



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ELETROCATALISADORES  
PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL A MEMBRANA  
POLIMÉRICA TROCADORA DE PRÓTONS**

**EGBERTO GOMES FRANCO**

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

**Orientador:  
Prof. Dr. Marcelo Linardi**

**São Paulo  
2005**



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de Novos Eletrocatalisadores para Células a Combustível a Membrana Polimérica Trocadora de Prótons**

**Egberto Gomes Franco**



**TESE apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Marcelo Linardi**

**São Paulo**

**2005**

Dedico este trabalho à minha família que se superou em boa vontade nos momentos difíceis e a DEUS que tudo iniciou e que continua a criar o nosso Universo.

À minha esposa Sarah que de forma incansável e amorosa sempre me apoiou no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus filhos, Rafael e Lívia, a razão de minha vida e alegria nestes últimos anos que iluminaram meu caminho com sorrisos e travessuras.

Aos meus pais Egberto e Maria Helena, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando integralmente no dia a dia.

Aos irmãos Maria Teresa e Eduardo, pelo carinho e estímulo durante o caminhar. Ao meu segundo irmão Leonardo, um amigo fiel.

Aos meus sobrinhos Ricardo, Vinicius, Pamela e Amanda pela alegria de viver de cada um deles.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu amigo e orientador Prof. Dr. Marcelo Linardi, pelo caminho que iniciamos e trilhamos de forma tão compensadora. Pela sua compreensão e confiança nos momentos mais turbulentos e pelas conquistas que obtivemos juntos neste campo fértil da amizade.

Ao Prof. Dr. Hartmut Wendt que me ensinou e orientou durante minha estadia na Alemanha.

Aos colegas de IPEN por todos os momentos de alegria durante esta jornada. Em especial aos amigos Ângela, Thais, Sandra, Camila, Antonio Carlos, Rubens Chiba, Luiz Fernando, Deiby, Matheus, Reynaldo, Marcos, Marcelo, Antonio, Willian e Saul.

Aos colegas da Universidade Técnica de Darmstadt Dra. Christina Ruth, Dra. Nathalie Martz, Marian Mazurek e todos que me receberam no Departamento de Ciências dos Materiais. Em especial ao Prof. Dr. Hartmut Fueß pela colaboração.

Aos amigos Dr. Nelson Batista de Lima, Dr. Almir de Oliveira Neto e Dr. Estevam A. Spinacé pelos conselhos e orientações.

Aos amigos do IQSC que sempre me receberam bem e com os quais pude aprender um pouco mais sobre amizade. Em especial ao Giuseppe, Érica, Willians, Raimundo e Valdecir.

Não tenho certeza de nada, mas a visão das estrelas me faz sonhar.  
*Vincent Van Gogh*

O homem só envelhece quando os lamentos substituem seus sonhos.  
*Provérbio chinês*

A melhor forma de prever o futuro é inventá-lo.  
*Anônimo*

Saber não basta,...Desejar não basta, devemos fazer.  
*Johann W. von Goethe*

# **Desenvolvimento de Novos Eletrocatalisadores para Células a Combustível a Membrana Polimérica Trocadora de Prótons**

**Egberto Gomes Franco**

## **RESUMO**

Neste trabalho o método escolhido para a produção dos catalisadores foi o método do colóide, por produzir catalisadores com nanocristais de tamanho uniforme que aumentam a atividade catalítica e promovem um contato íntimo entre os metais de escolha. Os metais escolhidos para comporem os catalisadores do presente estudo foram a platina, rutênio, molibdênio, níquel, disprósio, térbio, samário e urânio. O método de síntese dos catalisadores mostrou-se adequado para a preparação de catalisadores binários e ternários produzindo uma boa distribuição dos nanocristais. Os sistemas catalíticos quaternários produzidos neste trabalho apresentaram um tamanho médio de cristalito 2 a 3 vezes maior do que os binários e ternários. Isto pode indicar que para as formulações sintetizadas, alguns ajustes podem ser realizados.

A caracterização dos sistemas de eletrocatalisadores foi realizada através de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e curvas de polarização.

Os sistemas eletrocatalíticos ternários PtRuMo foram identificados como os

mais eletroativos para a oxidação de metanol e etanol através da técnica de voltametria cíclica.

