



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Estadual associada à USP gerenciada pela CNEN

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETROCATALISADORES PtSn/C-TERRAS RARAS E
PtRu/C-TERRAS RARAS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO
ETANOL**

RITA MARIA DE SOUSA RODRIGUES

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

Orientador: Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

SÃO PAULO

2011

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Estadual associada à USP gerenciada pela CNEN

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
ELETROCATALISDORES PtSn/C+TERRAS RARAS E
PtRu/C+TERRAS RARAS PARA A ELETRO-OXIDAÇÃO DO
ETANOL**

RITA MARIA DE SOUSA RODRIGUES

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

Orientador: Dr. Almir Oliveira Neto

SÃO PAULO

2011

Dedico este trabalho...

*Aos meus pais Maria Gildete e Francisco,
pelo amor, confiança e carinho
em mim depositados .*

*À minha filha Mariana,
meu tesouro, meu presente de Deus,
que me torna forte pra lutar.*

*Ao meu marido Elias,
pela paciência e o amor nunca sonogado.*

*Aos meus irmãos Claudia, Reinaldo e Franciely,
pelo apoio e carinho.*

*Às minhas amigas Rosana, Ângela, Tatiane e Dani,
pelo incentivo, ajuda e torcida.*

*Ao meu orientador Dr. Almir e professores,
pelo conhecimento transmitido, paciência e confiança,
dedicado á mim.*

*E aquele que planejou cada segundo da minha vida,
ao Senhor Jesus Cristo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador Dr. Almir Oliveira Neto, pela confiança, paciência, conhecimento transmitido, amizade e a vontade em sempre ajudar, contribuindo para a minha formação profissional.

Aos professores, Dr. Estevam Spinacé e Dra. Elisabete Santiago, por toda ajuda dispensada no laboratório.

Aos colegas do laboratório que me trouxeram conhecimento das suas respectivas áreas e que muito contribuíram para um ambiente cultural diversificado e rico.

Aos meus pais que investiram tempo, dinheiro, amor, carinho, paciência e dedicaram suas preocupações em sempre me ajudar.

Aos meus irmãos que de forma direta ou indireta sempre me ajudaram.

Ao meu marido Elias, pela paciência, amor, carinho e pelo tempo que me ouviu falar sobre coisas que pouco ou nada entendia.

Às minhas amigas Rosana, Ângela, Tatiane e Dani que me apoiaram desde o início a buscar pelos meus objetivos e foi onde vi que a distância não é suficiente pra separar os amigos.

À Magali Barbieri Silva que me ajudou e esclareceu dúvidas referentes aos processos burocráticos.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho, meu muitíssimo

OBRIGADO!

**"Os velozes nem sempre vencem a corrida;
os fortes nem sempre triunfam na guerra;
os sábios nem sempre têm comida;
os prudentes nem sempre são ricos;
os instruídos nem sempre têm prestígio;
pois o tempo e o acaso afetam a todos."
Eclesiastes 9:11**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETROCATALISADORES
PtSn/C-TERRAS RARAS E PtRu/C-TERRAS RARAS PARA A
ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL**

Rita Maria de Sousa Rodrigues

Os eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras e PtSn/C-terras raras (20% em massa) foram preparados pelo método da redução por álcool utilizando $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como fonte de metais, 85 % Vulcan - 15 % de terras raras como suporte e, por último, etileno glicol como agente redutor. Os eletrocatalisadores obtidos foram caracterizados fisicamente por difração de raios-X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises por EDX mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores, preparados pelo método da redução por álcool, são similares às composições nominais de partida indicando que esta metodologia é promissora para a preparação destes eletrocatalisadores. Em todos os difratogramas para os eletrocatalisadores preparados observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, o qual é associado ao suporte de carbono e quatro outros picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , que por sua vez são associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina. Os resultados de difração de raios X também mostraram tamanhos médios de cristalitos entre 2,0 e 4,0 nm para PtSn e 2,0 a 3,0 para PtRu. Os estudos para a oxidação eletroquímica do etanol em meio ácido foram realizados utilizando a técnica de cronoamperometria em uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. As curvas de polarização obtidas na célula a combustível unitária, alimentada diretamente por etanol, estão de acordo com os resultados de voltametria e cronoamperometria constatando o efeito benéfico das terras raras na preparação dos eletrocatalisadores e atestando que os eletrocatalisadores de PtSn/C são mais efetivos que PtRu/C para a oxidação do etanol.

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PtSn/C-RARE
EARTH AND PtRu/C-RARE EARTH USING AN ALCOHOL REDUCTION
PROCESS FOR ETHANOL ELECTRO-OXIDATION**

Rita Maria de Sousa Rodrigues

The electrocatalyst PtRu / C-rare earth and PtSn / C-rare earth (20 wt%) were prepared by alcohol reduction method using $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a source of metals 85 % Vulcan - 15 % rare earth as a support and, finally, ethylene glycol as reducing agent. The electrocatalysts were characterized physically by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray (EDX), and transmission electron microscopy (TEM). Analyses by EDX showed that the atomic ratios of different electrocatalysts, prepared by alcohol reduction method are similar to the nominal starting compositions indicating that this methodology is promising for the preparation of electrocatalysts. In all the XRD patterns for the prepared electrocatalysts there is a broad peak at about $2\theta = 25^\circ$, which is associated with the carbon support and four additional diffraction peaks at approximately $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° , which in turn are associated with the plans (111), (200), (220) e (311), respectively, of face-centered cubic structure (FCC) platinum. The results of X-ray diffraction also showed average crystallite sizes between 2.0 and 4.0 nm for PtSn e 2,0 a 3,0 para PtRu. The studies for the electrochemical oxidation of ethanol in acid medium were carried out using the technique of chronoamperometry in a solution $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, + $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. The polarization curves obtained in the fuel cell unit, powered directly by ethanol, are in agreement with the results of voltammetry and chronoamperometry noting the beneficial effect of rare earths in the preparation of electrocatalysts and attesting that the electrocatalysts PtSn/C are more effective than PtRu/C for the oxidation of ethanol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 Célula a combustível.....	6
3.1.2 Célula a combustível de eletrólito Polimérico (PEM).....	7
3.2.2 Célula a combustível a etanol direto (DEFC).....	10
3.3.3 Eletrocatalisadores.....	12
3.3.3.1 Mecanismo bifuncional e efeito eletrônico.....	16
3.3.3.2 Método de preparação dos eletrocatalisadores.....	17
4. EXPERIMENTAL.....	19
4.1. Síntese dos eletrocatalisadores.....	19
4.2. Caracterização dos eletrocatalisadores.....	21
4.2.1 Caracterização físico-química.....	21
4.2.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	21
4.2.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	22
4.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	24
4.2.2. Caracterização Eletroquímica.....	25
4.2.2.1Preparação do eletrodo de trabalho (Eletrodo de Camada Fina Porosa).....	27
4.2.3 Testes em célula a combustível.....	28
4.2.3.1 Tratamento da membrana de Nafion.....	29
4.2.3.2 Preparação dos eletrodos.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32

5.1 Análise da Difração de Raios X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	32
5.1.2 Análise da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35
5.2 Medidas Eletroquímicas.....	40
5.2.1 Voltametria Cíclica.....	40
5.2.2 Cronoamperimetria.....	43
5.3 Curvas de Polarização em célula a combustível alimentadas com etanol.....	46
6. CONCLUSÕES.....	51
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
8. TRABALHOS RESULTANTES DO MESTRADO.....	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE ABREVIACOES

AFC – Alkaline fuel cells

PAFC – Phosphoric acid fuel cells

PEMFC – Proton exchange fuel cells

MCFC – Molten carbonate fuel cells

SOFC – Solid oxide fuel cells

DAFC – Direct alcohol fuel cells

DMFC – Direct methanol fuel cells

DEFC – Direct ethanol fuel cells

GDL – Gas diffusion layer

Lista de Figuras

FIGURA 3.1. Estrutura química do Nafion.....	7
FIGURA 3.2. Representação esquemática de uma célula a combustível.....	8
FIGURA 3.3: Conjunto Eletrodos Membrana (MEA).....	9
FIGURA 3.4. Representação esquemática da eletro-oxidação do etanol.....	12
FIGURA 4.1 Fluxograma do método de preparação de eletrocatalisadores via redução por álcool.....	20
FIGURA 4.2. Célula Eletroquímica composta de três eletrodos, eletrodo de referência reversível de hidrogênio, contra eletrodo de platina e o eletrodo de camada fina porosa (trabalho).....	25
FIGURA 4.3. Diagrama do eletrodo de camada fina porosa.....	27
FIGURA 4.4. Estação de Teste da Electrocell para os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente por etanol.....	28
FIGURA 4.5 - Desenho esquemático em vista explodida dos componentes da célula a combustível tipo <i>PEMFC</i> utilizada, importada da empresa ElectroChem.....	30
FIGURA 5.1. Difratomogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtSn/C-terras raras preparados pelo método da redução por álcool.....	32
FIGURA 5.2. Difratomogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras preparados pelo método da redução por álcool.....	33
FIGURA 5.3 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores PtSn preparados pelo método de redução por álcool.....	36
FIGURA 5.4 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores PtRu preparados pelo método de redução por álcool.....	38
FIGURA 5.5 Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e na ausência de etanol.....	39
FIGURA 5.6 Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e na ausência de etanol.....	40

FIGURA 5.7 Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol usando electrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$41

FIGURA 5.8. Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol usando electrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ de H}_2\text{SO}_4$42

FIGURA 5.9 Curvas cronoamperiométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos para os electrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La.....43

FIGURA 5.10 Curvas cronoamperiométricas em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em potencial anódico de 500 mV durante 30 minutos para os electrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La.....44

FIGURA 5.11 Curvas de polarização dos electrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce e PtSn/C–La para a eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL min^{-1} do combustível e 500 mL min^{-1} de O_245

FIGURA 5.12 Curvas de polarização dos electrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La para a eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL min^{-1} do combustível e 500 mL min^{-1} de O_247

Lista de Tabelas

TABELA 5.1. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce e PtSn/C –La.....31

TABELA 5.2. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La.....31

TABELA 5.3 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para os catalisadores PtSn/C-Terras Raras.....58

TABELA 5.4 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para os catalisadores PtRu/C-Terras Raras..58

1. INTRODUÇÃO

A industrialização ao longo do século XX proporcionou mudanças radicais nos mais variados setores da atividade humana, de forma que atualmente vivemos numa sociedade quase que completamente automatizada, que tem na eletricidade a sua base de funcionamento. Este elevado desenvolvimento e a complexa infra-estrutura da sociedade atual estão baseados quase que completamente na queima de combustíveis fósseis para a geração de energia [1].

A crescente demanda de energia e o alto índice de poluição, provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores, desperta a atenção da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia. Como alternativas de novas tecnologias podemos destacar: micro-turbinas, biomassa, energia eólica, células fotovoltaicas e células a combustível [2]. No entanto, das alternativas acima propostas, as células a combustível têm tido bastante destaque nos últimos anos para a geração de energia. Estes dispositivos podem ser aplicados na geração de energia em unidades estacionárias, portáteis e móveis, ou seja, aplicadas na tecnologia de veículos automotores [2,3].

Dentre os diversos tipos de células a combustível, a mais promissora para uso em veículos urbanos e assim como em fontes estacionárias é a do tipo membrana (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [3]. As células deste tipo caracterizam-se por utilizarem uma membrana trocadora de prótons como eletrólito, que consiste de um ânodo, onde o combustível (hidrogênio) é oxidado; e de um cátodo, onde o oxigênio é reduzido por um processo eletroquímico. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, os quais utilizam platina como catalisador. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta ainda alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso atualmente [1-7].

Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam um álcool diretamente como combustível (DAFC - *Direct Alcohol Fuel Cell*) vêm despertando interesse crescente, pois, apresentam vantagens, como a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos [8].

A célula a combustível de oxidação direta de metanol (*Direct Methanol Fuel Cell - DMFC*) foi uma das mais pesquisadas na década de 90, pois utiliza o álcool mais

simples em termos de estrutura molecular, além do mecanismo de oxidação só resultar em intermediários como o formaldeído e o ácido fórmico, ambos os produtos facilmente oxidáveis e o CO_{ads} , característico da oxidação de todos os compostos orgânicos, resultando em potenciais operacionais menores aos esperados [9]. Nestes estudos, foram utilizados catalisadores de PtRu/C, os quais têm sido descritos como os mais ativos eletrocatalisadores binários para esta reação [10].

No caso específico do Brasil, onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em células a combustível são de extrema importância. Ademais, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e de ser menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO_2 é mais complexa que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a possibilidade de formação de compostos intermediários, podendo bloquear os sítios ativos do eletrocatalisador [11]. Assim, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para esta aplicação é necessário para que se obtenha uma completa oxidação do etanol a CO_2 .

Nos últimos anos, conforme foi verificado na literatura [10-17], a adição de RuO_2 , SnO_2 e CeO_2 à platina pode favorecer a eletro-oxidação do metanol e etanol em relação ao eletrocatalisador de platina pura. Neste contexto, os eletrocatalisadores PtSn/C têm se mostrado mais ativos que eletrocatalisadores PtRu/C na eletro-oxidação do etanol, sendo o acetaldeído e o ácido acético os principais produtos formados. Entretanto, os resultados presentes na literatura são de difíceis comparações, além de serem controversos, pois levam em consideração o emprego de diferentes metodologias de preparação de eletrocatalisadores, resultando em materiais com características diferentes [12-13].

Estudos realizados com alguns elementos de terras raras seriam interessantes, visto que as mesmas podem formar espécies oxigenadas com estados de oxidação na faixa de potencial de interesse para células a combustível (0,3 a 0,6 V) [14]. A presença destas espécies oxigenadas poderia auxiliar na oxidação eletroquímica do metanol ou etanol a temperatura ambiente, pois alguns resultados mostraram que o metanol ou etanol adsorvem sobre os sítios de platina e sua oxidação resulta em CO ou outras espécies fortemente adsorvidas [15]. Para a oxidação do CO a CO_2 é necessária a presença de espécies oxigenadas próximas aos sítios de platina. No caso específico da platina, a formação destas espécies ocorrem em potenciais próximos a 0,7 V,

consequentemente, a formação destas espécies ocorre em altos valores de potencial levando a desativação parcial dos catalisadores de Pt/C [12-15].

A presença de espécies oxigenadas proveniente de elementos de terras raras na composição do eletrocatalisador preparado poderia favorecer a oxidação eletroquímica do etanol pelo mecanismo bifuncional. Ou seja, sobre a platina ocorreria a adsorção do etanol, enquanto que as terras raras forneceriam as espécies oxigenadas em menores potenciais que a platina, auxiliando na oxidação do CO a CO₂ ou nos intermediários fortemente adsorvidos [14].

Os estudos mais recentes com catalisadores de Pt-terras raras para a eletro-oxidação do metanol [15] têm mostrado que tal combinação apresenta atividade eletroquímica maior que da platina pura. Por outro lado, mesmo com estes ganhos em atividade, estes catalisadores ainda são menos ativos que os catalisadores PtRu/C. Além disso, baseando-se nestes resultados, obtém-se a indicação de que as terras raras poderiam ser adicionadas a sistemas binários, tomando com base PtRu/C ou PtSn/C, podendo assim acarretar em uma maior atividade para a oxidação do metanol ou etanol.

Outra possibilidade, interessante para a eletro-oxidação do metanol ou etanol, seria a obtenção de eletrocatalisadores, onde as terras raras seriam adicionadas diretamente ao suporte de carbono, ou seja, preparados os sistemas PtSn/C+terras raras e PtRu/C+terras raras. Os catalisadores obtidos desta forma consistem de uma mistura física de seus componentes ou a da redução dos mesmos pelo método de redução por álcool. A adição destes ao suporte poderia resultar numa melhor dispersão das nanopartículas presentes no suporte de carbono, e se espera que resulte também em melhor desempenho para a oxidação eletroquímica do etanol [13-15].

Oliveira Neto e colaboradores [16-18] mostraram que o eletrocatalisador PtSn/C-CeO₂ apresentou maior atividade para a oxidação eletroquímica do etanol do que o eletrocatalisador PtSn/C, o melhor desempenho ocorreu com a adição de óxido de céria, o qual pode promover a oxidação de monóxido de carbono ou intermediários fortemente adsorvidos na superfície da platina. É importante destacar que estudos com eletrocatalisadores PtRu/C e terras raras são bastante escassos na literatura, atestando a importância deste tema de estudo proposto.

A proposta do presente plano de trabalho de mestrado consiste na adição de diferentes terras raras (Ce, Er, Nd, La) ao suporte de carbono, visando preparar os eletrocatalisadores PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras para o estudo da oxidação eletroquímica do etanol e também utilizá-los para testes em células a combustível

alimentadas diretamente por etanol. As terras raras adicionadas ao suporte de carbono foram escolhidas através de um estudo preliminar feito com a investigação das quais apresentaram melhor desempenho, levando em consideração a sua atividade catalítica [16].

2. OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é estudar a adição de diferentes terras raras (Ce, Er, La e Nd), junto ao suporte de carbono, na síntese dos sistemas dos eletrocatalisadores PtSn/C e PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool (desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, ou seja, produzem corrente pela reação eletroquímica de um combustível e um oxidante. As células a combustível são alimentadas continuamente, geralmente, utilizando como combustível o hidrogênio (H_2) no ânodo e o oxigênio (O_2) como oxidante no cátodo, com a formação de água como produto da reação [16-19]. Em sua configuração básica, a célula a combustível é composta de dois eletrodos separados por um eletrólito. No ânodo, eletrodo negativo (de onde saem os elétrons), ocorre oxidação do combustível utilizado (hidrogênio, metanol, etanol ou outros combustíveis) e a formação de prótons, que são transportados através do eletrólito, no cátodo, eletrodo positivo (aonde chegam os elétrons), acontece a reação de redução do oxigênio. Para completar o circuito, há a circulação dos elétrons (proveniente da oxidação do combustível no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico. Ambas as reações, anódicas e catódicas, são heterogêneas e ocorrem na superfície do catalisador [6].

As células a combustível se classificam pelo tipo de eletrólito utilizado, e consequentemente, pela temperatura de operação. Para células a combustível de alta temperatura de operação não há a necessidade da utilização de metais nobres como catalisadores, já que na faixa de temperatura de operação, o próprio metal do eletrodo (em geral não nobre) torna-se suficientemente ativo [18-19]. As células de baixa temperatura de operação (temperatura ambiente até $200^\circ C$) incluem: célula a combustível alcalina (AFC – Alkaline Fuel Cell), célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell) e célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell). Dentre as células de alta temperatura de operação (temperatura superior a $200^\circ C$) encontram-se célula a combustível de carbonatos fundidos (MCFC – Molten Carbon Fuel Cell) e célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) [1,20,21].

