

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Estudo da reação de redução do oxigênio utilizando eletrocatalisadores à base de platina e terras raras (La, Ce, Er) para aplicação em células a combustível tipo PEM

THIAGO BUENO GOMES

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Christina A. L. G. de O. Forbicini

**SÃO PAULO
2013**

***“Liberte-se da escravidão mental,
Ninguém além de nós mesmos pode libertar nossas mentes”.***

– Robert Nesta Marley

Agradecimentos

Agradeço por poder acordar todos os dias apto a continuar trilhando meu caminho.

Gostaria de agradecer à Dra. Christina Forbicini por me possibilitar a oportunidade deste realizar este trabalho sob a sua orientação.

Agradeço também à Dra. Mari Estela Vasconcellos por me conduzir inicialmente nos trabalhos de laboratório.

Agradeço também ao Dr. Rodrigo F. B. de Souza por me conduzir na parte avançada do trabalho e me esclarecer as dúvidas pertinentes.

Agradeço aos Drs. Almir de Oliveira Neto e Estevam Victorio Spinacè por me ajudarem no laboratório de eletroquímica do CCCH e sempre estarem dispostos a tirar minhas dúvidas.

Agradeço à minha família pelo apoio e carinho. Ao meus Pais, Kerli e Valdir, a minha Avó Leonita, meu irmão Renan, e aos meus padrastos Teddy e Célia.

Aos amigos Bruna Carolina, Leandro, Rodrigo e Lucas por estarem ao meu lado e entenderem a minha ausência em alguns momentos.

Aos amigos que encontrei no IPEN/USP, Gisela Martini, Marina Victoretti, Luís Mendes, Andrezio Judas, Lucas Gatti, Caio Correa e Alexandre Martinewski.

Às amigas Sirlane Gomes e Roberta Alvarenga por tanto me ajudarem, dentro e fora da vida acadêmica.

Agradeço aos funcionários do CCCH Jéssica, Dionísio e José Couto.

À equipe administrativa da pós-graduação do IPEN/SP, Bruna, Magali e Ana Cláudia.

Ao IPEN/SP por me possibilitar a realização do trabalho e pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que estiveram pelo meu caminho e de alguma forma possibilitaram a realização deste trabalho.

ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO OXIGENIO UTILIZANDO ELETROCATALISADORES A BAS DE Pt-TERRAS RARAS (La, Ce, Er) PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

Thiago Bueno Gomes

RESUMO

A complexidade da reação de redução do oxigênio (RRO) e suas perdas de potencial a fazem responsável por grande parte das perdas de eficiência nas células a combustível. Para esta reação o eletrocatalisador mais apropriado e com melhor desempenho é a Platina, um metal nobre e que torna alto o custo da tecnologia das células a combustível, aumentando as barreiras para entrar no mercado. Primeiramente o trabalho teve em vista reduzir a quantidade em massa de platina utilizada no cátodo, sendo substituída por óxidos de terras raras. Observando que os métodos mais comuns de síntese de eletrocatalisadores para a aplicação em células a combustível se realizam em enumeras etapas, este trabalho se propôs a preparar eletrocatalisadores através de etapas mais simples e que dependessem de menos etapas e tempo de preparo. Através da mistura física simples utilizando ultrassom foram preparados eletrocatalisadores de platina suportada em carbono com os óxidos das terras raras lantânio, cério e érbio, para o estudo em meia célula da RRO. O resultado do gráfico de Koutecky-Levich mostrou que entre os eletrocatalisadores preparados o Pt80Ce20/C foi o que apresentou atividade catalítica mais próxima da platina comercial BASF, sugerindo que a RRO aconteceu via 4 elétrons. Como encontrado na em alguns trabalhos da literatura, entre as terras raras aplicada no cátodo, o cério é o elemento que mais contribui para esta substituição, devido a sua capacidade de estocar e fornecer oxigênio. Esta característica é um grande atrativo para a RRO pois esta reação é primeira ordem em relação a concentração de oxigênio. O resultado mostrou que é possível diminuir a quantidade de platina mantendo atividade catalítica.

STUDY OF THE OXYGEN REDUCTION REACTION USING Pt-RARE EARTHS (La, Ce, Er) ELECTROCATALYSTS FOR APPLICATION OF PEM FUEL CELLS

Thiago Bueno Gomes

ABSTRACT

The complexity of the oxygen reduction reaction (ORR) and its potential losses make it responsible for the most part of efficiency losses at the Fuel Cells. For this reaction the electrocatalyst which is most appropriated and shows better performance is platinum, a noble metal that elevates the cost, raising barriers for Fuel Cells technology to enter the market. First this work focuses on reducing the amount of platinum used in the cathode, by being replaced by rare earths. The most common methods of synthesis involves a large amount of steps and this work proposed to prepare the electrocatalyst through a simpler way that would not take so many steps and time to be done. Using an ultrasound mixer the electrocatalyst was prepared mixing platinum supported on carbon black and the rare earths lanthanum, cerium and erbium oxides to be applied in a half-cell study of the ORR. The Koutecky-Levich plots shows that among the electrocatalysts prepared the Pt₈₀Ce₂₀/C had the catalytic activity close to the commercial BASF platinum on carbon black, suggesting that the reaction was taken by the 4-electron path. As found in some works in literature, among the rare earth used to study the ORR, cerium is the one which shows the better performance because it is able to store and provide oxygen. This feature is of great interest for the ORR because this reaction is first order to the oxygen concentration. Results show that is possible to reduce the amount of platinum maintaining the same electrocatalyst activity.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Reação de redução do oxigênio	21
3.2 Metais das terras raras	27
3.3 Eletrocatalise	34
3.4 Métodos de síntese de catalisadores	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Descrição dos materiais e equipamentos utilizados	42
4.2 Metodologia Experimental	43
4.2.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtTR/C	43
4.2.2 Preparação do eletrodo de camada fina porosa	43
4.3 Eletrólito suporte	45
4.4 Técnicas de caracterização	46
4.4.1 Caracterização física - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).	46
4.4.2 Caracterização eletroquímica – voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.	46
4.4.3 Diagrama de Koutecky-Levich	47
4.5 Teste em célula a combustível PEM	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	50
5.2 Voltametria cíclica Pt/C BASF e Carbon Vulcan	51
5.3 Eletrocatalisador PtLa/C	54
5.3.1 Voltametria cíclica	54

5.3.2	Voltametria de varredura linear	55
5.3.3	Diagrama de Koutecky-Levich	57
5.4	Eletrocatalisador PtCe/C	59
5.4.1	Voltametria cíclica	59
5.4.2	Voltametria de varredura linear	61
5.4.3	Diagrama de Koutecky-Levich	62
5.5	Eletrocatalisador PtEr/C	64
5.5.1	Voltametria cíclica	64
5.5.2	Voltametria de varredura linear	66
5.5.3	Diagrama de Koutecky-Levich	68
5.6	Teste em célula a combustível PEM	69
6	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível. Fonte: VILLULAS, 2002.	15
FIGURA 2: Rotas reacionais de redução do oxigênio segundo modelos de: 1, Griffith; 2, Pauling; e 3, Bridge. Fonte: Santos, 2008.....	26
FIGURA 3: Esquema de um eletrodo de disco rotatório (EDR) Fonte: GONZÁLEZ, 1999.....	44
FIGURA 4: Voltamograma da RRO no Carbon Vulcan em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado com N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s	52
FIGURA 5: Voltamograma da RRO na Pt/C BASF em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s	53
FIGURA 6: Voltamogramas da RRO para os eletrocatalisadores PtLa/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s	54
FIGURA 7: Voltamograma de varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores PtLa/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em O_2 com velocidade de varredura 1 mV.s^{-1}	56
FIGURA 8: Diagrama de Koutecky-Levich em EDR com eletrocatalisadores de PtLa/C em diferentes proporções, saturado com O_2 e solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1}	58

FIGURA 9: Voltamograma da RRO para os eletrocatalisadores PtCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , saturado em N ₂ com velocidade de varredura 1 mV/s.....	60
FIGURA 10: Voltamograma de varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores PtCe/C em 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , saturado em O ₂ com velocidade de varredura 1 mV.s ⁻¹	61
FIGURA 11: Diagrama de Koutecky-Levich em EDR com eletrocatalisadores de PtCe/C em diferentes proporções, saturado com O ₂ e solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ e velocidade de varredura de 1 mV.s ⁻¹	63
FIGURA 12: Voltamograma da RRO para os eletrocatalisadores PtEr/C em 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , saturado em N ₂ com velocidade de varredura 1 mV/s.....	65
FIGURA 13: Voltamograma de varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores PtEr/C em 0,5 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , saturado em O ₂ com velocidade de varredura 1 mV.s ⁻¹	66
FIGURA 14: Diagrama de Koutecky-Levich em EDR com eletrocatalisadores de PtEr/C em diferentes proporções, saturado com O ₂ e solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ e velocidade de varredura de 1 mV.s ⁻¹	68
FIGURA 15: Desempenho dos eletrocatalisadores PtLa/C aplicado ao cátodo comparado com a Pt/C BASF em uma unidade de célula a combustível H ₂ /O ₂	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Resultados da análise por EDS dos eletrocatalisadores PtTR/C.....	50
TABELA 2 – Dados da voltametria de varredura linear dos eletrocatalisadores PtLa/C.....	57
TABELA 3 – Dados diagrama de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores PtLa/C.....	59
TABELA 4 - Dados da voltametria de varredura linear dos eletrocatalisadores...	62
TABELA 5 – Dados do diagrama de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores PtCe/C	64
TABELA 6 - Dados da voltametria de varredura linear dos eletrocatalisadores PtEr/C	67
TABELA 7 – Dados do diagrama de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores PtEr/C	69

1 INTRODUÇÃO

A busca por novas fontes de produção de energia é consequência da previsível escassez de petróleo e do aumento na emissão de gases poluentes e de aquecimento global. O consumo de energia é a principal causa – ou pelo menos o divisor comum entre outras causas - dos problemas ambientais que mostram efeito neste século como consequência de uma revolução industrial de 150 anos e do estilo de vida e consumo atual ao qual esta revolução nos trouxe. A produção de eletricidade consome 20% da energia primária mundial e ainda dois bilhões de pessoas não têm acesso a ela. O uso de combustíveis fósseis para produção de energia e para tração veicular de uma frota que cresce a cada ano tem contribuído gravemente para o aumento dos gases de efeitos estufa e da chuva ácida em escala global (GOLDENBERG E LUCON, 2008; VILLULAS et al., 2002; GONZÁLEZ, 2000).

Este cenário tem conduzido pesquisas no mundo todo ao desenvolvimento de novas tecnologias de produção de energia com menor impacto ambiental e maior alcance social. A diversificação e o uso racional e eficiente da matriz de geração e distribuição de energia elétrica tentam atender à crescente demanda que nas últimas décadas tem se mostrado superior à oferta.

Neste contexto, as Células a Combustível (CaC) surgem como uma opção que terá um papel promissor a médio-longo prazo como fonte de energia elétrica eficiente e de baixo impacto ambiental. A capacidade de gerar energia elétrica independente e de maneira remota coloca nas CaC um poder de levar desenvolvimento social e econômico em áreas onde a distribuição das linhas de transmissão de usinas termoelétrica ou hidroelétrica é dificultosa. Como acontece com outras tecnologias energéticas, a eficiência e o custo das CaC não dependem da escala da planta, pequenas plantas trabalham com semelhante eficiência e custo comparável (PERNICK E WILDER, 2007; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al. 2000).

Células a combustível são células galvânicas que transformam energia química diretamente em energia elétrica e térmica produzindo corrente contínua através da oxidação eletroquímica a frio de um combustível, geralmente hidrogênio devido a sua alta reatividade (LINARDI, 2010; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al., 2000).

O princípio utilizado na tecnologia das CaC se assemelha com o de uma bateria convencional, o qual uma reação eletroquímica ocorrendo num compartimento produz trabalho elétrico para uma devida finalidade. Mas, diferente das pilhas, as CaC não cessam de produzir energia quando os reagentes contidos dentro delas são consumidos em totalidade. A diferença é que a alimentação dos reagentes é externa e contínua (LINARDI, 2010; HAGEN, 2003, cap. 01, p. 01; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al., 2000).

O interesse pelas CaC é atrelado a alta eficiência e baixo impacto ambiental. Elas são mais limpa do que as baterias convencionais por não utilizar ácidos e menor quantidade de metais pesados. No estado da arte os reagentes para o anodo e cátodo são hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Desta forma elas não emitem nenhuma concentração de produtos tipo CO_x ou CH_4 , pois ao final da reação eletroquímica o único produto formado é água mais o calor produzido pela reação exotérmica. (ZHANG e ANDERSON, 2007; HAGEN J., 2003, cap. 01, p. 01, 12, 13; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al., 2000).

A CaC são classificadas de acordo com o tipo de eletrólito utilizado e isto estará relacionado a temperatura de operação. Com o advento de CaC que utilizam outros tipos de combustíveis alternativos ao hidrogênio, tornou-se comum classificá-las também de acordo com o combustível utilizado. São divididas dois grupos: as que trabalham a baixa temperatura (60-200°C) e alta temperatura (650-1000°C), como a seguir.

1. Baixa temperatura:

- PEMFC – *Célula a combustível do tipo membrana de troca protônica*, utiliza eletrólito ácido e dependente de umidade na membrana, opera com temperaturas até 100°C.
- AFC – *Célula a combustível alcalina*, utiliza eletrólito alcalino e opera entre 60°C a 90°C.
- HT-PEMFC – *Célula a combustível do tipo membrana de troca protônica de alta temperatura*, não depende de uma membrana umidificada devido a utilização de um eletrólito mineral e por isso pode operar com temperaturas até 200°C.
- DMFC – *Célula a combustível abastecida diretamente com metanol*, oxida o hidrogênio diretamente do álcool.
- PAFC – *Célula a combustível abastecida com ácido fosfórico*, opera com temperatura de 200 °C utilizando ácido fosfórico como eletrólito.

2. Alta temperatura:

- MCFC – *Célula a combustível de carbonato fundido*, utiliza um eletrólito cerâmico de sais de carbonatos que proporciona temperatura de operação de 650 °C a 700°C.
- SOFC – *Célula a combustível de óxido sólido*, assim como a MCFC utiliza um eletrólito sólido o que permite operar a temperaturas entre 800°C e 1000°C.

(LUCIA, 2014; LINARDI, 2010; TICIANELLI et. al, 2005; HAGEN J. , 2003, cap. 01 p. 7-8 ; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al., 2000).

Um esquema do funcionamento de uma unidade da CaC é apresentado na FIG. 1 a seguir:

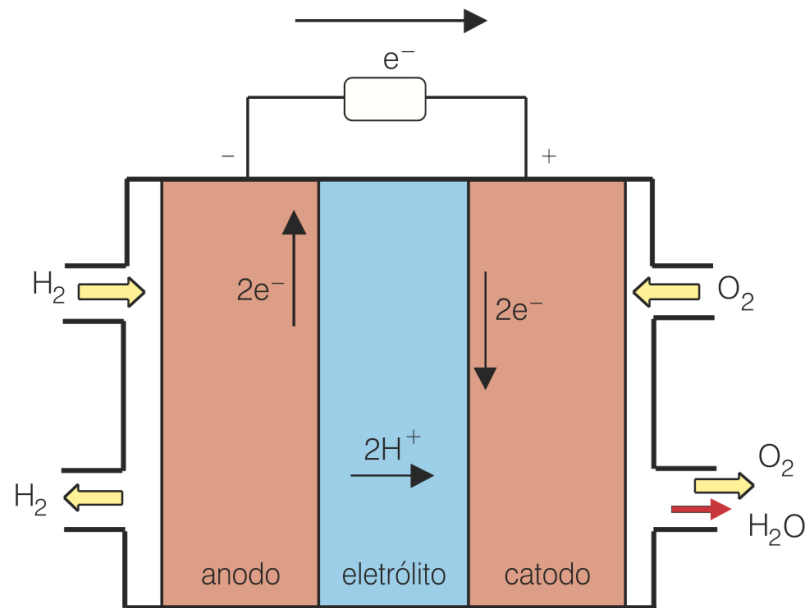
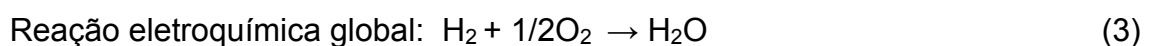
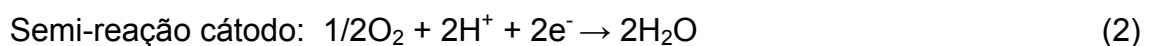


FIGURA 1: Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.
Fonte: VILLULAS, 2002.

A estrutura da CaC é composta por dois eletrodos, ânodo e cátodo, separados por uma membrana polimérica de Nafion® condutora de prótons, que funciona como eletrólito sólido, e com um circuito externo unindo os eletrodos. A produção de energia ocorre por duas semi-reações de eletrodo (equação 01 e 02) que ocorrem na presença de um eletrocatalisador de platina (VILLULAS et al., 2002).



Para a reação (3) o potencial termodinâmico no equilíbrio, a 25°C, com a formação de água no estado líquido é de 1,23 V (vs. ERH) e com a

formação de água no estado gasoso o potencial é 1,18 V (vs. ERH), sendo que sob passagem de corrente elétrica uma célula unitária pode fornecer de 0,6 a 0,7 V (vs. ERH), o que representa 50% de eficiência prática (LINARDI, 2010, VILLULAS et al., 2002).

As CaC oxidam o combustível hidrogênio no ânodo e o reduzem o oxigênio no cátodo fazendo com que os prótons de hidrogênio sejam conduzidos pela membrana até o cátodo e os elétrons atravessem um circuito externo produzindo trabalho elétrico (equação 03).

Primeiramente há a ruptura por adsorção química da molécula de hidrogênio (H_2) no ânodo, gerando dois prótons H^+ e dois elétrons, enquanto no cátodo ocorre o enfraquecimento da ligação da molécula de oxigênio (O_2) também por adsorção química. Os prótons são transportados através do eletrólito para o cátodo enquanto os elétrons circulam externamente para reagir com a molécula de oxigênio nos sítios ativos do cátodo, formando água e gerando calor e trabalho elétrico. A energia para iniciar esta ruptura é a mesma necessária para a formação destas moléculas diatômicas. Entretanto, nas CaC de baixa temperatura o local onde essa reação se processa é um meio heterogêneo na intersecção dos reagentes gasosos com superfície do eletrodo e o eletrocatalisador. Sob esta condição o eletrocatalisador mais apropriado para a reação é a platina (LINARDI, 2010; HAGEN J. , 2003, cap. 01, p. 02 ; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al., 2000; GONZÁLEZ 1999;).