O sistema PtRuDy apresentou uma boa atividade catalítica para a oxidação direta de etanol. Entretanto, após a operação com etanol, quando operando com hidrogênio e oxigênio apresentou uma perda de atividade da ordem de 42%.

O sistema eletrocatalítico binário PtU foi o sistema que apresentou as características mais interessantes, pois este catalisador inicia a oxidação de CO a baixos potenciais, 5 mV vs RHE. Além deste resultado interessante, o sistema PtU quando submetido ao teste de degradação após a utilização de etanol o sistemas binário foi capaz de recuperar a sua atividade catalítica inicial na oxidação de H<sub>2</sub>.

# Development of New Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Egberto Gomes Franco

## ABSTRACT

In this work the colloidal method was chosen to perform the catalysts, this method produces nanocatalysts well dispersed in the carbon support. The catalyst systems were performed with platinum, ruthenium, molybdenum, nickel, dysprosium, terbium, samarium and uranium. The method chosen to synthesize catalysts produced binary and ternary systems with a good distribution of the nanocrystals. The quaternary systems performed in this work shows a crystallite size 2 to 3 times greater than the binary and ternary ones. This could indicate that some modifications in the method should be done to improve the electrocatalytic activity of the quaternary systems.

The characterization of the catalysts were performed by the following techniques: X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and polarization curves.

The PtRuMo system was identified as the most electro active system by cyclic voltammetry in order to oxidize methanol and ethanol.

The PtRuDy system shows a good electrochemical activity to ethanol oxidation, but after the use of ethanol the catalyst lost 42 % of the activity when operating with hydrogen and oxygen.

The binary system PtU presents some promising results, this system start the oxidation of CO in 5 mV vs RHE. Besides this fact, when operating with ethanol the PtU system shows no degradation of the catalytic activity.

## SUMÁRIO

<b>I. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>II. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
1. Células de Eletrólito Polimérico (PEMFC)	4
2. Estrutura dos catalisadores	8
2.1. A estrutura cúbica de face centrada (CFC)	9
2.2. A estrutura hexagonal compacta (HC)	10
2.3. A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC)	11
2.4. Superfícies dos metais cúbicos de face centrada (CFC)	13
2.4.1. A superfície (100) da estrutura cúbica de face centrada (CFC)	13
2.4.2. A superfície (110) da estrutura cúbica de face centrada (CFC)	15
2.4.3 A superfície (111) da estrutura cúbica de face centrada (CFC)	17
2.5. Energia de superfície dos cristalitos	21
2.6. Relaxação e reconstrução das superfícies de sistemas catalíticos	22
2.6.1. Relaxação	23
2.6.2. Reconstrução	24
2.7. Cristalitos	26
3. Eletrocatalise e eletrocatalisadores	28
3.1. Eletrocatalise	28
3.1.1. Adsorção molecular	30
3.1.2. Adsorção de CO à superfícies metálicas	31
3.1.3. Oxidação Anódica do Hidrogênio sobre platina	35

3.1.4. Mecanismo de envenenamento do catalisador de Pt por CO	40
3.1.5. Operação de PEMFC com gás de reforma	41
3.1.6. A Influência de CO <sub>2</sub>	46
3.1.7. Oxidação Anódica do Metanol em Platina	47
3.1.8. Influência da Morfologia sobre a Atividade de Eletrocatalisadores	50
3.1.9. Influência de Co-catalisadores sobre a Atividade de Platina para a Oxidação de H <sub>2</sub> Contendo CO e Metanol	52
3.2. Eletrocatalisadores	55
3.2.1. Co-catálise por Rutênio	57
3.2.2. Co-catálise por molibdênio	61
3.2.3. Co-catálise por níquel	66
3.2.4. Co-catálise por disprosio	67
3.2.5. Co-catálise por urânio	67
<b>IV. METODOLOGIA</b>	<b>69</b>
4.1. Obtenção do UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> anidro	70
4.2. Método do colóide	71
4.3. Seleção dos catalisadores pelo método do colóide	74
4.4. Tratamento térmico	75
4.5. Caracterização estrutural e química dos catalisadores	77
4.6. Caracterização eletroquímica dos catalisadores	85
4.7. Fabricação dos conjuntos Eletrodo/Membrana/Eletrodo (MEA)	87
<b>V – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>92</b>
5.1. Análise de Fluorescência de Raios-X (XFA)	92

