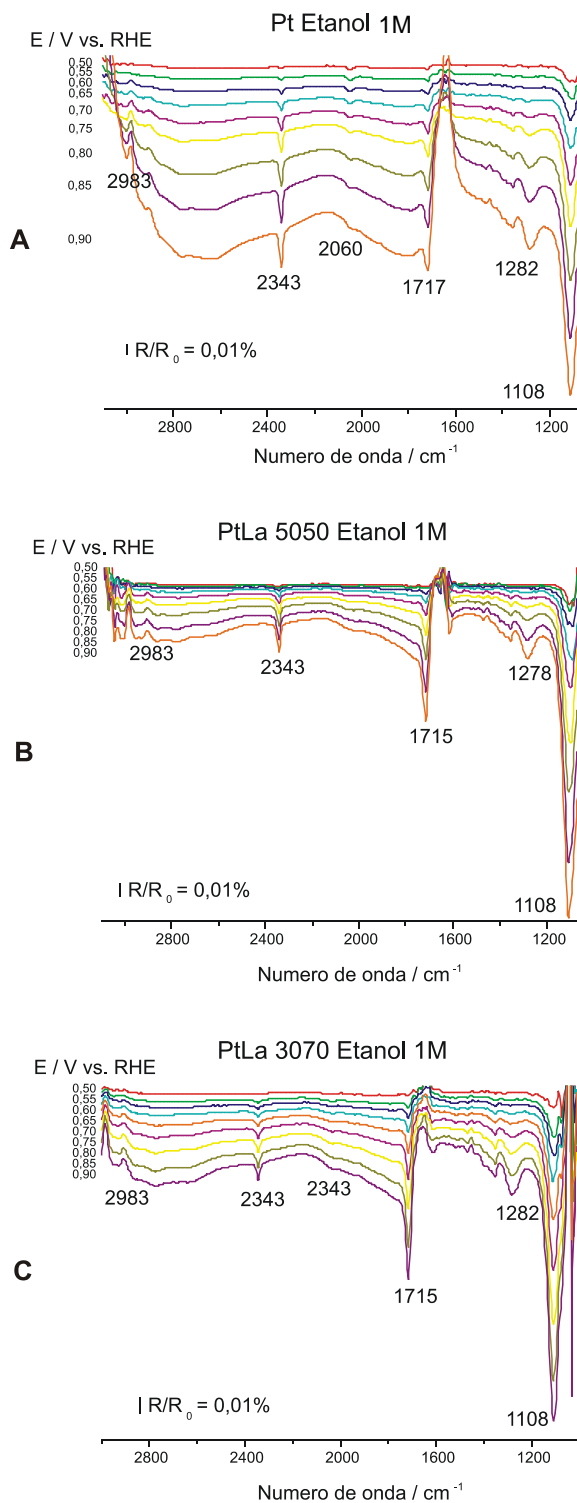


FIGURA 34 FTIR realizado com *spectrometro Bruker vector 22* com detector MCT, com uma célula espectro-eletrouímica acoplada a uma janela plana de CaF<sub>2</sub>. Espectros obtidos para oxidação de Etanol a 25°C com luz polarizada p, 128 *scans* com 8cm<sup>-1</sup> de resolução e potenciais de 0,50V a 0,90V com intervalos de 0,05V. (A) Pt/C, (B) PtLa/C (50:50) e (C) PtLa/C (30:70), eletrólito HClO<sub>4</sub> 0,1mol L<sup>-1</sup> + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 1mol L<sup>-1</sup>.

Os espectros de infravermelho obtidos para os eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C foram integrados e a FIG.35 apresenta essas integrais normalizadas que mostram a formação de CO<sub>2</sub> em função do potencial para os diferentes eletrocatalisadores preparados.