As células a combustível apresentam algumas vantagens em relação a outras fontes de energia, entre estas estão a sua alta confiabilidade, a alta eficiência, a operação

sem ruído e a baixa (nenhuma) emissão de poluentes. Entretanto, estes dispositivos possuem a desvantagem do alto custo atual e, no caso de células operando com gás hidrogênio, obstáculos relacionados à produção, ao armazenamento e à distribuição do combustível [22].

3.1.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO POLIMÉRICO (PEM)

Dentre a célula a combustível mais promissora encontra-se a célula a combustível com membrana trocadora de prótons (*PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), pois apresenta maiores densidades de corrente e de potência (1kW/kg), baixo porte, simplicidade de operação, alta estabilidade química e longevidade, quando se utiliza hidrogênio como combustível, a uma temperatura de operação de ~80°C. Estas células possuem as vantagens de serem robustas e de fácil acionamento e desligamento [23-25].

O eletrólito utilizado neste tipo de célula é o Nafion[®], uma membrana polimérica composta por uma cadeia de politetrafluoretileno (PTFE) e por cadeias laterais de éter vinila com terminações sulfônicas ácidas (SO₃H). Em geral, o Nafion[®] é caracterizado por possuir duas fases distintas, uma polar e uma apolar, como pode ser visto na Figura 3.1. A fase hidrofílica (polar) é composta por cadeias laterais com terminações sulfônicas e a fase hidrofóbica (apolar) corresponde à cadeia principal de politetrafluoretileno (PTFE). Assim, o grau de hidratação da membrana é fundamental para que o transporte protônico ocorra com valores de condutividade em torno de 0,1 S.cm⁻¹ para membranas úmidas a 80°C [25].

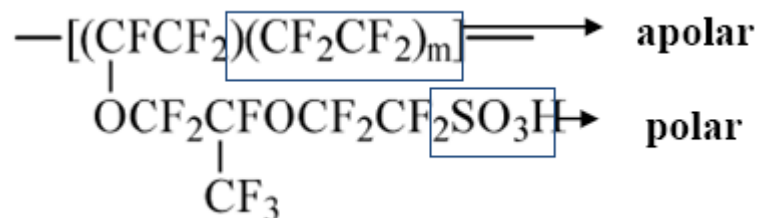


FIGURA 3.1. Estrutura química do Nafion [25].

As células do tipo PEM (Figura 3.2) são constituídas de um ânodo e um cátodo,. Ambos, ânodo e cátodo, são constituídos de nanopartículas de platina suportadas em

carbono, uma camada difusora composta de uma mistura de politetrafluoretileno (PTFE) e de carbono (tecido ou papel), além do ionômero (Nafion[®]) [1,6]. As reações eletroquímicas ocorrem na interface trifásica dos eletrocatalisadores ativos, ou seja, naqueles onde há o contato entre o catalisador, o combustível e o eletrólito [26-28].

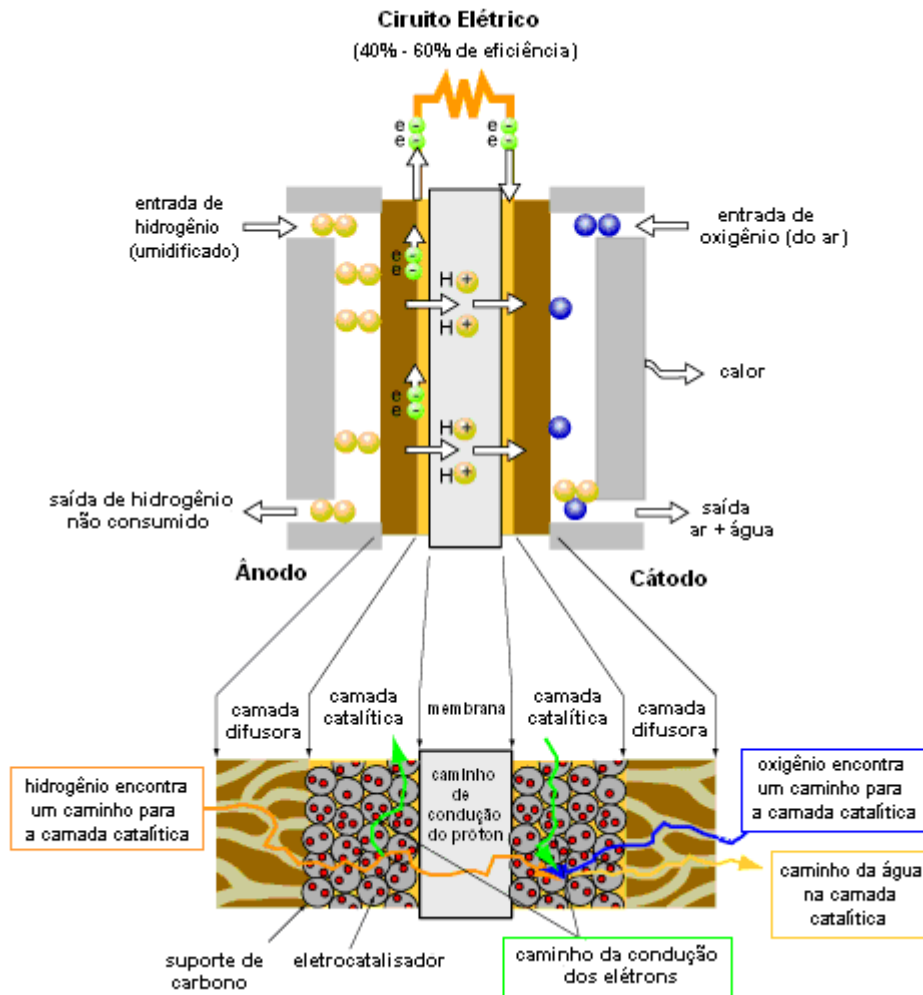


FIGURA 3.2. Representação esquemática de uma célula a combustível [27].

Em sua configuração básica, a célula a combustível do tipo PEM é composta de dois eletrodos separados por um eletrólito. No eletrodo negativo (de onde saem os elétrons) ocorre a oxidação do combustível utilizado e a formação dos prótons, que são transportados através do eletrólito; no eletrodo positivo (aonde chegam os elétrons) acontece a reação de redução do oxigênio. Para completar o circuito, há circulação dos elétrons (provenientes da reação de oxidação do combustível no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico.

Uma célula a combustível do tipo PEMFC consiste em uma membrana polimérica sólida, que funciona como eletrólito conduzindo os íons H^+ quando umidificada e também como isolante elétrico, localizada entre os eletrodos de difusão gasosa, constituídos por partículas de carvão ativo com platina (catalisador), ancorada em sua superfície, formando um sanduíche. Os eletrodos de difusão gasosa possuem uma camada catalítica, em que se encontram o electrocatalisador (Pt) e uma camada difusora. A camada difusora pode ser composta de papel ou de tecido de carbono com canais hidrofóbicos, distribuindo os gases, uniformemente, pela camada catalítica. Na figura 3.3 observa-se o conjunto eletrodo-membrana denominado MEA (Membrane Electrode Assembly) [29].

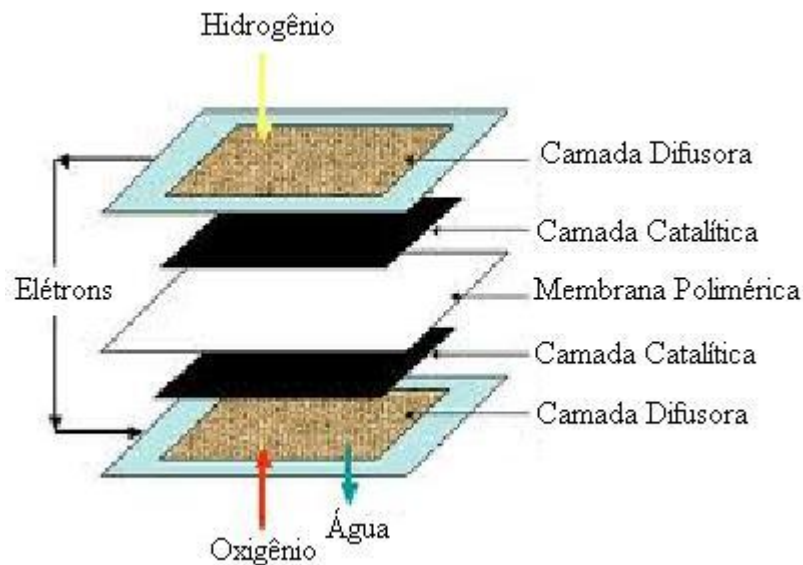
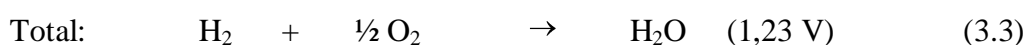
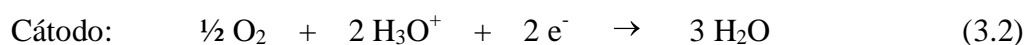
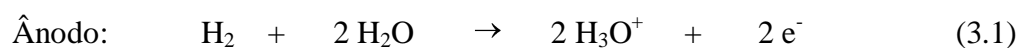


Figura 3.3: Conjunto Eletrodo-Membrana (MEA) [30].

Uma célula a combustível operando apenas com hidrogênio e oxigênio produz apenas água e calor como produtos e suas reações estão representadas pelas equações 1-3 [1,31]:



Em geral, o desempenho de uma célula a combustível e, por consequência, dos seus componentes é dado em função de curvas de polarização, ou curvas da dependência do potencial, com a densidade de corrente. O potencial (E^0) ideal de uma célula é de 1,23 V, porém, com as perdas existentes, também chamadas de irreversibilidades ou polarizações de operação, esse potencial diminui significativamente. Na medida em que aumenta a exigência de corrente, começa a prevalecer uma perda devido à resistência ôhmica da célula e aos processos de difusão [32].

Os eletrodos de difusão gasosa também têm como função a maximização da interface trifásica (gás/líquido/sólido), aumentando consideravelmente a velocidade dos processos eletródicos, que devem satisfazer no mínimo duas exigências importantes: alta atividade catalítica, a fim de se obter altas densidades de corrente, e manter em equilíbrio a pressão nos macrosporos para evitar a inundação do eletrodo [33].

O hidrogênio utilizado nas células a combustível pode ser obtido de duas maneiras: através da reforma a vapor de hidrocarbonetos ou pela eletrólise da água. Apesar de a eletrólise produzir hidrogênio de alta pureza, seu custo é ainda razoavelmente maior do que o obtido pela reforma a vapor. Por outro lado, na reforma a vapor, o hidrogênio obtido é bastante impuro, contendo cerca de 6-7% de CO. O monóxido de carbono não é tolerado nas células a combustível de baixa temperatura, pois desativa o eletrocatalisador de platina. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível, particularmente em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos [1]. Neste contexto, surgem como alternativa as células alimentadas diretamente com alcoóis (*DAFC - Direct Alcohol Fuel Cell*), com destaque para as alimentadas diretamente com metanol (*DMFC- Direct Methanol Fuel Cell*) e com etanol (*DEFC- Direct Ethanol Fuel Cell*) [34-36].

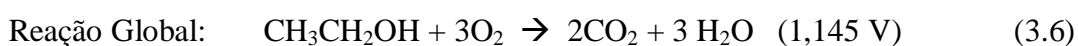
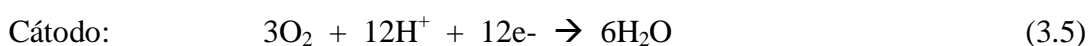
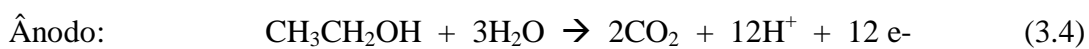
3.2.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL A ETANOL DIRETO (DEFC)

O uso de combustíveis líquidos tem sido largamente estudado, apesar de sua baixa atividade eletroquímica quando comparado ao hidrogênio [36]. Dentre estes,

estão os alcoóis, tais como, metanol, etanol, etilenoglicol, entre outros. O metanol foi o combustível mais estudado para aplicação como combustível em células e que também apresentou os melhores resultados devido à sua baixa complexidade molecular [31]. Porém, o uso do metanol apresenta alguns inconvenientes por se tratar de um álcool tóxico, muito inflamável e derivado do petróleo, além de permear o eletrólito polimérico causando redução de desempenho da célula (fenômeno denominado “*crossover*”) [37].

O etanol tem recebido destaque nos últimos tempos por ser renovável e com possibilidade de produção em grande quantidade através da biomassa. Além disso, é um combustível estratégico para o Brasil, já que tem sido produzido, distribuído e utilizado largamente há mais de 20 anos [36]. O etanol apresenta como vantagens, em relação ao metanol, menor toxidez, menor tendência em inflamar, além da maior densidade energética teórica (~ 8,00 KWh kg⁻¹ contra 6,9 kWh Kg⁻¹) [36,38].

A reação completa de oxidação do etanol e redução de oxigênio, resultando na formação de CO₂ e água (reações 3.4-3.6), envolve a transferência de 12 elétrons por molécula de etanol oxidada, com um potencial padrão igual a 1,145 V, contudo a eletro-oxidação completa provoca a formação de muitos intermediários adsorvidos e subprodutos durante o processo de oxidação, que levam à queda deste potencial a valores inferiores de 0,9 V[39].



Entretanto, esta conversão total de etanol a CO₂ é o problema central na eletrocatalise desse álcool. A eletro-oxidação do etanol é mais complexa que a do metanol devido à necessidade da quebra da ligação C-C (337 KJ mol⁻¹) para se obter CO₂, outro fator negativo é a desativação ou envenenamento do catalisador pela formação de intermediários fortemente adsorvidos [36,39-40].

A oxidação eletroquímica do etanol pode seguir complicados mecanismos e ainda, existem algumas controvérsias com diferentes etapas que geram como produtos intermediários muito estáveis, como acetaldeído (CH₃CHO) e ácido acético

(CH₃COOH), diminuindo a eficiência do sistema. Uma proposta para a oxidação eletroquímica do etanol pode ser exemplificado na figura (3.4) [41-42].

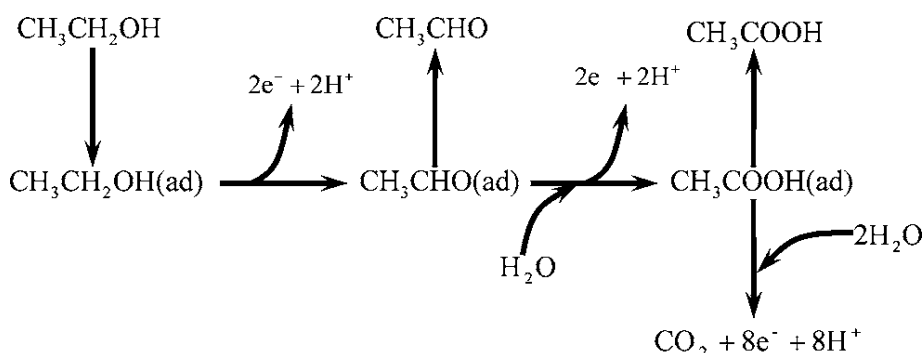


FIGURA 3.4. Representação esquemática da eletro-oxidação do etanol [42].

A reação de formação de acetaldeído, geralmente, ocorre em altos potenciais ($E > 0,8\text{V}$ vs. ERH), enquanto a formação de ácido acético ocorre a baixos potenciais ($E < 0,6\text{V}$ vs. ERH) [36].

A quebra da ligação C-C para uma total oxidação a CO₂ é o principal problema da eletrocatalise do etanol. Deste modo, catalisadores de platina levam à produção de acetaldeído (CH₃CHO) e de ácido acético (CH₃COOH), atestando que a reação é incompleta nestes sistemas de eletrocatalisadores [43]. Estas reações paralelas provocam uma perda na capacidade do combustível de gerar eletricidade, além de levarem à formação de substâncias indesejadas, conseqüentemente, o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para a oxidação eletroquímica do etanol ainda é necessário.

3.3.3 ELETROCATALISADORES

O desenvolvimento de eletrocatalisadores contendo mais de um metal para células a combustível de baixa temperatura está centrado no uso da platina e suas ligas, quando consideramos estudos em meio ácido, enquanto que, em meio alcalino podem ser utilizados eletrocatalisadores menos nobres como o Fe, Co Ni e até mesmo o Pd [45].

A seleção do eletrocatalisador é feita comparando os resultados de curvas de polarização obtidas com eletrodos experimentais, onde o melhor eletrocatalisador é aquele que apresenta uma maior densidade de corrente (i) sob o mesmo sobrepotencial (η) [19].

A curva de Vulcano publicada por Wendt [44] apresenta os metais do grupo da platina (Pt, Rh, Re, Ir) e os metais de transição (Ni, Co, Fe, Cu, Au) como sendo os metais com maiores valores de corrente para adsorção de hidrogênio. Entretanto, a platina é conhecida como melhor catalisador para as reações da célula a combustível, pois apresenta a melhor atividade catalítica e estabilidade, sobretudo em meio ácido [45]. Este fato viabiliza seu uso tanto na eletro-oxidação do hidrogênio quanto para redução do oxigênio. Entretanto, a platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO_2 em condições típicas de operação da célula a combustível alimentada diretamente por alcoóis. Uma solução conveniente para modificar as propriedades eletrocatalíticas da platina, tornando-a mais tolerante ao CO, é adicionar à platina um segundo ou terceiro metal [38]. A adição de Ru, Sn, W, Mo, Pd e Ni tem sido estudada com a finalidade de se identificar o sistema catalítico mais apropriado para eletro-oxidação direta de alcoóis em geral [35-45].

Dentre estes eletrocatalisadores binários para oxidação de metanol e etanol, os sistemas PtRu e PtSn têm sido os mais estudados. Deve-se observar que, na eletro-oxidação do metanol e etanol, os eletrocatalisadores devem ser capazes de remover rapidamente intermediários adsorvidos de forma contínua, além de atuarem na ruptura das ligações O-H, C-H e C-C por adsorção química dos respectivos combustíveis, uma vez que a oxidação desses combustíveis gera espécies fortemente adsorvidas como, por exemplo, o monóxido de carbono, o qual desativa parcialmente o eletrocatalisador de platina. Portanto, essa remoção contínua de espécies é imprescindível para a operação satisfatória de uma célula operando com metanol ou etanol diretamente [46].