5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	94
5.3. Difração de Raios-X em pós (DRX)	96
5.4. Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X (XPS)	104
5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (HRTEM)	107
5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	120
5.7. Voltametria Cíclica (VC)	122
5.7.1. Eletrooxidação da mistura H <sub>2</sub> /CO	125
5.7.2. Eletro-oxidação do metanol	138
5.7.3. Eletro-oxidação do etanol	146
5.8. Curvas de Polarização (CP)	153
<b>VI – CONCLUSÕES</b>	<b>176</b>
<b>VII – TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>182</b>
<b>VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>183</b>
<b>ANEXO</b>	<b>195</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de rede da estrutura da platina	10
Tabela 2: Parâmetros de rede da estrutura do níquel	10
Tabela 3: Parâmetros de rede da estrutura do rutênio	11
Tabela 4: Parâmetros de rede da estrutura do disprósio	11
Tabela 5: Parâmetros de rede da estrutura do térbio	11
Tabela 6: Parâmetros de rede da estrutura do molibdênio	12
Tabela 7: Parâmetros de rede da estrutura do samário e do urânio	12
Tabela 8: Características de quimisorção e fisissorção	31
Tabela 9: Formas de adsorção de CO a superfície metálica	34
Tabela 10: Mecanismos de contaminação por CO e liberação de sítios ativos de Pt	46
Tabela 11: Potenciais padrão de reações REDOX de diferentes metais de transição em solução ácida	55
Tabela 12: Quantidades de reagentes para a síntese dos sistemas catalíticos binários	74
Tabela 13: Quantidades de reagentes para a síntese dos sistemas catalíticos ternários e quaternários	74
Tabela 14: Composição percentual em massa dos catalisadores	93
Tabela 15: Composição molar percentual dos catalisadores produzidos	94
Tabela 16: Tamanho médio de cristalito e fórmula de Scherer	104
Tabela 17: Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuMo (1:1:1)	105
Tabela 18: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuNi (1:1:1)	105

Tabela 19: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuDy (1:1:1)	106
Tabela 20: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuMoDy (1:1:1)	106
Tabela 21: Análise de nano-EDX para o catalisador PtDy	109
Tabela 22: Análise de nano-EDX para o catalisador PtSm	109
Tabela 23: Análise de nano-EDX para o catalisador PtRu (OX)	110
Tabela 24: Análise de nano-EDX para o catalisador PtRuNi (2)	110
Tabela 25: Comparação entre o tamanho médio de cristalito calculado pela difração de raios-X e o calculado pela microscopia eletrônica de transmissão	119

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A estrutura CFC	9
Figura 2: Camadas compactas da estrutura CFC	9
Figura 3: A estrutura hexagonal compacta (HC)	10
Figura 4: A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC)	12
Figura 5: Superfície (100) de uma célula unitária CFC	13
Figura 6: Vista de topo da superfície (100) da estrutura CFC	14
Figura 7: Superfície (110) de uma célula unitária CFC	15
Figura 8: Vista de topo da superfície (110)	16
Figura 9: Representação da camada de átomos adsorvida no espaço entre 4 átomos do plano (110) da estrutura CFC	16
Figura 10: Superfície (111) de uma célula unitária CFC	18
Figura 11: Vista de topo da superfície (111), mostrando o plano compacto	18
Figura 12: Clivagem em ângulo de um cristalito CFC	19
Figura 13: Clivagem esférica de um cristalito CFC	20
Figura 14: Relaxação superficial no vácuo	23
Figura 15: Superfície perfeita no vácuo	25
Figura 16: Superfície reconstruída através do modelo de ausência de linha	25
Figura 17: Octaedro com oito faces simétricas {111}	27
Figura 18: Modelos de cristalito cubo-octaédrico	28
Figura 19: Modelo sugerido por Blyholder adaptado para platina.	33
Figura. 20: Curva de Vulcano	37
Figura 21: Técnicas de análise dos catalisadores utilizados neste trabalho	69