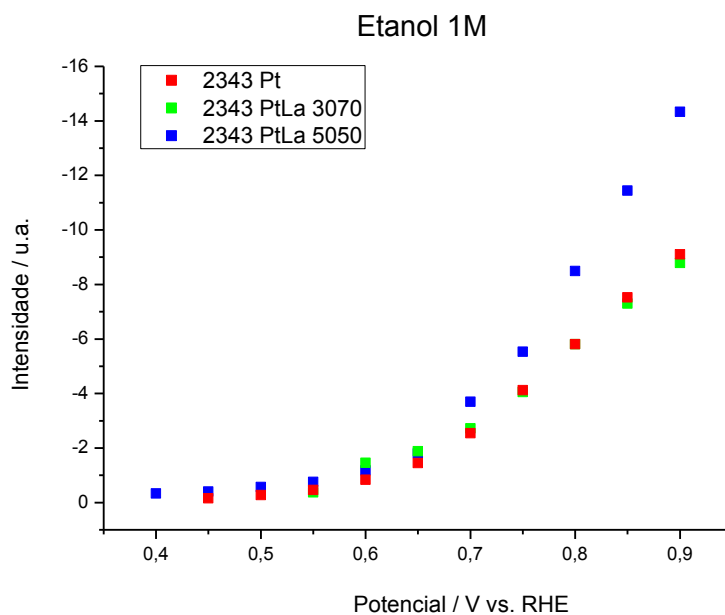


FIGURA 35. Intensidade da banda de CO<sub>2</sub> (2343 cm<sup>-1</sup>) para cada potencial na reação da oxidação de etanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70).

Os resultados de infravermelho obtidos para a eletro-oxidação do etanol mostraram que os eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C, preparados em diferentes composições atômicas, adquiriu um comportamento similar quanto a formação do CO<sub>2</sub> para menores valores de potenciais, sendo que para potenciais maiores que 0,7 V os catalisadores PtLa/C (50:50) apresentaram maior formação de CO<sub>2</sub> em relação aos demais eletrocatalisadores preparados à temperatura ambiente. É importante salientar que potenciais acima de 0,7 V não são interessantes para a eletro-oxidação do etanol, visto que o potencial de circuito aberto de uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol está entre 0,7 e 0,8 V, estes resultados indicaram que os sistemas TR poderiam ser utilizados na confecção de catalisadores ternários tomando como base os sistema PtRu/C e PtSn/C, pois as TR apresentaram atividade para a eletro-oxidação do metanol e etanol e esta atividade poderia ser mais pronunciada nos eletrocatalisadores ternários, visto que PtRu/C e PtSn/C são efetivos para a eletro-oxidação do etanol.

Outro produto da eletro-oxidação do etanol, observado nos espectros de infravermelho obtidos neste trabalho, foi o ácido acético, conseqüentemente, as bandas deste produto foram integradas para os eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C, cujos resultados estão presentes na FIG.36.

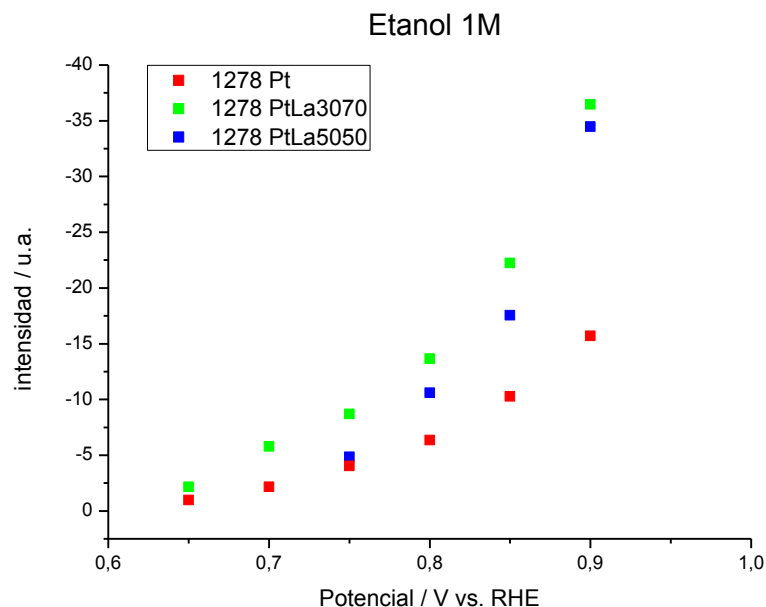


FIGURA 36. Intensidade da banda de ácido acético ( $1278\text{ cm}^{-1}$ ) para cada potencial na reação da oxidação de etanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70).

A formação de ácido acético foi observado em menores potenciais para os sistemas PtLa/C em relação ao sistema Pt/C e em todo intervalo de potencial estudado. Para avaliar quais destes catalisadores eram mais seletivos para a formação de  $\text{CO}_2$  foram construídos os gráficos das razões entre as intensidades de banda  $\text{CO}_2$  e ácido acético. Estes resultados estão presentes na FIG.37.