A comparação entre os sistemas PtRu/C e PtSn/C para oxidação de alcoóis apresenta resultados contraditórios [47]. Hable e colaboradores [48] estudaram a oxidação do metanol em catalisadores PtRu e PtSn eletroquimicamente depositados sobre polianilina, sendo que o sistema PtRu apresentou melhores resultados que o PtSn. Por outro lado, Oliveira Neto e colaboradores [47] estudaram a eletro-oxidação do metanol e etanol usando eletrocatalisadores PtRu/C, PtSn/C e PtSnRu/C preparados pelo método da redução por álcool, onde o eletrocatalisador PtSn/C apresentou o melhor desempenho para a oxidação de ambos os alcoóis. Esses estudos reforçam a tese de que a atividade catalítica de um material é fortemente dependente do método de preparação do eletrocatalisador. Para a reação de oxidação do etanol, o sistema mais estudado e que apresenta os melhores resultados é o eletrocatalisador PtSn/C [49-50]. Com o intuito de oxidar mais eficientemente o etanol, ou seja, promover a oxidação completa do etanol,

outros óxidos como a céria (CeO_2) são adicionados ao sistema PtSn/C, visando uma melhora de desempenho desses eletrocatalisadores [18,51]. Uma outra proposta seria a utilização de platina com terras raras para oxidação de metanol [15] e etanol [16], os quais têm apresentado resultados promissores.

Os elementos da série dos lantanídeos são também conhecidos como terras raras. O termo terra rara foi usado, inicialmente, para descrever qualquer óxido de ocorrência pouco conhecida, até aproximadamente o ano de 1920, nesta época os óxidos de ThO_2 e ZrO_2 eram incluídos como terras-raras. Depois de algum tempo, a denominação terras-raras passou a ser empregada para os elementos e não mais para os seus óxidos. Esta classificação passou a ser mais restrita, sendo dada para elementos que dificilmente se separam [52].

Os metais terras raras, geralmente, ocorrem na natureza juntos, no mineral monazita e gadolinita. Estes elementos são: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y) e escândio (Sc) [53].

Os elementos terras raras foram isolados a partir do século XIX, principalmente, a partir de 1839, quando C. G. Mosander isolou o cério e o lantânio e, também, em 1843, o ítrio, o térbio e o érbio. Outros 11 elementos foram isolados até o início do século XX, mas somente em 1945 que o promécio foi observado, pois ele não ocorre nos minerais de terras raras, mas sim nos minérios de urânio [54].

A estrutura eletrônica dos elementos lantanídeos, com pequenas exceções, é $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$. A química dos lantanídeos difere de elementos do grupo principal e metais de transição por causa da natureza dos orbitais 4f. Todos os elementos lantanídeos apresentam estado de oxidação (3^+), assim esses metais são altamente redutores, com energia de redução similar aos metais alcalinos [55].

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

Os valores muito negativos dos potenciais de redução das terras raras (da ordem de -2,3 em meio ácido e -2,8 em meio básico) fazem com que a obtenção de seus metais envolva processos de redução com flúor, cloro ou cálcio. Ou ainda, por métodos

eletrolíticos empregando eletrólise com sais de metais alcalinos. As terras raras normalmente formam óxidos estáveis na presença de oxigênio [56].

Apesar de serem chamados de terras raras, os lantanídeos não são raros, sua abundância na litosfera é relativamente alta. O elemento menos abundante (túlio) é tão comum como o bismuto e mais abundante que o arsênio, o cádmio, o mercúrio e o selênio, elementos que não são considerados raros. Estes elementos são encontrados em depósitos comercializáveis nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália, entre outros. A monazita é um dos minerais mais importantes, constituindo-se basicamente de um ortofosfato de terras raras com significativa presença de tório (de 0,1 a 30%) e menores quantidades de urânio (1,5%).

Os elementos químicos La, Ce, Pr e Sm constituem 90% de sua distribuição e o restante é constituído por Y e os elementos lantanídeos pesados. Na crosta terrestre, o Ce é o mais abundante seguido do La, Nd e Y, sendo que o Y se aproxima do La [53].

Dentre os minerais que contêm terras raras, os que apresentam interesse comercial são: monazita, xenotima, gadolinita, alanita, bastnaesita, euxenita, apatita e lantanita. Este último é de ocorrência no Brasil, perto de Curitiba, Paraná. A química das TR é predominantemente iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes.

O Y é considerado terra rara por apresentar íon trivalente positivo, com núcleo de gás nobre e raio atômico e iônico próximos dos valores dos elementos Tb e Dy. Já o escândio do Grupo III, juntamente com o Y e o La, tem raio atômico menor e possui comportamento químico que permite situá-lo entre o Al e os lantanídeos. Os elementos de TR possuem potenciais de ionização relativamente baixos, sendo altamente eletropositivos e essencialmente iônicos, formando cátions trivalentes. Alguns lantanídeos podem apresentar íons bivalentes ou tetravalentes, mas esses são sempre menos estáveis que os trivalentes. Os íons bivalentes e tetravalentes mais estáveis são formados pelos elementos que apresentam configurações f^0 e f^7 ou f^{14} , como é o caso do Ce^{4+} (f^0), Tb^{4+} (f^7) Eu^{2+} (f^7) e Yb^{2+} (f^{14}) [53].

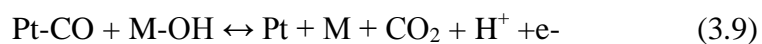
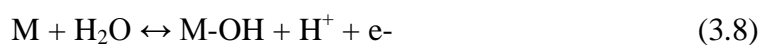
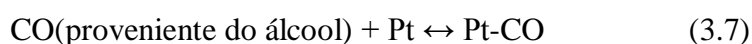
As terras raras apresentam o fenômeno de “contração lantanídica”, ou seja, significativa diminuição do tamanho dos átomos e dos íons formados com o aumento do número atômico. Assim, o La tem o maior e o Lu, o menor raio atômico. Esse fenômeno é causado pela blindagem imperfeita de um elétron por outro do mesmo orbital, pois o número de elétrons 4f aumenta escalonadamente em uma unidade quando a série lantanídica é percorrida [53]. Quando um novo elétron é adicionado, a carga

nuclear efetiva aumenta, causando a redução em tamanho de volume da configuração interna 4fn. Apesar disso, os íons lantanídicos são relativamente grandes (raios de 0,85 a 1,06Å) quando comparados com elementos de transição (Cr^{3+} 0,60Å, Fe^{3+} 0,65Å). Muitos lantanídeos apresentam íons coloridos, o que se deve às transições f-f. É interessante observar que as cores se repetem em duas séries, La a Gd e Lu a Gd [53, 56].

O estado trivalente é característico de todas as terras raras, formando óxidos do tipo R_2O_3 , os quais formam espécies oxigenadas com diferentes estados de oxidação na faixa de potencial de operação de uma célula a combustível (0,3 a 0,6 V), estas propriedades são interessantes para o estudo da oxidação eletroquímica do etanol [57]. Entretanto, a origem do aumento da atividade em catalisadores binários ainda não é completamente entendida. Há duas teorias amplamente aceitas para explicar este aumento de atividade: o mecanismo bifuncional [58] e o efeito eletrônico [59-60].

3.3.3.1 MECANISMO BIFUNCIONAL E EFEITO ELETRÔNICO

No mecanismo bifuncional o álcool se adsorve preferencialmente na Pt, enquanto o segundo metal (M= Sn, Ru, Rh, entre outros) produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados, os quais oxidam o CO a CO_2 , deixando os sítios de Pt livres para novas adsorções do álcool. O mecanismo pode ser visto nas equações (3.7-3.9) abaixo [61-62]:



O exemplo mais conhecido de metal que atua dessa forma é o rutênio. Esse metal sofre oxidação em um potencial de 0,2 V menos positivo que da platina pura. Portanto, denomina-se mecanismo bifuncional, porque a platina atua na quebra das ligações H-H, O-H, C-H e C-C, enquanto o rutênio, na forma de seus óxidos superficiais, promove a oxidação química do CO fortemente adsorvido [46].

No efeito eletrônico ocorre o enfraquecimento da energia de ligação entre a Pt e o CO adsorvido devido a forte interação entre a Pt e o segundo elemento na liga,

resultando na modificação das propriedades eletrônicas da platina por um segundo metal, causando um decréscimo na força de ligação do CO à superfície do catalisador [63,64]. Explicando de forma mais específica, a modificação nas propriedades eletrônicas diz respeito ao esvaziamento ou preenchimento da banda 5d da platina, causado pela interação com o segundo ou terceiro metal do sistema catalítico [65] ou pela dependência desse parâmetro com o tamanho de partícula [66].

Acredita-se que o mecanismo bifuncional seja o responsável pela maior tolerância de alguns eletrocatalisadores ao CO, porém, ainda existem muitos debates relacionados ao real mecanismo de tolerância ao CO [67].

3.3.3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

Como as reações eletródicas nas células a combustível são reações de adsorção de espécies eletroativas na superfície dos eletrocatalisadores, sua atividade catalítica é fortemente dependente do tamanho de partícula, da uniformidade da distribuição do metal sobre o suporte, da forma, da área e da estrutura e composição superficiais do eletrodo [68]. Tais dependências justificam os recentes esforços no desenvolvimento de novos métodos de preparação de nanopartículas suportadas em carbono [31,68-69].

Os recentes desenvolvimentos e investigações dos métodos de preparação de nanopartículas metálicas, suportadas com propriedades eletrocatalíticas para uso em células a combustível, utilizam um suporte condutor de alta área superficial com o objetivo de se obter maior uniformidade na distribuição e aumentar a área superficial do metal exposta para a reação. Dessa forma, o controle do tamanho das partículas metálicas e uma boa distribuição destas sobre o suporte melhoram suas propriedades eletrocatalíticas [31,69].

Dentre as diferentes metodologias estudadas na literatura tem-se observado que os métodos de impregnação e da redução química do metal precursor por borohidreto de sódio não possibilitam um controle satisfatório do tamanho e da distribuição das nanopartículas metálicas formadas. O método coloidal tem a vantagem de produzir nanopartículas metálicas pequenas, uniformes e bem distribuídas, no entanto, essa metodologia de preparação é bastante complexa e apresenta um alto custo, o qual poderia não ser economicamente viável para aplicação em grandes processos industriais [31]. Uma alternativa a esta metodologia tem sido o emprego do método da redução por álcool, desenvolvido no laboratório de células a combustível do IPEN-CNEN. Nesta

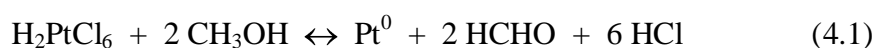
metodologia, o procedimento é simples e reprodutível: i) as nanopartículas obtidas são da ordem de 1 a 4 nm com boa distribuição no suporte de carbono; ii) o tamanho das nanopartículas pode ser controlado alterando as condições de preparação como escolha do álcool, temperatura de redução, quantidade e variedade do agente estabilizante, concentração do íon metálico e uso de aditivos e iii) as dispersões obtidas são bastante estáveis [47,70-73].

4. EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores PtSn/C+terras raras (Ce, Er, La, Nd) e os eletrocatalisadores PtRu/C+terras raras (Ce, Er, La, Nd) foram preparados pelo método da redução por álcool [74-75], com 20% em massa de metal em lotes de 200 mg.

O método da redução por álcool foi desenvolvido para preparar dispersões coloidais de nanopartículas com tamanhos e distribuição bem uniformes. O método da redução por álcool consiste no refluxo de uma solução alcoólica contendo o íon metálico na presença de um agente estabilizante, normalmente um polímero. O álcool funciona como solvente e agente redutor ao mesmo tempo, sendo oxidado a aldeídos e cetonas (Eq. 4.1).



Os sais de platina ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –Aldrich), de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –Aldrich), nas composições desejadas, foram ancorados num suporte constituído de uma mistura de 85% carbono mais 15% óxido de terras raras (Ce, Er, La, Nd –Aldrich). Os eletrocatalisadores PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras foram preparados nas razões atômicas (50:50) com 20% de massa de metal em relação à massa total do eletrocatalisador. A composição 50:50 foi escolhida por ser a que apresenta melhores resultados para a oxidação eletroquímica do metanol e etanol [76], quando consideramos eletrocatalisadores PtRu/C e PtSn/C preparados pelo método da redução por álcool. Uma otimização de 15% de terras raras no suporte de carbono foi observado por Oliveira Neto e colaboradores [17], a qual foi adotada para este trabalho.

No procedimento de preparação de eletrocatalisadores pelo método da redução por álcool, os sais metálicos, na proporção desejada e o suporte são adicionados a uma solução de etilenoglicol/água (75/25, v/v). A mistura resultante foi submetida ao processo de refluxo por 3 horas. Ao final do processo a suspensão foi filtrada e o sólido resultante lavado com água em excesso para remover os íons cloreto, sendo em seguida, seco em estufa a 70°C por 2 horas.

Na Figura 4.1 é mostrado o fluxograma da preparação dos eletrocatalisadores PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras pelo método da redução por álcool.

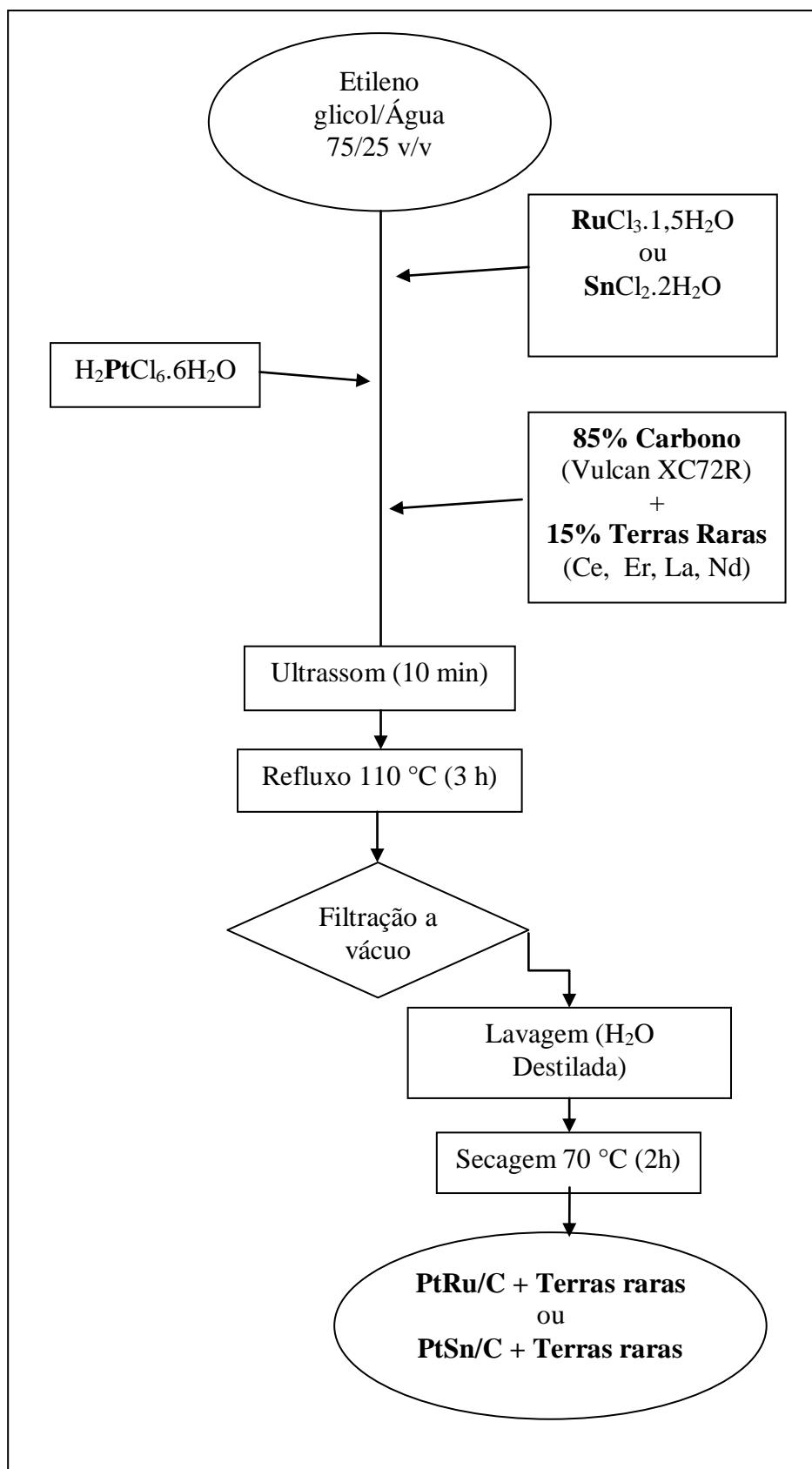


Figura 4.1 Fluxograma do método de preparação de eletrocatalisadores via redução por álcool.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETROCATALISADORES

Os eletrocatalisadores PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras foram caracterizados por métodos físico-químicos, fazendo uso das técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados eletroquímicos, apresentados neste trabalho, foram obtidos por meio da técnica de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de camada fina porosa.

Para avaliar o desempenho em condições reais de operação foram feitos estudos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol.

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica semi-quantitativa, integrada ao microscópio eletrônico, utilizada para identificar a composição elementar de uma amostra. Durante o experimento de microanálise de raios X, a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons e, elétrons de camadas internas dos átomos da amostra são ejetados. Com a vacância gerada, os elétrons de maior energia tendem a ocupar o estado vacante e, para isso, liberam energia na forma de raios X. A quantidade de energia liberada pelos elétrons, quando vão de uma camada exterior para uma camada interior, depende do nível de energia inicial e final, e como o átomo possui estados específicos, ele então pode ser identificado. O resultado da análise de EDX é um espectro na forma de picos que indicam os níveis de energia do salto, a integração dos picos correspondentes ao elemento desejado indica a porcentagem relativa do elemento presente na amostra [77].

O aparelho utilizado para microanálise de EDX foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips, modelo XL30, com feixe de elétrons de 20 KeV, equipado com o microanalisador EDAX, modelo DX-4. Para cada experimento uma fina camada de pó do eletrocatalisador foi compactada e colada, com fita dupla-face, sobre um porta-amostra de alumínio e introduzido no microscópio eletrônico. Foram coletados dados em quatro pontos distintos e aleatórios da amostra e o resultado final, apresentado neste trabalho, corresponde a uma média destes pontos.