No final do século XIX Wilhelm Oswald e Whalter Nernst demonstraram a maior eficiência da combustão eletroquímica a frio em relação a combustão com máquinas a vapor, embora não tivesse muita aplicação para época. A eficiência teórica máxima das CaC não é determinada pelo ciclo de Carnot. Na prática, têm eficiência maior do que as máquinas a sob este regime pois as limitações termodinâmicas são transpostas. Nas CaC não é necessário gerar energia térmica e mecânica para que assim a energia elétrica seja produzida. Sua eficiência, então, é calculada pela quantidade de energia química que pode ser transformada em energia elétrica, representada pelo quociente da energia livre de Gibbs e a entalpia da reação (LINARDI 2010, HAGEN J. , 2003, cap. 02, p. 08 ; VILLULAS et al., 2002; WENDT et al., 2000).:

$$\eta_{Max(teórico)} = \frac{\Delta Gr}{\Delta Hr} \quad (4)$$

O ânodo recebe hidrogênio puro ou produzido a partir da reforma de uma fonte primária, chamado também de gás de síntese, o que ocasiona uma série de implicações para a sua eficiência; o cátodo é abastecido com oxigênio puro ou ar atmosférico sendo que assim também afeta a sua eficiência (ANTOLINI e PEREZ, 2011, HAGEN J. , 2003, cap. 01 p.1,2; cap. 03, p.1). Uma CaC alimentada com hidrogênio e oxigênio puros libera como produto somente vapor d'água e calor e desempenhando assim um potencial ideal máximo. Com reagentes puros não há produção nenhuma de carbono, metano, ou outros produtos que contribuam para o aumento da concentração dos gases de efeitos estufa na atmosfera ou para o efeito da chuva ácida, como o SO_x e NO_x.

Atualmente existe célula tipo PEM com capacidade de gerar até 1 MW e células tipo MCFC de 4,5 MW. Com potenciais práticos essa tecnologia pode fornecer energia e confiabilidade elétrica para diversas aplicações. Entre 1 W e 20 kW para telefones celular, câmera fotográfica, computadores portáteis, entre outros; entre 1kW e 100 kW para tração de veículos automotores e transporte público; e de 1M a 10MW para gerar energia elétrica através de plantas locais para empreendimentos como hospitais, shoppings e instituições bancárias. Se tratando especificamente das CaC de membrana polimérica de troca protônica, elas são as mais indicadas para tração veicular devido a sua alta densidade de potência e fácil acionamento (LUCIA, 2014; LINARDI, 2010; TICIANELLI et al., 2005; GONZÁLEZ, 1999).

Por razões econômicas a tecnologia das células a combustível ainda estão fora do mercado. As maiores barreiras dos sistemas de CaC são a durabilidade e confiabilidade, o custo dos componentes eletrônicos e falta de infra-estrutura e logística do hidrogênio para os mercados de CaC. Embora o custo do catalisador e seu processo de fabricação não é o que tem o maior impacto no custo das CaC, o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes ajuda a diminuir o custo total das CaC, além de aprimorar o seu desempenho. A base dos catalisadores é a platina, um metal precioso e de preço elevado (LINARDI, 2010; HAGEN, 2003;

cap.01 , p. 13; GONZÁLEZ, 1999). A utilização de ar atmosférico no lugar de oxigênio puro, provindo de um cilindro, eliminaria despesas de materiais, equipamento e energia com esse suprimento. Mas assim, as CaC têm performance reduzida devido a baixa pressão parcial do oxigênio no ar atmosférico (ANTOLINI e PEREZ, 2011).

As CaC ainda apresentam uma série de perdas de eficiência durante o seu funcionamento. Um desses casos é a reação de redução do oxigênio (RRO) que pode reduzir em torno a 80% da eficiência da CaC. Esta condição abriu um campo para pesquisas de materiais catalíticos que proporcionem melhor atividade catalítica para esta reação, que diminuam a energia de ativação e/ou forneçam maiores densidades de corrente. Outra possibilidade é investigar a adição de um segundo elemento à platina formando os chamados eletrocatalisadores binários, o que pode representar uma alternativa ao alto custo de utilizar platina pura, devido a redução da quantidade deste metal nobre no eletrocatalisador. As Terras Raras são elementos já utilizados em catálise, como em processos para exaustão de poluente em veículos e processos petroquímicos, e também compõem materiais para CaC de baixa e alta temperatura, como anodo e cátodo, cocatalisadores, suporte para reforma de combustíveis (ANTOLINI e PEREZ, 2011; OLIVEIRA NETO et al., 2008; TODA et al. 1999; GREINACHER, 1981).

Utilizando da sua experiência em desenvolvimento de materiais, em 1998 o IPEN iniciou pesquisas sobre materiais para aplicação em CaC. Em 2000 escolheu estudar e desenvolver sistemas de CaC como tecnologia energética eficiente e de baixo impacto ambiental. Como sucesso destas pesquisas iniciais e valendo pelo impulso proporcionado pelo lançamento pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) em 2002 do Programa Brasileiro de Células a Combustível e Hidrogênio, o PROH2, o IPEN criou o Programa Integrado de desenvolvimento de CaC. Para atender as demandas do MCT este programa tornou-se um Departamento do IPEN, o Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio (CCCH), e hoje conta com diversos profissionais atuando em Pesquisa e Desenvolvimento de materiais para aplicação nas Células a Combustível do tipo PEMFC e SOFC, produção de hidrogênio e sistemas para produção de energia elétrica.

O presente trabalho tem em vista pesquisar como se comporta a redução eletroquímica do oxigênio utilizando um tipo diferente de material, as terras raras.

Esses elementos da tabela periódica já foram fonte de estudos para aplicação CaC, como material para cátodo e ânodo, como segundo metal adicionado ao catalisador de platina, suporte para reforma de alcoóis e produção de combustível, mostrando bons resultados para o propósito que foram utilizadas. Para tal, será utilizado de um método de síntese diferente, a mistura física entre a platina comercial BASF e os óxidos de terras raras (ANTOLINI e PEREZ, 2011; OLIVEIRA NETO et al., 2009, 2008; SANTORO, 2009)¹.

¹ www.ipen.br/sitio, acessado em março 2013

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é preparar eletrocatalisadores binários em diferentes proporções mássicas a partir de uma mistura física de nanopartículas de platina suportada em carbono com um metal cocatalisador, sendo este as terras raras lantânio, cério e érbio.

Através das técnicas de voltametria de varredura linear e Koutechy-Levich, investigar como a reação de redução do oxigênio (RRO) ocorre em eletrocatalisadores de platina suportada em carbono e óxidos de Terra Rara para aprimorar o desempenho do cátodo de Células a Combustível (CaC) do tipo *Proton Membrane Exchange* (PEM).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reação de redução do oxigênio

A reação redução do oxigênio (RRO) tem sido estudada nos últimos 40 anos devido a sua importância em processos de bioquímica, eletroquímica e corrosão. Existe um consenso de que o mecanismo e etapas da reação de redução do oxigênio não são bem conhecidas, ainda que se saiba as vias preferenciais. Detalhes da cinética da reação de redução ainda não foram completamente estudados e esclarecidos, portanto distante de um consenso científico (ZHANG e ANDERSON, 2007; ZHDANOV e KASEMO, 2006).

O desafio a ser estudado nesta reação está nela ser uma reação multieletrônica, altamente irreversível em soluções aquosas, cinética lenta em temperaturas abaixo de 200°C, possuir mais de um mecanismo reacional, taxa de reação relativamente baixa e gera perdas significativas de potência para geração de energia em conversores de energia, como as CaC (ZHANG e ANDERSON, 2007; ZHDANOV e KASEMO, 2006; TICIANELLI et al., 2005; BAGOTZKY, 2003; GONZÁLEZ, 1999).

A cinética do eletrodo descreve os fenômenos que acontecem no eletrodo quando há passagem de corrente. Devido a complexidade da molécula O_2 a redução do oxigênio exige mais energia para a reação ocorrer e isso faz com que a cinética da redução do oxigênio seja mais lenta do que a oxidação do hidrogênio. Esta condição torna o cátodo responsável por uma considerável parcela do sobrepotencial das células a combustível. (LINARDI, 2010; SANTOS, 2008; TICIANELLI et al., 2005; BAGOTZKY et al., 2003; VILLULAS et al., 2002; GONZÁLEZ, 1999).

Quando a passagem de corrente pelo eletrodo faz com que a reação se afaste do potencial de equilíbrio é gerado um sobrepotencial, que é a diferença entre o potencial do eletrodo no estado de equilíbrio e o potencial do eletrodo

quando realiza trabalho elétrico². Isso torna necessário uma parcela de energia extra, que foi perdida em forma de calor, para que a reação de eletrodo ocorra a uma determinada densidade de corrente (VILLULAS et al., 2002). Este fenômeno também é chamado de polarização do eletrodo e está dividido em três ocorrências:

- *A Polarização por ativação* que está relacionada com a ativação das reações eletroquímicas no eletrodo, o material do eletrocatalisador e os reagentes.
- *A polarização por queda ohmica* é a única que está relacionada de fato com uma resistência por parte por materiais utilizados. É proporcional a densidade de corrente e influenciada pela temperatura de operação.
- *A polarização por transporte de massa* resulta da movimentação finita dos reagentes do seio do eletrólito até a superfície do eletrodo. O transporte de massa depende da estrutura do eletrodo, da atividade dos reagentes e da densidade de corrente. (LINARDI, 2010; HAGEN J. , 2003, cap. 02, p. 10)

A difusão do gás na camada difusora do eletrodo e a sua permeabilidade na camada catalítica são outros aspectos que elevam o sobrepotencial. A corrente gerada pela RRO é derivada, entre outras coisas, pela concentração e difusão do reagente, O₂. O número de sítios disponíveis de platina para adsorção do O₂ e como a molécula é adsorvida na superfície catalítica é outro fenômeno que influencia a RRO. (LEE et al., 2008; SANTOS, 2008; TICIANELLI et al., 2005).

O sobrepotencial gerado pela cinética lenta da RRO está relacionado com uma série de fenômenos que interferem na reação. O sobrepotencial da RRO é devido a forte ligação O-O e a formação das espécie estáveis Pt-O e Pt-OH; é uma reação que envolve a transferência de quatro elétrons, e pode produzir H₂O₂ (VILLULAS et al., 2002; TICIANELLI et al. 2002; COSTAMAGNA, 2001).

A redução do oxigênio é dependente da concentração de oxigênio na superfície do eletrodo e assim o transporte das moléculas de oxigênio no eletrólito

² <http://electrochem.cwru.edu>, acessado em dezembro, 2012;

até a superfície de reação tem um papel importante. A RRO é uma reação de primeira ordem para diversas condições de experimentais, o que significa que a reação ocorre em função da concentração do reagente O_2 . A condição de reação de primeira ordem cria um limite na taxa de transferência de carga na reação de eletrodo, sendo que quanto menor a concentração de espécies ativas no eletrólito maior será o sobrepotencial para que a redução ocorra (LINARDI, 2010, LEE et al., 2010; ZHDANOV e KASEMO, 2006). Para aumentar as espécies de oxigênio na superfície do eletrodo utiliza-se da convecção mecânica (LINARDI, 2010). O aumento da pressão parcial do oxigênio reduz significativamente a polarização no cátodo. Aumentar a pressão do gás O_2 faz com que a concentração de oxigênio na superfícies do eletrodo aumente, aliviando as limitações por transporte de massa (HAGEN, 2003, cap. 03, p. 15).

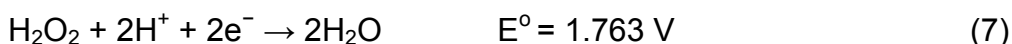
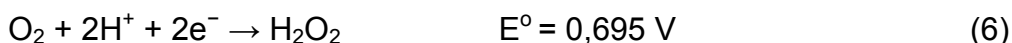
O potencial de circuito aberto para o eletrodo alimentado com oxigênio é menor que seu valor termodinâmico, 1,23V a 25°C, e isto é responsável por quase metade do sobrepotencial para reduzir a molécula de oxigênio. Este é um problema específico da CaC de baixa temperatura, pois a alta temperatura de operação de CaC de carbonatos fundido e de óxido sólido favorece a cinética das reações parciais nos eletrodos (LINARDI, 2010; BAGOTZKY et al., 2003; COSTAMAGNA et al., 2001; GONZÁLEZ, 1999).

Em meio ácido aquoso, a RRO possui dois mecanismos, o direto, que envolve quatro elétrons, e o indireto, onde ocorre a transferência somente de dois elétrons (reações 5, 6 e 7). Os valores do potencial no equilíbrio são em relação ao Eletrodo de Referência de Hidrogênio (*ERH*) (LINARDI, 2010; TICIANELLI et al., 2005; SANTOS, 2008; YEAGER 1984):

- Mecanismo Direto, 4 elétrons:



- Mecanismo Indireto, 2 elétrons com a formação de peróxido de hidrogênio:



O ***mecanismo direto*** também pode formar peróxido de hidrogênio como intermediário, o que torna difícil distingui-lo do ***mecanismo indireto***. Quando o H_2O_2 permanece adsorvido na superfície do eletrodo, sem dissolver ou se decompor, há a transferência de mais dois elétrons e dois prótons, reduzindo-o a duas moléculas de água. Este é o mesmo mecanismo de quatro elétrons, mas chamado de ***mecanismo em série***. Em potenciais mais catódicos (vs. ERH) o ***mecanismo de dois elétrons*** ocorre simultaneamente com o ***mecanismo de quatro elétrons***, chamado neste caso de ***mecanismo em paralelo***. (SANTOS, 2008, TICIANELLI et al., 2005)

A reação de redução que envolve 4 elétrons é a de maior interesse pois esta é a qual gera maior corrente faradáica. A redução que envolve 2 elétrons tem como produto intermediário peróxido de hidrogênio. Esta substância pode induzir a formação de radicais OH^* e OOH^* de caráter corrosivo, o que no ambiente da PEMFC degradaria a membrana polimérica (ONO et al. 2013; LINARDI, 2010). YEAGER (1984) alerta que impurezas adsorvidas na superfície do eletrodo aumenta a parte de oxigênio que é a peróxido de hidrogênio, ao invés de OH^- ou H_2O .

Outro fato a cerca do peróxido de hidrogênio é que se a sua adsorção nos sítios catalíticos for muito estável esta condição fará com que o potencial da reação se desloque abaixo do potencial para a reação com 4 elétrons, privilegiando a formação deste produto (ZHANG e ANDERSON, 2007; BONAKDARPOUR, 2007).

A redução do oxigênio em baixas temperaturas e soluções tem sobrepotencial de ativação entre 0,3 V e 0,45 V (vs. ERH) com densidades de corrente para aplicações práticas (YEAGER, 1984).

Os autores ZHDANOV e KASEMO (2006) discutem a cinética da redução do oxigênio com relação a adsorção e cobertura por oxigênio molecular e por oxigênio atômico. Nos primeiros estudos acreditava-se que o oxigênio molecular adsorvia nos sítios de platina. Alguns estudos mostram modelos onde tanto o oxigênio atômico como o molecular também podem estar adsorvido (ZHDANOV e KASEMO, 2006).

NORSKOV et al. (2004) *apud* ZHDANOV e KASEMO (2006) falam de dois mecanismos de adsorção do oxigênio: o de **dissociação** e o **associação**. O mecanismo de **dissociação** ocorre com a adsorção do oxigênio atômico nos sítios catalíticos com inclui 3 etapas:



Enquanto no de associação é adsorvido no sitio catalítico o oxigênio molecular, com 5 etapas:



Os dois mecanismos operam em função do potencial. Em particular, o mecanismo de **associação** se torna a rota preferencial com o aumento do sobrepotencial, o que é atribuído as etapa adicionais necessárias para reduzir a molécula de O_2 . A taxa da reação é sugerida ser controlada por transferências de um próton e um elétron, com o radical $\text{OH}_{(\text{ads})}$ sendo o primeiro intermediário da reação em ambos os casos (NORSKOV et al. 2004 *apud* ZHDANOV e KASEMO, 2006).

ADZIC (1998) *apud* TICIANELLI et al. (2005) também assume que o mecanismo mais comum de redução do oxigênio sobre platina em meio ácido ocorre com a adsorção química da molécula de O_2 seguida da sua dissociação, a qual ocorre junto com a transferência de elétrons e prótons. O modelo de

DAMJANOVIC et al. (1967) propõe que a transferência de cargas e de prótons ocorrem ao mesmo tempo. Em ambos os casos a taxa de reação de redução do oxigênio é determinada pela etapa de transferência de carga, e não ocorre sem passar por esta.

O mecanismo que a RRO vai seguir depende do material que compõe o eletrodo e dos sítios ativos no eletrodo nos quais o oxigênio se adsorve e, conseqüentemente, da maneira com que o oxigênio se adsorve nesta superfície (YANG et al. 2007; ADZIC, 1998; KINOSHITA 1992; YEAGER, 1981). Existem três modelos de adsorção conhecidos para a molécula de oxigênio, os modelos de Griffith, Pauling e Bridge. O que é importante observar nesses modelos é que o modo como a molécula é adsorvida nos sítios determina qual mecanismo a redução do oxigênio ocorrerá. A FIG. 2 a seguir ilustra os modelos de adsorção bem como as rotas reacionais do oxigênio, onde M^z representa o sítio catalítico da platina (SANTOS, 2008; ADZIC, 1998; KINOSHITA 1992; YEAGER 1981).

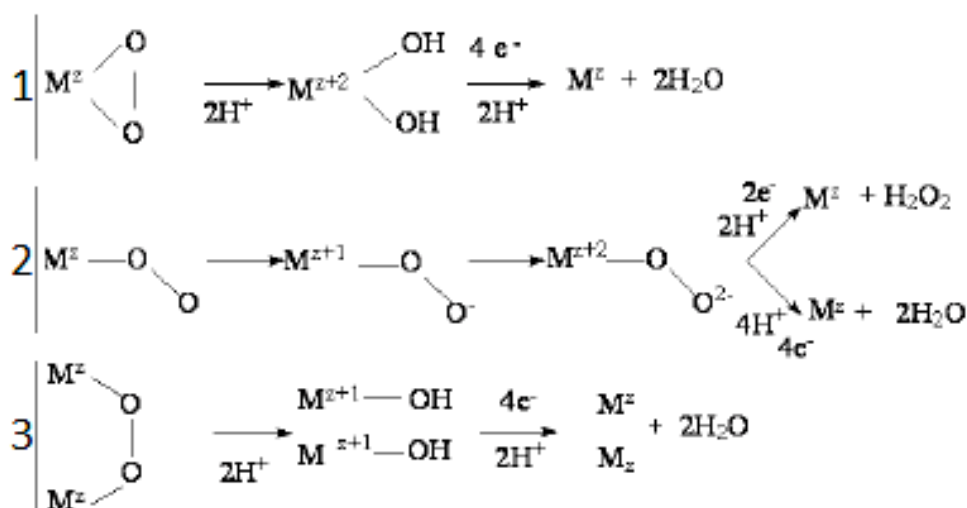


FIGURA 2: Rotas reacionais de redução do oxigênio segundo modelos de: 1, Griffith; 2, Pauling; e 3, Bridge. Fonte: SANTOS, 2008.