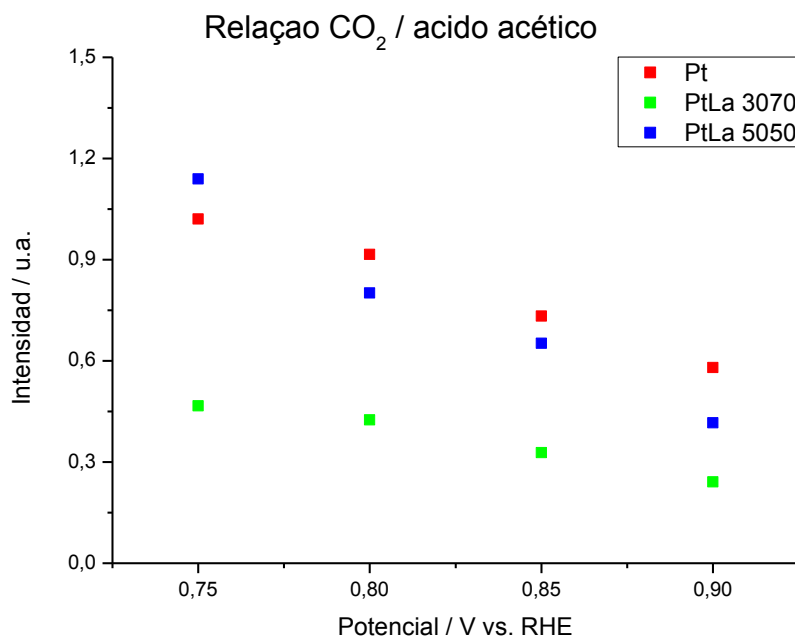


FIGURA 37. Relação CO<sub>2</sub> versus ácido acético para cada potencial na reação da oxidação de etanol, com catalisadores Pt/C, PtLa/C (50:50) e PtLa/C (30:70).

Os resultados presentes na FIG.37 indicaram que os eletrocatalisadores PtLa/C (50:50) e Pt/C apresentaram uma seletividade semelhante para a formação de CO<sub>2</sub>, e superior em relação ao catalisador PtLa/C (30:70). Estes resultados indicaram que, em temperatura ambiente, a adsorção do etanol ocorreu fortemente sobre os sítios ativos de platina e a presença das espécies oxigenadas não foi suficiente para a quebra da ligação carbono-carbono, oxidando somente CO a CO<sub>2</sub>, indicando que as TR, provavelmente, atuam pelo mecanismo bifuncional. O mecanismo da eletro-oxidação do etanol sobre os eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C podem ocorrer segundo ao esquema da FIG.38.

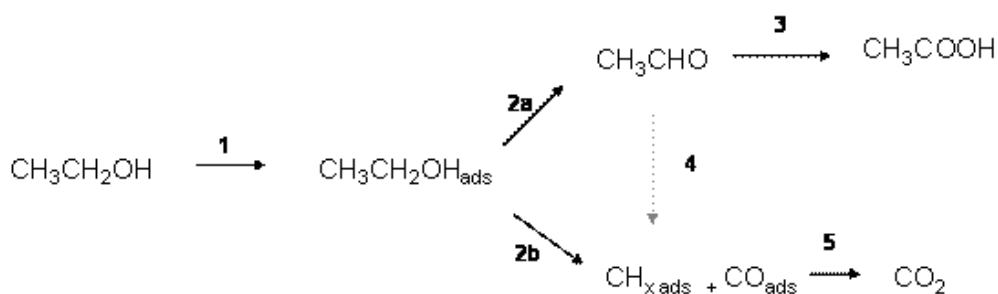


Figura 38. Esquema de Eletro-oxidação do etanol sobre eletrocatalisadores Pt/C e PtLa/C (IWASITA *et al*, 1989).

Os resultados para PtLa/C sugeriram que a molécula de etanol foi inicialmente adsorvida sobre platina etapa 1, e as futuras oxidações do etanol adsorvido, seguiram duas rotas possíveis. O acetaldeído pôde ser formado de acordo com a etapa 2a, sendo que, em seguida, pôde desorver na solução e, posteriormente, ser oxidado para ácido acético (etapa 3). A oxidação do acetaldeído para ácido acético provavelmente ocorreu via mecanismo bifuncional, em que as espécies oxigenadas necessárias para esta oxidação foram supridas pela presença de óxidos ou hidróxidos de lantânio.