4.2.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de difração são produzidos sempre que a luz atravessa ou é refletida por uma estrutura periódica, que apresenta um padrão o qual se repete regularmente. Para que o padrão de difração seja bem evidente, o comprimento de onda da luz incidente deve ser aproximadamente igual à distância que se repete na estrutura periódica em um retículo cristalino. As distâncias entre os átomos são da ordem do comprimento de onda dos raios X, assim, estes são a radiação mais adequada para este propósito. Ao incidir raios X sobre a estrutura cristalina, seus átomos se convertem em centros osciladores e emitem sua radiação em todas as direções. Trata-se de um processo de dispersão coerente, no qual os raios, dispersos de cada átomo, se reforçam ou se anulam mutuamente em determinadas direções do espaço, desde que as distâncias percorridas sejam ou não múltiplos do comprimento de onda da radiação X (Lei de Bragg). Os difratômetros de raios X funcionam de forma a garantir o ângulo de Bragg para a formação dos fenômenos de difração de raios X (gerados pelo equipamento) através dos retículos cristalinos das amostras. O contador do equipamento mede a intensidade do feixe difratado em toda a faixa de ângulos 2θ e registra no difratograma.

As análises dos difratogramas de raios X permitem a obtenção de informações quanto à estrutura cristalina dos catalisadores, bem como a estimativa do tamanho médio de cristalito do catalisador através da equação de Scherrer [78,79].

As medidas de difração de raios X foram obtidas utilizando-se um difratômetro de raios X, da Rigaku, modelo Miniflex II, com fonte de radiação de CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), varredura em 2θ de 20° a 90° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Para estes experimentos, uma pequena quantidade do catalisador foi compactada em um suporte de vidro, este foi posteriormente colocado na câmara do difratômetro de raios X, para obtenção dos resultados de difração de raios X.

O valor médio do diâmetro dos cristalitos do catalisador foi determinado pela equação de Scherrer (Equação 4.2), considerando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura CFC da platina e suas ligas, pois no intervalo de 2θ entre 60° e 75° não há contribuições do carbono [78].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos. Neste trabalho, foi utilizado o valor de $K = 0,9$, admitindo-se cristalitos esféricos; λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Segundo a literatura, o valor de β pode ser dado, na prática, apenas como a largura da meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e θ é o ângulo de Bragg, em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220).

Os parâmetros de rede para os eletrocatalisadores podem ser calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220), a partir da Equação 4.3 [19].

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{sen } \theta} \quad \text{Equação 4.3}$$

A limitação da técnica de DRX na caracterização de eletrocatalisadores para PEMFC reside no fato de que as larguras dos picos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula, de tal forma que apenas partículas com um diâmetro maior que 2 nm podem ser determinadas. Além disso, somente fases cristalinas podem ser registradas, ou seja, fases amorfas existentes permanecem não detectadas no difratograma de raios X. O parâmetro de rede da fase cfc (estrutura cúbica de face centrada) da Pt pode ser calculado utilizando-se dados da posição angular de θ_{max} na reflexão (220) dos difratogramas.

4.2.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [20] fornece informações sobre o tamanho e a distribuição de nanopartículas no suporte. Além disso, podemos determinar, por meio de MET de alta resolução (HRTEM), os parâmetros de rede das partículas e assim comprovar a formação de ligas. Para partículas aproximadamente de 1 a 5 nm o MET é decididamente indispensável, já que o tamanho da partícula e, também, a superfície específica do metal (que está relacionada ao tamanho da partícula) são fundamentais para o julgamento da atividade catalítica de um sistema.

O MET utiliza feixe de elétrons para formar imagens ampliadas de uma amostra. A principal vantagem do uso de elétrons no lugar da luz visível, para formação de imagens, é que os elétrons podem fornecer um poder de resolução até mil vezes maior (0,2 nm) que os melhores e mais modernos microscópios óticos (200 nm) [80].

No caso do MET, a fonte de iluminação é um feixe de elétrons que atravessa a amostra, gerando uma imagem ampliada (em uma tela digital ou numa placa fotográfica) com áreas claras e escuras de proporcionais densidade e espessura das diferentes regiões da amostra. O microscópio eletrônico de transmissão é alimentado por um sistema de geração de alta tensão e opera sob alto-vácuo, onde a passagem dos elétrons pela coluna do microscópio é controlada por lentes eletromagnéticas.

Para os estudos de MET, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL, modelo JEM-2100 (200 kV). Foi preparada uma suspensão de cada catalisador em 2-propanol, onde esta foi homogeneizada em um sistema de ultrassom. Posteriormente, uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro), com um filme de carbono. Em média, foram feitas 5 micrografias para cada amostra, de forma que a coleção de dados permitisse a construção de histogramas que representassem a distribuição do tamanho de partículas. Foram medidas digitalmente cerca de 200 partículas em cada amostra para construção dos histogramas e para o cálculo do tamanho médio de partícula.

Foi possível a determinação de grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, bem como o tamanho médio das nanopartículas e, como mencionado, a construção de histogramas representando a distribuição do tamanho de partículas [20].

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter o perfil voltamétrico dos eletrocatalisadores preparados, utilizando-se do eletrodo de camada fina porosa, permitindo assim a comparação do desempenho.

Em uma célula eletroquímica, com dois eletrodos, o potencial do eletrodo de trabalho não pode ser definido exatamente. Para que o potencial seja definido, introduz-se na célula um terceiro eletrodo (eletrodo de referência), podendo assim medir correntes mínimas em relação ao eletrodo de trabalho.

Para os estudos eletroquímicos, utilizou-se o potenciostato/galvanostato, Microquímica (modelo MQPG01, Brasil), acoplado a um microcomputador do tipo IBM-PC com software da própria Microquímica. Para todos os experimentos voltamétricos e cronoamperométricos os resultados de corrente foram normalizados por grama de Pt.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de vidro, de um compartimento, e três eletrodos (Fig. 4.2). Foi utilizado, como eletrólito, uma solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico saturada com nitrogênio; como eletrodo de referência, o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH); como contra eletrodo, foi utilizada uma placa de platina platinizada, de área geométrica de $2,0 \text{ cm}^2$, soldada a um fio de platina.

Os estudos foram feitos no intervalo de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,8 \text{ V}$, com uma velocidade de varredura igual a 10 mV.s^{-1} . Os experimentos foram executados primeiro na ausência de álcool e nas concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, respectivamente, em solução saturada com N_2 a temperatura ambiente.

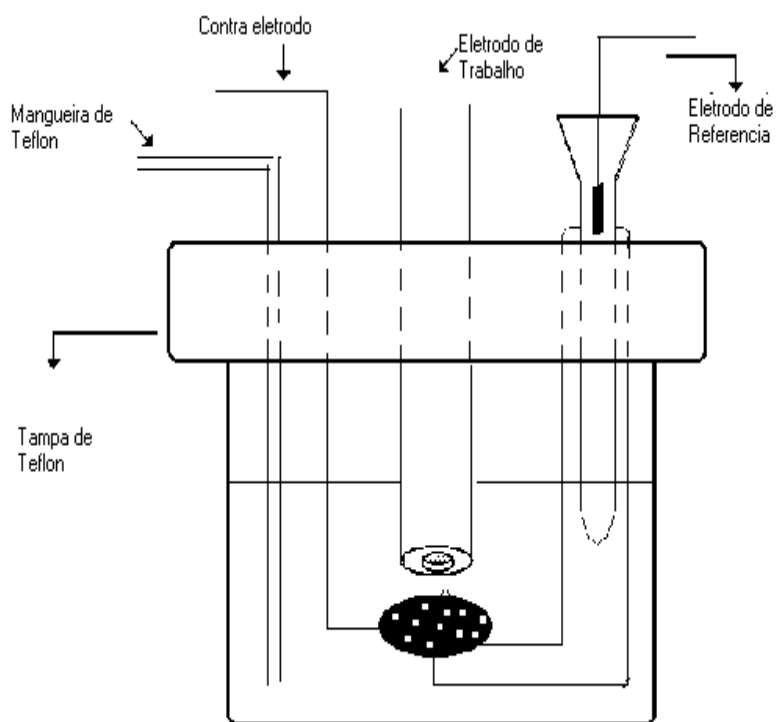


Figura 4.2. Célula Eletroquímica composta de três eletrodos, eletrodo de referência reversível de hidrogênio, contra eletrodo de platina e o eletrodo de camada fina porosa (trabalho).

Na técnica de cronoamperometria, fixa-se um valor de potencial de forma instantânea, com o auxílio de um potenciostato observa-se o comportamento da corrente em função do tempo. Os estudos eletroquímicos por cronoamperometria foram realizados em soluções com concentrações de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de etanol, em presença de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, no potencial de 500 mV por 30 minutos.

Os valores de corrente obtidos nestes experimentos foram expressos em Ampères (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas ($\text{A.g}_{\text{Pt}}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada pelo produto entre a massa de eletrocatalisador, utilizada no eletrodo de trabalho, e sua porcentagem de platina. A normalização por grama de platina foi utilizada considerando que a adsorção do etanol ocorre somente sobre os sítios ativos de platina na temperatura ambiente.

4.2.2.1 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO (ELETRODO DE CAMADA FINA POROSA)

Uma forma rápida para a avaliação de eletrocatalisadores nas reações de oxidação é utilizar o eletrodo de camada fina porosa [81], o qual é preparado pela mistura de 20 mg do catalisador com 3 gotas de Teflon em um béquer com 50 mL de água, sob agitação, em um sistema de ultrassom por 10 minutos. Posteriormente, esta mistura é filtrada sob vácuo em filtro de membrana (Millipore HAWP04700, poro de 0,45 μm).

A mistura ainda úmida é, então, retirada do filtro, com auxílio de uma espátula, e colocada sobre a cavidade do eletrodo, fazendo-se uma leve pressão e procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. Um esquema deste eletrodo é mostrado na Figura 4.3.

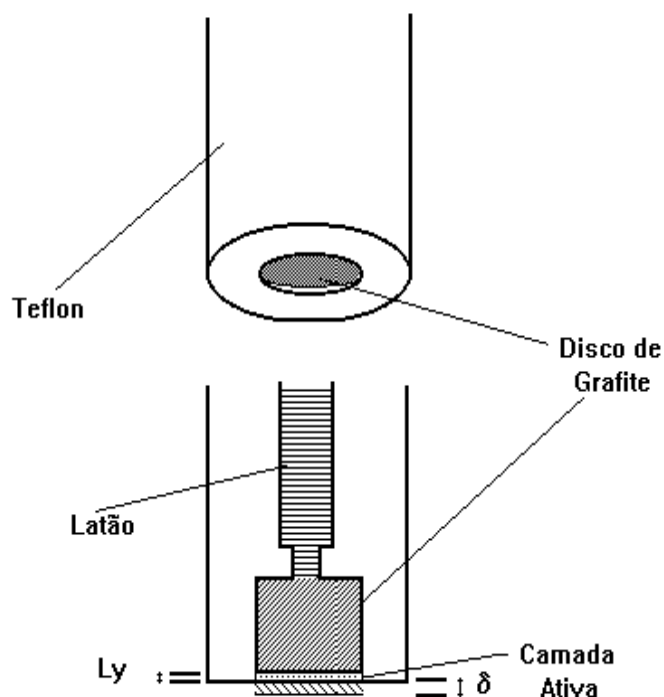


Figura 4.3 Diagrama do eletrodo de disco rotatório com camada fina porosa [82].

4.2.3 TESTES EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL

Para os testes em célula a combustível unitária, alimentada diretamente por etanol, são necessários os tratamentos dos eletrólitos comerciais (membrana Nafion®), bem como a utilização dos eletrocatalisadores preparados para confecção dos eletrodos de difusão gasosa (EDG) e a montagem dos conjuntos eletrodos membrana (MEA do inglês *Membrane Electrode Assemblies*).

O sistema membrana/eletrodos (MEA) mais os espaçadores são acondicionados em placas de grafite com dois orifícios, sendo que um deles permite a entrada do gás que alimenta a célula e o outro é o responsável pela saída do excesso de gás que não reagiu. Os gases passam através de câmara de umidificação, onde são aquecidos e saturados com vapor de água, em seguida, são distribuídos uniformemente pelo eletrodo através de canais em forma de serpentina, pontuais ou com formas específicas, presentes entre os dois orifícios das placas de grafite. Estas placas contêm ainda orifícios para a entrada de um termopar e um conjunto de resistências que permitem a programação e o controle de temperatura.

O sistema compactado e parafusado permite a mobilidade da célula e, assim, podem ser conectados aos coletores de corrente. A célula, já montada, é monitorada por uma estação de trabalho (Figura 4.4), que permite o controle da temperatura da câmara de umidificação, da pressão e da vazão dos gases reagentes, além do controle de corrente e potencial. As células podem ser alimentadas com hidrogênio e oxigênio, e podem ter sua montagem modificada para operar com metanol ou etanol. A linha de nitrogênio é controlada somente por um rotâmetro e as vazões de hidrogênio e oxigênio são controladas por controladores de vazão mássica, utilizando-se, entretanto, rotômetros para visualização.

O hidrogênio é umidificado, antes de ser introduzido na célula, por um sistema de umidificação apropriado, instalado na entrada do ânodo e, quando se usa metanol ou etanol, o umidificador é instalado no cátodo da célula. A célula é conectada à carga dinâmica, que recebe a corrente elétrica produzida pela mesma. Este equipamento permite variar a corrente (carga), para a determinação da curva de polarização (Potencial X Densidade de corrente). As temperaturas dos diversos sistemas e da célula são controladas com controladores microprocessados.

Os testes foram realizados em célula eletroquímica com uma área geométrica de $5,0 \text{ cm}^2$. A Figura 4.4 ilustra uma estação de testes para os estudos em uma célula a combustível alimentada diretamente por álcool.



Figura 4.4. Estação de Teste da Electrocell para os estudos em uma célula a combustível.

4.2.3.1 TRATAMENTO DA MEMBRANA NAFION®

Para os estudos em célula a combustível foi utilizada a membrana Nafion® 117 (DuPont™) como eletrólito. As membranas foram cortadas nas dimensões de 10 cm x 10 cm e foram quimicamente pré-tratadas com H_2O_2 (3%) e com H_2SO_4 (1 mol L⁻¹) a 80 °C para remover eventuais impurezas orgânicas e minerais, respectivamente. Antes dos tratamentos químicos e entre o intervalo de um tratamento e outro as membranas

foram imersas em H₂O destilada a 80 °C. A duração de cada etapa de tratamento é de uma hora. Após os tratamentos com H₂O₂ e H₂SO₄ os tratamentos em água destilada se repetiram por 3 vezes seguidas.

4.2.3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Para a preparação dos eletrodos que foram empregados nos estudos em células a combustível, foi utilizada a membrana Nafion[®] 117 (DuPont[™]) como eletrólito, e para a camada difusora (GDL do inglês *Gas Diffusion Layer*), empregada na confecção de todos os MEA's, usou-se o tecido de carbono (EC-CC1-060T), o qual é tratado com PTFE (35%) e fornecido pela *ElectroChem Inc.*

A camada catalítica do cátodo foi preparada com o catalisador comercial Pt/C E-TEK (20% de Pt em massa, lote: C0740621), com 1 mg de Pt.cm⁻² e 30% de Nafion[®]. Para a preparação da camada catalítica do ânodo foram utilizados 1 mg de Pt.cm⁻² dos eletrocatalisadores preparados e Nafion[®] (dispersão 5% DE520 da DuPont[™]).

As camadas catalíticas preparadas foram aplicadas manualmente sobre o tecido de carbono, pela técnica de pintura por pincel, até a total transferência da carga catalítica. Em seguida, para a formação do MEA, os dois eletrodos preparados foram prensados junto à membrana de Nafion[®], a 125 °C por 2 minutos, a uma pressão de 5 toneladas (ou 225 kgf.cm⁻²).

As medidas de polarização foram realizadas em uma célula unitária ElectroChem com placas de grafite, para distribuição do combustível do tipo serpentina (5 cm² de área geométrica), com o oxigênio umidificado externamente, usando uma garrafa umidificadora à temperatura de 85 °C. Foram realizados experimentos com pressões no cátodo, de 1 bar e 2 bar, enquanto que o ânodo foi mantido à pressão atmosférica.

A temperatura da célula foi ajustada para 100 °C, sendo que o ânodo da célula foi alimentado com o álcool (etanol), na concentração de 2 mol.L⁻¹, com um fluxo de aproximadamente 2 mL min⁻¹. Os testes mediu o potencial da célula em função da densidade de corrente, com intervalo de 10 s de um ponto a outro.

A avaliação do desempenho de uma célula a combustível se faz, geralmente, pelo estudo de sua curva de polarização, que relaciona o potencial da célula com a densidade de corrente.

Na Figura 4.5 é apresentado um desenho esquemático dos componentes e de como foi feita a montagem da célula a combustível alimentada diretamente por etanol

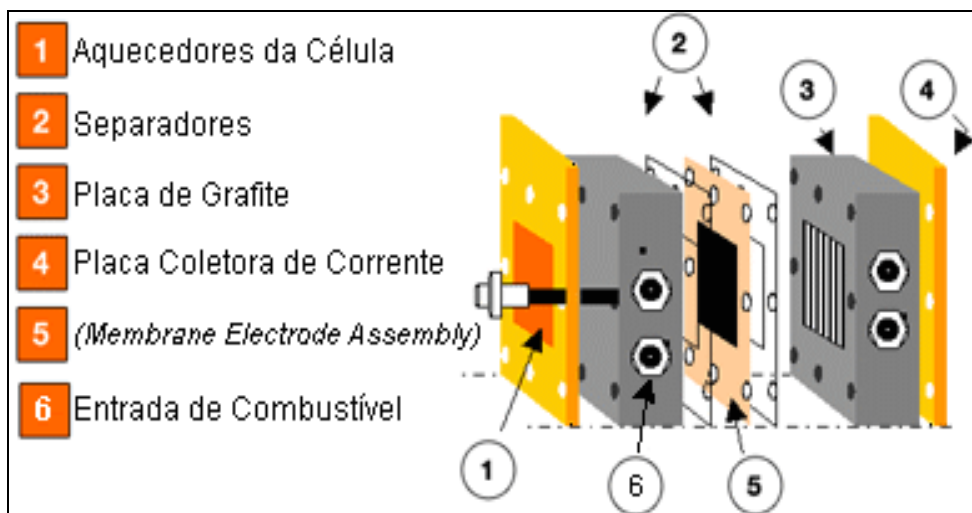


Figura 4.5 - Desenho esquemático em vista explodida dos componentes da célula a combustível tipo *PEMFC* utilizada, importada da empresa *ElectroChem*.