De acordo com as FIG. 2 existem três maneiras possíveis para a adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo. Se a adsorção ocorre conforme os modelos de Griffith e Bridge, a RRO se processa pelo mecanismo 4 elétrons, levando a produção de água. No entanto, se a adsorção seguir o modelo de Pauling, a

redução do oxigênio ocorrerá também pelo mecanismo 2 elétrons, podendo seguir o caminho para a produção de H_2O_2 ou H_2O .

Com o aumento da cobertura dos sítios catalíticos torna-se menos provável que ocorra o mecanismo de **associação**, já que fica mais difícil para o O_2 encontrar dois sítios de platina livres para ele se dissociar em dois átomos de oxigênio. Conseqüentemente, a reação tende a seguir adsorver pelo modelo de Pauling e assim podendo formar H_2O_2 (ZHANG e ANDERSON, 2007; ZHDANOV e KASEMO, 2006). Desta forma, a taxa de adsorção cai e conseqüentemente a taxa de reação. Um eletrocatalisador que tenha a condição de liberar os sítios de platina rapidamente para que uma nova molécula adsorva exigiria que este não tivesse uma força de ligação muito alta mas o suficiente para que a reação ocorra. Isso estenderia a vida útil do eletrocatalisador.

Os autores ZHANG e ANDERSON (2006) mostram alguns resultados que em meio ácido de 0,1 a 1,0 M e sobre eletrodos de platina o primeiro passo da RRO forma o radical $\text{OOH}_{(\text{ads})}$. Se o radical se formar em um sítio catalítico onde somente um átomo de oxigênio pode adsorver a próxima etapa será uma segunda redução podendo tomar o caminho para formar peróxido de hidrogênio ou duas moléculas de água. Se o radical OOH se formar em um sítio catalítico onde ambos os átomos de oxigênio adsorvem haverá a transferência de mais três íons H^+ e três elétrons formando duas moléculas de H_2O . Em eletrodos de platina com baixa cobertura por oxigênio o potencial de início para a redução do intermediário $\text{OH}_{(\text{ads})}$ a H_2O é de 0,6V. Com o aumento dos sítios catalíticos ocupados por $\text{OH}_{(\text{ads})}$ o potencial para reduzi-lo a H_2O aumenta, pois ele se torna menos estável com o aumento da cobertura do eletrodo (ZHANG e ANDERSON, 2006).

3.2 Metais das terras raras

Os “Metais das terras-raras” é o grupo dos elementos localizados abaixo das tabela periódica. Esta série recebeu o termo “terra” por serem obtidas sempre na forma de óxido metálicos (BROWNING, 1917). Segundo a IUPAC, inclui os elementos de Lantânio a Lutécio mais dois elementos, o Ítrio e o Escândio (ABRÃO, 1994; SINHA, 1983). Outra nomenclatura existente é “Lantanídeos” que

concentra os elementos de Cério a Lutécio (MORLLER, 1963; ABRÃO, 1994). São conhecidos também como “metais 4f”, pois, a cada elemento que se segue na linha, de Ce a Lu, um novo elétron é adicionado no orbital 4f (SINHA, 1983).

Apesar de o nome sugerir o contrário, esses elementos são encontrados na natureza em relativa abundância: o cério é o 26º elemento mais abundante da Terra, o neodímio é mais comum que o ouro e o praseodímio, e o menos abundante entre os lantanídeos, túlio, é tão comum quanto o bismuto e com maior ocorrência que o iodo, arsênio, cádmio, mercúrio e selênio, elementos considerados raros (ANTOLINI e PEREZ, 2011; ABRÃO, 1994).

As terras raras (TR) são elementos químicos que, conforme a pureza, têm aplicações em diversas tecnologias de ponta. São considerados “materiais da terceira onda” sendo utilizados em vidros especiais, sondas de laser, catalisadores, energia nuclear, lâmpadas fluorescentes e fibras ópticas. A primeira grande fonte mundial destes elementos foi encontrada no Brasil. São também utilizadas como estabilizador do suporte de alumina na catálise dos escapamento de automóveis, polimerização e reação $\text{CO} + \text{H}_2$. (SAUVION e DUCROS, 1985). Seus produtos são aplicados a destilação do petróleo, exaustores de veículos, e em larga escala na indústria de eletrônicos, sendo que a demanda desses metais aumentou 130% entre 1974 e 2000 em escala mundial (SASTRI et al., 2003).

No IPEN pesquisas com metais de terras raras são realizadas no IPEN desde a década de 1960, abrangendo desde a separação dos elementos até o desenvolvimento de técnicas analíticas para sua caracterização e quantificação. Em 1965, BRILL e colaboradores, publicaram o primeiro trabalho no IPEN tratando da separação individual dos elementos constituintes das terras raras, desenvolvendo um processo de obtenção de ítrio e terras raras pesadas a partir da monazita industrializada pela Orquima S/A. Nesta época, segundo BRILL, o Brasil ocupava no mercado mundial das terras raras a posição de um tradicional exportador, em função dos seus grandes depósitos de areia monazítica.

As terras raras em sua maioria possuem química iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes. São elementos altamente eletropositivos, com potencial de ionização relativamente baixo, e formam cátions trivalentes

ainda que alguns possam aparecer nos estados +2 e +4, sendo estes menos estáveis (ABRÃO, 1994).

A similaridade nas propriedades químicas das terras raras é devido ao preenchimento da camada 4f interna. Esses elementos se diferenciam uns dos outros conforme a ordem de preenchimento dos elétrons no orbital $4f^n$, sendo n de 0 a 14 elétrons (RYABCHIKOV e RYABUKHIN, 1970). Na sua configuração fundamental os Lantanídeos possuem estrutura eletrônica muito semelhante, sendo preenchido preferencialmente no orbital 4f, sendo blindado pelos orbitais 5d e 6s. Isto pode ser observado do Cério ao Lutécio. Devido a esta estrutura eletrônica as mudanças físicas são mais significantes do que as químicas (MORLLER, 1983).

As terras raras exibem um fenômeno conhecido como contração lantanídica. Conforme se percorre a linha das TR é possível observar uma diminuição no tamanho dos átomos e íons conforme o número atômico aumenta, devido aos elétrons que são adicionados no orbital 4f e contraem o seu tamanho. Assim, o La tem o maior e o Lu o menor raio iônico (ABRÃO 1994; SINHA, 1983, RYABCHIKOV e RYABUKHIN, 1970). Devido a estrutura eletrônica semelhante as propriedades químicas entre as TR são próximas, enquanto as mudanças físicas são mais significantes devido ao preenchimento do orbital $4f^n$, que as distingue.

Entre as propriedades químicas das terras raras umas a mais que se destaca é a afinidade desses metais por oxigênio (GREINACHER, 1981; ANTOLINI e PEREZ, 2011). Por causa disto as TR formam óxidos altamente estáveis (GREINACHER, 1981) que são bastante usados em células a combustível de alta temperatura, SOFC (óxido sólido) e MCFC (carbonatos fundidos). Nas células a combustível de baixa temperatura abastecidas com hidrogênio ou alcoóis de baixa densidade as TR e seus materiais podem ter aplicação como catalisador e cocatalisador, tanto para o ânodo como cátodo e como aditivo para a membrana que funciona como eletrólito sólido (ANTOLINI e PEREZ, 2011).

Lantânio tem cor acinzentado e se decompõe devagar em água fria e mais rápido em temperaturas altas, com a evolução do hidrogênio (BROWNING, 1917). Dentre os elementos estudados nesse trabalho, o cério é o único com dois

estados de valência, 3+ e 4+ que formam, respectivamente, os óxidos Ce_2O_3 , incolor em solução e que não ocorre naturalmente, e CeO_2 , de cor amarelada (ABRÃO, 1994). Formam ligas com ferro, alumínio, zinco e magnésio (BROWNING, 1917), e maioria dos sais de Cério são inibidores de corrosão (SASTRI et al., 2003). As propriedades tetravalentes do Cério são similares àquelas do subgrupo do titânio (RYABCHIKOV e RYABUKHIN, 1970). O CeO_2 é inerte e não interage com base ou ácido. Entretanto, na presença de peróxido de hidrogênio em meio ácido ele solubiliza (ABRÃO, 1994). Se caso o mecanismo de reação de redução do oxigênio for preferencial para formar H_2O_2 o catalisador se tornará instável e a atividade catalítica diminuirá. Devido a coloração levemente amarelada que a solução eletrólito adquire quando a céria solubiliza, este fenômeno pode ser tratado como um indicador se a RRO formou peróxido de hidrogênio sob eletrocatalisador de céria.

A céria tem um longo histórico com catalisador. Tem utilidade para remover fuligem dos motores a diesel, tratamento de compostos orgânicos na água (YU et al., 2005). Terras raras adicionadas na catalisadores de platina para CaC demonstram melhorar o desempenho catalítico para a oxidação de alcoóis, oxidação de CO a CO_2 , e redução do oxigênio (YU et al., 2005).

O interesse na céria, nome dado ao óxido do elemento cério, CeO_2 , para eletrocatalise provem da capacidade de armazenar oxigênio, seu alto número de vacâncias permitindo que o oxigênio se desloque sobre o cristal, e baixo potencial redox entre Ce^{3+} e Ce^{4+} , permitindo uma fácil oxidação. A céria se destaca entre os outros óxidos pois elas podem oxidar e reduzir a temperaturas relativamente baixas (KWON et al., 2011).

Utilizar ar atmosférico na alimentação do cátodo alivia questões relativas ao volume ocupado pela acomodação de um cilindro de gás e conseqüentemente o custo dos sistemas de CaC. Mas a conveniência em utilizar ar atmosférico implica numa redução da potência das CaC, devido a pressão parcial do oxigênio no ar (ANTOLINI e PEREZ, 2011, YU et al., 2005). A concentração natural do oxigênio no ar é 21% O_2 e os 79% restante nitrogênio, por isso ao utilizar ar atmosférico para alimentar a CaC a concentração de oxigênio na superfície catalítica seria menor. Uma das propriedades da céria é aumentar a concentração local de oxigênio e desta forma ela aumenta a pressão parcial local do oxigênio

levando a um aumento de moléculas de O₂ na superfície do eletrodo. A reação que representa essa propriedade está na equação 16 (MORI et al., 2012; FUGANE et. al., 2011; ANTOLINI e PEREZ, 2011; LIM et al., 2008; YU et al. 2005).



A quantidade de oxigênio disponível no cátodo influencia a cinética da reação de eletrodo gerando sobrepotencial, que é relacionado ao fenômeno de transporte de massa (oxigênio) até o local da reação. Este processo específico da céria em aumentar a concentração de oxigênio local pode facilitar a rápida transferência de oxigênio para os sítios de platina agindo para diminuir o sobrepotencial (LEE et al., 2008).

KWON et al. (2011) e LEE et al. (2008) encontraram resultados semelhantes com céria em catalisadores a base de PdCo e PtCo, respectivamente. LEE et al. (2008) atribuíram à fácil adsorção e desorção do oxigênio o aumento na quantidade de oxigênio na liga promovido pela céria, aumentando a cinética da RRO quando comparado a Pt. O aumento na cinética da RRO em PdCo-CeO_x também foi observado por KWON et al. (2011), sendo que ele atribuiu esta evolução às propriedades de oxidação da céria e sua capacidade de armazenar oxigênio.

Em diversos cenários que foi empregada, a céria atuou sempre fornecendo espécies oxigenadas para os sítios ativos dos catalisadores ou ajudando para o deslocamento das mesmas sobre os cristais de Pt, resultando em um aumento do desempenho da RRO.

TANG e LU (2006) encontraram eletrocatalisadores de Pt e TR para a eletro-oxidação de metanol que tiveram maior atividade e estabilidade do que a platina comercial, onde o eletrocatalisador com lantânio obteve maior densidade de corrente do que o com cério (Razão molar Pt:TR ≈ 70:30).

OLIVEIRA NETO et al. (2008) encontraram que os eletrocatalisadores PtTR/C (TR=La, Ce, Er) 50:50, preparados por redução por álcool, obtiveram

correntes anódicas e catódicas maiores que as para Pt/C, o que foi atribuído à formação e redução do óxido de TR no catalisador. Para a oxidação anódica do etanol o catalisador PtEr/C teve potencial inicial de oxidação menor que o Pt/C, e manteve valores de corrente maiores em toda faixa de potência. Nos testes de cronoamperometria os valores de corrente dos PtTR/C foram todos maiores que os de Pt/C, sendo PtEr/C \approx PtCe/C > PtLa/C. Para oxidação de metanol em células a combustível de metanol direto o mesmo autor também obteve aumento da densidade de corrente para catalisadores dopados com TR, preparados pelo mesmo método.

LINARDI et al. (2006) apud OLIVEIRA NETO et al. (2008), estudaram diversas proporções Pt-La, (50:50, 70:30, 90:10) e encontraram que a proporção Pt50:La50 teve melhor atividade catalítica para a oxidação de metanol entre as composições.

AN et al. (2011) demonstraram em experimentos que eletrocatalisadores PtRuTR/C (TR=La, Er) preparados por redução química e sinterização tiveram atividade catalítica melhor que os catalisadores PtRu/C para a oxidação do metanol, com densidade de corrente do érbio maior do que a do lantânio, atribuindo grande importância ao efeito eletrônico das Terras Raras.

LIM et al. (2008) prepararam catalisadores Pt/C com nanopartículas de CeO₂ altamente dispersas preparado por tratamento hidrotérmico e redução por borohidreto e encontrou atividade catalítica para a RRO maior que a Pt/C comercial. Num trabalho de 2010, LIM et al. encontraram que a quantidade de céria que apresenta o melhor desempenho e estabilidade foi com 10% em massa, e a presença da céria preveniu a aglomeração e dissolução da Pt do suporte de carbono. LEE et al. (2011) afirmam que uma quantidade excessiva de céria no catalisador pode diminuir a área superficial eletroativa do catalisador. O CeO₂ pode suplementar a concentração de oxigênio quando estão na vizinhança da Pt, melhorando a atividade de redução do oxigênio. Isso foi chamado pelo autor como efeito sinérgico.

TAKAHASHI (2008) et al. apud MORI et al. (2012) propõem que um defeito no cristal do CeO_x armazenou a molécula de oxigênio como O₂⁻ e a reação de formação da molécula de água foi ativada nos limites da tripla fase no Pt-CeO_x/C usando o O₂⁻ que foi deslocado através do óxido de cério. Propõem ainda que

seja possível esclarecer a atividade da RRO na interface Pt/CeO₂, ainda que não é possível ativar a reação de armazenamento de oxigênio nas vacâncias de céria abaixo de 100°C.

FUGANE et al. analisou a atividade da RRO utilizando catalisadores Pt-CeO_x/C fabricados por precipitação a quente com carbonato de amônia. Foi observado que durante o processo eletroquímico grande parte do CeO_x foi dissolvida na matriz de 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄ após 5 ciclos de voltametria cíclica restando 0,5% em massa de CeO_x na superfície da platina. Este processo de dissolução foi observado também no ânodo preparado com Pt-CeO_x/C. No entanto FUGANE et al. não propuseram nenhuma explicação para a dissolução da céria. Ele acreditam na otimização das condições de pré-tratamento do eletrodo de Pt-CeO_x/C e na preparação de uma para aumentar a estabilidade e evitar a dissolução da céria.

No estudo de FUGANE et al. foi encontrado que o Ce³⁺ cobria parcialmente a superfície da Pt. Com isso a região de formação do óxido de platina entre 0.7-1.3 V (vs. RHE) ficou inibida nos experimentos de voltametria cíclica, indicando que ao invés da Pt o Ce³⁺ foi oxidado antes, enquanto que nos eletrocatalisadores Pt/C, esta região estava bem definida na varredura anódica. Devido a superfície da Pt estar parcialmente coberta pela camada de céria e esta camada inibir a oxidação da superfície da platina nas voltametrias cíclicas não foram observados picos de oxidação/redução da platina, somente os picos para adsorção e dessorção de próton na Pt, sendo o primeiro trabalho a destacar tal função da céria.

Esta afirmação foi verificada por MASUDA et. al. utilizando espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X (XAFS) *in situ* para estudar a reação na interface platina|céria. Foi identificado que não ocorreu a formação de PtO_x devido a presença da céria, enquanto o Ce³⁺ era oxidado a Ce⁴⁺ no potencial de formação do óxido de platina, (0,7 V vs. ERH). MASUDA et. al. consideram a inibição da formação de PtO_x a primeira premissa para melhorar a taxa de RRO, pois a atividade da RRO no óxido de platina é menor do que somente em Pt. A atividade da RRO pode melhorar já que conta com a transição do cério do estado 3+ para 4+ e deixa os sítios de Pt livres. Aperfeiçoar esta contribuição da céria aumentaria a atividade e durabilidade desses catalisadores.

O melhor desempenho trabalhando com ar atmosférico foi atingido por YU e colaboradores (2005) com uma proporção ideal de 1% CeO₂ dopado em 40%Pt/C. O normal é trabalhar com 20% de metal de platina. Maior concentração de CeO₂ atrapalha o efeito benéfico da céria, diminuindo a área superficial das partículas de platina e aumenta a resistência já que a céria não é um bom condutor elétrico. A já conhecida propriedade de alguns metais de transição em modificar a Platina quando formam liga não é observada na céria. A céria não influencia a orientação cristalográfica dos sítios de platina ou altera a estrutura eletrônica de sua fase metálica.

As características que possibilitam a céria melhorar a atividade da RRO estão fatores estruturais, sendo em que fase ela se encontra, a mudança dos estados de oxiredução de 3+ para 4+, aumentando a cinética da reação e a disponibilidade de sítio de cério na superfície (YU et al., 2005).

Os resultados desses autores indicam que a diferença da atividade eletrocatalítica desses eletrocatalisadores é intrinsecamente ligada a como foram ancoradas as partículas de terra rara sobre o metal ativo, e qual o método utilizado para sintetizá-los. Os trabalhos encontrados na literatura são focados principalmente no Cério e no detalhamento de como ele auxilia na eletrocatalise. Poucos são os trabalhos que reúnem dados sobre o cério e lantânio neste, limitando-se somente a serem aplicados a eletrocatalisadores ternários ou quartenários.

3.3 Eletrocatalise

Catalise é entendida como o fenômeno onde uma substância - o catalisador – acelera uma reação química sem interferir no equilíbrio, influenciando somente a cinética desta reação. Além disso, o catalisador pode direcionar a reação a fim de formar produtos específicos (HAGENS, 2006).

LINARDI (2010) define eletrocatalise como “a aceleração de uma reação de eletrodo por uma substância que não é consumida na reação global. Quando num mesmo sobrepotencial a reação eletroquímica processa-se com velocidades diferentes”. Sem a presença desta substância a condição energética necessária

para a transferência de carga numa reação eletroquímica a temperaturas não muito acima da ambiente seria menos favorável (GONZÁLEZ, 1999). Como qualquer outro catalisador ele não é consumido durante a reação. Ele funciona como um sítio para a adsorção de reagentes e/ou intermediários da reação (TICIANELLI, 2005).