**CONCLUSÕES**

---

## CONCLUSÕES

- Caracterização por EDX, DRX e resultados eletroquímicos indicaram que o método da redução por álcool mostrou-se viável para a preparação de eletrocatalisadores, Pt-TR/C.
- Foi possível preparar o sistema PtLa/C com diferentes razões atômicas.
- Os estudos eletroquímicos para a reação de redução de oxigênio mostrou que a adição de lantânio à platina e aumento de lantânio em sua composição melhoraram seu desempenho.
- A composição PtLa (50:50) apresentou melhores resultados para a oxidação de CO<sub>ads</sub> a temperatura ambiente.
- A composição PtLa (30:70) mostrou um melhor desempenho para oxidação de CO<sub>ads</sub> a temperaturas superiores a 40°C e para a eletro-oxidação do metanol e etanol.
- A presença lantânio favorece a oxidação de CO pré-existente a CO<sub>2</sub>.
- As bandas integradas dos espectros de FTIR para a eletro-oxidação do etanol demonstram que esta ocorre com formação preferencial de intermediários, acetaldeído para ácido acético, provavelmente, via mecanismo bifuncional em que as espécies oxigenadas, necessárias para a oxidação são supridas pela presença de óxidos ou hidróxidos de lantânio.
- Sugestão para trabalhos futuros: verificar a influência da adição de La aos eletrocatalisadores binários como PtRu/C e PtSn/C ou ternários como PtRuRh/C ou PtSnRh/C que conhecidamente apresentam bom desempenho para oxidação de metanol e etanol.

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Rio de Janeiro, RJ Série Tecnologia Mineral Nº 66 CETEM/CNPq 1994.
- ANTOLINI, E.; SALGADO, J.R.C.; SANTOS, L.G.R.A.; GARCIA, G.; TICIANELLI, E.A.; PASTOR.; GONZALEZ, E. Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. **J. of Appl. Electrochem.**, 36: 355–362, 2005.
- APPLEBY, A. J.; FOULKES, F.R. **Fuel cell handbook**. Van Nostrand Reinhold, p. 247-254, 1999.
- ASCENCIO, J.A.; RINCON, A.C.; CANIZAL, G. Synthesis and Theoretical Analysis of Samarium Nanoparticles: Perspectives in Nuclear Medicine. **J. Phys. Chem. B**, 109: 8806-8812, 2005.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BABU P.K., CHUNG J.H., OLDFIELD E., WIECKOWSKI A. CO surface diffusion on platinum fuel cell catalysts by electrochemical NMR. **Electrochim Acta** 53(23):6672-9, 2008.
- BAI, Y.; WU, J.; QIU, X; XI, J.; WANG, J.; LI, J.; ZHU, W.; CHEN, L. Electrochemical characterization of Pt-CeO<sub>2</sub>/C and Pt-Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/C catalysts for ethanol electro-oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental** 73: 144–149, 2007.
- BAKER, S.B.; MARU H.C. Carbonate fuel cells - a decade of progress. 4<sup>th</sup> International Symposium on Carbonate Fuel Cells, **Electrochemical Society**. Montreal. Maio de 1997.
- BALL, S. C.; COOPER, S. J.; HARDS, G. A. JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED CO. **Gas diffusion substrate and electrode**. WO Pat. 00/79628, 28 dez. 2000.
- BLOMEN, L.J.M.; MUGERWA, M.N. Fuel Cell Systems, **Plenum Press**, New York, p.37-72, 1993.

- BRON, M.; BOGDANOFF, P.; FIECHTER, S.; TRIBUTSCH, H.; Enhancement of oxygen electroreduction activity via surface modification of carbon supported ruthenium nanoparticles: A new class of electrocatalysts. **J. of Electroanal. Chem.**, 578: 339–344, 2005.
- BRUIJN, F.A.; DAM, V.A.T.; JANSSEN, G.J.M.; Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components., **Fuel Cells**, 08: (01) 3–22, 2008.
- BULLETIN Nafion® perfluorinated membranes General Information on Nafion® Membrane for Electrolysis Product information. **Bulletin** 97-01, 2002.
- CAMPOS, C.L.; ROLDAN, C.; APONTE, M.; ISHIKAWA, Y.; CABRERA, R.C.; Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO<sub>2</sub> electrode. **J. of Electroanal. Chem.** 581: 206–215, 2005.
- CAVALCA, C.A. GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC. **Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs**. Patent Number: WO 00/30201, 25 maio 2000.
- CHEN, L.; GUO, M.; ZHANG, H.F.; WANG, X.D. Characterization and electrocatalytic properties of PtRu/C catalysts prepared by impregnation-reduction method using Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as dispersing reagent. **Electrochimica Acta** 52: 1191–1198, 2006.
- CONNIE, M.Y.; MEUNIER, F.; BURCH, R.; THOMPSETT, D.; TSANG, S.C.; Comparison of New Microemulsion Prepared “Pt-in-Ceria” Catalyst with Conventional “Pt-on-Ceria” Catalyst for Water-Gas Shift Reaction. **The J. of Phys. Chem. Letters B**, 110: 8540-8543, 2006.
- COOPER, J.S. Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact. **Journal of Power Sources** 129: 152–169, 2004.
- CORNAGLIA, L.M.; MÚNERA, J.; IRUSTA, S.; LOMBARDO, E.A.; Raman studies of Rh and Pt on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts used in a membrane reactor for hydrogen production. **Ap. Catalysis A: Gen.**, 263: 91–101, 2004.
- COSTAMAGNA, P.; SUPRAMANIAM SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. **Journal of Power Sources** 102: 242–252, 2001.