Figura 22: Modelo da nanopartícula de eletrocatalisador estabilizada pelos cátions de $[N(\text{oct})_4]^+$ , produzida pelo método do colóide	73
Figura 23: Esquema do tratamento térmico utilizado nos catalisadores: atmosfera redutora ( $H_2$ )	76
Figura 24: Esquema do tratamento térmico utilizado nos catalisadores: atmosfera oxidante e redutora ( $O_2$ seguido de $H_2$ )	76
Figura 25: Espectro de catalisadores de PtRu suportados em carbono de alta superfície	82
Figura 26: Fluxograma de fabricação do MEA	89
Figura 27: Desenho esquemático da estação de testes	90
Figura 28: Bancada de teste de células a combustível tipo PEMFC do IPEN	90
Figura 29: Espectroscopia vibracional no infravermelho do $CCl_4$	95
Figura 30: Espectroscopia vibracional no infravermelho do catalisador PtRuMo em $CCl_4$ , com tratamento térmico e sem tratamento térmico do catalisado, identificando os adsorbatos orgânicos	96
Figura 31: Difratoograma do suporte de carbono Vulcan XC 72R	97
Figura 32: Difratoogramas dos sistemas binários	98
Figura 33: difratogramas do Vulcan XC72 R, UOx suportado em negro de fumo e do catalisador PtUOx também suportado em Vulcan	99
Figura 34: Difratoogramas dos sistemas ternários a base de PtRu, onde os índices indicam a composição do catalisador	100
Figura 35: Estrutura dos catalisadores ternários a base de PtRuNi, tratados termicamente em atmosfera redutora (TT) e	

posteriormente em atmosfera inerte (TT2)	101
Figura 36: Difratogramas dos sistemas quaternários	102
Figura 37: Detalhe da reflexão relativa a Pt (220), utilizado para a avaliação do tamanho de cristalito	103
Figura 38: Micrografia de transmissão do catalisador PtDy	111
Figura 39: Micrografia de transmissão do catalisador PtSm	112
Figura 40: Micrografia do catalisador PtRu tratado em atmosfera oxidante	113
Figura 41: Micrografia de transmissão do catalisador ternário PtRuMo (2)	114
Figura 42: Micrografia do catalisador ternário PtRuNi (2)	115
Figura 43: Micrografia de transmissão do catalisador PtRuNi (2), onde se destaca o aglomerado de níquel	116
Figura 44: Nanocristalito de Pt da ordem de 13,8 nm do sistema PtRuMoNi	117
Figura 45: Micrografia do catalisador quaternário PtRuMoDy	118
Figura 46: Amostra de catalisador PtRuMo (2) analisada por MEV	121
Figura 47: MEA cortado apresentando a estrutura do eletrodo de difusão gasosa	121
Figura 48: Voltamograma estabilizado da Pt policristalina em meio $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$ . Contraeletrodo: fio de Pt; eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl comercial	123
Figura 49: Voltamogramas cíclicos para 20 %Pt/C, PtRu (TT), PtRu (OX) PtRuMo (2), PtRuMo (2)TT e PtRuMo (1)TT preparados pelo método do colóide a 10 $\text{mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 mol $\text{L}^{-1}$	123
Figura 50: Voltamogramas cíclicos para PtDy TT, PtRuNi (2) TT e PtRuNi (1)TT preparados pelo método do colóide a 10 $\text{mV s}^{-1}$	

em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	124
Figura 51: Voltametria cíclica dos catalisadores binários de terras raras, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	126
Figura 52: Voltametria cíclica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura $\text{H}_2$ ;CO contendo 100 ppm de CO	127
Figura 53: Varredura anódica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura $\text{H}_2$ ;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base	127
Figura 54: Voltametria cíclica do catalisador binário de PtU, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $20 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	129
Figura 55: Varredura anódica para oxidação de CO com o catalisador binário de PtU, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ e $20 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	130
Figura 56: Voltametria cíclica dos catalisadores ternários, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	131
Figura 57: Voltametria cíclica dos catalisadores ternários de terras raras com a mistura $\text{H}_2$ ;CO contendo 100 ppm de CO	131
Figura 58: Varredura anódica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura $\text{H}_2$ ;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base	132
Figura 59: Voltametria cíclica dos catalisadores ternários, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	134
Figura 60: Voltametria cíclica dos catalisadores quáternários de	