Entre as propriedades do eletrocatalisador que interferem na atividade catalítica (cinética e caminho da reação) estão o estrutura superficial do material do eletrodo, tratamento térmico, modificação na estrutura eletrônica causada pela adição de outro elemento (formação de ligas), e, especificamente para a RRO, a energia de interação do O_2 com o material (TICIANELLI, 2005).

As propriedades catalíticas são governadas pela força de adsorção dos intermediários. Alta força de adsorção resulta em um alto grau de recobrimento, com a saída mais difícil dos intermediários do eletrodo. Por outro lado, uma força de adsorção fraca resulta em um baixo grau de cobertura e mais fácil saída dos intermediários.

A vacância da banda d do metal eletrocatalisador é um importante fator na atividade catalítica. Em função da redução de oxigênio envolver um passo de adsorção no mecanismo da reação, o aumento de vacâncias no orbital 5d do catalisador proporciona o aumento a doação de elétrons do orbital 2π do oxigênio para a superfície da platina, resultando no aumento de $O_{2(ads)}$ e no enfraquecimento da ligação O-O. Nesta condição a quebra da ligação O-O deve ocorrer ao mesmo tempo que a platina doa o elétron do orbital 5d para o orbital 2π do O_2 seguido da doação de mais três elétrons e três íons H^+ (TODA et al., 1999). O mecanismo proposto por TODA et al., 1999 explica como a dissociação da molécula de oxigênio junto com a transferência de carga passam a ser a etapa determinante da reação como proposto por ADZIC (1998) *apud* TICIANELLI, (2005) e Norskov et al. (2004) *apud* ZHDANOV e KASEMO, (2006). Na verdade, etapa de transferência de elétrons é crucial para o processo global da reação (TICIANELLI, 2005; TODA et al., 1999). Entretanto TODA et al. (1999) alertam que quando o número de vacâncias do orbital 5d aumenta além do nível *optimum* com a adição de um segundo elemento, a ligação Pt-O se torna mais forte e a doação de elétrons fica mais difícil, diminuindo a taxa de reação de redução do oxigênio.

O eletrocatalisador ideal para uma reação eletroquímica é aquele que sobre o mesmo potencial η tem maior densidade de corrente. Para aplicação nos eletrodos das CaC o mais apropriado é aquele com maior corrente de troca/intercâmbio por unidade de área, densidade de corrente (LINARDI, 2010). Na redução do oxigênio em meio ácido a platina e suas ligas são considerados os melhores catalisadores, pois oferecem baixo sobrepotencial e são estáveis no ambiente corrosivo de uma célula a combustível ácida (TICIANELLI et al., 2005; COSTAMAGNA et al., 2001). Utilizando platina e ligas de platina e metais da sua família a redução do oxigênio acontece predominantemente pelo mecanismo direto de quatro elétrons (TICIANELLI et al., 2005; YEAGER, 1984).

Como eletrocatalisadores, os metais alcalinos e alcalinos terrosos, em meio ácido e com faixa de potencial de redução elevado, se dissolvem ou formam óxido que não apresentam propriedades catalíticas.

O custo com a platina é alto por ser um metal nobre. Esforços para aumentar a eficiência desses catalisadores resultaram em tecnologias como as nanopartículas de platina dispersas em carbono, diferentes métodos de síntese e ligas de platina com metais transição (LINARDI, 2010, TICIANELLI et al. 2005). Utilizando ligas de platina com outros metais é possível manter as mesmas propriedades catalíticas, fornecendo atividade catalítica semelhante e até superior a platina pura, associando uma redução no custo por diminuir a carga do metal nobre (TICIANELLI et al. 2005).

Para avançar no sentido de diminuir o custo por kW da PEMFC foram realizados esforços para diminuir a quantidade de platina utilizada no catalisador. Para isso o tamanho de partícula da platina suportada em carbono de alta área superficial, como o Vulcan XC72, foi reduzido a escala nanométrica, em torno de 3,5 nm, onde a atividade catalítica por unidade de massa de platina tem seu melhor desempenho. Outro avanço foi a impregnação com Nafion® das partículas de carbono (LINARDI, 2010).

Isso permitiu utilizar cargas de 1 mg Pt.cm⁻² com o mesmo desempenho da carga de 4 mg Pt.cm⁻² como utilizada no projeto Gemini da NASA na década de 1960/70, podendo hoje chegar em cargas entre 0,5-0,3 mg Pt.cm⁻². (LINARDI, 2010; HAGEN J. , 2003, cap. 03, p. 06; COSTAMAGNA, 2001).

Sobre a platina existem duas linhas para explicar o mecanismo de redução do O_2 . A primeira, proposta por Damjanovic, considera que a transferência do próton H^+ acontece ao mesmo tempo que a transferência de carga. A outra é a que envolve quatro elétrons e que primeiro ocorre a adsorção química do O_2 na platina e sua dissociação junto com a transferência de carga. (DAMJANOVIC et al., 1967; TICIANELLI, 2005.)

ZHANG e ANDERSON (2007) admitem que o eletrocatalisador ideal é o qual onde o O_2 terá uma ligação fraca para que ele não perca calor e energia, o que ocasionaria o aumento do sobrepotencial, assim como o produto da reação, a água, deverá também ter uma ligação fraca para não depender da temperatura para desligar-se do sítio catalítico.

A redução eletroquímica do oxigênio acontece por meio de um catálise heterogênea, onde os reagentes estão na interface gás/líquido. Neste ambiente há necessidade de utilizar um catalisador com durabilidade e estabilidade, pois pode haver perda de área ativa do catalisador se houver dissolução e aglomeração das partículas (BONAKDARPOUR et al., 2007).

A cobertura da superfície do eletrodo por oxigênio está correlacionada com as propriedades eletrônicas de alguns metais, sugerindo uma alta cobertura para metais com mais elétrons do orbital d desemparelhados (SANTOS 2008; RAO et al., 1966).

Alguns estudos já identificaram que a modificação de algumas propriedades da platina possui influência no aumento da atividade catalítica. Mudanças geométricas como o número de coordenação da platina, a distância entre os átomos Pt-Pt, e mudanças eletrônicas como a alteração da banda d do átomo de platina são algumas propriedades que influenciam a atividade catalítica (TICIANELLI, 2005; DAMJANOVIC, 1967). Fatores como a mudança na estrutura superficial da platina e da energia de interação do oxigênio com o material da liga também podem alterar as propriedades catalíticas da platina. Ligas de platina com metais de transição (Ni, Fe, Cr, Co) aumentam as vacâncias da banda d do átomo de platina e o encurtamento da distância entre os átomos Pt-Pt facilita a transferência de elétron para o átomo de oxigênio na vizinhança. (TICIANELLI, 2005). Segundo ARICÒ *apud* WATANABE (2007), a alteração na estrutura

eletrônica da platina acontece por um substrato subjacente, o cocatalisador, facilita a transferência eletrônica para o oxigênio.

O estudo de DRILLET et. al. (2001) demonstrou aumento da atividade catalítica quando foram utilizadas ligas binárias (PtFe/C, PtNi/C e PtCr/C). Em alguns estudos a melhora catalítica foi atribuída ao encurtamento da distância entre os átomos de platina devido a presença de um segundo elemento. WAKISAKA et al. (2008) encontraram que a adição de Fe aumentou o número de vacâncias no orbital d da platina aumentando a cobertura superficial, devido a maior adsorção de O₂ ocupando esses orbitais e isto propiciou maior atividade ao eletrocatalisador.

3.4 Métodos de síntese de catalisadores

Os catalisadores são produzidos por alguns processos já conhecidos. Como encontrado na literatura, i.e., LIM et al. (2008), WAKISAKA et al. (2008), YU et al. (2005), a atividade catalítica de cada material é muito dependente do modo como ele é preparado. Em cada processo a produção de catalisadores segue uma série de etapas físicas e químicas nas quais a condição de cada etapa influencia as propriedades finais do catalisador. Entre os principais métodos de síntese estão:

- Impregnação
- Micro emulsão.
- Redução por borohidreto
- Método coloidal
- Redução por álcool.

Na precipitação, as condições de produção influenciam alguns parâmetros do catalisador como a cristalinidade, tamanho de partícula, porosidade e composição molar. Neste caso um ou mais reagentes para o catalisador estão em solução e são misturados e então se precipitam na forma de hidróxidos ou carbonatos na forma de um precipitado amorfo ou cristalino, ou em gel. É necessário lavar o precipitado até que não contenha ainda nenhum traço dos

sais-reagentes, seguindo para secagem, moagem ou processos físicos, calcinação e ativação (HAGEN, 2006).

O segundo método é o de impregnação. Neste, um material poroso de alta área superficial serve como suporte para o metal ativo do catalisador. Este suporte é colocado em contato com uma solução contendo o metal de interesse, formando uma solução homogênea. Esta fase de contato faz com que os poros do suporte fiquem impregnados pelo metal ativo, processo também conhecido como ancoragem. Esta etapa é condicionada por diversas variáveis, como concentração, temperatura e tempo de exposição do suporte à solução. Como resultado de um processo de adsorção aleatório, o metal ativo do catalisador não possui uma distribuição uniforme no suporte. Para que a impregnação seja mais eficaz, antes de ser utilizado o suporte deve passar por um tratamento para retirar o ar dos poros onde será adsorvido o metal ativo. Para isso ele é tratado com gases como o CO_2 , NH_3 , H_2 . A segunda etapa condiciona o catalisador com processo de secagem, calcinação e ativação, antes de sua aplicação. A calcinação é um tratamento térmico que influencia na orientação cristalina, o tamanho de partícula e forma óxido dos metais ancorados, exigindo mais uma etapa para reduzir o oxigênio para que tenha somente o metal ativo. A redução pode ser feita utilizando um agente redutor líquido ou um gasoso, como hidrogênio diluído em nitrogênio e CO (HAGEN, 2006).

Para metais nobres este método tem a vantagem de aumentar a utilização do material, já que ele consegue aumentar a atividade catalítica por unidade de área do suporte.

Segundo LOUREIRO (2006) o método de micro emulsão "*serve como um reator em nano escala onde a reação química ocorre*". Primeiro prepara-se uma micro emulsão água-óleo contendo o metal precursor do catalisador (fase água). Outra micro emulsão que contém o agente redutor é colocada em contato com a primeira e há a troca de íons por meio da redução. Ao final desta etapa, o material suporte é adicionado à micro emulsão. O surfactante (fase orgânica) é tratado com acetona para que seja retirado do material.

Existem diversos métodos que utilizam um mesmo princípio para ancorar o metal ativo no suporte: uma substância age como agente redutor para ancorar o metal precursor no suporte. A diferença entre eles está na substância a ser

utilizada e no tratamento que eles devem passar após a ancoragem. Algumas sínteses utilizam ácido fórmico, borohidreto de sódio e alcoóis. Patentes desenvolvidas no IPEN/CNEN pelo CCCH ofereceram métodos de síntese utilizando como redutores ácido cítrico, glicose e outros alcoóis.

Um método relativamente simples é o de redução por álcool. Conforme descrito em sua patente, neste processo *“o suporte de carbono de alta área superficial funciona como um agente estabilizante das nanopartículas formadas. O álcool funciona como meio reacional e agente redutor dos sais metálicos”*. A solução de álcool e íons metálicos é mantida em refluxo por 3h para que as nanopartículas sejam ancoradas no suporte de carbono (CNEN, 2003; patente nº PI0304121-2).

Na redução por ácido fórmico consiste em uma redução química com o objetivo de obter maior aproveitamento da quantidade de metal nobre. Este processo a solução contendo o ácido fórmico e o suporte de carbono é aquecida em temperaturas mais brandas, em torno de 80°C, adicionando os sais de platina gradativamente. Para sinalizar o fim da redução da platina no suporte é utilizado de iodeto de potássio, que indica pela cor vermelha que há platina em solução. Após o final da redução a solução perde a coloração vermelha e o material é filtrado, seco e triturado SPINACÉ (2004).

No método coloidal o catalisador é preparado sob uma atmosfera inerte, utilizando solventes e sais anidros, o que encarece o método. O agente redutor é uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio, um forte redutor, que é preparado previamente a partir dos sais anidros. Para reduzir os íons metálicos é utilizado 1,5 vez da quantidade estequiométrica, adicionada a solução dos metais sob temperatura controlada e agitação. Um problema é que os íons residuais do agente redutor permanecem ligados as nanopartículas, prejudicando seu desempenho, e isso exige uma etapa de oxidação para que eles sejam retirados SPINACÉ (2004).

O processo de síntese que utiliza borohidreto como agente redutor, por exemplo, faz tratamento térmico com temperaturas de 500-900°C em uma atmosfera com uma mistura de H₂/Ar, e depois passa por um resfriamento controlado até a temperatura ambiente (RAGHUVÉER et al., 2006).

Os métodos de síntese de catalisadores descritos acima envolvem uma série de etapas até que eles estejam prontos para aplicação. Desta forma o processo se torna demorado devido ao número de etapas para preparar os reagentes precursores do metal ativo e isso mutuamente envolve o custo para sintetizar o catalisador. A utilização de reagentes especiais, como no método coloidal e de micro emulsão, de equipamentos para aquecer o material a altas temperaturas, e de gases especiais para tratar o material são processos que encarecem o método de síntese. Com base nessas barreiras, este trabalho propôs sintetizar o eletrocatalisador para a redução do oxigênio de uma forma em que as etapas do processo fossem mais simples, misturando fisicamente, direto, os óxidos de terras raras com a platina comercial suportada em carbono, e observar quais seria a influência desse método de preparo no desempenho do eletrocatalisador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Descrição dos materiais e equipamentos utilizados

Para o preparo do eletrocatalisador binário Pt-TR/C foram utilizados os seguintes materiais:

- Regentes ALDRICH, 99,0% de pureza, óxido de Lantânio <100 nm, óxido de cério <25 nm e óxido de érbio <100 nm;
- Catalisador comercial Pt BASF 20% dispersa em carbono Vulcan XC-72R;
- Solução de PTFE (Politetrafluoretileno), 6%;
- Papel de filtro MF-Millipore HAWP04700 com tamanho de poro 0,45 μm , porosidade 79%;
- Solução de ácido sulfúrico p.a. MERCK, 0,5 mol L⁻¹;
- Eletrodo de disco rotatório (EDR);
- Contra eletrodo de platina;
- Eletrodo de referência de hidrogênio (ERH);
- gás nitrogênio e oxigênio;
- Água ultra pura Millipore Milli-Q;
- Vidraria em geral.

Os equipamentos utilizados para o preparo do eletrocatalisador binário Pt-TR/C foram:

- Desruptor de célula, modelo Ultrassom, marca UNIQUE;
- Potenciostato Microquímica MQPG-01; Brasil,
- Sistema composto por um rotor AFASRE e um controlado de velocidade ASR, marca PINE INSTRUMENTS Co.,
- Microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6010LA;

4.2 Metodologia Experimental

4.2.1 Preparação dos eletrocatalisadores PtTR/C

Com a intenção de preparar os catalisadores de uma maneira mais simplificada e que o catalisador esteja pronto para ser aplicado em poucas etapas, foi escolhido trabalhar com uma mistura simples e mecânica entre os óxidos de das terras-raras e a platina comercial suportada em carbono.

Os eletrocatalisadores de platina suportada em carbono e terras raras (PtTR/C) foram preparados nas proporções molar de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50. Para cada um dos catalisadores a quantidade de Terras Raras a ser utilizada foi calculada em relação a massa de metal de platina total (20%) presente no catalisador comercial. As Terras Raras utilizadas neste trabalho foram Lantânio (La_2O_3), Cério (CeO_2) e Érbio (Er_2O_3). No processo de preparação a platina nanoparticulada suportada em carbono assim como o óxido da terra rara nanoparticulado foram pesados separadamente na medida necessária para atingir a proporção de interesse. Após ambos serem transferidos para um béquer, foi adicionado 100 ml de água ultra pura Mili-Q e a solução foi colocada em um ultrassom para misturar por 10 minutos. Ao final, a mistura foi filtrada com o auxílio de uma bomba a vácuo e o papel de filtro contendo o soluto foi colocado em uma estufa para secagem a 85°C durante 3h. A mistura seca foi homogeneizada em um almofariz de ágata até formar um pó uniforme. Pronto, o eletrocatalisador foi acondicionado em pequenos recipientes.

4.2.2 Preparação do eletrodo de camada fina porosa

Para estudar a cinética da reação de redução do oxigênio na interface eletrodo/solução foi utilizado como eletrodo de trabalho o Eletrodo de Disco Rotatório (EDR) de camada fina porosa. Este eletrodo é composto por uma haste inerte de PTFE (Politetrafluretileno) que envolve uma pequena cavidade carbono vítreo condutor elétrico com 0,1-0,2 mm de profundidade e $0,5\text{ cm}^2$ de área para aplicação do catalisador preparado. Uma representação é mostrada na FIG. 3.

Através da convecção mecânica realizada pelo EDR é possível atingir o estado estacionário para o transporte de massa numa série de velocidades de rotação, de 400 até 10.000 RPM, que determina o coeficiente de transporte de massa que chega ao eletrodo de trabalho (ZOSKI, 2007; GONZÁLEZ, 1999).

O eletrodo de camada fina porosa foi preparado com 20 mg de cada catalisador PtTR/C, pesado em um béquer de 60 ml, adicionado 50 ml água ultra pura Mili-Q e 03 gotas de solução de PTFE 6%. Para homogeneização da solução foi utilizado um desruptor de célula com agitação por sistema de ultra-som durante 10 minutos. O mesmo procedimento foi estabelecido para preparar o catalisador de platina comercial e o carbono Vulcan, com a exceção que para o último foi adicionado 3 gotas de álcool isopropílico para auxiliar a solubilização pois o carbono Vulcan é hidrofóbico.

A mistura ainda úmida foi retirada do papel de filtro com uma espátula e colocada na cavidade sob pressão, deixando a superfície do catalisador o mais uniforme possível.

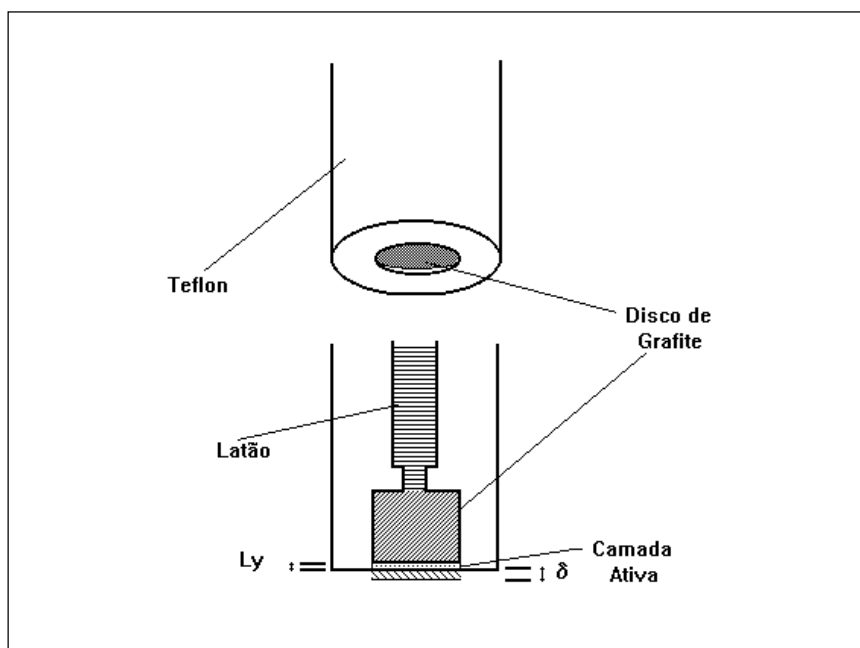


FIGURA 3: Esquema de um eletrodo de disco rotatório (EDR) Fonte: GONZÁLEZ, 1999.