As curvas apresentadas neste trabalho são resultados da média de pelo menos três ensaios. Os MEA's foram previamente ativados em testes de polarização com hidrogênio e oxigênio antes dos testes de eletro-oxidação direta do etanol.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam as composições atômicas nominais e razão atômica, obtidas através da técnica de EDX para os catalisadores PtRu/C-terras raras e PtSn/C-terras raras. Além dos tamanhos médio dos cristalitos, obtidos a partir dos difratogramas de raios X (Figura 5.1 e 5.2) utilizando a equação de Scherrer [19].

Tabela 5.1. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce e PtSn/C–La preparados pelo método da redução por álcool.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
PtSn/C	50:50	55 :45	2,6
PtSn/C – Er	50:50	63 :37	3,0
PtSn/C – Nd	50:50	57 :43	< 2
PtSn/C – Ce	50:50	52 :48	2,1
PtSn/C – La	50:50	56 :44	4,1

Tabela 5.2. Razões atômicas, tamanho médio de cristalito para os diferentes eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La preparados pelo método da redução por álcool.

Eletrocatalisador	Razão atômica nominal	Razão atômica EDX	Tamanho médio de cristalito (nm)
PtRu/C	50:50	50:50	2.6
PtRu/C–Er	50:50	49:51	< 2.0
PtRu/C–Nd	50:50	49:51,	< 2.0
PtRu/C–Ce	50:50	52:48	2.1
PtRu/C–La	50:50	49:51	3.0

Os resultados mostraram que as razões atômicas dos diferentes eletrocatalisadores, preparados pelo método da redução por álcool, são bastante similares às composições nominais de partida, comprovando que o método foi bastante efetivo para produção dos eletrocatalisadores propostos.

Para os cálculos de tamanho médio foram selecionados os planos cristalinos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores, isto foi feito a fim de evitar a interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo.

O tamanho médio de cristalito está na faixa de 2,0 e 4,0 nm para PtSn/C-terras raras, enquanto que para PtRu/C-terras raras o tamanho está entre 2,0 e 3,0 nm, indicando que esta metodologia é bastante promissora para a preparação dos eletrocatalisadores propostos.

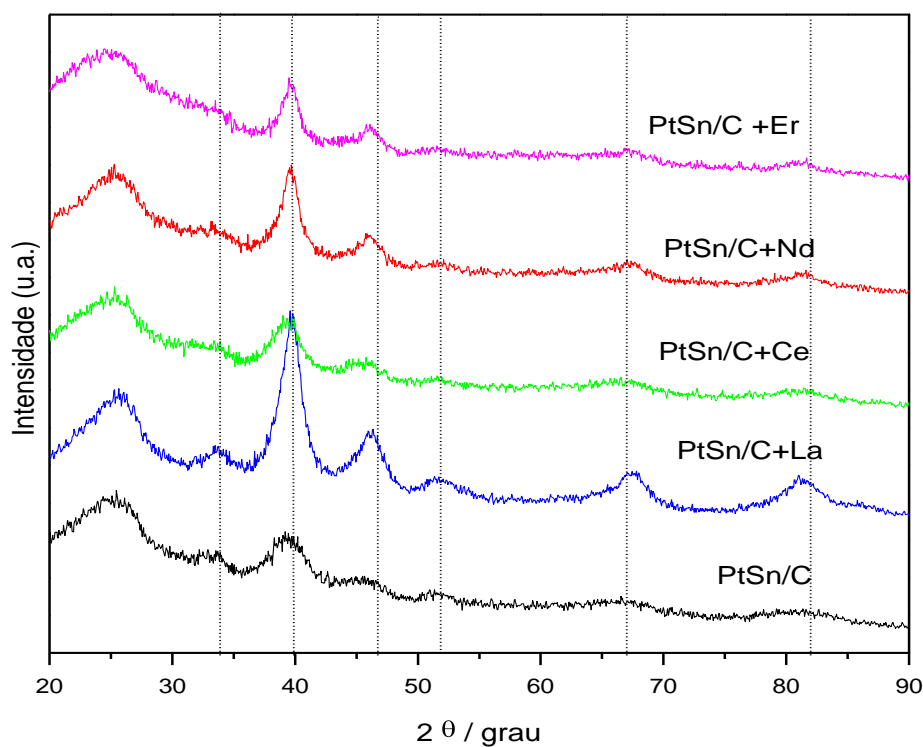


Figura 5.1. Difractogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtSn/C-terras raras preparados pelo método da redução por álcool.

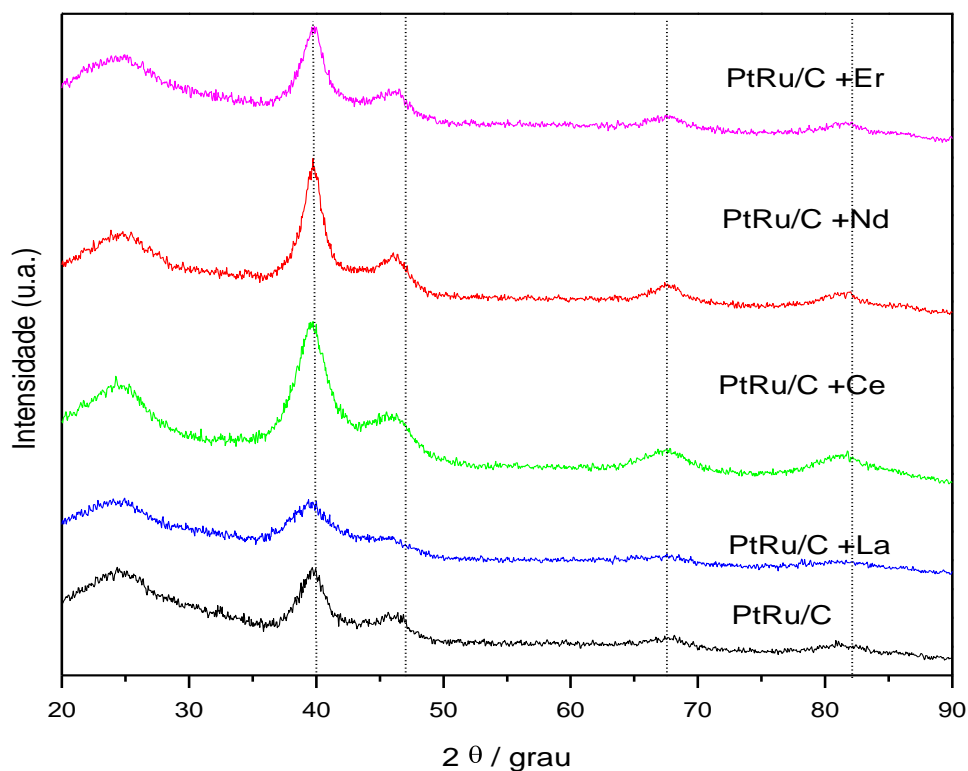


Figura 5.2. Difratogramas de raios X correspondentes aos eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras preparados pelo método da redução por álcool.

Em todos os difratogramas de raios X, observou-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado ao suporte de carbono. Também foram observados os quatro picos de difração em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$, 47° , 67° e 82° associados aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, da estrutura cúbica de face centrada (CFC) de platina e ligas de platina.

Os difratogramas dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce e PtSn/C–La também indicaram a presença de dois picos em aproximadamente $2\theta = 34^\circ$ e 52° os quais foram identificados como uma fase SnO₂.

A presença de óxidos de estanho nos eletrocatalisadores binários é de extrema importância, pois estes poderiam facilitar a oxidação dos intermediários fortemente adsorvidos sobre a superfície de platina. Estes óxidos poderiam resultar numa melhor atividade do eletrocatalisador para as reações estudadas, além do início da oxidação do combustível ocorrer em menores potenciais quando comparado com platina pura.

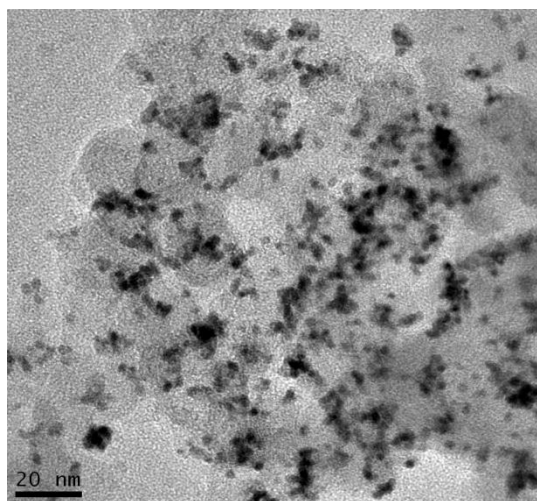
Os difratogramas dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La mostraram apenas os planos cristalinos correspondente à estrutura cúbica de face centrada de platina e suas ligas. Nenhum pico cristalino

correspondente à fase de rutênio foi observado. Entretanto, não é possível afirmar que não haja a presença de rutênio, pois as fases deste elemento poderiam ser amorfas e por meio dessa técnica somente fases cristalinas podem ser observadas.

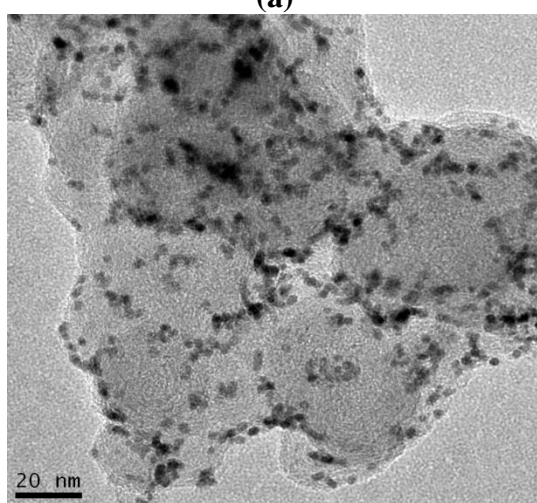
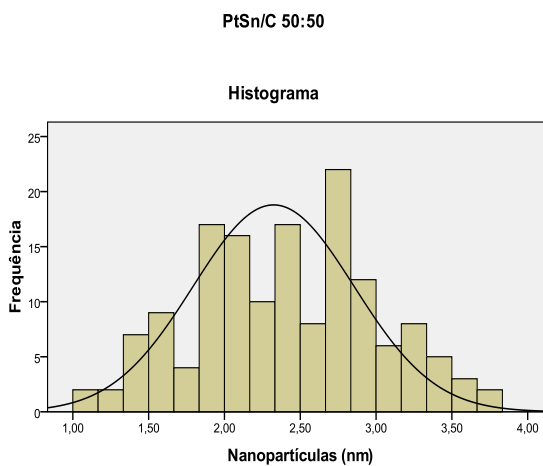
5.1.2 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram usadas para avaliar a distribuição e o tamanho médio das partículas dos eletrocatalisadores de PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras, preparados pelo método de redução por álcool. Os histogramas foram construídos baseados na contagem de cerca de 200 nanopartículas.

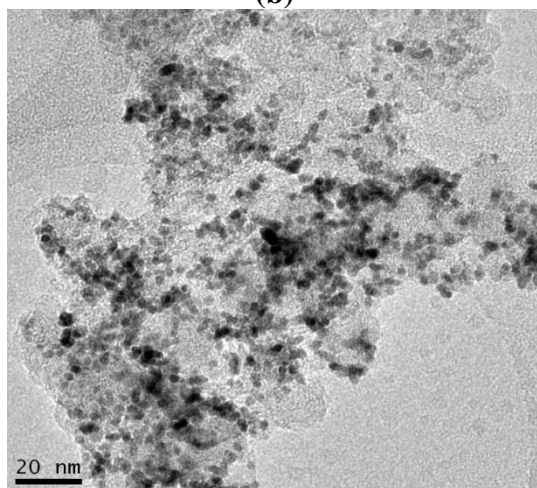
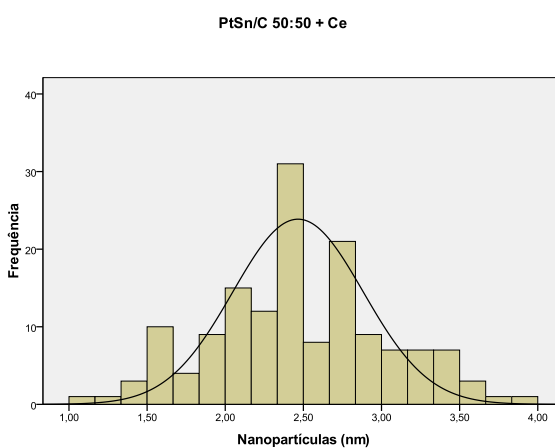
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce e PtSn/C–La são mostradas na Figura 5.3 e as imagens obtidas para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La são mostradas na Figura 5.4.



(a)



(b)



(c)

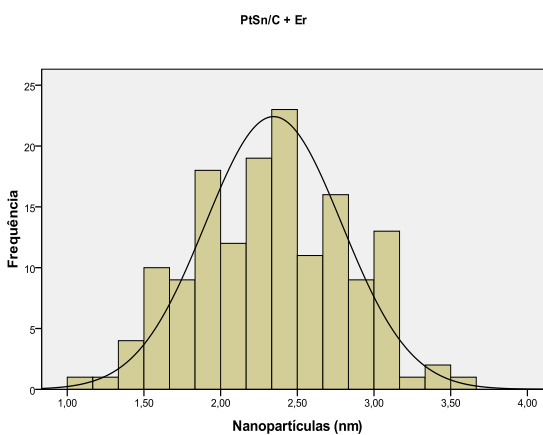
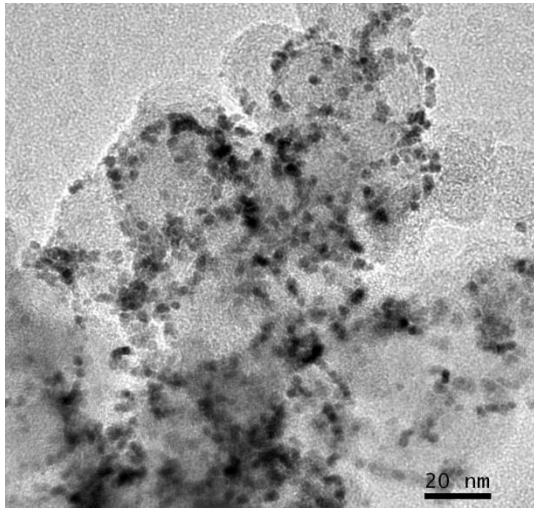
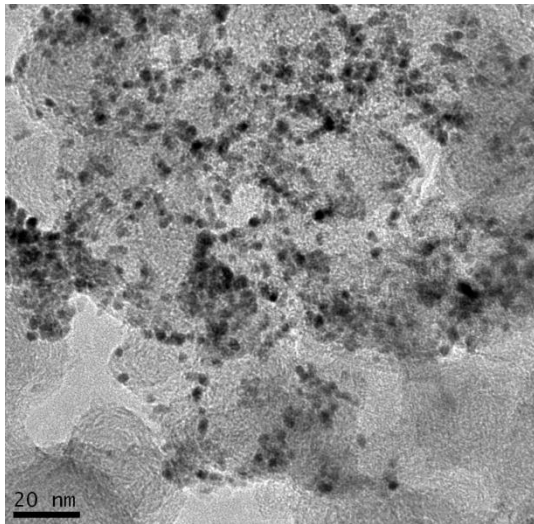
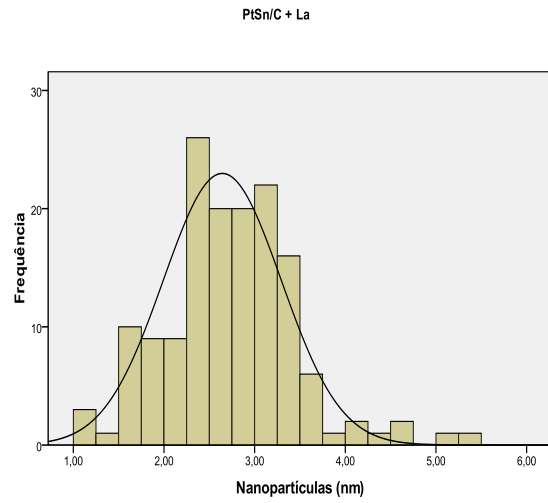


Figura 5.3 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool: (a) PtSn/C, (b) PtSn/C-Ce, (c) PtSn/C-Er.



(d)



(e)

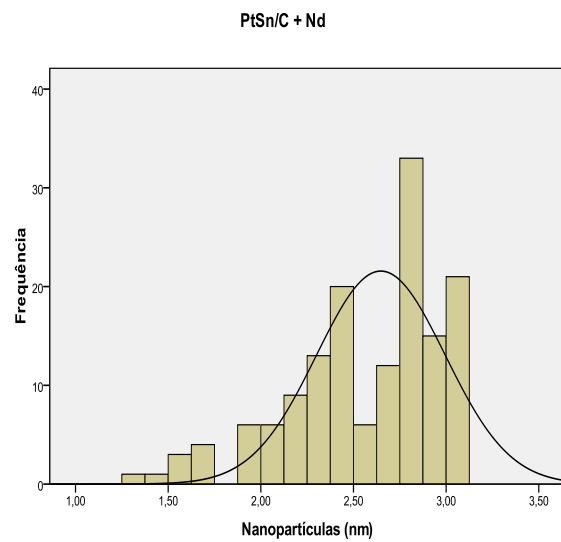


Figura 5.3 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool: (d) PtSn/C-La, (e) PtSn/C-Nd.