- DEBE, M. K.; POIRIER, R. J.; WACKERFUSS, M. K.; ZIEGLER, R. MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY. **J. Membrane electrode assembly**. US Pat. 5.879.828, 9 mar. 1999.
- DEBE, K.; PHAM, T. N.; STEINBACH, A. 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY. DEBE, K.; PHAM, T. N.; STEINBACH, A. **J. Membrane electrode assembly and method of its manufacture**. US Pat. 6.042.959, 28 mar. 2000.
- DEBE, M. K.; LARSON, J. M.; BALSIMO, W. V.; STEINBACH, A. J.; ZIEGLER, R. J. 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. **Membrane electrode assemblies**. US Pat. 6.183.668, 6 fev. 2001.
- DE HEER, M. P.; DE BRUIJN, F. A. STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND. **Production of low-temperature fuel cell electrodes**. WO Pat. 01/71840, 27 set. 2001.
- EFEI ENERGY NEWS, *Energia com fontes renováveis pode ter incentivo*. N. 162, Edição 010503, Maio de 2001.
- FALENSCHINI, G.; HACKER, V.; MUHR, M. Amonia for Hight Density Hydrogen Sorage: **3<sup>rd</sup> International fuel Cell Conference: Nagoya**. Dezembro de 1999.
- FISCHER, A.; WENDT, H.; ZUBER, R. DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT **Gas diffusion electrode for membrane fuel cells and method of its production**. US Pat. 5.861.222, 19 jan. 1999.
- FRANCO, E.G.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. Formulação de novos eletrocatalisadores pelo método de Bönemann para a oxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO e metanol em células PEM. In: XII **SIBEE - SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**, 22-26 abr, Gramado-RS. Proceedings, 2001.
- FRANCO, E.G.; ARICO, E.; LINARDI, M.; ROTH, C.; MARTZ, N.; FUESS, H. Synthesis and characterization of electrocatalyst powders for application in PEM fuel cells. Advanced Powder Technology III, **Materials Science Forum**, 416:4-10, 2003.
- FRANCO, E.G. Desenvolvimento de Novos Eletrocatalisadores para Células a Combustível a Membrana Trocadora de Prótons. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- FREDLEY, R.R. INTERNATIONAL FUEL CELLS CORPORATION.. **Porous support layer for an electrochemical cell**. WO Pat. 99/56335, 4 nov. 1999.

- FROST, J. C.; GAYSCONE, J. M.; HARDS, G. A.; WILKINSON, D. P.; PRATER, K. B. JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. **Manufacture of electrodes**. US Pat. 5.871.860, 16 fev. 1999.
- FUJIWARA, N.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. **J Electroanal Chem**, 472(2):120-5, 1999.
- GARCIA, G. J.A.; CHONG, S.; GUILLEN-VILLAFUERTE, O.; RODRIGUEZ, J.L.; GONZALEZ, E.R.; PASTOR, E.; CO tolerant catalysts for PEM fuel cells Spectroelectrochemical studies. **Cat. Tod.**, 116: 415–421, 2006.
- GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.; ROSS JR., P.N.; CAIRNS, E.J. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys **J. Phys. Chem.** 97 (46), 12020-12029, 1993.
- GAYSCONE, J. M.; HARDS, G. A.; HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY. **Process for preparing a solid polymer electrolyte membrane**. WO Pat. 00/24074, 27 abr. 2000.
- GÖTZ M.; WENDT H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. **Electrochim Acta**, 43(24):3637-44, 1998.
- GRUPO ELECTROCELL. O que é célula a combustível? Como funciona a célula a combustível?. Disponível em:  
<[http://www.electrocell.com.br/como\\_funciona\\_arquivos/image002.jpg](http://www.electrocell.com.br/como_funciona_arquivos/image002.jpg)>.  
Acesso em: 22 mar. 2009.
- GU, H.; SOUCEK, M.D.; Preparation and Characterization of Monodisperse Cerium Oxide Nanoparticles in Hydrocarbon Solvents. **Chem. Mater.** 19: 1103-1110, 2007.
- HABLE, C.T.; WRIGHTON, M.S. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix. **Langmuir**, 9(11):3284-90, 1993.
- HAMROCK, S. J.; LEWIN, J. L.; MAO, S. S. 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO. **Membrane electrode assembly having annealed polymer electrolyte membrane**. WO Pat. 01/80336, 25 out 2001.
- HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LEZNA, R.O. A kinetic, analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum electrode in acid-medium. **Electrochim Acta**, 39:407-15, 1994.