terras raras com a mistura H <sub>2</sub> ;CO contendo 100 ppm de CO	134
Figura 61: Varredura anódica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura H <sub>2</sub> ;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base	135
Figura 62: Varredura anódica de todos os sistemas catalíticos estudados com a mistura H <sub>2</sub> ;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base	136
Figura 63: Varredura anódica de todos os sistemas catalíticos estudados com a mistura H <sub>2</sub> ;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base, na faixa de potenciais entre 0,4 e 0,6 V vs RHE	137
Figura 64: Voltametria cíclica do catalisador Pt/C para eletro-oxidação do metanol	138
Figura 65: Voltametria cíclica do catalisador PtRu/C para a eletro-oxidação do metanol	139
Figura 66: Voltametria cíclica do catalisador PtRu/C (OX) para a eletro-oxidação do metanol	139
Figura 67: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (2) para eletro-oxidação do metanol em PtRuMo (2)	140
Figura 68: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (2) TT para eletro-oxidação do metanol	140
Figura 69: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (1) TT para eletro-oxidação do metanol	141
Figura 70: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol 0,1 mol L <sup>-1</sup>	142
Figura 71: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol a 0,5 mol L <sup>-1</sup> .	143

Figura 72: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	143
Figura 73: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol.	
Comparação dos valores de corrente para Pt:Ru , Pt:Ru:Mo (2), Pt:Ru:Mo (2)TT, Pt:Ru:Mo (1)TT, Pt:Dy e Pt:Dy TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .	144
Figura 74: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol.	
Comparação dos valores de corrente para PtRuNi (2), PtRuNi (1), PtRuNi (2) TT e PtRuNi (1)TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .	145
Figura 75: Voltametria cíclica do catalisador Pt em etanol, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	147
Figura 76: Voltametria cíclica do catalisador PtRu em etanol, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	147
Figura 77: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (1) em etanol, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	148
Figura 78: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (2) em etanol, com velocidade de varredura de $10 \text{ mV s}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	148
Figura 79: Varredura anódica para a eletro-oxidação do etanol a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	149
Figura 80: Varredura anódica para a eletro-oxidação do etanol a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	150
Figura 81: Varredura anódica para a eletro-oxidação do etanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	150
Figura 82: Comparação dos valores de corrente para PtRu , PtRuMo (2),	

PtRuMo (2)TT, PtRuMo (1)TT, PtDy e PtDy TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	151
Figura 83: Comparação dos valores de corrente para PtRuNi (2), PtRuNi (1), PtRuNi (2) TT e PtRuNi (1)TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	152
Figura 84: Curva de polarização ETEK PtRu operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ e com $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$	154
Figura 85: Curva de polarização PtSm operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ e com $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$	155
Figura 86: Curva de polarização PtTb operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ e com $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$	156
Figura 87: Curva de polarização PtRuMoDy operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ e com $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$	157
Figura 88: Curva de polarização PtU operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ 150 ppm de CO e etanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	159
Figura 89: Curva de polarização PtRuDy operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ 150 ppm de CO e etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	160
Figura 90: Curva de polarização dos sistemas catalíticos selecionados, operando com $\text{H}_2/\text{O}_2$ .	161
Figura 91: Curva de polarização, normalizadas por massa de platina,	

de todos os sistemas catalíticos operando com $H_2/O_2$ .	162
Figura 92: Curva de polarização de todos os sistemas catalíticos operando com $H_2$ (150 ppm de CO)/ $O_2$ .	163
Figura 93: Curva de polarização, normalizadas por massa de platina, operando com $H_2$ (150 ppm de CO)/ $O_2$ .	164
Figura 94: Curva de polarização para oxidação direta de metanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	165
Figura 95: Curva de polarização, normalizadas por massa de platina, para oxidação direta de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	166
Figura 96: Curva de polarização da oxidação direta de etanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	167
Figura 97: Curva de polarização da oxidação, normalizadas por massa de platina, direta de etanol a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	168
Figura 98: Avaliação da degradação ocorrida após a oxidação direta de etanol	170
Figura 99: Desempenho dos catalisadores na oxidação da mistura $H_2;CO - 150 \text{ ppm de CO a } 600 \text{ V}$	171
Figura 100: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a $300 \text{ mV}$ , comparados ao catalisador MEA comercial PtRu (100%)	171
Figura 101: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a $300 \text{ mV}$	172
Figura 102: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a $300 \text{ mV}$ , comparados ao catalisador comercial PtRu (100%)	172
Figura 103: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a $400 \text{ mV}$	173

Figura 104: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a 300 mV, comparados ao catalisador comercial PtRu (100%)	173
Figura 105: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de etanol a 300 mV	174
Figura 106: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de etanol a 300 V, comparados ao catalisador comercial PtRu (100%)	174