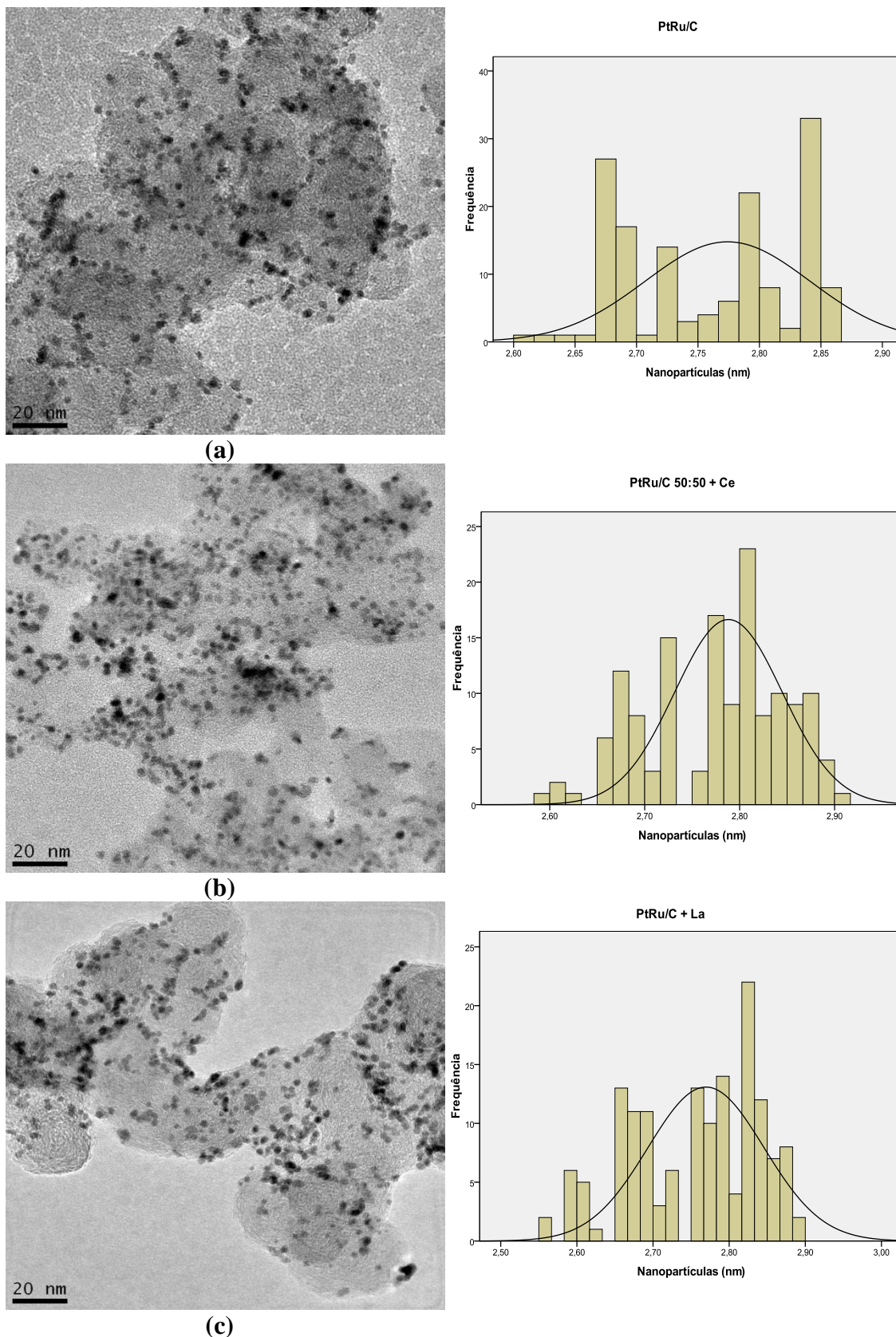


Figura 5.4 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool: **(a)** PtRu/C, **(b)** PtRu/C-Ce, **(c)** PtRu/C-La.

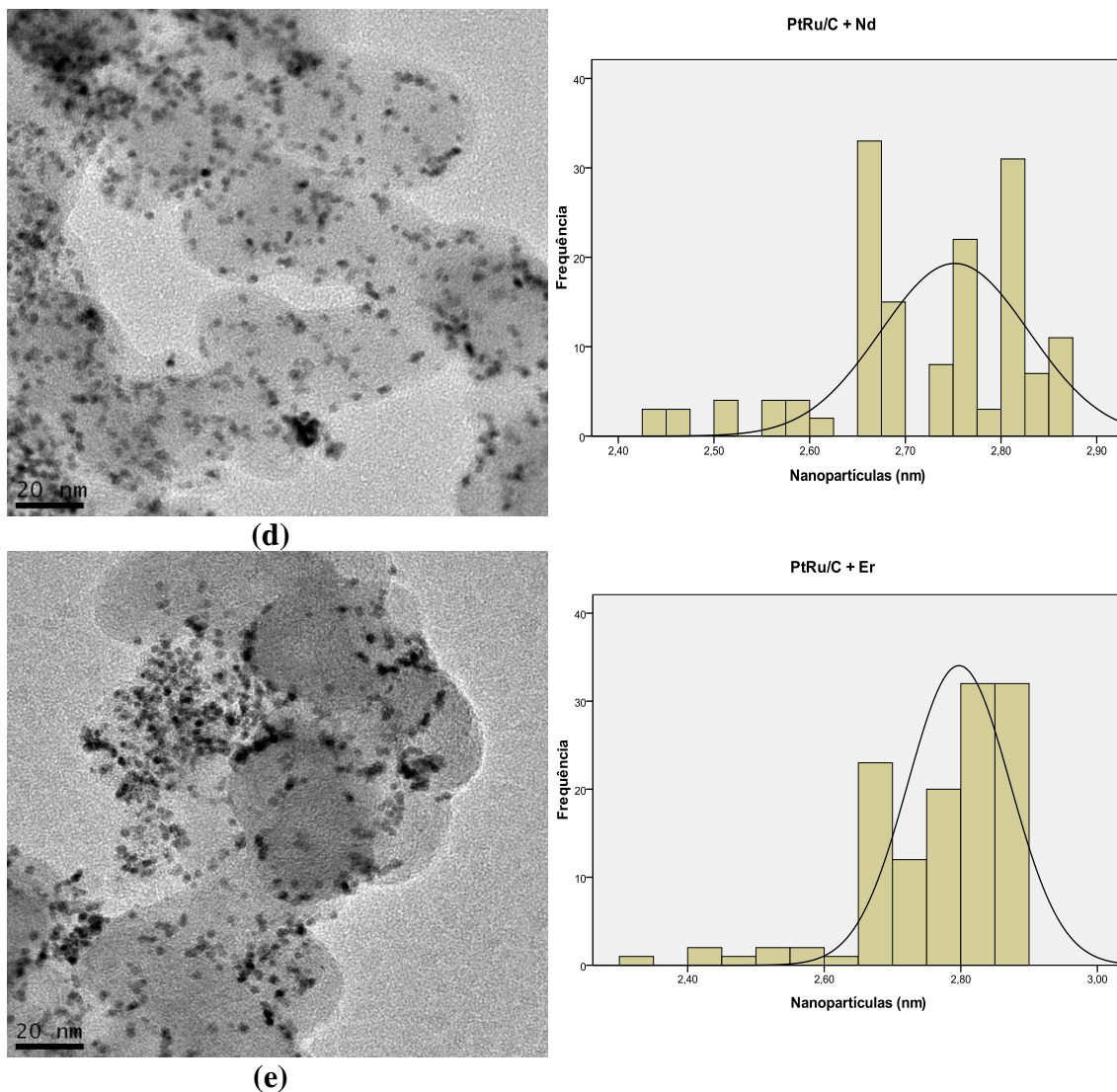


Figura 5.4 Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão e distribuição dos tamanhos de partícula dos eletrocatalisadores, preparados pelo método de redução por álcool: **(d)** PtRu/C-Nd, **(e)** PtRu/C-Er.

Todos os eletrocatalisadores de PtSn/C e PtRu/C preparados pelo método da redução por álcool apresentam uma boa distribuição das nanopartículas no suporte de carbono. Os eletrocatalisadores de PtSn/C-terras raras apresentam tamanhos de nanopartículas entre 2 e 4 nm, enquanto que os eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras foi medido entre 1 e 3 nm. Estes resultados estão em acordo com os resultados de difração de raios X, confirmando que esta metodologia proposta é promissora para a preparação de eletrocatalisadores para a oxidação do etanol.

5.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

5.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Nas figuras 5.5 e 5.6 estão apresentados os voltamogramas cíclicos para todos os electrocatalisadores preparados, tomando como base os sistemas PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol.

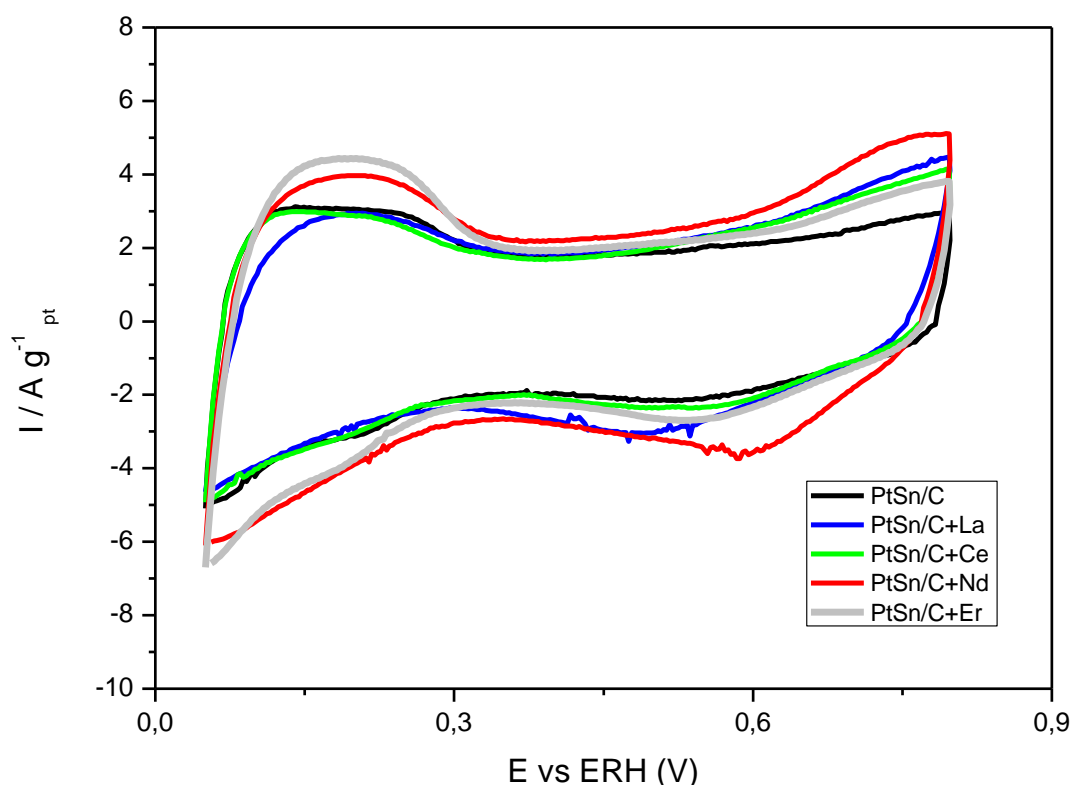


Figura 5.5 Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol.

Os voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtSn/C-terras raras não apresentam uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,4) bem definida quando comparados com os electrocatalisadores de Pt/C [82-83], este comportamento é característico de ligas de platina. Um aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8) também foi observado para todos os electrocatalisadores preparados com terras raras, o que poderia ser atribuído a um aumento de espécies oxigenadas provenientes da presença das terras raras na composição do catalisador [15].

Na varredura catódica também são vistos alguns processos de redução para potenciais próximos a 0,6 V, este processo pode estar associado à redução dos óxidos de platina, estanho e terras raras formados durante a varredura anódica.

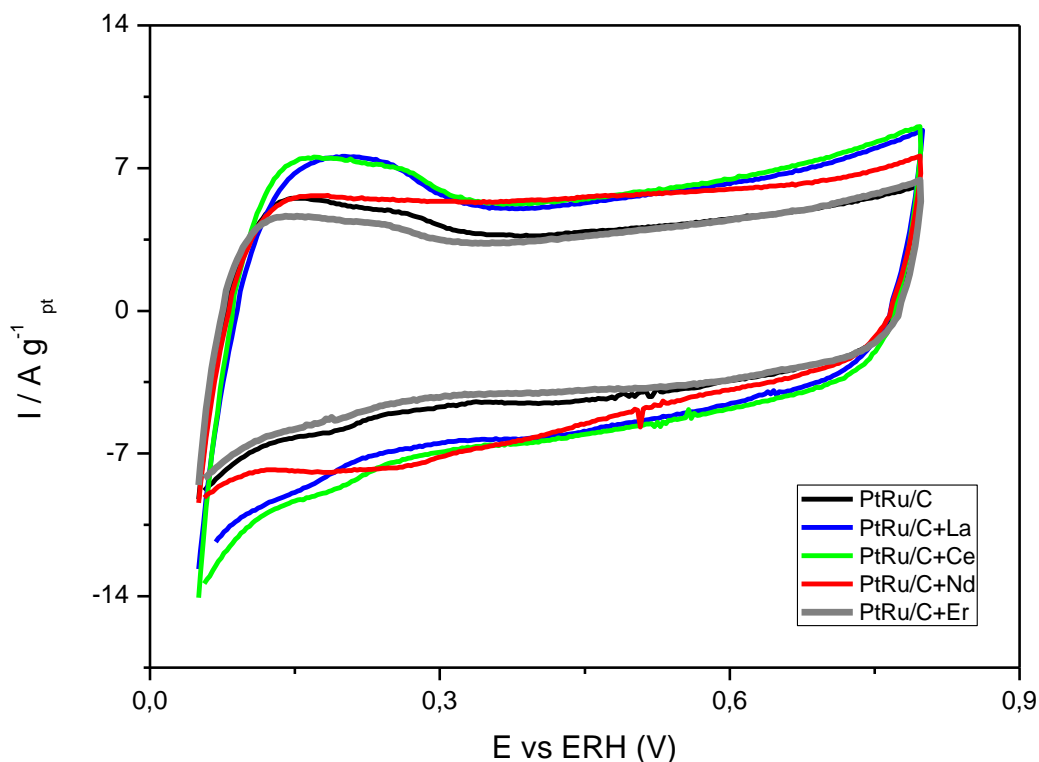


Figura 5.6 Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} e na ausência de etanol.

Os voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C-terras raras também não apresentam uma região de adsorção/dessorção de hidrogênio (0,05 a 0,4) bem definida quando comparados com os eletrocatalisadores de Pt/C em acordo com os resultados para PtSn/C+terras raras e a mesma discussão apresentada anteriormente pode ser considerada.

Um aumento da corrente na região da dupla camada elétrica (0,4 a 0,8) também foi observado para todos os eletrocatalisadores preparados, com exceção de PtRu/C e PtRu/C–Er, o que poderia ser atribuído a um número menor de espécies oxigenadas formadas, que poderiam ser provenientes da presença da platina, rutênio e terras raras na composição do catalisador.

Os voltamogramas cíclicos para oxidação eletroquímica do etanol utilizando os eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La, PtRu/C,

PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La, na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e 1 mol L^{-1} de etanol, são mostrados nas Figuras 5.7 e 5.8.

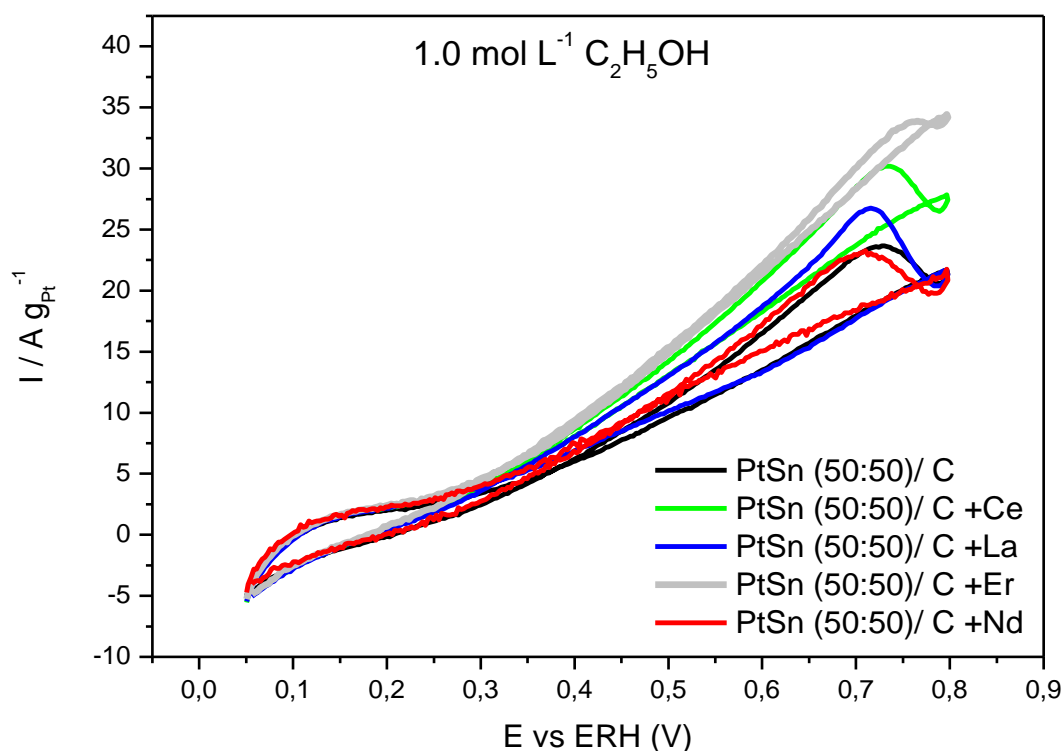


Figura 5.7 Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol usando electrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Observa-se para os voltamogramas cíclicos na presença de etanol (Figuras 5.7 e 5.8) um decréscimo nos valores de correntes na região de adsorção de hidrogênio (0,05 a 0,4 V) em relação ao voltamograma cíclico na ausência de etanol (Figuras 5.5 e 5.6). Este efeito está relacionado à adsorção de moléculas de etanol na superfície do electrocatalisador, as quais poderiam causar uma desativação parcial do electrocatalisador ou inibição do processo de adsorção de hidrogênio sobre os sítios catalíticos de platina.

Os electrocatalisadores PtSn/C–Er, PtSn/C–Ce e PtSn/C–La apresentaram um melhor desempenho em relação ao catalisador de PtSn/C no potencial de interesse de aplicações tecnológicas (0,3 a 0,5 V), entretanto, o electrocatalisador de PtSn/C–Er foi o mais ativo que as demais formulações preparadas. Este resultados atestam o efeito benéfico da adição de terras raras no electrocatalisador sintetizado pelo método da

redução por álcool. Já o electrocatalisador PtSn/C-Nd apresentou um comportamento similar ao catalisador PtSn/C na região de interesse tecnológico.