- HOGARTH, W.H.J.; COSTA, .C.D.; LU, G.Q.; Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells. **J.of Power Sourc.**, 142: 223–237, 2005.
- HWANG, J.J.; CHANG, W.R.; WENG, F.B. ; SU , A.; CHEN C.K.; Development of a small vehicular PEM fuel cell system. Inter. **J. of Hydr. Ener.**, 33: 3801 – 3807, 2008.
- IANNIELLO, R.; SCHMIDT, V.M.; RODRIGUEZ, J.L.; PASTOR E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and PtRu. **J Electroanal Chem**, 471(1):167-79, 1999.
- IWASITA, T.; VIELSTICH,W. The electrochemical oxidation of ethanol on platinum A SNIFTIRS study **J. Electroanal Chem.**, 257: 319-324, 1988
- IWASITA, T.;RASCH, B.; CATTANEO, E.;VIELSTICH, W. A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**. 34:1073-1079, 1989
- IWASITA T.; NART F. C.; LOPEZ B.; VIELSTICH W. On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic acid and reduced carbon dioxide via in situ FT-ir spectroscopy. **Electrochim Acta**, 37(12):2361-7, 1992.
- IWASITA T., PASTOR E. A DEMS and FTIR Spectroscopic Investigation of Adsorbed Ethanol on Polycrystalline Platinum. **Electrochim Acta**, 39(4):531-7, 1994.
- JINGJIEA W.; HAOLINA T.; MU P.; ZHAOHUIA W.; WENTAO M. Novel methanol electro-oxidation catalyst assisting with functional phthalocyanine supports. **Electrochim Acta**, 54(5):1473-7, 2009.
- KONGKANAND, A.; KUWABATA,S.; GIRISHKUMAR, G.; KAMAT, P.; Single-Wall Carbon Nanotubes Supported Platinum Nanoparticles with Improved Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. **Langmuir**, 22: 2392-2396, 2006.
- LI, L.; ZHANG, J.; WANG, Y. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell. **Journal of Membrane Science**. 226: 159–167, 2003.
- LIMA, F.H.B. Desenvolvimento de eletrocatalisadores dispersos para o catodo de células a combustível alcalinas. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- LINDEN, D., 1984, **Handbook of Batteries and Fuel Cells**, McGraw-Hill Book Company, New York.



- MANOILOVA, O.V.; PODKOLZIN, S.G.; TOPE, LERCHER, B.J.; STANGLAND, E.E.; GOUPIL, J.M.; WECKHUYSEN, B.M. Surface Acidity and Basicity of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOCl}$ , and  $\text{LaCl}_3$  Characterized by IR Spectroscopy TPD, and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* 108: 15770-15781, 2004.
- MARCINKOSKI, J.; KOPASZ, J.P.; BENJAMIN, T.G. Progress in the US DOE fuel cell subprogram efforts in polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 33: 3894 – 3902, 2008.
- MENDEZ, E.; RODRIGUEZ, J.L.; AREVALO, M. C.; PASTOR, E.; Comparative Study of Ethanol and Acetaldehyde Reactivities on Rhodium Electrodes in Acidic Media. *Langmuir*, 18:763-772, 2002.
- MIYAWAKI, J.; YUDASAKA, M.; IMAI, H.; YORIMITSU, H.; ISOBE, H.; NAKAMURA, E.; IJIMA S. Synthesis of Ultrafine  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Inside Single-Wall Carbon Nanohorns. *The Journal of Physical Chemistry B Letters* 110: 5179-5181, 2006.
- NEUMANN, A.; WALTER, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. *Thermochimica Acta* 445: 200–204, 2006.
- OLIVEIRA NETO, A.; PEREZ, J.; NAPPORN, W.T.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. Electrooxidation of methanol on binary platinum based catalysts. In: III<sup>rd</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM IN ELECTROCATALYSI. *Workshop Electrocatalysis in Indirect and Direct Methanol PEM Fuel Cells*. Portoroz, Slovenia, 1999. p. 83-6.
- OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M.J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. The Electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high surface area carbon. *J Electrochem Soc*, 149(3):A272-79, 2002.
- OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E.G.; SANTORO, T.A.B.; BRANDÃO, S.R.; SPINACÉ, E.V.; ARICÓ, E.M.; LINARDI, M. Método de preparação de eletrocatalisadores contendo nanopartículas dispersas em carbono de alta área superficial para aplicação em células a combustível do tipo PEM. *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação* 4:23-44, 2003.
- OLIVEIRA NETO A.; SPINACE. E.V.; SANTORO, T.A.B.; BEJARANO M.L.M.; ARICO, E.M. ; FORBICINI, C.A.L.G.DEO. ; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol using PtLa/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. *Fuel Cell Seminar*, Honolulu, Hawaii, 2006.
- PAIKA Y., KIMA S.S., HAN O.H. Spatial distribution of reaction products in direct ethanol fuel cell. *Electrochem Communic*, 11(2):302-4, 2009.