## LISTA DE ABREVIACES

PEMFC – “proton exchange membrane fuel cell” – célula de eletrólito polimérico

MEA – “membrane electrode assembly” – conjunto eletrodo/membrana/eletrodo

CFC – cúbica de face centrada

HC – hexagonal compacta

CCC – cúbica de corpo centrado

TT – tratamento térmico

XFA - análise de fluorescência de raios-X

IV - espectroscopia vibracional na região do infravermelho

FTIR – espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

DRX - difraco de raios-X em ps

XPS - espectroscopia foto-eletrônica de raios-X

HRTEM - microscopia eletrônica de transmissão

MEV - microscopia eletrônica de varredura

VC - voltametria cíclica

CP - curvas de polarizao

## I INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento industrial do século vinte o meio ambiente vem sendo degradado pouco a pouco, até que na última década tornou-se constante a preocupação com um meio de produção mais limpo que privilegie sistemas produtivos mais eficientes e ambientalmente corretos.

Neste contexto, o princípio das células a combustível, descoberto em 1839<sup>(1)</sup>, passou a ter fundamental importância na geração de energia elétrica com baixo impacto ambiental, pois a produção de energia elétrica com os processos convencionais pode provocar impactos ambientais de grandes proporções (energia nuclear, hidroelétricas, termelétricas, etc.), enquanto que o princípio descoberto por Sir William Grove é capaz de produzir energia elétrica gerando apenas água como subproduto. Atualmente, um dos grandes problemas ambientais que atinge todo o planeta diz respeito à produção de gases poluentes por motores de combustão interna<sup>(2)</sup>. Para resolver este problema pesquisadores de todo o mundo procuram tornar viável a tecnologia de eletrotração associada a células a combustível. Na última década houve um grande avanço na tecnologia das células a combustível de eletrólito polimérico sólido, com membrana trocadora de prótons, também conhecida como células tipo PEMFC (“Proton Exchange Membrane Fuel Cell”), sendo esta a tecnologia mais promissora para aplicações móveis, gerando energia elétrica com emissão zero, quando se utiliza o hidrogênio como combustível.

Um novo paradigma do setor elétrico é a geração distribuída de energia associada aos conceitos de elevada eficiência energética, redução das perdas por transmissão de energia, crescente utilização de combustíveis renováveis, redução dos

gases causadores do efeito estufa e do impacto ambiental. A geração estacionária de energia com a tecnologia de células a combustível, adequa-se perfeitamente às premissas anteriores.

Analisando-se o desenvolvimento histórico das células a combustível nota-se que, desde a década de sessenta, há um grande esforço para se elevar a densidade de potência das células e diminuir a quantidade de metais nobres utilizados como eletrocatalisadores, reduzindo-se os custos das células. Além disso, procura-se utilizar um combustível primário líquido em substituição ao hidrogênio, como por exemplo, etanol e metanol, devido às facilidades da infra-estrutura já existente para tal.

## II OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são síntese e a caracterização de sistemas eletrocatalíticos binários, ternários e quaternários, a base de platina ou platina e rutênio, nanoparticulados suportados em carvão ativo de alta área de superfície mais tolerantes à contaminação por CO e mais eletroativos para oxidação do metanol e do etanol, estratégico para o Brasil.

Almeja-se um estudo inicial da influência dos elementos terras raras, além do urânio, molibdênio e níquel como agentes co-catalisadores, na oxidação de combustíveis. Os sistemas eletrocatalíticos serão produzidos pelo método do colóide.

A caracterização morfológica, química e eletroquímica dos sistemas produzidos deve ser a mais abrangente possível e constitui parte importante do trabalho.

Os sistemas produzidos devem ser testados em células a combustível unitárias tipo PEMFC, reproduzindo as condições de operação.

### III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

#### 1. Células de Eletrólito Polimérico (PEMFC)

Células a combustível são sistemas eletroquímicos capazes de transformar a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e calor, não ficando limitadas à eficiência do ciclo de "Carnot" como nas máquinas térmicas<sup>(3)</sup>. As células a combustível tipo PEMFC possuem dois eletrodos de difusão gasosa, separados por um eletrólito sólido (membrana condutora de prótons). No anodo, o combustível é oxidado e no catodo, o agente oxidante é reduzido. O conjunto Eletrodo/Membrana/Eletrodo (EME), também é chamado "Membrane Electrode Assembly" (MEA).