4.3 Eletrólito suporte

Nos experimentos eletroquímicos o eletrólito suporte é o meio pelo qual os íons em solução transportam as cargas elétricas. É uma solução que apresenta boa condutividade elétrica devido a presença de um sal dissolvido em um solvente, formando partículas ionizadas (íons). É importante considerar a natureza do eletrólito em medidas eletro-analíticas pois as reações envolvidas são influenciadas por ele e dependendo do eletrólito elas podem reagir de maneiras diferentes (VOGEL, 1992). Ele é composto por um sal que não interage com a reação eletroquímica a ser estudada e tem como função aumentar a condutividade e minimizar o transporte de massa por migração, assim como reduzir a dupla camada elétrica (GROSSER, 1993).

Em meio ácido platina e ligas de platina tem forte atividade catalítica e o mecanismo de Damjanovic é bastante aceito. Nesse caso ocorre a adsorção química do O_2^- , envolvendo um baixa cobertura parcial, que segue o primeiro passo eletroquímico com a transferência do H^+ mais um elétron. Esse último passo é o etapa determinante da reação, produzindo espécies intermediárias (TICIANELLI; et al., 2005; ANTONIE et al., 2000; DAMJANOVIC et al. 1967).

O ambiente nas células a combustível do tipo PEMFC é ácido. Para estudar de uma composição de catalisador para ser aplicado nessas células é primordial reproduzir tal ambiente. Para o estudo da RRO com eletrocatalisadores binários PtTR/C foi escolhido uma solução eletrólito de ácido sulfúrico p.a. (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Com este eletrólito não ocorre nenhuma reação paralela na faixa de potencial em que as reações de interesse da RRO ocorrem.

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Caracterização física - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Os eletrocatalisadores Pt-TR/C preparados por mistura física foram caracterizados quantitativamente por Espectrometria de Energia Dispersiva de raio-X (EDS). Uma amostra dos eletrocatalisadores foi depositada no porta-amostra utilizando uma fita dupla face para afixá-los. Utilizando um Microscópio analítico de varredura eletrônica JEOL JSM-6010LA com feixe de 20 keV de energia foram coletados três pontos randômicos de cada amostra e realizada a média aritmética dos valores.

A técnica de EDS faz uso de um feixe de elétrons bombardeando uma amostra sólida para gerar um espectro de raio-X correspondente as espécies químicas presentes na amostra. Para obter dados qualitativos o EDS identifica as linhas no espectro de raio-X, dizendo quais elementos estão presentes na amostra. A EDS também é capaz de prover dados quantitativos dos elementos presentes, apresentando sua concentração em massa e em mol. O equipamento mede a intensidade da linha do espectro para cada elemento, comparando com o padrão de calibração de concentração conhecida para o mesmo elemento (CENTRAL FACILITY FOR ADVANCED MICROSCOPY AND MICROANALYSIS, 2011).

4.4.2 Caracterização eletroquímica – voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.

Para avaliar como a reação de redução do oxigênio ocorre sob os eletrocatalisadores preparados foram adotadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados numa célula eletroquímica de três eletrodos conectados a um potenciostato, utilizando como contra-eletródo um fio de platina, um eletródo de referência de hidrogênio (ERH) e eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

Antes de cada medida eletroquímica o gás nitrogênio foi borbulhado dentro do sistema eletroquímico durante 20 minutos para que fossem retirados outros gases que poderiam haver e obter um ambiente inerte. Foi realizada uma voltametria cíclica de 2 ciclos na faixa de corrente de 50 mA com velocidade de varredura de 10 mV/s para ativação do eletrodo e para os gases penetrar na camada catalítica.

A voltametria cíclica na atmosfera de nitrogênio foi realizada para cada catalisador de 0,05 a 1,00 V (vs. ERH) e velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. A baixa velocidade de varredura é importante para averiguar na voltametria cíclica como é a cinética da transferência de elétrons na RRO. Sendo a transferência de elétrons a etapa determinante da reação, não é possível realizar o experimento utilizando alta velocidade de varredura. Alta velocidade de varreduras significaria um aumento na taxa de difusão do eletrodo das espécies reduzidas, o que competiria com a transferência de elétrons que deveria ser, desta forma, mais rápida. Com a cinética lenta da RRO o aumento da velocidade de varredura o aumentaria sobrepotencial (LINARDI, 2010; BAGOTZKY et al., 2003; GOSSER, 1993).

O experimento de voltametria de varredura linear registrou a corrente limite difusional da RRO. O gás oxigênio foi borbulhado durante 20 minutos dentro da célula para saturar o eletrólito com O₂. Utilizando um rotor analítico foi analisada a reação de redução do oxigênio em estado estacionário nas velocidades de rotação de 3600, 2500, 1600, 900, 400 e 100 RPM na faixa de potencial de 0,250 a 0,9 V (vs. ERH), escala de 5 mA, e velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹. Na literatura não há um padrão para a velocidade de rotação do eletrodo.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata e o comportamento da RRO em Pt/C BASF e Carbono Vulcan na ausência das terras raras foi determinado para comparação com os demais eletrocatalisadores.

4.4.3 Diagrama de Koutecky-Levich

Pela natureza da cinética de primeira ordem da RRO em relação à concentração de O₂ a transferência de elétrons na reação é altamente

dependente da concentração das espécies ativas na superfície. Neste caso a corrente da RRO caracteriza-se de pelo controle misto difusional-cinético, pois ela é controlada tanto pela difusão do reagente do seio da solução até a superfície do eletrodo quanto pela cinética de transferência de carga elétrica. Desta forma o processo tem cinética limitada (ZOSKI et al. 2007; TREIMER et al. 2001).

A convecção mecânica gerada pelo eletrodo de disco rotatório (EDR) aumenta a difusão das moléculas de oxigênio e a concentração de oxigênio na superfície do eletrodo. Assim, aumentando gradativamente a velocidade angular ($\omega^{1/2}$) do EDR a densidade de corrente aumenta. Neste processo a corrente de redução do oxigênio passa a depender da velocidade de rotação do eletrodo, evidência experimental do controle misto, condição bem conhecida da reação de redução do oxigênio.

Em estudos utilizando o EDR para reações catódicas em que a corrente depende de um processo de controle misto cinético-difusional é utilizado o método de Koutecky–Levich para corrigir a densidade de corrente pelo efeito de transporte de massa. Este método relaciona corrente limite medida com a velocidade de rotação do EDR. Através equação de Koutecky-Levich (17) é possível traçar um diagrama onde a corrente limite do voltamograma de varredura linear é relacionada com a velocidade de rotação em cada potencial, sendo que desta relação é esperado um comportamento linear e a inclinação da reta seja proporcional ao número de elétrons transferidos na reação (ZOSKI et al. 2007; TREIMER et al. 2001).

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{0.62nFAD_{O_2}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{O_2}^{(b)}} \quad (17)$$

4.5 Teste em célula a combustível PEM

Os eletrodos de membrana (MEA) de área de 5 cm^2 foram preparados a partir da Membrana Nafion 117 (DuPontTM) e tecido de carbono por prensagem a 125°C durante 3 minutos a uma pressão de 1 kgf cm^{-2} . A camada catalítica do ânodo foi preparada pela técnica de pintura por pincel utilizando o catalisador comercial Pt/C BASF 20% de platina em massa com $0,4 \text{ mg de Pt cm}^{-2}$ e para o cátodo, utilizando a mesma técnica de preparo, foi utilizado $0,4 \text{ mg de metal total cm}^{-2}$ Pt-La/C. Fixou-se a temperatura da célula em 80°C , a temperatura do H_2 em 90°C , a temperatura do oxigênio em 85°C , o fluxo do H_2 de 250 mL min^{-1} e o fluxo do O_2 500 mL min^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os eletrocatalisadores foram preparados considerando somente a quantidade de metal em mol. Os resultados apresentados na TAB. 1 mostram que os eletrocatalisadores PtLa/C e PtCe/C ficaram com as proporções próximas do que foi calculado na metodologia experimental do trabalho. Para os eletrocatalisadores PtEr/C o resultado houve um desvio do que fora calculado devido a uma limitação do aparelho para ler alguns elementos da série dos lantanídeos com número atômico acima de 58, (cério). O número atômico do érbio é 68. O resultado informado pelo programa era sinalizado com um asterisco para informar que a contagem era uma estimativa. O resultado em Mol (%) expressa a coerência entre os cálculos teóricos e o procedimento de preparação dos eletrocatalisadores, sem prejuízo quantitativo na proporção Pt/TR dos eletrocatalisadores.

TABELA 1: Resultados da análise por EDS dos eletrocatalisadores PtTR/C

Eletrocatalisador	Mol (%)	Eletrocatalisador	Mol (%)	Eletrocatalisador	Mol (%)
Pt 50	52	Pt 50	46	Pt 50	53
La 50	48	Er 50	54	Ce 50	47
Pt 60	63	Pt 60	66	Pt 60	58
La 40	37	Er 40	34	Ce 40	42
Pt 70	68	Pt 70	74	Pt 70	69
La 30	32	Er 30	26	Ce 30	31
Pt 80	78	Pt 80	86	Pt 80	78
La 20	22	Er 20	14	Ce 20	22
Pt 90	89	Pt 90	94	Pt 90	89
La 10	11	Er 10	6	Ce 10	11

Para formar catalisadores binários, utiliza-se sais percussores para os metais de interesse a serem conjuntados na platina. Justifica-se os poucos testes de caracterização física pelo fato de que a síntese dos eletrocatalisadores PtTR/C ter sido realizada com reagentes comerciais e não houve durante o processo alguma etapa em que possa ter transformado os reagentes física ou quimicamente, devido a etapas puramente mecânicas. A intenção de utilizar as terra raras com a platina comercial é analisar como elas auxiliam no processo de catálise da Pt/C e não em formar uma liga entre eles esses metais, como usualmente é encontrado na literatura.

5.2 Voltametria cíclica Pt/C BASF e Carbon Vulcan

Para caracterizar a cinética da RRO nos materiais de referência para os mecanismos de 2 e 4 elétrons, a Pt BASF e Carbon Vulcan foram testados em meia célula eletroquímica e os experimentos realizados em triplicata. Os gráficos da voltametria de varredura cíclica são apresentados a seguir.

Primeiramente foi testado o substrato de Carbon Vulcan XC-72 para verificar seu perfil na RRO, apresentado na FIG. 4. A faixa de potencial de trabalho observada neste voltamograma é similar ao da Pt BASF, limitada pela evolução de oxigênio e de hidrogênio. Sob o carbono, a redução do oxigênio ocorre com a transferência de dois elétrons, sendo o material de referência para o mecanismo de formação de peróxido de hidrogênio.

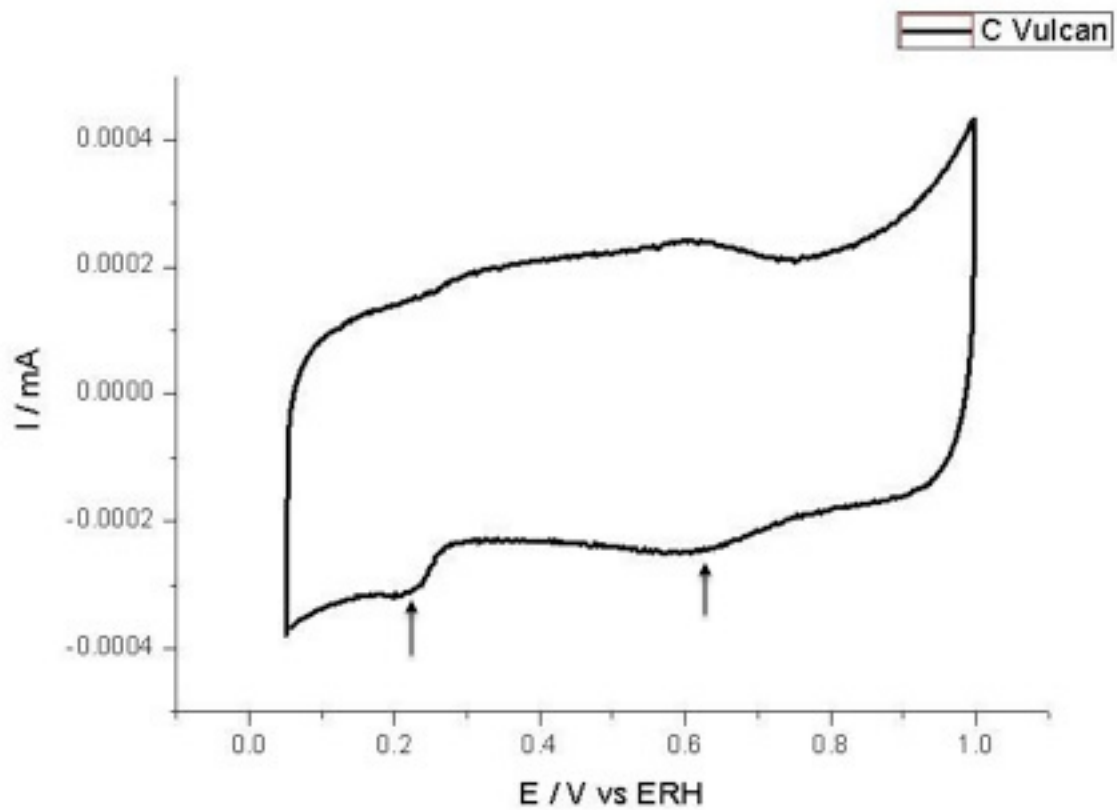


FIGURA 4: Voltamograma da RRO no Carbon Vulcan em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ H_2SO_4 , saturado com N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s

Pela FIG. 4 é possível observar que sobre o substrato de carbono a RRO possui atividade muito pequena, onde na varredura da catódica há duas reduções com a transferência de dois elétrons, indicado pelas setas. No voltamograma obtido o carbono não possui picos de corrente provenientes da adsorção e dessorção de hidrogênio. O valor de corrente no potencial de oxidação do hidrogênio adsorvido, $0,23 \text{ V vs (ERH)}$ foi $0,00015 \text{ mA}$, menor do o valor da Pt BASF no mesmo potencial ($0,006 \text{ mA}$).

A FIG. 5 apresenta o voltamograma para Pt/C BASF 20%.

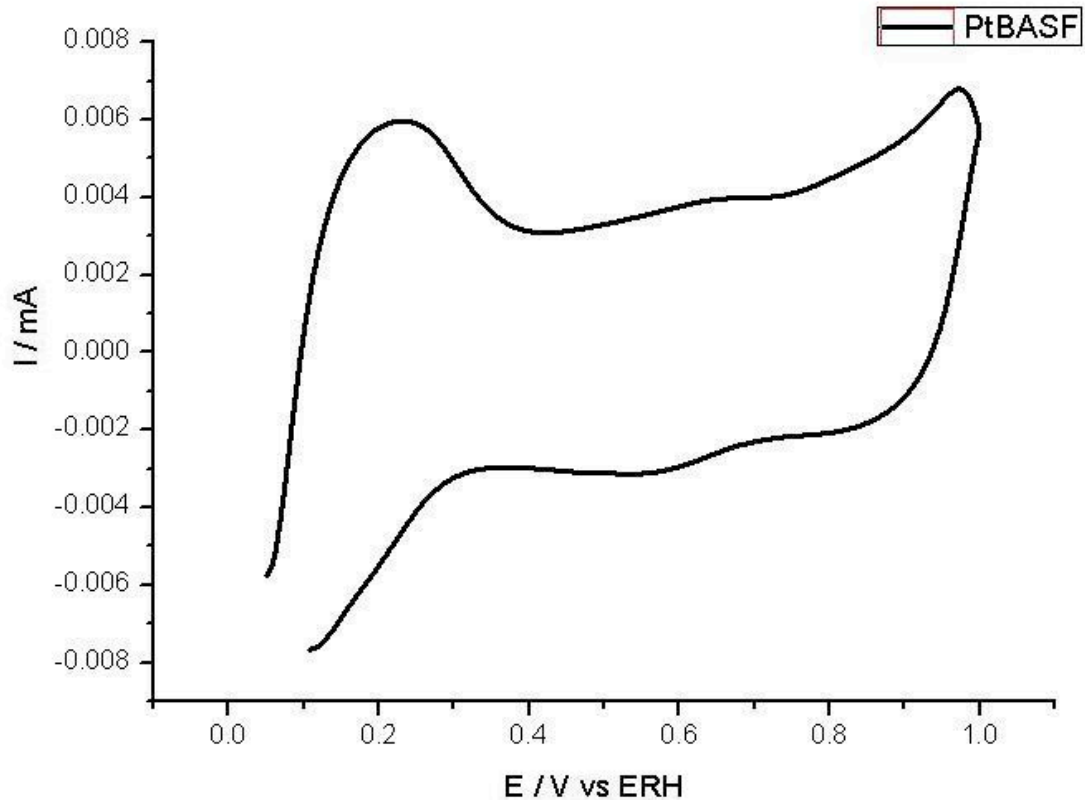


FIGURA 5: Voltamograma da RRO na Pt/C BASF em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s

A Pt BASF apresentou comportamento esperado com o início da adsorção do H_2 em $0,35 \text{ V}$ (vs. ERH) e com a curva da redução iniciando na região de $0,8 \text{ V}$ (vs. ERH). O início da dessorção do hidrogênio foi observada $0,05 \text{ V}$ (vs. ERH), com o pico de hidrogênio em $0,23 \text{ V}$ (vs. ERH). O carregamento da dupla camada elétrica é observado em $0,45 \text{ V}$ (vs. ERH) e a formação de óxido de platina teve início em $0,75 \text{ V}$ (vs. ERH). Tais potenciais são semelhantes aos encontrados por DO et al. (2007).

5.3 Eletrocatalisador PtLa/C

5.3.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica dos eletrocatalisadores PtLa/C preparados por mistura física de óxidos é apresentada na FIG. 6. A voltametria cíclica das proporções PtLa/C preparadas apresentam comportamento parecido entre si, mas distinto do apresentado pela Pt/C BASF.