- PLANES, G.A.; RODRIGUEZ, J.L.; PASTOR, E.; BARBERO, C.; Evidence of a Free Pt Surface under Electrodeposited Polyaniline (PANI) Films: CO Adsorption and Methanol Oxidation at PANI/Pt without Metal Particles. **Langmuir**, 19: 8137-8140, 2003.
- RAGHUVVEER, V.; THAMPI, K.R.; XANTHOPOULOS, N.; MATHIEU, H.J.; VISWANATHAN, B. Rare earth cuprates as electrocatalysts for methanol oxidation. **Solid State Ionics** 140: 263–274, 2001.
- RODRIGUES, I.A.; SOUZA, J.P.I.; PASTOR, E. NART, F.C.; Cleavage of the C-C Bond during the Electrooxidation of 1-Propanol and 2-Propanol: Effect of the Pt Morphology and of Codeposited Ru. **Langmuir**, 13: 6829-6835, 1997.
- RODRIGUEZ, J.L.; PASTOR, E. ; XIA, X. H.; IWASITA, T.; Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study. **Langmuir**, 16: 5479-5486, 2000.
- RODRIGUEZ, J.L.; PASTOR, E.; ZINOLA, C.F.; SCHMIDT, V.M.; Heterogeneously assisted oxidation of adsorbates from carbonmonoxide, methanol and ethanol by hydrogen peroxide solutions on platinum electrodes in sulphuric acid. **J. of Appl. Electrochem.**, 36: 1271–1279, 2006.
- SANTORO, T.A.B. Estudo tecnológico de células a combustível experimentais a membrana polimérica trocadora de prótons. 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares na Universidade, São Paulo.
- SHIVHARE M.R.; JACKSON C.L.; SCOTT K.; MARTIN E.B. Simplified model for the direct methanol fuel cell anode. **J Power Sources**, 173(1):240-8, 2007.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- SOSSINA, M.H. 2003 “Fuel cell materials and components” **Journal of Power Sources**, pp. 138-178.
- SOUZA, J.P.I.; RABELO, F.J.B.; DE MORAES, I.R.; NART, F.C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **J Electroanal Chem**, 420(1-2):17-20, 1997.
- SPINACÉ, E.V.; OLIVEIRA-NETO, A.; FRANCO, E.G. ; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R.; Métodos de Preparação de Nanopartículas Metálicas Suportadas em Carbono de Alta Área Superficial, como Eletrocatalisadores em Células a Combustível com Membrana Trocadora de Prótons. **Quim. Nova**, 27 (4): 648-654, 2004.