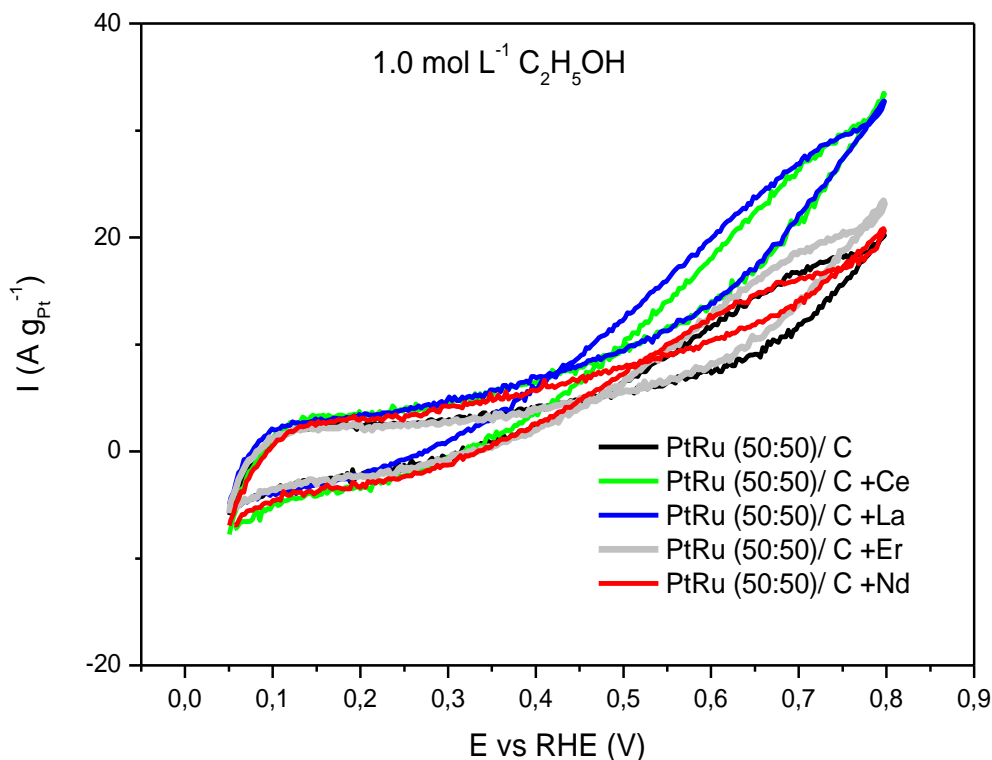


Figura 5.8. Voltamogramas cíclicos para a oxidação do etanol usando electrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Todos os electrocatalisadores PtRu/C-terras raras apresentaram um melhor desempenho para a oxidação do etanol com relação ao electrocatalisador PtRu/C, entretanto, os electrocatalisadores PtRu/C–La e PtRu/C–Ce foram mais ativos que as demais formulações preparadas. Estes resultados também atestam o efeito benéfico da adição de terras raras ao sistema PtRu/C. Por meio dos resultados electroquímicos é possível concluir que a melhor atividade observada para os catalisadores PtRu/C–La e PtRu/C–Ce poderia estar relacionada ao mecanismo bifuncional.

5.2.2 CRONOAMPERIOMETRIA

Os experimentos de cronoamperimetria foram realizados para avaliar o desempenho dos electrocatalisadores preparados ao longo do tempo de operação (Figuras 5.9 e 5.10). Os resultados com a técnica de cronoamperimetria foram obtidos em 0,5

mol.L⁻¹ de H₂SO₄ e 1,0 mol.L⁻¹ de etanol, em um potencial de 0,5 V versus ERH, considerando o tempo de operação de 1800 segundos. Este potencial é escolhido por estar contido na faixa de interesse tecnológico das células a combustível etanol direto (0,3 – 0,6 V).

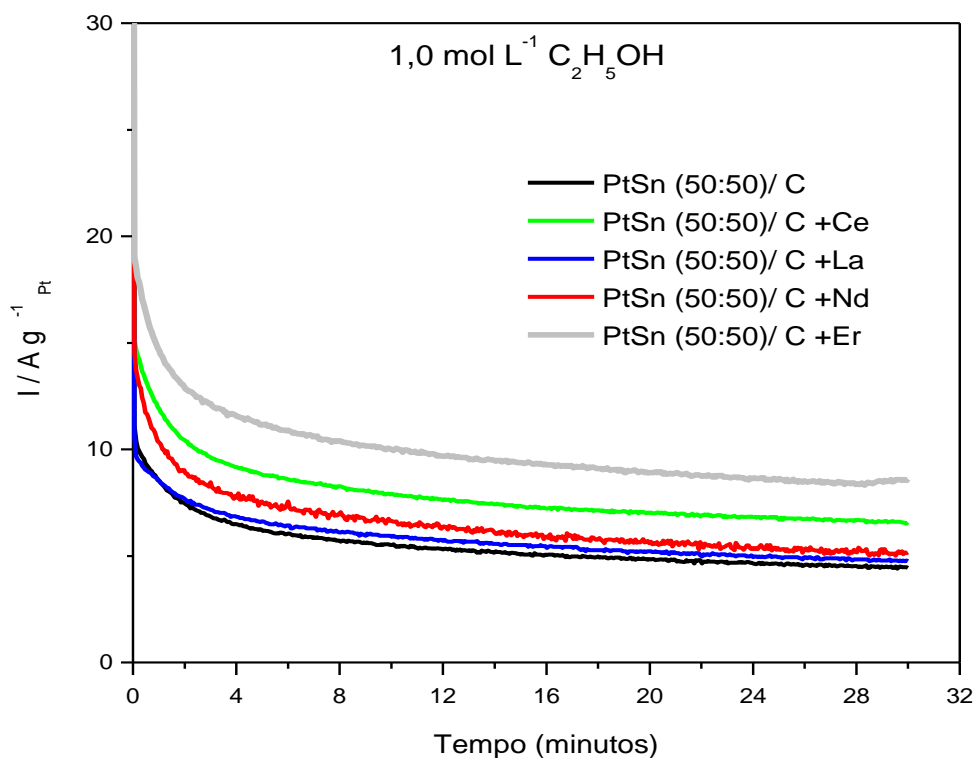


Figura 5.9 Curvas cronoamperiométricas em 1,0 mol L⁻¹ de etanol em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, em potencial anódico de 500 mV, durante 30 minutos, para os eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C–Er, PtSn/C–Nd, PtSn/C–Ce, PtSn/C–La.

Em todas as curvas cronoamperiométricas há uma acentuada queda de corrente nos primeiros 4 minutos, posteriormente, os valores de corrente praticamente permanecem constantes até 30 minutos. A queda inicial pode ser causada pelo envenenamento do catalisador, devido à adsorção do CO e resíduos de hidrocarbonetos provenientes da oxidação incompleta do etanol.

Os valores de corrente obtidos para a oxidação do etanol dos eletrocatalisadores PtSn/C+terras raras foram sempre superiores àqueles obtidos para PtSn/C em acordo com os experimentos de voltametria cíclica. Os valores finais de densidade de corrente por massa depois de operar em 0,5 V versus ERH, por 30 minutos, apresentaram a seguinte ordem de atividade PtSn/C-Er > PtSn/C-Ce > PtSn/C-Nd > PtSn/C-La > PtSn/C.

Oliveira Neto e colaboradores [17-18] mostraram em seus estudos que, para a eletro-oxidação do etanol, o acetaldeído e ácido acético foram os principais produtos formados para o eletrocatalisador PtSn/C, enquanto que para o eletrocatalisador PtSn/C-CeO₂ o principal produto formado final foram CO₂ e ácido acético. O aumento da atividade para a eletro-oxidação do etanol foi resultante da adição de terras raras, e esta poderia ser atribuída ao mecanismo bifuncional, onde as terras raras favorecem a formação de espécies oxigenadas quimissorvidas e promove a oxidação de monóxido de carbono ou intermediários na superfície da platina. Contudo, os maiores valores de corrente observados poderiam estar relacionados a uma maior formação de ácido acético, ou seja, prevalece o mecanismo de oxidação via 4 elétrons.

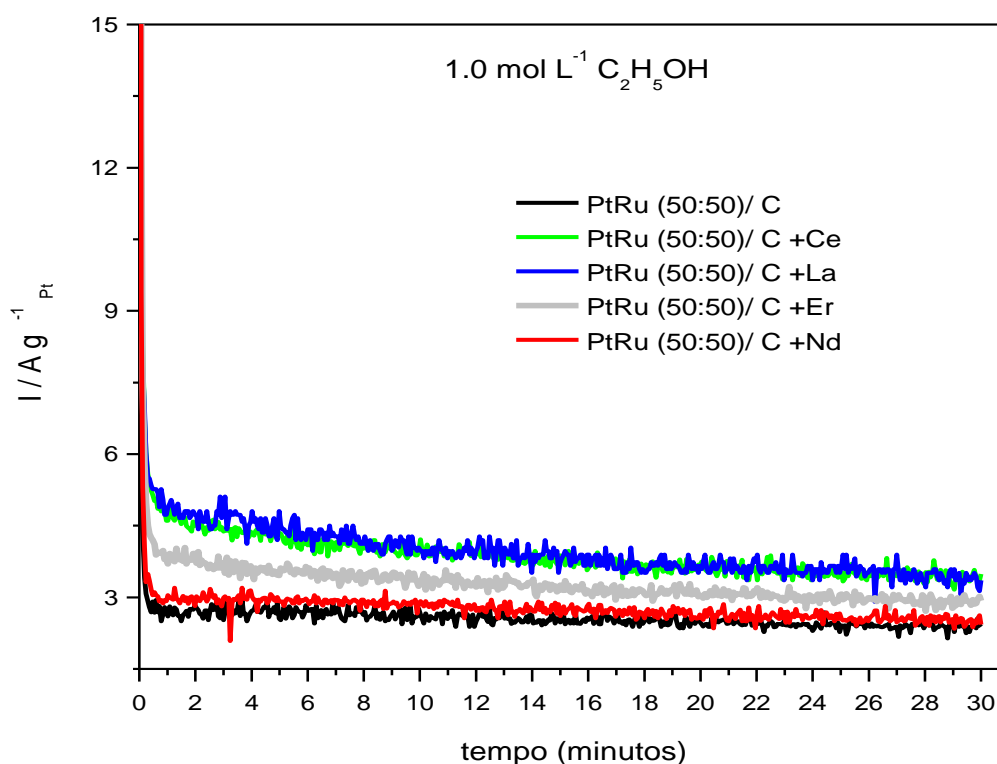


Figura 5.10 Curvas cronoamperiométricas em 1,0 mol.L⁻¹ de etanol em solução 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, em potencial anódico de 500 mV, durante 30 minutos, para os eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La.

Também foi observado para os catalisadores PtRu/C-terras raras uma acentuada queda de corrente inicial nos primeiros 4 minutos de operação no potencial de 500 mV, posteriormente, os valores de corrente praticamente permanecem constantes até 30 minutos. Os eletrocatalisadores PtRu/C-Ce, PtRu/C-La e PtRu/C-Er apresentaram

maiores valores de corrente com relação aos eletrocatalisadores PtRu/C-Nd e PtRu/C, preparados pelo método da redução por álcool. Estes resultados também estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica.

5.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL ALIMENTADAS COM ETANOL

As Figuras 5.11 e 5.12 ilustram os desempenhos para os eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C-Er, PtSn/C-Nd, PtSn/C-Ce, PtSn/C-La, PtRu/C, PtRu/C-Er, PtRu/C-Nd, PtRu/C-Ce e PtRu/C-La para a eletro-oxidação de etanol em condições reais de operação, ou seja, foram realizados testes em células a combustível alimentadas diretamente por etanol. Os estudos foram realizados em células a combustível unitária de 5 cm², com uma pressurização de 2 bar na saída de oxigênio no cátodo, minimizando-se assim o efeito de crossover.

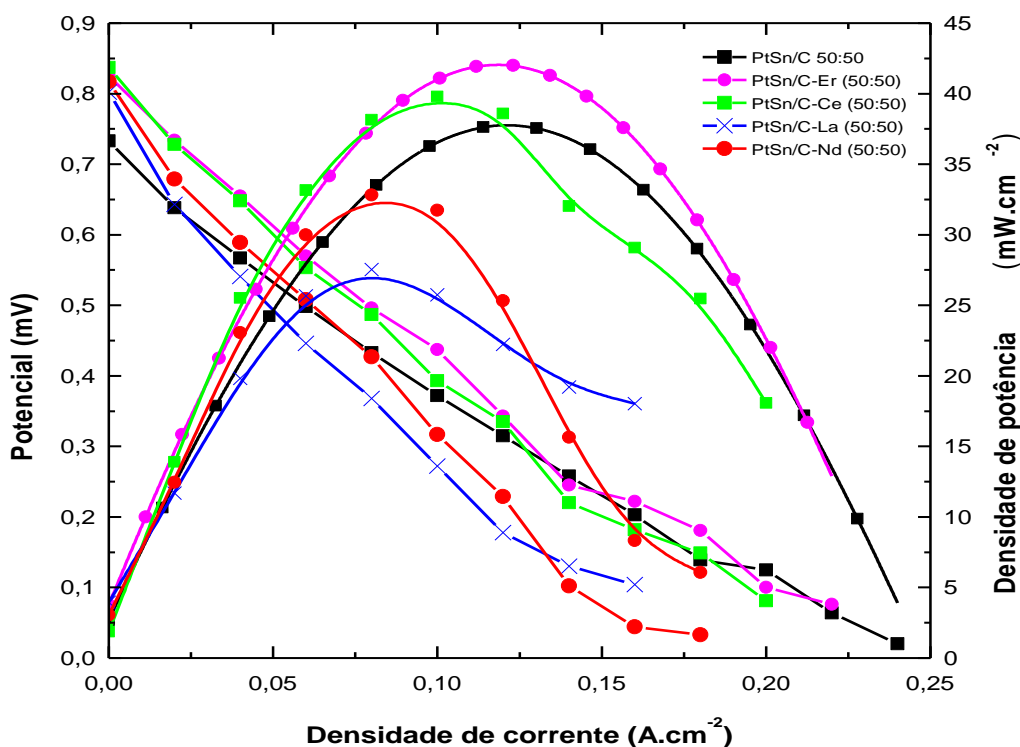


Figura 5.11 Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtSn/C, PtSn/C-Er, PtSn/C-Nd, PtSn/C-Ce e PtSn/C-La para a eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do combustível e 500 mL.min⁻¹ de O₂.

Os eletrocatalisadores PtSn/C–Er e PtSn/C–Ce apresentaram um desempenho superior ao sistema PtSn/C, PtSn/C–Nd e PtSn/C–La no potencial de 400 mV. O potencial de circuito aberto dos sistemas PtSn/C–Er e PtSn/C–Ce também foi superior ao potencial de circuito aberto do sistema PtSn/C e demais catalisadores PtSn/C-terras raras preparados. Estes resultados confirmam o efeito benéfico da adição de algumas terras raras na síntese de eletrocatalisadores PtSn/C, entretanto, o catalisador que apresentou melhor desempenho para a eletro-oxidação do etanol foi o eletrocatalisador PtSn/C–Er.

A literatura é deficiente de estudos com catalisadores PtSn/C-terras raras para células a combustível alimentadas diretamente por etanol. Esta informação mostra a relevância dos resultados obtidos neste trabalho e aponta uma possível contribuição que este pode dar à literatura.

Uma maior contribuição futura poderia ser dada em relação aos estudos em células a combustível, onde levasse em consideração um maior tempo de operação ou temperaturas mais altas de operação. Um estudo da estabilidade, durabilidade do catalisador e, por consequência, uma melhora da cinética da reação ou, até mesmo, estudos de voltametria cíclica que levassem em conta as mudanças estruturais do eletrocatalisador em função dos números de ciclos.

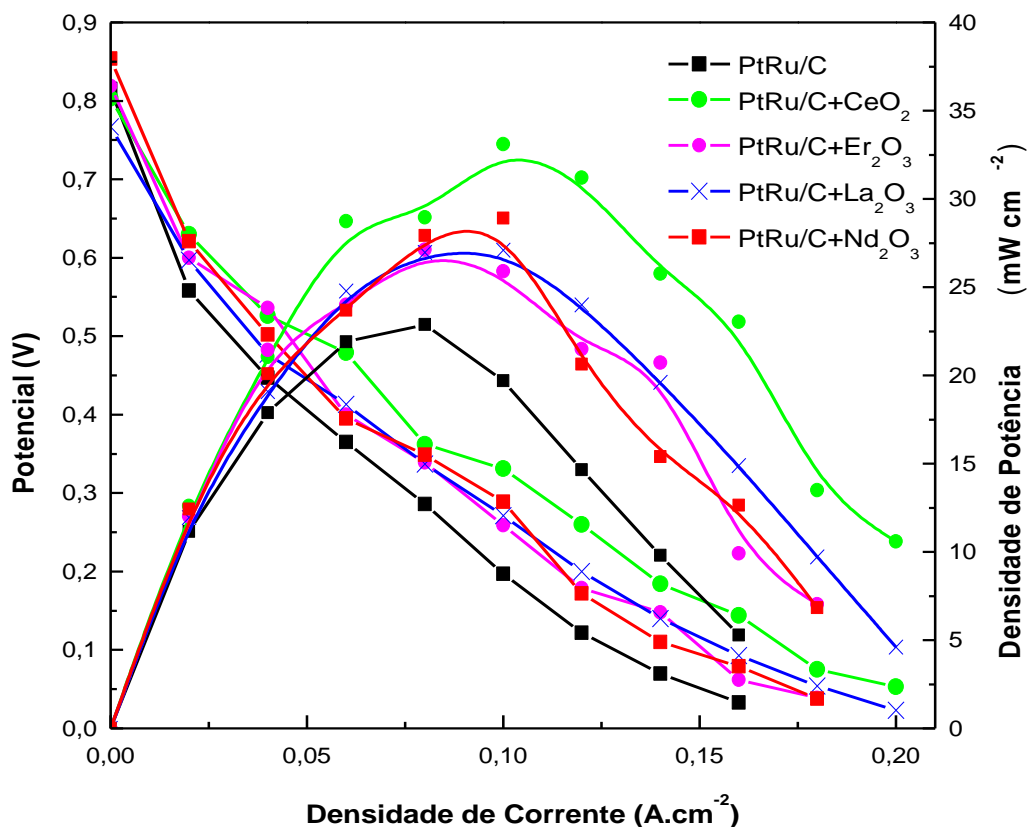


Figura 5.12 Curvas de polarização dos eletrocatalisadores PtRu/C, PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce e PtRu/C–La para a eletro-oxidação do etanol em uma célula unitária, com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ do combustível e 500 mL.min⁻¹ de O₂.

Os eletrocatalisadores PtRu/C–Er, PtRu/C–Nd, PtRu/C–Ce mostraram um desempenho superior em relação aos eletrocatalisadores PtRu/C frente à eletro-oxidação do etanol, sendo que o sistema PtRu/C foi mais efetivo apenas em relação ao sistema PtRu/C–La. Os resultados também confirmam o efeito benéfico da adição de algumas terras raras nas sínteses de eletrocatalisadores PtRu/C em acordo com os resultados obtidos para os sistemas PtSn/C.