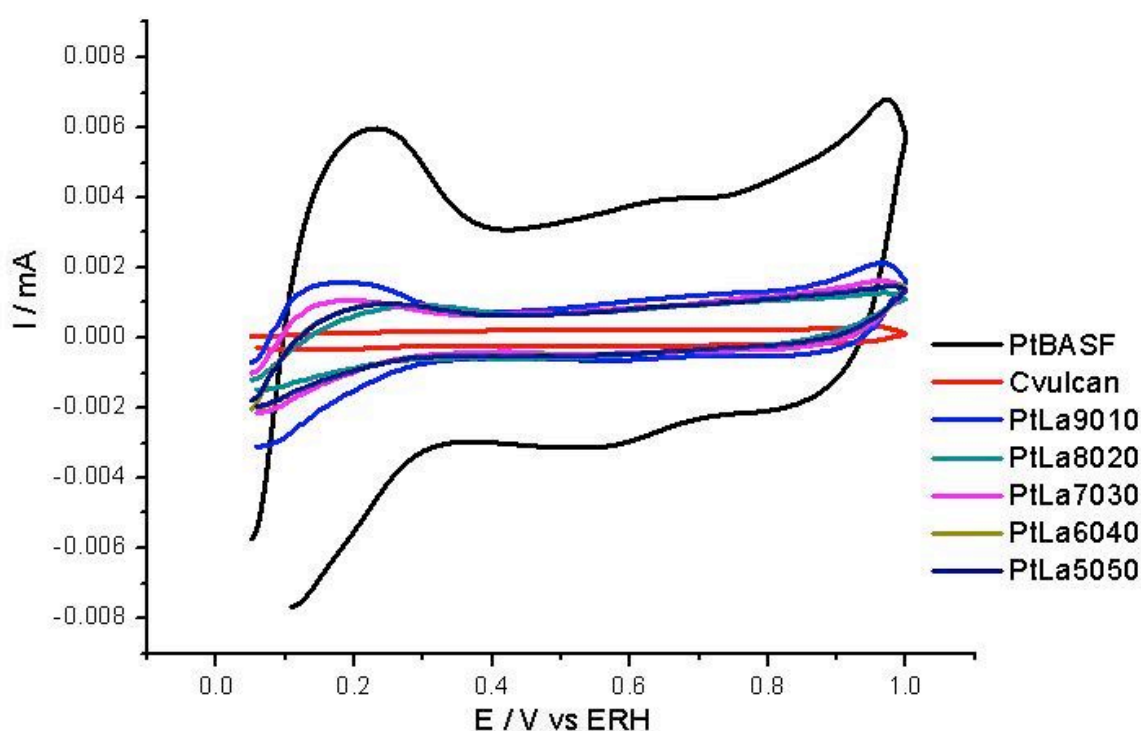


FIGURA 6: Voltamogramas da RRO para os eletrocatalisadores PtLa/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s

Nesses eletrocatalisadores é observado um pico na leitura catódica, sentido positivo, em $0,75 \text{ V}$ (vs. ERH), possivelmente devido a mudança do estado de oxidação do lantânio. No voltamograma dos eletrocatalisadores Pt60La40/C e Pt50La50/C o potencial de início da adsorção de H_2 ocorreu no mesmo potencial que a Pt/C BASF, próximo a $0,35 \text{ V}$ (vs. ERH). O potencial de início da dessorção do hidrogênio também foi semelhante ao da Pt/C BASF, registrado em $0,05 \text{ V}$ (vs. ERH), com o pico catódico em $0,23 \text{ V}$ (vs. ERH). A

proporção Pt80La20/C teve um comportamento distinto, onde a adsorção do hidrogênio iniciou em 0,3 V (vs. ERH) e a dessorção do hidrogênio foi deslocado para potenciais mais positivos com o pico de corrente em 0,28 V (vs. ERH) em relação a Pt/C BASF, mostrando um aumento no sobrepotencial (GOSSER, 1993).

Nos eletrocatalisadores Pt90La10/C e Pt70La30/C apresentaram um bom comportamento cinético. O pico de dessorção de hidrogênio sofreu um deslocamento para potenciais mais negativos, 0,19 V (vs. ERH), em relação a Pt/C BASF, 0,23 V (vs. ERH). O potencial de início da adsorção do hidrogênio foi 0,33 V (vs. ERH), enquanto o potencial na Pt/C BASF foi de 0,35 V (vs. ERH). O deslocamento desses potenciais para valores mais negativos pode indicar uma melhora na transferência eletrônica devido mudança no estado de oxidação do lantânio.

Em termos de corrente medida no pico de dessorção do hidrogênio adsorvido, o resultado para os eletrocatalisador PtLa/C foi inferior a platina BASF. Ainda que no teste de voltametria cíclica o eletrocatalisador Pt90La10/C tenha apresentado um sobrepotencial menor, sua corrente foi superior as outras proporções PtLa/C testadas, 0,0018 mA diante de 0,006 mA da Pt/C BASF. O resultado pode ser entendido pelo fato da proporção Pt90La10/C conter maior quantidade em massa de platina, o que corresponderia a uma atividade catalítica maior que as outras proporções.

5.3.2 Voltametria de varredura linear

Utilizando de uma voltametria de varredura linear, com atmosfera em O₂ e velocidade de varredura 1 mV/s⁻¹ foi possível obter a corrente limite (difusional) em estado estacionário para o transporte de massa de O₂. O voltamograma de varredura linear dos eletrocatalisadores PtLa/C na região da redução do oxigênio é apresentado na FIG. 07. Observa-se entre 0,75 e 0,70 V a região onde o controle é cinético, controlado pela transferência de elétrons. Entre 0,70 e 0,60 V está a região de controle misto, difusional-cinético, e depois de 0,60 V a região onde o controle é regido pelo transporte das espécies ativas.

Na voltametria de varredura linear, os eletrocatalisadores PtLa/C apresentaram potencial de início de redução abaixo de 0,8 V (vs. ERH), com valores próximos ao da platina, 0,745 V (vs. ERH). Nos eletrocatalisadores Pt70La30 e Pt80La20 houve um maior sobrepotencial e como consequência o potencial de início da redução do oxigênio foi deslocado para potenciais menores em relação a platina BASF e as outras proporções de PtLa/C, com baixa corrente difusional. A proporção Pt70La30/C apresentou valores muito próximo do carbono, indicando que a reação tenha ocorrido via dois elétrons. Os valores de corrente difusional também foram menores e, considerando que a velocidade do rotor para o transporte de massa foi o mesmo em todos, a transferência eletrônica foi prejudicada.

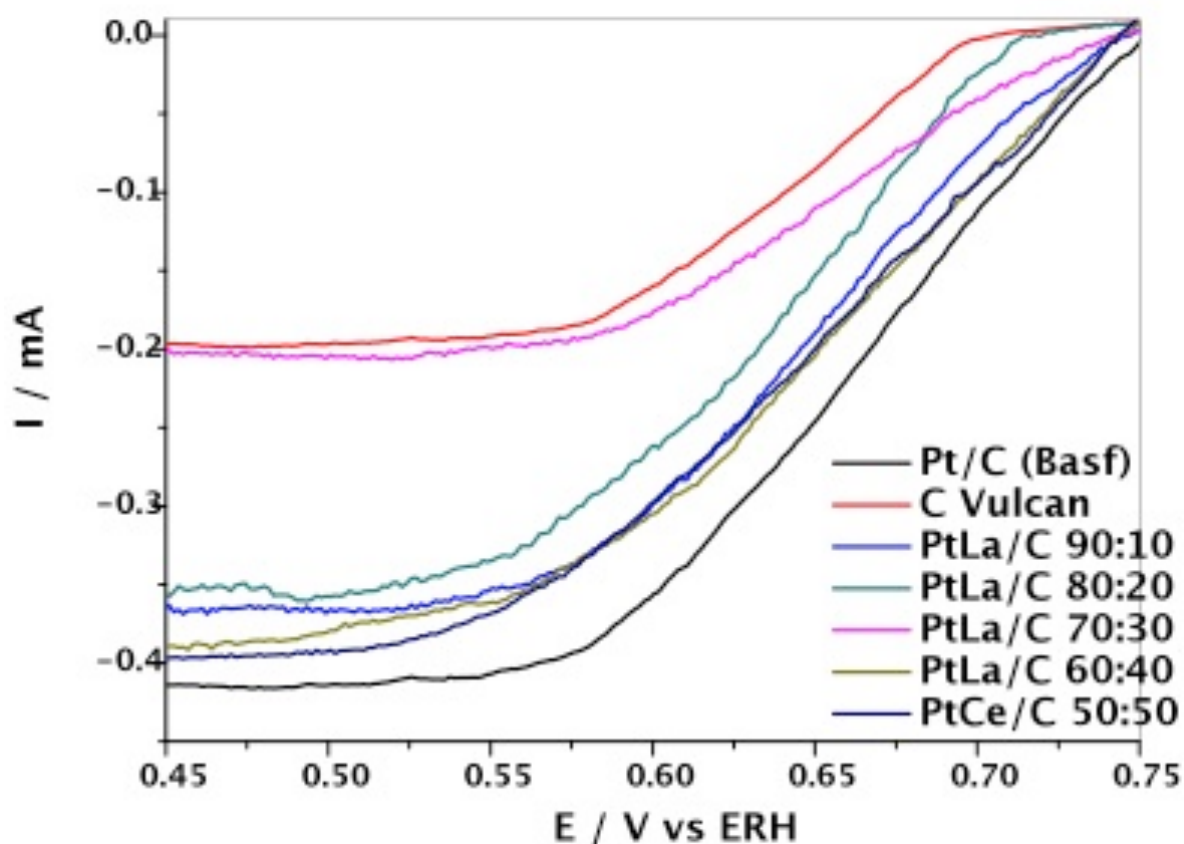


FIGURA 7: Voltamograma de varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores PtLa/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em O_2 com velocidade de varredura 1 mV.s^{-1}

As proporções Pt90La10, Pt60La40 e Pt50La50 tiveram desempenho próximo ao da platina em termos de potencial de início da RRO e na corrente difusional, como mostra a TAB. 2, com uma diferença no potencial de início de redução em relação a Pt/C BASF de 0,005 V (vs ERH). Nestes três casos a corrente difusional, em que a concentração do reagente na superfície do eletrodo limita a transferência de elétrons, foi menor do que a Pt/C, sendo que o Pt50La50/C teve o maior valor mais próximo, 0,396 mA. As proporções Pt60La40 e Pt50La50 tiveram os maiores valores de corrente mesmo contendo menos platina em massa, e este desempenho pode ter sido mantido próximo ao da platina comercial devido ao mecanismo bifuncional do lantânio em fornecer espécies oxigenadas a platina.

TABELA 2 – Dados da voltametria de varredura linear dos eletrocatalisadores PtLa/C

Eletrocatalisador	Potencial de início (V vs. ERH)	Corrente Difusional (mA)
Pt/C BASF	0.745	-0.414
Pt90La10/C	0.740	-0.376
Pt80La20/C	0.715	-0.356
Pt70La30/C	0.730	-0.202
Pt60La40/C	0.740	-0.389
Pt50La50/C	0.740	-0.396
C Vulcan	0.691	-0.196

5.3.3 Diagrama de Koutecky-Levich

Para investigar se a RRO está ocorrendo pelo mecanismo via 4 elétrons ou 2 elétrons, a transferência eletrônica na região de controle de misto de difusão-cinético foi analisada através da equação de Koutecky-Levich. O diagrama para os eletrocatalisadores PtLa/C está representado na FIG. 08.

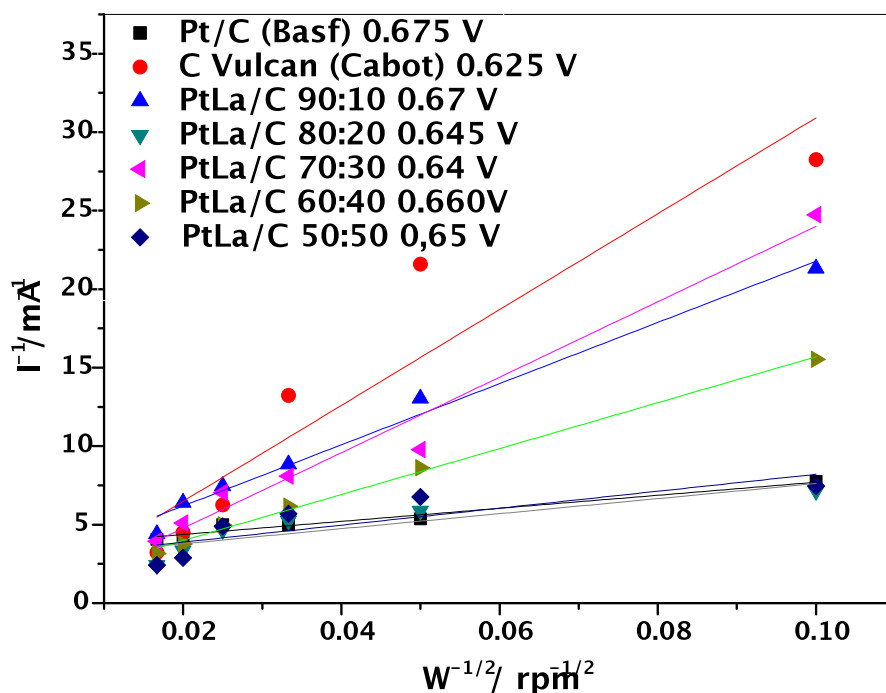


FIGURA 8: Diagrama de Koutecky-Levich em EDR com eletrocatalisadores de PtLa/C em diferentes proporções, saturado com O_2 e solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1}

As retas dos eletrocatalisadores Pt80La20 e Pt50La50 estão sobrepostas sobre a reta da Pt/C BASF, como observado no valor de inclinação da reta num potencial fixo (aproximadamente $0,65 \text{ V vs. ERH}$). A partir de uma correlação de valores da inclinação da reta é possível dizer que há uma tendência que a redução do oxigênio para tais eletrocatalisadores esteja ocorrendo pela via de quatro elétrons. Entre os que mais se aproximam do comportamento da platina comercial é o eletrocatalisador Pt80La20/C, com o valor de inclinação da reta de $47,90$, valor muito próximo ao da platina BASF, $41,58$ (TAB. 3).

TABELA 3 – Dados diagrama de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores PtLa/C

Eletrocatalisador	Inclinação da reta
Pt/C BASF	41,58
Pt90La10/C	194.82
Pt80La20/C	47.90
Pt70La30/C	240.31
Pt60La40/C	145.23
Pt50La50/C	54.02
C Vulcan	305,28

5.4 Eletrocatalisador PtCe/C

5.4.1 Voltametria cíclica

No voltamograma do eletrocatalisadores PtCe/C, FIG. 09, a proporção Pt90Ce10/C apresentou o comportamento cinético mais parecido com o da Pt/C, tanto para o potencial de dessorção do hidrogênio como para o pico de corrente de catódica. Em todos os eletrocatalisadores estudados a RRO se apresentou altamente irreversível. A diferença entre o potencial de onde os picos de corrente catódica e anódica, distantes entre si, caracteriza uma condição não-nernstiana nestes voltamogramas (ZOSKI, 2007).

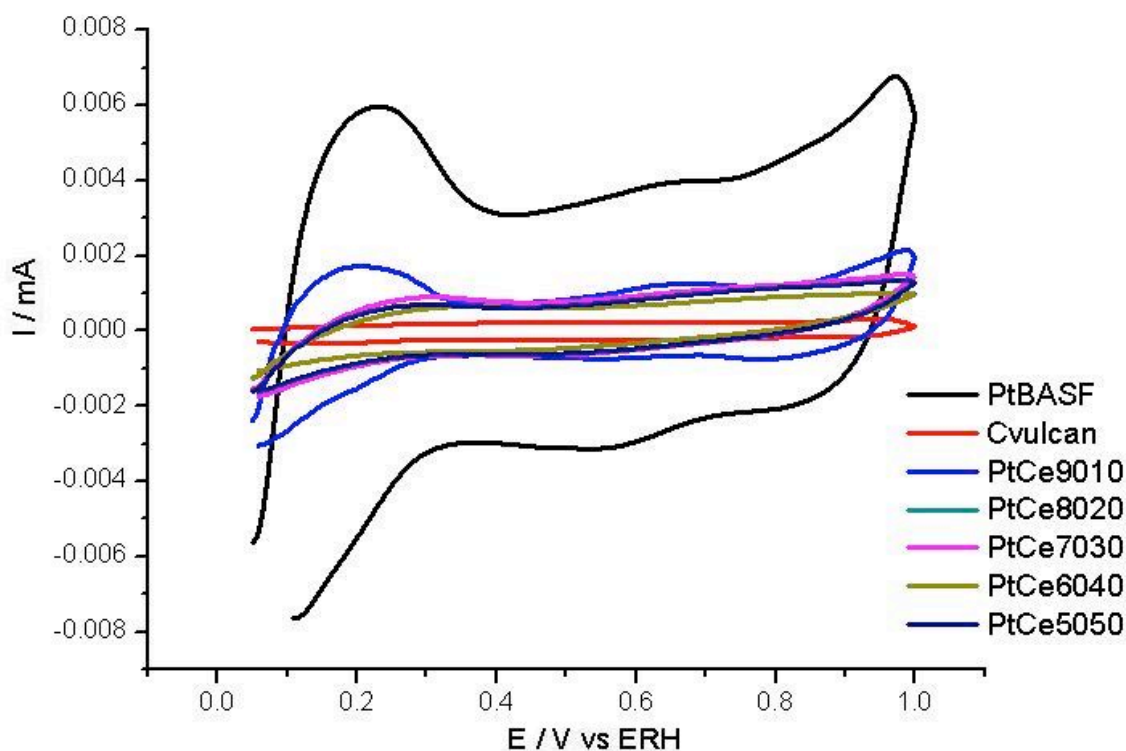


FIGURA 9: Voltamograma da RRO para os eletrocatalisadores PtCe/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s

Em $0,65 \text{ V}$ (vs. ERH) é observado um pico onde indica a mudança da valência do cério de $3+$ para $4+$, sendo mais evidente na proporção Pt90Ce10/C. Na dessorção do hidrogênio o pico catódico é bem definido nos eletrocatalisadores Pt90Ce10/C e Pt80Ce20/C. Já para os eletrocatalisadores Pt70Ce30/C, Pt60Ce40 e Pt50Ce50/C os menos picos foram bastante suprimidos. Como pode ser observado, estes picos de oxidação também foram deslocados para potenciais mais positivos em relação a Pt/C BASF, a Pt90Ce10/C e a Pt80Ce20/C. A maior concentração de cério nesses catalisadores pode ter dificultado a adsorção dos intermediários e a subsequente transferência de elétron.

Parece existir um teor ideal para o cério como segundo metal no eletrocatalisador, como observado por LIM et al. (2008) o melhor desempenho do catalisador PtCe/C foi de 10% em massa de cério. O aumento da quantidade de cério no eletrocatalisador pode torná-lo mais resistivo, por não ter as propriedades de um bom condutor elétrico (YU et al. 2005).

5.4.2 Voltametria de varredura linear

O voltamograma de varredura linear dos eletrocatalisadores PtCe/C na região da redução do oxigênio é apresentado na FIG. 10. Observa-se a região de controle misto difusional-cinético entre 0,7 e 0,6 V (vs. ERH).