- SPINACÉ, E.V; OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELOS, T.R.R.; LINARDI, M. COMISSÃO NACIONAL ENERGIA NUCLEAR. **Preparation of proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts comprises nanoparticles production for use also as anodes for oxidation of hydrogen**. BR Pat. 200304121/A/. 18 out 2005 Derwent Primary Accession Number: 2005-759447.
- TAKAHASHI, M.; MORI, T.; YE, F.; VINU A. Design of High-Quality Pt–CeO<sub>2</sub> Composite Anodes Supported by Carbon Black for Direct Methanol Fuel Cell Application. **J. Am. Ceram. Soc.**, 90 (4): 1291–1294, 2007.
- TANG Z.; LU G. Synthesis and characterization of high performance Pt-(PrxCeyOz)/C catalysts for methanol electrooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental** 79 (2008) p.1-7.
- TAYLOR, A.D.; MICHEL, M.; SEKOL, R.C.; KIZUKA, J.M.; KOTOV, N.A.; THOMPSON, L.T.; Fuel Cell Membrane Electrode Assemblies Fabricated by Layer-by-Layer Electrostatic Self-Assembly Techniques. **Adv. Funct. Mater.**, 18: 3003–3009, 2008.
- TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MC BREEN, J.; CO Poisoning mechanism on the hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells; In: MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, May 1988, San Diego, CA, USA; **Meeting Abstracts**.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E.R. **Eletroquímica**. São Paulo, S.P. Editora USP. p. 169-164, 1981.
- MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL COMPANY. Uchida, M.; Fukuoka, Y.; Sugawara, Y.; Eda, N. **Solid polymer type fuel cell and method for manufacturing the same**. US Pat. 6.060.187, 9 maio 2000.
- PAULUS, U.A. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Metal Alloys and Model Systems. 2002. Tese (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.
- VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. **Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications - Vol.3**. England, U.K.: Wiley & Sons, 2003.
- VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J.M.; LAMY, C.; Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Top. in Cat.**, 40: 1–4, 2006.
- WANG, X.; WANG, M.; SONG, H.; DING, B. A simple sol-gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders. **Mater Lett**, 60(17-18):2261-5, 2006.

- WANG, J.; DENG, X.; XI, J.; CHEN, L.; ZHU, W.; QIU, X. Promoting the current for methanol electro-oxidation by mixing Pt-based catalysts with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Power Sources** 170: 297–302, 2007.
- WANG, J.; XI, J.; BAI, Y.; SHEN, Y.; SUN, J.; CHEN, L.; ZHU, W.; QIU, X. Structural designing of Pt-CeO<sub>2</sub>/CNTs for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources** 164: 555–560, 2007.
- WANG, K.W.; HUANG, S.Y.; YEH, C.T. Promotion of Carbon-Supported Platinum-Ruthenium Catalyst for Electrodecomposition of Methanol. **J. Phys. Chem. C**, 111: 5096-51, 2007.
- WASMUS, S.; WANG, J.-T.; SAVINELLI, R.F. Real-time mass-spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell. **J. Electrochem Soc**, 142(11):3825-33, 1995.
- WATANABE, M.; MOOTO, S.; Electrocatalysis by ad-atoms. 2. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal. Chem**, 60: 267-273, 1975.
- WENDT, H.; GÖTZ, M. E LINARDI, M. Tecnologia de Células a Combustível, **Química Nova**, 23 (4), pp. 538-546, 2000.
- WU, H.; WANG, Y.; WANG, S.; A methanol barrier polymer electrolyte membrane in direct methanol fuel cells, **J. of New Mat. for Electrochem. Syst.** 5: 251-254, 2002.
- XINGANG WANG, 2006, X.; WANG, M.; SONG, H., DING, B. A simple sol–gel technique for preparing lanthanum oxide nanopowders. **Materials Letters** 60: 2261–2265, 2006.
- XUA, C.; ZENGA, R.; SHEN, P.K.; WEI, Z.; Synergistic effect of CeO<sub>2</sub> modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation. **Electrochim. Acta**, 51: 1031–1035, 2005.
- TANG, Z; LU, G. High performance rare earth oxides LnOx (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr and Nd) modified Pt/C electrocatalysts for methanol electrooxidation. **Journal of Power Sources** 2006 Short communication
- ZELENAY, P.; BROSHA, E.; DAVEY, J.; EICKES, C.; FIELDS, R.; GARZON, F.; NEERGAT, M.; PIVOVAR, B.; PURDY, G.; RAMSEY, J.; ROWLEY, J.; WILSON, J.R.M.; ZHU, Y. Direct Methanol Fuel Cells Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies FY Progress **Report** 2003.

ZHANG, S.; YUAN, X.; WANG, H.; MÉRIDA, W.; ZHU, H.; SHEN, J.; WU, S.; ZHANG, J.; A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *international journal of hydrogen energy*. 34: 388–404, 2009.

ZHDANOV, V. P.; KASEMO, B. Kinetics of electrochemical O<sub>2</sub> reduction on Pt. *Electrochemistry Communications* 8: 1132–1136, 2006.