Nestas células o eletrólito é uma membrana de polímero condutor protônico sólido, que quando hidratada passa a conduzir os íons  $H^+$  e moléculas de água, num campo elétrico. As principais características deste tipo de célula são a baixa temperatura de operação (por volta de 80°C) e elevadas densidades de potência.

Nos últimos oito anos a tecnologia destas células obteve grandes avanços. A indústria automobilística afirma que em 2010 uma pequena porcentagem de seus veículos produzidos terão emissão zero<sup>(4)</sup>. A imprensa tem noticiado com grande entusiasmo o desempenho dos protótipos de automóveis e ônibus que já circulam, com sucesso, utilizando esta tecnologia<sup>(5)</sup>. O Brasil por meio de um convênio entre a EMTU, AAE, CESP, MME e USP; com recursos provenientes do GEF ("Global Environmental Facility") iniciará a demonstração prática desta tecnologia com ônibus movidos a hidrogênio em células a combustível tipo PEMFC<sup>(2)</sup>.

Uma análise da literatura existente revela uma tendência para utilização de co-catalisadores, quando da utilização de gases provenientes da reforma de hidrocarbonetos ou quando da utilização das “Direct Ethanol Fuel Cell” (DEFC). A utilização de co-catalisadores pode levar a uma atividade catalítica maior e um melhor desempenho das células a combustível, tanto do tipo PEMFC quando comparadas às células que utilizavam apenas a Pt como catalisador<sup>(6-14)</sup>.

Uma revisão de patentes foi realizada para se verificar o desenvolvimento, a evolução histórica e o estado da arte da tecnologia de produção de diversos tipos de eletrodos, até o desenvolvimento dos eletrodos de difusão gasosa, utilizados nas células tipo PEMFC.

Na patente norte-americana nº 3.385.780<sup>(6)</sup> tem-se a descrição da produção de um eletrodo poroso fino composto de duas camadas finas, uma de PTFE prensada contra outra camada fina de PTFE com carbono e teores de Pt da ordem de 1,2 a 0,1mg cm<sup>-2</sup> e uma substância precursora de poros que deverá ser retirada por aquecimento ou por lixiviação. O estudo de desempenho dos eletrodos é conduzido com densidades de corrente da ordem de até 160 mA cm<sup>-2</sup>, observando-se a polarização em relação ao valor teórico do eletrodo de O<sub>2</sub>. É a primeira patente a utilizar uma estrutura dual com uma camada hidrofóbica condutora eletrônica em conjunção com uma camada hidrofóbica.

A patente norte-americana nº: 4.469.579<sup>(7)</sup> já utiliza a membrana denominada Nafion<sup>®</sup> como eletrólito sólido, um eletrodo poroso com catalisadores do grupo de metais da platina e alguns óxidos, sendo o eletrólito (membrana) prensado entre os dois eletrodos. A patente descreve a utilização deste sistema na indústria de cloro-soda. Esta patente tem o mérito de formar um MEA.

Na patente norte-americana nº 4.536.272<sup>(8)</sup>, tem-se a utilização de PTFE endurecido através de tratamento térmico, a utilização de partículas de carbono, catalisador (Pt, Pd ou mistura de ambos) e PTFE como polímero ligante. O tratamento térmico do PTFE endurecido, parte de PTFE, aquecendo-o a uma temperatura de 600 a 650 K por volta de uma hora. A utilização do PTFE endurecido possibilitou um aumento da estabilidade do potencial do eletrodo de 1000 horas para 5000 horas, além de diminuir a sobretensão.

Na patente norte-americana nº 4.876.115<sup>(9)</sup>, tem-se a apresentação de uma célula a combustível com eletrólito de membrana polimérica sólida, eletrodo poroso de difusão gasosa formado por partículas de carbono como suporte, nanocristais dispersos do catalisador e uma solução de material condutor protônico. Carga de catalisador utilizada é da ordem de  $0,35 \text{ mgPt cm}^{-2}$ . Esta patente tem o mérito de utilizar o conceito de MEA para aplicações em células a combustível. Este fato diminui a concentração de Pt necessária no eletrodo, em relação a células com eletrólito líquido.