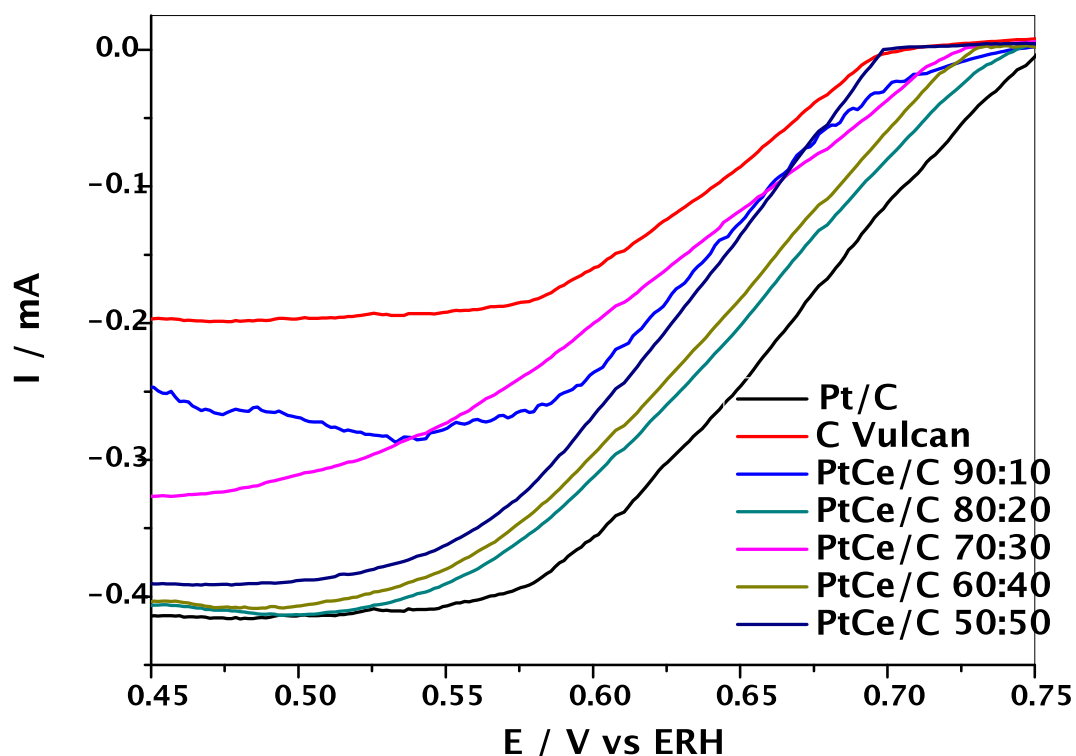


FIGURA 10: Voltamograma de varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores PtCe/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em O_2 com velocidade de varredura 1 mV.s^{-1}

Os eletrocatalisadores Pt80Ce20/C e Pt60Ce40/C apresentaram comportamento parecido com Pt/C BASF tanto no potencial de início de redução de oxigênio como na corrente difusional medida, dados apresentados na TAB. 4, sugerindo que esses materiais podem ter processado a RRO pelo mecanismo de 4 elétrons. Para a proporção Pt50Ce50/C o potencial de início da RRO foi bem próximo ao do carbono Vulcan, entretanto com corrente difusional num valor bem acima, próximo ao da platina BASF. Este material indica que aumenta o

sobrepotencial para a RRO, mas, ainda assim, tem corrente difusional próxima a da platina, como pode ser observado o comportamento das duas curvas na FIG. 10, com isso é possível que a reação ocorra via quatro elétrons.

TABELA 4 - Dados da voltametria de varredura linear dos eletrocatalisadores Pt Ce/C

Eletrocatalisador	Potencial de início (V vs. ERH)	Corrente Difusional (mA)
Pt/C BASF	0.745	-0.414
Pt90Ce10/C	0.713	-0.252
Pt80Ce20/C	0.741	-0.409
Pt70Ce30/C	0.723	-0.327
Pt60Ce40/C	0.729	-0.403
Pt50Ce50/C	0.695	-0.391
C Vulcan	0.691	-0.196

As curvas para os materiais Pt70Ce30/C e Pt90Ce10/C estiveram mais próximas do carbono Vulcan e o valor de corrente difusional distante do valor de referência da platina comercial. Considerando tais fatores e que no carbono Vulcan a RRO aconteça via dois elétrons, a reação de redução nos eletrocatalisadores Pt70Ce30/C e Pt90Ce10/C tem uma tendência de se comportar como no carbono, com a transferência de menos que quatro elétrons.

5.4.3 Diagrama de Koutecky-Levich

Para investigar se a RRO está ocorrendo pelo mecanismo via 4 elétrons ou 2 elétrons, a transferência eletrônica na região de controle de misto de difusão-cinético foi analisada através da equação de Koutecky-Levich. O diagrama para os eletrocatalisadores PtCe/C está representado na FIG. 11.

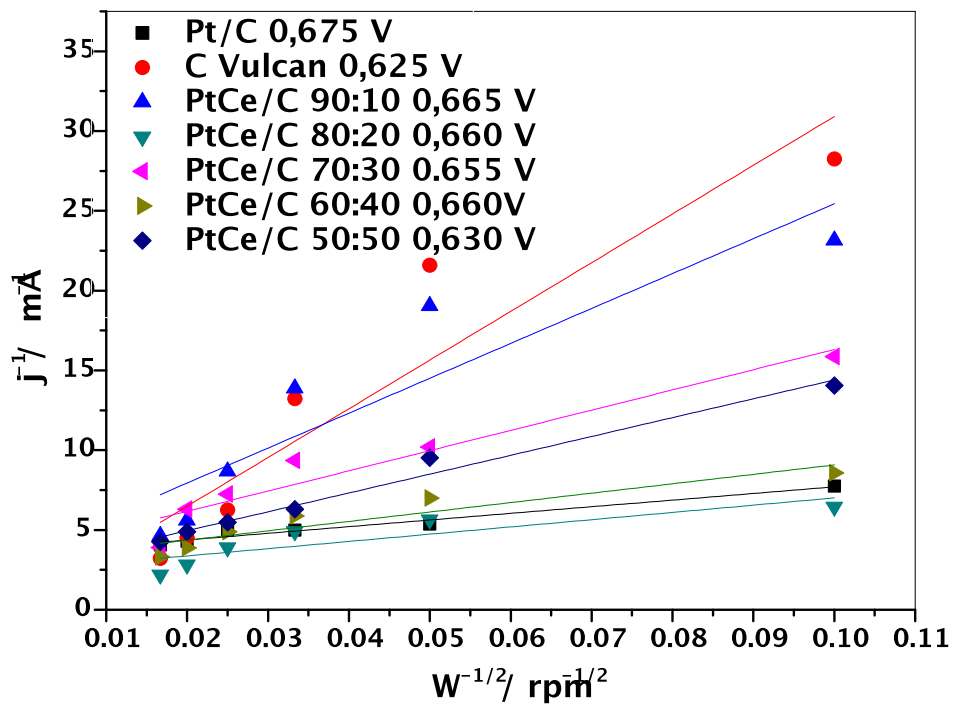


FIGURA 11: Diagrama de Koutecky-Levich em EDR com eletrocatalisadores de PtCe/C em diferentes proporções, saturado com O_2 e solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1}

Nos catalisadores, Pt80Ce20 e Pt60Ce40 as retas estão sobrepostas sobre a reta da Pt/C BASF, como observado no valor de inclinação da reta num potencial fixo (aproximadamente $0,65 \text{ V vs. ERH}$). A partir de uma correlação de valores da inclinação da reta é possível dizer que há uma tendência que a redução do oxigênio para tais eletrocatalisadores esteja ocorrendo pela via de quatro elétrons. Entre os que mais se aproximam do comportamento da platina comercial é o eletrocatalisadores Pt80La20, com valor de inclinação da reta de $45,46$, valor muito próximo comparado ao da platina BASF, $41,58$ (TAB. 5).

TABELA 5 – Dados do diagrama de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores PtCe/C

Eletrocatalisador	Inclinação da reta
Pt/C BASF	41,58
Pt90Ce10/C	218,32
Pt80Ce20/C	45,46
Pt70Ce30/C	126,78
Pt60Ce40/C	58,96
Pt50Ce50/C	118,02
C Vulcan	305,28

5.5 Eletrocatalisador PtEr/C

5.5.1 Voltametria cíclica

Na voltametria cíclica dos eletrocatalisadores PtEr/C apresentados na FIG. 12, as proporções estudadas tiveram um bom comportamento cinético, com exceção da Pt60Er40/C, que, em relação à Pt BASF e às outras proporções, foi mais irreversível.

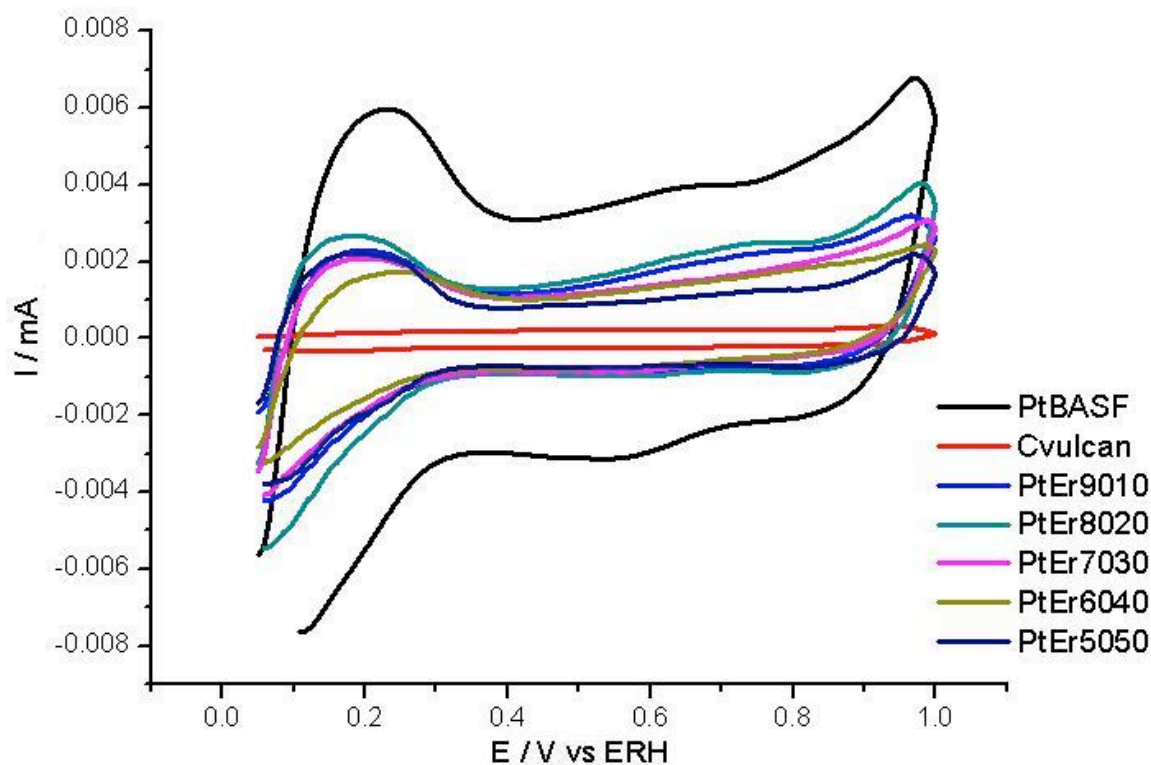


FIGURA 12: Voltamograma da RRO para os eletrocatalisadores PtEr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em N_2 com velocidade de varredura 1 mV/s

O potencial inicial de adsorção do H_2 se estabeleceu em $0,35 \text{ V}$ (vs. ERH) e o de oxidação do hidrogênio adsorvido em $0,05 \text{ V}$ (vs. ERH). Em todos os eletrocatalisadores em $0,45 \text{ V}$ (vs. ERH) possível observar claramente o carregamento da dupla camada elétrica e em $0,75 \text{ V}$ (vs. ERH) o início da formação dos óxidos de Pt.

Em todas as proporções o potencial de início de oxidação do hidrogênio foi semelhante ao da Pt/C BASF, $0,05 \text{ V}$ (vs. ERH) e a corrente no pico catódico foi em torno de $0,002 \text{ mA}$, tendo Pt80Er20/C o maior valor, aproximadamente $0,0029 \text{ mA}$ (vs. ERH). O deslocamento no pico de oxidação de hidrogênio a potenciais mais negativos, e conseqüentemente o pico anódico da redução de oxigênio a potenciais mais positivos, indica que o sobre estes eletrocatalisador a RRO foi menos irreversível em relação a Pt/C BASF.

O eletrocatalisador Pt60Er40/C desloca o pico de potencial catódico a potenciais mais positivos, o qual entre as proporções PtEr/C estudadas é o único

com este comportamento. Tal mudança no pico de oxidação do hidrogênio seria responsável por colocar a reação de redução distante de uma situação de equilíbrio, ocasionada por um aumento no sobrepotencial para a transferência eletrônica.

5.5.2 Voltametria de varredura linear

O voltamograma de varredura linear dos eletrocatalisadores PtEr/C na região da redução do oxigênio é apresentado na FIG. 13. Observa-se a região de controle misto difusional-cinético entre 0,7 e 0,6 V (vs. ERH).

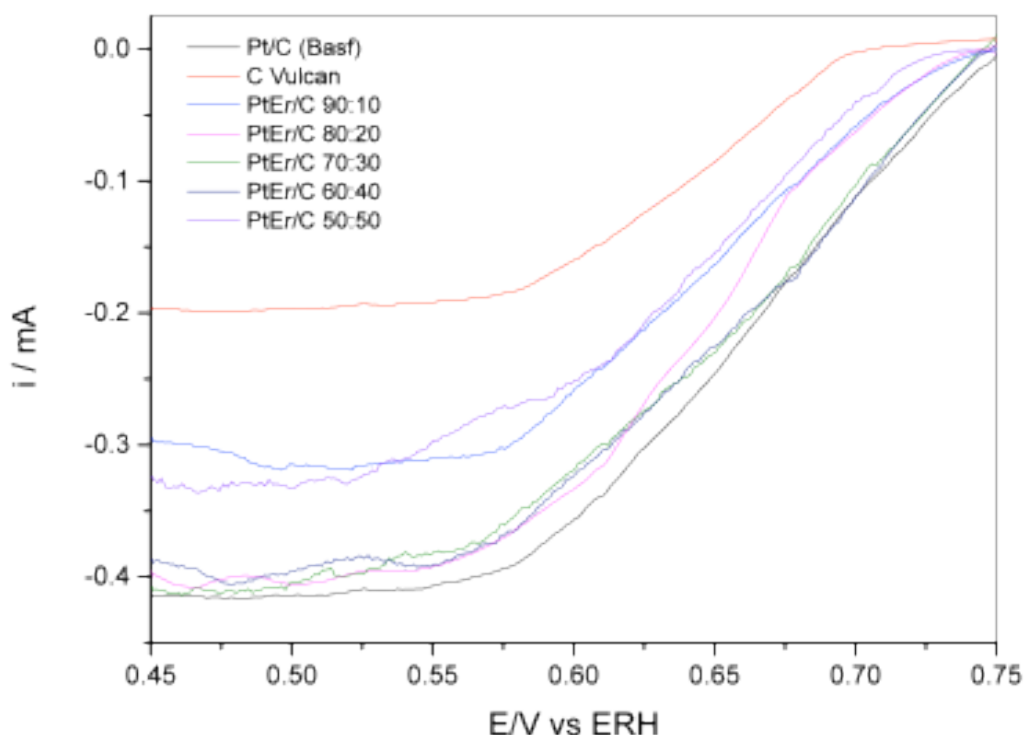


FIGURA 13: Voltamograma de varredura linear da RRO para os eletrocatalisadores PtEr/C em $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, saturado em O_2 com velocidade de varredura 1 mV.s^{-1}

Os potenciais de início de redução do oxigênio e a corrente de difusão dos eletrocatalisadores PtEr/C são apresentados na TAB. 6. As proporções

Pt80Er20/C, Pt70Er30/C e Pt60Er40 apresentaram comportamento próximo ao da Pt/C BASF em termos de potencial de início de redução do oxigênio e corrente de difusão, sendo que as proporções Pt90Er10/C e Pt50Er50/C tiveram o menor valor de corrente difusional. Analisando os valores de potencial de início de redução do oxigênio e corrente de difusão em relação aos da Pt/C comercial há uma tendência de que a RRO aconteça com transferência de 4 elétrons nos materiais Pt80Er20/C, Pt70Er30/C e Pt60Er40.

TABELA 6 - Dados da voltametria de varredura linear dos eletrocatalisadores PtEr/C

Eletrocatalisador	Potencial de início (V vs. ERH)	Corrente Difusional (mA)
Pt/C BASF	0.745	-0.414
Pt90Er10/C	0.740	-0.305
Pt80Er20/C	0.735	-0.391
Pt70Er30/C	0.740	-0.408
Pt60Er40/C	0.743	-0.401
Pt50Er50/C	0.724	-0.327
C Vulcan	0.691	-0.196

5.5.3 Diagrama de Koutecky-Levich

Para investigar se a RRO está ocorrendo pelo mecanismo via 4 elétrons ou 2 elétrons, a transferência eletrônica na região de controle de misto de difusão-cinético foi analisada através da equação de Koutecky-Levich. O diagrama para os eletrocatalisadores PtLa/C está representado na FIG. 14.

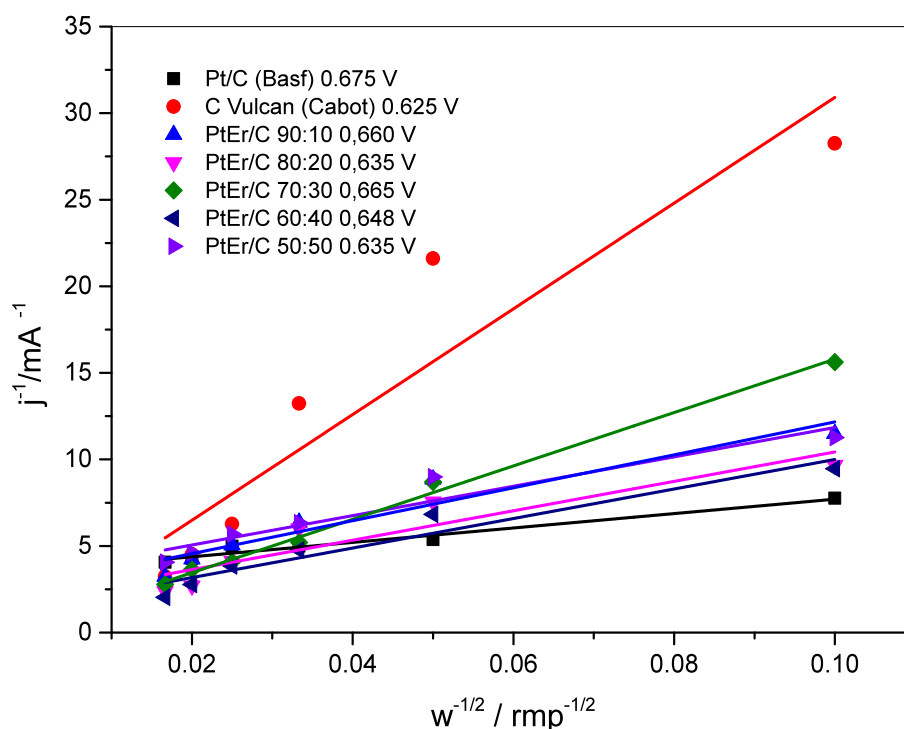


FIGURA 14: Diagrama de Koutecky-Levich em EDR com eletrocatalisadores de PtEr/C em diferentes proporções, saturado com O_2 e solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1}

Os eletrocatalisadores PtEr/C não apresentaram comportamento satisfatório para a RRO. Na literatura pouco se trata do érbio como eletrocatalisador aplicado a células a combustível, em especial para a RRO. De acordo com a TAB. 7 os eletrocatalisadores PtEr/C tiveram o valor da inclinação da reta no mínimo duas vezes o valor da platina comercial.