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol, foram construídas as tabelas 5.3 e 5.4, onde foram apresentados os resultados referentes ao potencial de circuito aberto e a densidade de corrente em 400 mV para todos os catalisadores preparados.

Tabela 5.3 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etanol, levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para os catalisadores PtSn/C-terras raras.

Eletrocatalisador	Densidade de corrente (400 mV) mA.cm⁻²	Potencial de Circuito Aberto (mV)	Potência (mW)
PtSn/C	90	730	35
PtSn/C–Er	110	830	42
PtSn/C–Ce	100	840	39
PtSn/C–Nd	85	820	33
PtSn/C –La	70	800	28

Tabela 5.4 Resultados obtidos em células a combustível alimentadas diretamente por etano, levando-se em consideração o potencial de circuito aberto, a densidade de corrente em 400 mV e a potência máxima para os catalisadores PtRu/C-terras raras.

Eletrocatalisador	Densidade de corrente (400 mV) mA.cm⁻²	Potencial de Circuito Aberto (mV)	Potência (mW)
PtRu/C	50	820	22
PtRu/C–Ce	80	803	31
PtRu/C–Er	60	820	27
PtRu/C–Nd	60	850	28
PtRu/C–La	45	790	20

Uma análise da potência máxima obtida para os diferentes sistemas de eletrocatalisadores, preparados pelo método da redução por álcool e empregados nos estudos em células a combustível, indicaram que os sistemas PtSn/C-Er e PtSn/C-Ce foram mais efetivos para a eletro-oxidação do etanol em relação aos demais eletrocatalisadores preparados. Estes resultados atestam o efeito benéfico da adição de terras raras ao sistema PtSn/C, conforme já tínhamos relatado nos resultados anteriores

obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados também confirmaram que os sistemas PtSn/C são mais efetivos para a eletro-oxidação do etanol em relação a PtRu/C.

6. CONCLUSÕES

O método da redução por álcool permitiu obter PtSn/C-terras raras e PtRu/C-terras raras mais ativos para a eletro-oxidação do etanol do que eletrocatalisadores PtSn/C e PtRu/C, indicando o efeito benéfico da adição de terras raras na síntese de eletrocatalisadores binários.

Os resultados de EDX confirmaram que as composições atômicas obtidas para todos os eletrocatalisadores preparados estão próximas aos valores nominais de partida, mais uma vez confirmando que a metodologia empregada é bastante efetiva na preparação destes sistemas de eletrocatalisadores.

Os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X permitiram concluir que todos os materiais preparados apresentaram uma estrutura cúbica de face centrada típica da platina e suas ligas.

Os catalisadores de PtSn/C- terras raras, além da estrutura cúbica de face centrada, apresentam fases de óxidos de estanho presentes em sua composição. A partir da equação de Scherrer foi possível obter tamanho médio de partículas para os eletrocatalisadores de PtSn/C-terra raras e PtRu/C-terras raras preparados pelo método da redução por álcool. Os resultados mostraram tamanhos médios de partículas entre 2,0 e 4,0 nm para PtSn e 2 a 3,0 para PtRu, mostrando que a metodologia proposta é eficiente na preparação de eletrocatalisadores e indicando que as condições de síntese propostas resultam em tamanhos de cristalitos otimizados para a eletro-oxidação do etanol. Os resultados com a técnica de microscopia eletrônica também estão de acordo com os resultados de difração de raios X.

As curvas de polarização obtidas na célula a combustível unitária, alimentada diretamente por etanol, estão de acordo com os resultados de voltametria e cronoamperometria constatando o efeito benéfico das terras na preparação dos eletrocatalisadores e atestando que os eletrocatalisadores de PtSn/C são mais efetivos que PtRu/C para a oxidação do etanol.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Tem-se a perspectiva da realização futura de alguns experimentos complementares a este trabalho, que colaborariam para o melhor entendimento dos resultados obtidos, tais como:

i) Identificação dos produtos formados na célula a combustível, por DEMS (Diferencial Electrochemical Mass Spectroscopy) ou por meio de um cromatógrafo acoplado à saída da célula.

ii) Estudos da composição da superfície dos eletrocatalisadores com técnicas como a do NanoEDX (acoplados em MET) e XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), para uma melhor discussão quanto aos estados de oxidação e composição das espécies superficiais.

iii) Preparação de eletrocatalisadores ternários PtSnRh/C-terras raras pelo método da redução de álcool ou demais metodologias desenvolvidas no laboratório de células a combustível do IPEN-CNEN.

iv) Estudos mecanísticos da reação de oxidação de alcoóis em geral, usando a técnica de infravermelho “in situ” com transformada de Fourier (FTIR)

8. TRABALHOS RESULTANTES DO MESTRADO

RODRIGUES, R.M.S; TUSI, M.M.; CHIKASAWA, M.H.; FORBICINI, C.A.L.G.O; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; NETO OLIVEIRA, A. Preparation and characterization of PtRu/C-rare earth using an alcohol-reduction process for ethanol electro-oxidation. **Ionics (Kiel)**, v. 17, p. 189-193, 2011.

BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.S; SPINACE, E.V.; OLIVEIRA NETO, A. Preparation and Characterization of PtSn/C-Rare Earth Using an Alcohol Reduction Process for Ethanol Electro-Oxidation. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, p. 1879-1886, 2010.

RODRIGUES, R.M.S.; DIAS, R.R; FORBICINI, C.A.L.G.O; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; NETO OLIVEIRA, A. Enhanced Activity of PtRu/85%C+15% Rare Earth for Methanol Oxidation in Acidic Medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v.6, p. xx-yy, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de Células a Combustível, **Química Nova**, v. 23, n.4, p. 538-546, 2000.
- [2] FALIN, C.; SHYI-MIN, L.; YI-LIN, C.; Renewable Energy in Taiwan: Its developing status and strategy. **Energy**, v. 32, p. 1634-1646, 2007.
- [3] HARMUT, W.; LINARDI, M.; ARICO, E.M; Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 470-476, junho 2002.
- [4] KORDESCH, K.; The advancement of fuel cell systems and spin-off battery technology, **Berlin Bun. Fur Phy. Chem.**, v. 94, p. 902-12, 1990.
- [5] DU MELLE, F.; The global and urban environment: the need for clean power systems, **Journal Power Sources**, v.71, p.7-11, 1998.
- [6] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade; **Química Nova**, v. 12, p. 268-272, 1989.
- [7] KINOSHITA, K. Small-particle effects and structural considerations for electrocatalysis, **Modern Aspects of Electrochemistry**, v. 14, p. 557-637, 1982.
- [8] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283-296, 2002.
- [9] SCHLAPBACH, L.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353-358, 2001.
- [10] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [11] OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R.R.; RIBEIRO, V.A.; SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M.; Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v.31, n. 1, p. 81-88, 2006.
- [12] RIBEIRO, J.; ANJOS, D.M.; KOKOH. K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.M; OLIVI, P.; ANDRADE, A.R.; TRIMILIOSI-FILHO, G. Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.52, n., p. 6997-7006, 2007.
- [13] BAI, Y.; WU, J.; QIU, X.; XI, J.; WANG, J.; LI, J.; ZHU, W.; CHEN, L. Electrochemical characterization of Pt-CeO₂/C and Pt-Ce_xZr_{1-x}O₂/C catalysts for ethanol electro-oxidation. **Applied Catalysis**, v. 73, n. , p. 144-149, 2007.

- [14] WANG, F.; ZHENG, Y.; GUO, Y.; The promoting effect of Europium on PtSn/C catalyst for ethanol oxidation. **Fuel Cells**, v. 10, n. 6, p. 1100-1107, 2010.
- [15] OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A.Y.; BRANDALISE, M.; TUSI, M.M.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; Preparation and characterization of Pt–Rare Earth/C electrocatalysts using an alcohol reduction process for methanol electro-oxidation, **Journal of Alloys and Compounds** 476 , p. 288–291, 2009.
- [16] OLIVEIRA NETO, A.; WATANABE, A.Y.; RODRIGUES, R.M.S.; LINARDI M.; FORBICINI, C.A.L.G.O.; SPINACE, E.V.; Electrooxidation of ethanol using Pt rare earth–C electrocatalysts prepared by an alcohol reduction process, **Ionics**, v. 14, p.577–581, 2008.
- [17] OLIVEIRA NETO, A.; FARIAS, L.A.; DIAS, R.R.; BRANDALISE, M.; LINARDI, M.; SPINACE, E.V.; Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂–C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 1315-1317, 2008.
- [18] OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; ANJOS, D.M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; SPINACE, E.V. Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂–C electrocatalyst. **Journal Appl Electrochem**, v. 39, p 1153-1156, 2009.
- [19] RADMILOVIĆ, V.; GASTEIGER, H.A.; ROSS, P.N. Structure and chemical composition of a supported Pt–Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 1, p. 98-106, 1995.
- [20] KIRKLAND, A.I.; HUTCHISON, J.L. **Nanocharacterization**. 1 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- [21] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p.470-476, 2002.
- [22] EG&G TECHNICAL SERVICES INC.; SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION. **Fuel Cell Handbook**. 6 ed. Morgantown: U.S Department of Energy, 2002.
- [23] STOKER, H.S.; SEAGER, S.L.; CAPENER, R.L., Environmental and energy topics for freshman chemistry courses, **American Chemical Society**, v. 169, p. 40, 1975.
- [24] COSTAMAGNA, P.; SRINIVASAN, S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects, **Journal of Power Sources** v.102, p.242–252, 2001.
- [25] KERRES, J.A.; Development of ionomer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science** v.185, 3–27, 2001.
- [26] ISIDORA, R.A.; **Desempenho de membranas híbridas Nafion-TiO₂ e eletrocatalisadores de PtSn/C em células a combustível do tipo PEM alimentadas**

com etanol e com H₂/CO em alta temperatura. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo.

[27] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Physics Laboratory Major Research Facilities. **Neutron Imaging Facility**. Disponível em <<http://physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCells.html>> Acesso em 05 set. 2011.

[28] BRAULT, P.; ROUALD`ES, S.; CAILLARD, A.; THOMANN, A.-L.; MATHIAS, J.; DURAND, J.; COUTANCEAU, C.; L`EGER, J.-M.; CHARLES, C.; BOSWELL, R.; Solid polymer fuel cell synthesis by low pressure plasmas: a short review. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 34, p.151–156, 2006.

[29] HWANG, J.J.; CHANG, W.R.; WENG, F.B. ; SU , A.; CHEN C.K.; Development of a small vehicular PEM fuel cell system. Inter. **Journal Hydrogen Energy**, v.33, p.3801-3807, 2008.

[30] MARKLINES. **Automotive Information Platform**. Fuel Cell Technology Advancing in Fields Such as Non-fluorinated Electrolytes and Molded Separators. Disponível em: http://www.marklines.com/en/report/rep347_200502> Acesso em 05 set. 2011.

[31] SPINACE, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E.G.; LINARDI, M; GONZALEZ, E.; Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.

[32] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, São Paulo, EDUSP, p. 220, 2005.

[33] LITSTER, S.; MCLEAN, G.; PEM fuel cell electrodes. **Journal of Power Sources**, v.130, p. 61-76, 2004.

[34] TREMILIOI-FILHO, G; GONZALES, E.R.; MOTHEO, A.J.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M; LAMY, C.; Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 31-39, 1998.

[35] LIU, H.; SONG, C.; ZHANG. L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D.P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.155, n. 2, p. 95-110, 2006.

[36] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.

[37] HEINZEL, A.; BARRAGAN, V.M. A review of the state-of-the-art the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70-74, 1999.

- [38] LAMY, C.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), **Journal of Applied Electrochemistry**, v.31, p. 799, 2001.
- [39] ZHOU, W.J.; SONG, S.Q.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SUN, G.Q.; XIN, Q.; DOUVARTZIDES, S.; TSIAKARAS, P. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 1, p. 50-58, 2005.
- [40] ANTOLINI, E.; Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- [41] PRAMANIK, H., WRAG, A.A., BASU, S., Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p.1321, 2008.
- [42] LUX, K.W.; CAIRNS, E.J. Lanthanide-platinum intermetallic compounds as anode electrocatalysts for direct ethanol PEM fuel cells, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, p. A1132-A1138, 2006.
- [43] GOOTZEN, J.F.E.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry. **Langmuir**, v. 12, n. 21, p. 5076-5082, 1996.
- [44] WENDT, H. **Electrochemical Engineering, Science and Technology in Chemical and Other Industries**, Springer, 1999.
- [45] IWASITA, T; PASTOR, E. A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, **Electrochimica Acta**, v.39, p.531-537, 1994.
- [46] WENDT, H.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**, v.28, n. 6, p. 1066-1075, 2005.
- [47] OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R.R.; TUSI, M.M.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 166, n. 1, p. 87-91, 2007.
- [48] HABLE, C.T.; WRIGHTON, M.S. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix. **Langmuir**, v. 9, n. 11, p. 3284-3290, 1993.
- [49] LUHUA, J.; HAIXIA, Z.; GONGQUAN, S.; QIN, X. Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 1, p. 15-19, 2006.

- [50] SOUZA, R.F.B.; PARREIRA, L.S.; RASCIO, D.C.; SILVA, J.C.M.; NETO, E.T.; CALEGARO, M.L.; SPINACE, E.V.; NETO, A.O.; SANTOS, M.C. Study of ethanol electro-oxidation in acid environment on Pt₃Sn/C anode catalysts prepared by a modified polymeric precursor method under controlled synthesis conditions. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 6, p. 1589-1593, 2010.
- [51] SOUZA, R.F.B.; FLAUSINO, A.E.A.; RASCIO, D.C.; OLIVEIRA, R.T.S.; NETO, E.T.; CALEGARO, M.L.; SANTOS, M.C. Ethanol oxidation reaction on PtCeO₂/C electrocatalysts prepared by the polymeric precursor method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, n. 1-2, p.516–523, 2009.
- [52] NEUMANN, A.; WALTER, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. **Thermochimica Acta**, v. 445, p. 200–204, 2006.
- [53] ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Rio de Janeiro, RJ Série Tecnologia Mineral Nº 66 CETEM/CNPq 1994.
- [54] RAGHUVeer, V.; THAMPI, K.R.; XANTHOPOULOS, N.; MATHIEU, H.J.; VISWANATHAN, B. Rare earth cuprates as electrocatalysts for methanol oxidation. **Solid State Ionics**, v.140, p.263–274, 2001.
- [55] ANTOLINE, E. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen and Energy**, 2011, in press.
- [56] SANTORO, T.A.B. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores Pt-terras raras/C para células a combustível do tipo PEMFC** 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo.
- [57] OLIVEIRA NETO A.; SPINACE. E.V.; SANTORO, T.A.B.; BEJARANO M.L.M.; ARICO, E.M. ; FORBICINI, C.A.L.G.DEO. ; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol using PtLa/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Fuel Cell Seminar**, Honolulu, Hawaii, 2006
- [58] CAMARA, G.A., GIZ, M.J., PAGANIN, V.A., TICIANELLI, E.A., Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEMFC fuel cells, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.537, p. 21, 2002.
- [59] GASTEIGER, H.A., MARKOVIC, N.M., ROSS, P.N. H₂ and CO electro-oxidation on Well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the pure gases including temperature effects. **Journal of Physical Chemistry**, v.99, p. 8290, 1995.
- [60] INOUE, H. BRANKOVIC, S.R. , WANG, J.X., ADZIC, R.R., Oxygen reduction on bare and Pt monolayer-modified Ru(0001), Ru(1010) and Ru nanostructured surfaces. **Electrochimica Acta**, v.47, p.3777, 2002.

- [61] OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 55-62, 2003.
- [62] ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D.J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 2191-2199, 2008.
- [63] ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D.J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 2191-2199, 2008.
- [64] FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.
- [65] LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
- [66] MIN, M.-K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v.45, n. 25-26, p. 4211-4217, 2000.
- [67] WANG, J.G.; HAMMER, B., Theoretical study of H₂O dissociation and CO oxidation on Pt₂Mo(111), **Journal of Catalysis**, v.243, p.192, 2006.
- [68] IWASITA, T. **Handbook of Fuel Cells, Technology and Applications**, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 2003. cap. 41, Methanol and CO electrooxidation, v. 2, p. 603-624.
- [69] CHAN, K.Y.; DING, J.; REN J.; CHENG S.; TSANG, K.Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 505-516, 2004
- [70] ROTH, C.; BENKER, N.; THEISSMANN, R.; NICHOLS, R.J.; SCHIFFRIN, D.J. Bifunctional Electrocatalysis in Pt-Ru Nanoparticle Systems. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 2191-2199, 2008.
- [71] FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. **Surface Science**, v. 335, p. 353-360, 1995.
- [72] LIMA, F.H.B.; GONZALEZ, E.R. Ethanol electro-oxidation on carbon supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 2963-2971, 2008.
- [73] MIN, M.-K.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v.45, n. 25-26, p. 4211-4217, 2000.

- [74] CHEN, W. X., LEE, J. Y., LUI, Z. Microwave- assisted systemes of carbon supported Pt nanoparticles for cell applications. **Chemical Communications**, p. 2588, 2002.
- [75] SPINACÉ, E. V.; OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELLOS, T. R. R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 17, 2004.
- [76] DIAS, R.R. **Preparação e caracterização de eletrocatalisadores PtRu, PtSn, PtRh, PtSnRu, PtRuRh e PtSnRh para oxidação direta de álcoois em células a combustível tipo PEM utilizando a metodologia da redução por álcool**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, 2009.
- [77] POSTEK, M.T.; HOWARD, K.S.; JOHNSON, A.H.; McMICHAEL, K.L. **Scanning Electron Microscopy: A Student's Handbook**, Ladd Research Industries Inc., Burlington, p.305, 1980.
- [78] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-ray diffraction**, Upper Saddle River, Prentice Hall, 3ª Ed, p.664, 2001.
- [79] WELLER, M.T. **Inorganic materials chemistry**, Oxford chemistry primers, nº 23, p.92, 1994.
- [80] BUSECK, P.R.; COULEY, J.M.; EYRING, L. **High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques**, New York, Oxford Univ. Pr, p.645, 1988.
- [81] OLIVEIRA NETO, A.; VASCONCELOS, T.R.R.; DA SILVA, R.W.R.V.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 193-198, 2005.
- [82] OLIVEIRA NETO, A. **Estudos eletroquímicos sobre eletrocatalisadores a base de platina dispersos em carbono de alta área superficial**. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [83] BRANDALISE, M.; VERJULIO-SILVA, R.W.R.; TUSI, M.M.; CORREA, O.V.; FARIAS, L.A.; LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Electrooxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction, **Ionics (kiel)**, v. 15, n. 6, p. 743-747, 2005.