TABELA 7 – Dados do diagrama de Koutecky-Levich para os eletrocatalisadores PtEr/C

Eletrocatalisador	Inclinação da reta
Pt/C BASF	41,58
Pt90Er10/C	95.15
Pt80Er20/C	84.94
Pt70Er30/C	154.19
Pt60Er40/C	85.26
Pt50Er50/C	94.87
C Vulcan	305,28

O carbono Vulcan é tido como o material de referência para a redução via dois elétrons e a platina para a redução via quarto elétrons. Assim, o valor da inclinação da reta do carbono Vulcan nos diagrama de Koutecky-Levich deveria ser o dobro do apresentado para a platina. Nos três eletrocatalisadores binários estudados através do eletrodo de disco rotatório observa-se um valor de inclinação da reta muito alto para o carbono Vulcan 305,28 em relação a Platina, devido a resistividade do carbono em realizar a transferência eletrônica da RRO. O ideal para o estudo de reações irreversíveis seria a de camada ultra fina o que implicaria em uma maior sensibilidade e baixa resistividade na transferência eletrônica.

5.6 Teste em célula a combustível PEM

A curva de polarização obtida para os eletrocatalisadores PtLa/C está representada na FIG. 15 a seguir. Nos testes em célula o eletrocatalisador Pt90La10 e Pt80La20 apresentaram desempenho superior a Pt comercial BASF. Em torno de 500 mV o desempenho dos eletrocatalisadores Pt80La20 e Pt90La10 foi superior a Pt BASF. A Pt BASF obteve densidade de potência de 320 mW. cm⁻² enquanto os eletrocatalisadores Pt90La10, 370 mW. cm⁻², e Pt80La20, 360 mW. cm⁻². Até 0,9 V o eletrocatalisador Pt80La20, Pt90La10 e a Pt BASF tiveram a mesma densidade de potência, 325 mW.cm⁻².

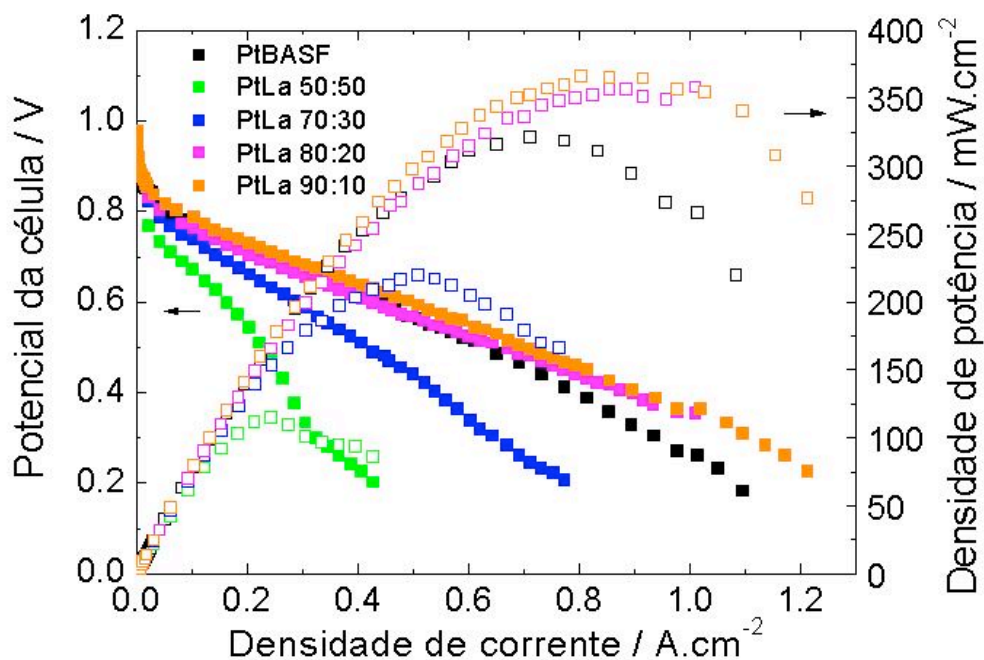


FIGURA 15: Desempenho dos eletrocatalisadores PtLa/C aplicado ao cátodo comparado com a Pt/C BASF em uma unidade de célula a combustível H₂/O₂.

É interessante observar a diferença que houve entre o teste eletroquímico em meia célula e a aplicação em CaC. No primeiro o eletrocatalisador que apresentou desempenho parecido com a Pt/C BASF foi o Pt50La50

Mesmo utilizando a mesma massa de eletrocatalisador PtTR/C e de Pt/C BASF, as proporções Pt80La20 e Pt90La10 tiveram desempenho superior a platina. O aumento no desempenho dos catalisadores PtLa/C pode ser atribuído a contribuição do lantânio em fornecer espécies oxigenadas para a platina, auxiliando no suprimento de oxigênio para a reação de redução, diminuindo a condição limitante dessa reação. Este resultado indica uma perspectiva positiva para aplicação de eletrocatalisadores que contenham menos quantidade de platina nas células a combustível do tipo PEM.

6 CONCLUSÃO

As análises de EDS mostraram que os eletrocatalisadores PtTR/C obtiveram as proporções nominais conforme calculado antecipadamente para o preparo por mistura física de óxidos de terras raras e platina comercial.

Na voltametria de varredura linear, dos eletrocatalisadores PtLa/C, PtCe/C e PtEr/C as proporção Pt80La20/C, Pt50La50/C, Pt80Ce20/C, Pt60Ce40/C, Pt70Er30 Pt60Er40/C apresentaram um desempenho próximo a Pt/C comercial no potencial de início de redução do oxigênio e corrente difusional

A inclinação do diagrama de Koutecky-Levich sugeriu que os materiais Pt80La20/C e Pt80Ce20/C tem uma tendência a processar a RRO através do mecanismo de quatro elétrons, assim como a platina comercial.

No teste em célula a combustível, o resultado preliminar mostra que as proporções Pt90La10/C e Pt80La20/C obtiveram desempenho melhor do que a Pt/C comercial, mesmo utilizando menos quantidade de platina em massa.

Do ponto de vista econômico com objetivo de sintetizar eletrocatalisadores de uma maneira simplificada e com menor quantidade de platina, o catalisador Pt80Ce20/C pode ser uma alternativa já que não utiliza a carga de platina em totalidade. Preparar estes catalisadores com um controle maior que torne mais eficiente o processo de mistura física simples dos óxidos pode aumentar o desempenho de algumas proporções Pt-TR que tiveram um comportamento próximo ao da Pt/C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Tecnologia Mineral, 66, CETEM/CNPq, 1994.

AN X.-S., FAN Y.-J.; CHEN, D.-J.; WANG, Q.; ZHOU, Z.-Y.; SUN, S.-G. Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electro-oxidation. **Electrochim. Acta**, n. 56, p. 8912–8918, 2011.

ANG, S.-Y.; WALSH D.A. Pd-V alloy electrocatalyst for oxygen reduction: effect of heat treatment on electrocatalytic activity and stability, **App. Catal, B**; v. 98, p. 49-56, 2010.

ANTOLINI E.; PEREZ J. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 36 p. 15752-15765, 2011.

ANTONIE, O.; YANN, B.; DURAND R. Oxygen reduction reaction and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion. **J. of Electroanal. Chem.**, v. 499, p. 85-94, 2001.

BAGOTZKY, V.S.; OSETROVA N.V.; SKUNDI, A.M. Fuel Cells: State-of-art and major scientific and engineering problems. **Russ. J. electrochemical**, v. 39, n., 9, 2003.

BAGLIO, V.; STASSI, A.; DI BLASI, A.; D'URSO, C.; ANTONUCCI, V.; ARICÒ, A.S. Investigations of bimetallic Pt-M/C as DMFC cathode catalysts. **Electrochim Acta**, v. 53, p. 1360-1364, 2007.

BONAKDARPOUR A.; ESAU D.; CHENG H.; WANGA.; GYENGE E.; WILKINSON D.P. Preparation and electrochemical studies of metal-carbon composite catalysts for small-scale electrosynthesis of H₂O₂. **Electrochim, Acta**, 56 (25), pp. 9074-9081, 2011.

BRILL, J.K.; FEDERGRÜN, L.; LOURENÇO, S.A. **Obtenção de ítrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita**. São Paulo, SP.: Instituto de Energia Atômica (IEA-Pub.-116), 1965.

BROWNING P.E. *Introductions to The Rare Elements*. 4.ed. Brooklyn, NY: Braunworth, 1917.

CENTRAL FACILITY FOR ADVANCED MICROSCOPY AND MICROANALYSIS, *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*, California, 2011.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - (CNEN). E. V. Spinacé. **Processo de preparação de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com membrana trocadora de prótons**. BR n. PI 0304121-2 A2. 01/09/2003

COSTAMAGNA P.; SRINIVASAN S.; Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 - Part I Fundamental scientific aspects. *J. Power Sources*, v. 102, p. 242–252, 2001.

DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V.; BOCKRIS, J.O'M. Mechanism of Oxygen Reduction Related to Electronic Structure of Gold-Palladium Alloy. *J. Phys. Chem.*, v. 71, n. 8, p. 2471-2472, 1967.

DRILLET J.-F.; Ee A.; FRIEDEMANN J.; KÖTZ R.; SCHNYDER B.; SCHMIDT V.M. Oxygen reduction at Pt and Pt70Ni30 in H₂SO₄/CH₃OH solution. *Electrochim. Acta*, v. 47, p.1983-1988, 2002.

DO J.-S.; CHEN Y.-T.; LEE M.-H. Effect of thermal annealing on the properties of Co core-rich – Pt rich-shell/C ORR electrocatalyst. *J. Power Sources*, v. 172, p. 623-632, 2007.

FERNÁNDEZ-HERÁNDEZ, P.; ROJAS, S.; OCÓN, P.; FUENTE de la, J.L.G.; TERRENOS, P.; PEÑA, A.; GARCÍA-FERRERO J.L. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles. *Appl. Catal., B*, v. 77, p. 19-28, 2007.

FUGANE K., MORI T., OU D.R., SUZUKI A., YOSHIKAWA H., MASUDA T., UOSAKI K., YAMASHITA Y., UEDA S., KOBAYASHI K., OKAZAKI N., MATOLINOVA I., MATOLIN V. Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeOx promoted Pt cathode for fuel cell application. *Electrochim Acta*, v. 56, n. 11, p. 3874–3883, 2011.

GENSHAW M. A., DAMJANOVIC A., BOCKRIS J.O'M. The Role of Hydrogen Peroxide in Oxygen Reduction at Rhodium Electrodes. *J. Phys. Chem.*, v. 71, n. 12, p. 3722-3730, 1967

GONZÁLEZ, R. E. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Quím. Nova*, v. 23, n. 2, 2000.

GROSSER, D. K., Jr.; **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**, New York, NY, VCH, 1993.

GREINACHER E., History of rare earth applications, rare earth market today, **Am. Chem. Soc.** p. 1-17, 1981.

HAGEN J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2.ed. Germany: Wiley-VCH, 2006

KINOSHITA K. **Electrochemical Oxygen Technology**, John Wiley & Sons, New York 1992.

KWON K.; LEE K.H.; Jin S.-A.; You D.J.; Pak C. Ceria-promoted oxygen reduction reaction in Pd-based electrocatalysts. **Electrochem. Comm.**, v. 13, p. 1067–1069, 2011

LEE K. H.; KWON K.; ROEV V.; YOO Y.D.; CHANG H.; SEUNG D.; Synthesis and characterization of nanostructured PtCo-CeO_x/C for oxygen reduction reaction. **J. Power Sources.**, n. 185, p. 871–875, 2008.

LIM, D.-H., LEE W.-D., CHOI D.-H., KWON H.-H, LEE H.-I. The effect of cerium oxide nanoparticles on a Pt/C electrocatalyst synthesized by a continuous two-step process for low-temperature fuel cell **Electrochem. Comm.**, v. 10, p. 592-596, 2008.

LIM D.H.; LEE W.D.; CHOI D.H.; LEE H.I.; Effect of ceria nanoparticles into the Pt/C catalyst as cathode material on the electrocatalytic activity and durability for low-temperature fuel cell. **Appl. Catal. B**; n. 94, 85–96, 2010.

LINARDI M., SPINACÉ E. V., OLIVEIRA NETO O., SANTORO T. A. de B., BEJERANO M., ARICÒ E., FORBICINI C. **Proceedings Fuel Cell Seminar**, 2006. CD-ROM.

LINARDI, M.; **Introdução a ciência e tecnologia de células a combustível**. São Paulo, SP: ArtLiber Editora, 2010.

LOUREIRO, F. A. M. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores bimetálicos PtCo/C para aplicação em células à combustível do tipo PEM**. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

LUCIA, U. Overview on fuel cells. **Renew and sustainable energy review**. v. 30, p. 164-169, 2014.

MASUDA T., FUKUMITSU H., FUGANE K., TOGASAKI H., MATSUMURA D., TAMURA K., NISHIHATA Y., YOSHIKAWA H., KOBAYASHI K., MORI T.,

UOSAKI K. Role of cerium oxide in the enhancement of activity for oxygen reduction reaction at Pt–CeOx Nan composite electro-catalyst - An in situ electrochemical X-ray absorption fine structure study. *J. Phys. Chem.*, v. 116, n. 18, 10098–10102, 2012.

MORLLER T. *The chemistry of the lanthanides*. New York, N.Y.: Reinhold, 1963.

OLIVEIRA NETO A.; WATANABE A.Y.; BRANDALISE M.; TUSI M.M.; RODRIGUES, R.M. de S.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E. V.; FORBICINI, C. A. L. G. L., Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation. *J. Alloys Compd.*, v. 476, 288–291, 2009.

OLIVEIRA NETO A.; WATANABE A.Y.; RODRIGUES R.M. de S.; LINARDI, M.; FORBICINI, C. A. L. G. L.; SPINACÉ, E. V. Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth–C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process. *Ionics*, v.14, p. 577–581, 2008.

ONO K.; YASUDA, Y; SEKIZAWA, K.; TAKEUCHI, N.; YOSHIDA, T.; SUDOH, M. Evaluation of Pt/C catalyst degradation and H₂O₂ formation changes under simulated PEM fuel cell condition by a rotating ring-disk electrode. *Electrochim Acta*, V. 97, p. 58–65, 2013.

PERNICK, R.; WILDER, C. *The Clean Tech Revolution*. New York, NY: Collins, 2007.

RYABCHIKOV D.I.; RYABUKHIN V.A., traduzido por Aladjem A. *Analytical chemistry of the elements yttrium and the lanthanide elements*. Londres, England: Ann Arbor-Humphrey, 1970.

RAGHUVVEER V.; FERREIRA P. J.; MANTHIRAM A. Comparison of Pd–Co–Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells. *Electrochemistry Communications*, Volume 8, Issue 5, p. 807-814, 2006.

SANTORO, T. A. de B. *Preparação e caracterização de eletrocatalisadores Pt-Terras Raras/C para células a combustível do tipo PEMFC*. Dissertação – Instituto de Pesquisas Energéticas, 2009.

SANTOS, L.G.R. de A. *Eletrocatalise da reação de redução do oxigênio em ligas de platina em meio ácido em ligas de platina dispersa em carbono*. 2008. Tese – Universidade de São Paulo, São Carlos.

SAUVION G. N.; DUCROS P., A growing market for rare earths. **J. Less-Common Metals**, v., 111, p. 23-35, 1985.

SINHA S. P. (Ed.) **Systematics and properties of the Lanthanides**, Dordrecht, Holland: D. Reidel, 1983.

SASTRI V.S. (Ed.) **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Boston London: Elsevier, 2003.

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**, Vol. 27, No. 4, 648-654, 2004.

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. **J. Power Sources**, n. 162, p. 1067–1072, 2006.

TICIANELLI A.E.; CAMARA A.G.; SANTOS, L.G.R. de A. Eletrocatalise da reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Quím Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.

TODA T.; IGARASHI H.; UCHIDA H.; WATANABE M. Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, **J. Electrochem Soc.**, v. 146, n.10, p. 3750-3756, 1999.

TREIMER S.; TANGA A.; JOHNSON D. C. Consideration of the Application of Koutecky-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes, **Electroanalysis**, v. 14, n. 3, pp. 165-171, 2002.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Fuel Cell Handbook**, 7.ed. Morgantown,WV: EG&G, , 2004.

VILLULLAS H. M.; TICIANELLI E. A.; GONZÁLEZ E. R.; Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Quím Nova na Escola**, v. 15, p. 28-34, 2002.

ZHADANOV V.P.; KASEMO B. Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt. **Electrochem. Comm.**, v. 8, n. 7, p.1132-1136, 2006.

ZHANG T.; ANDERSON A. B., Oxygen reduction on platinum electrodes in base: Theoretical study. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 982-989, 2007

ZOSKI G.C. (Ed.) **Handbook of electrochemistry**, 1.ed., Amsterdam, Elsevier, 2007.

YANG K.S.; MUL G.; MOULIJN J.A., Electrochemical generation of hydrogen peroxide using surface area-enhanced Ti-mesh electrodes ***Electrochim Acta***. v. 52, p. 6304-6309, 2007.

YU H.B.; KIM J.H.; LEE H.I.; SCIBIOH M.A.; LEE J.; HAN J.; YOON S.P.; HA H.Y. Development of nanophase CeO₂-Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell. ***J. Power Sources***, v. 140, p. 59-65, 2005.

YEAGER E., Electrocatalyst for O₂ Reduction. ***Electrochim. Acta***, v. 29, n. 11, p. 1527-1537, 1984.

YEAGER E., Recent advances in the science of electrocatalysis. ***J. of the Electrochemical Society***. v. 128, 160C-171C, 1981

WAKISAKA M.; SUZUKI H.; MITSUI S.; UCHIDA H.; WATANABE M. Increased Oxygen Coverage at Pt-Fe Alloy Cathode for the Enhanced Oxygen Reduction Reaction Studied by EC-XPS. ***J. Phys. Chem., C***; v. 112, p. 2750-2755, 2008.