O autor da patente norte-americana nº 5.211.984<sup>(10)</sup> apresenta duas formas de se produzir a camada catalítica; a primeira através da formação de um filme fino com espessura inferior a  $10 \mu\text{m}$  e carga de catalisador menor que  $0,35 \text{ mg cm}^{-2}$  de Pt. O filme formado é transferido para a membrana condutora através de prensagem a quente. A segunda forma, inovadora, de se produzir a camada catalítica, é através da deposição de uma tinta com o ionômero na forma sódica, direto na membrana e posterior protonação. Na tinta utiliza-se de 10 a 12% de PVA que, através de sua natureza surfactante, promove adequada dispersão dos nanocristais do catalisador na estrutura suporte de carbono, agindo também como ligante das moléculas de carbono e de Nafion®. A

utilização de PVA possibilitou a formação de camadas resistentes.

A patente norte-americana nº 5.316.871<sup>(11)</sup> aborda o problema da distribuição de poros e sua influência na retirada da água formada no catodo, a variação da estrutura do eletrodo quanto ao tamanho de poros e à possibilidade do eletrodo ficar encharcado de água, obstruindo a entrada de O<sub>2</sub>, diminuindo a eficiência da célula. Propõem o controle da distribuição e tamanho de poros, com a utilização de cargas de catalisadores da ordem de 0,03 mg cm<sup>-2</sup> de Pt para o anodo e 0,06 mg cm<sup>-2</sup> de Pt para o catodo<sup>(11)</sup>.

O autor da patente norte-americana nº 5.523.177<sup>(12)</sup> desenvolveu um MEA para uso com metanol, composto por uma membrana polimérica condutora de prótons, um anodo fabricado a partir do ionômero e o catalisador a base de óxido (Pt – Ru)O<sub>x</sub>. A célula pode ser utilizada com metanol e água na forma líquida ou vapor.

A patente norte-americana nº 5.489.563<sup>(13)</sup> utiliza um catalisador à base de uma liga ternária de Pt em um condutor de carbono. A produção do catalisador utiliza precursores à base de nitratos e promove a precipitação conjunta dos elementos. A precipitação conjunta resulta em uma liga de partículas finas e dispersas homoganeamente ao longo do suporte de carbono. Após a precipitação deve-se proceder a redução dos componentes.

A patente norte-americana nº 5.861.222<sup>(14)</sup> descreve a fabricação de eletrodo de difusão gasosa para utilização em células a combustível do tipo membrana condutora protônica, fabricado através de uma tinta com precursor de poros e uma porosidade total de 40 a 75%. Eletrocatalisadores à base de Pt com cargas de 0,01 a 4 mg cm<sup>-2</sup> Pt e pelo menos mais um elemento do grupo cobalto, cromo, tungstênio, molibdênio, ferro, cobre, níquel e rutênio. O eletrodo possui espessura variável de 5 a 100 μm e porosidade com

distribuição bimodal.

A partir deste estudo de patentes sobre processos de fabricação de MEAs, foi desenvolvido no IPEN um processo híbrido entre as técnicas de “spray” e prensagem.

## 2. Estrutura dos catalisadores

A maioria dos materiais podem ser considerados como uma coleção de agregados de cristalitos monocristais. A química de superfície dos materiais como um todo é dependente da natureza e do tipo de superfície exposta nestes cristalitos. Em princípio, pode-se entender as propriedades de superfície de qualquer material se: determinarmos a quantidade de cada tipo de superfície exposta e conhecermos as propriedades de cada superfície e de todos os tipos de planos de superfície. Nesta abordagem admite-se que a influência dos defeitos cristalinos e das interfaces do estado sólido na química de superfície podem ser negligenciadas.

A estrutura dos catalisadores sintetizados corresponde a um aglomerado de partículas com tamanho médio variando entre 2 e 10 nm, normalmente composto por ligas a base de platina que apresentam uma estrutura cúbica de face centrada, identificada através dos difratogramas dos sistemas catalíticos. As estruturas mais prováveis dos cristalitos (CFC, HC, CCC) e suas superfícies de adsorção são descritas nos próximos capítulos.

## 2.1. A estrutura cúbica de face centrada (CFC)

O arranjo ABCABC da estrutura CFC possui estrutura tri-dimensional com simetria cúbica, representada na Figura 1. Na Figura 2 encontra-se representada a célula unitária cúbica que é comumente usada para ilustrar esta estrutura, mas, não se deve negligenciar que a origem da estrutura está no empilhamento de camadas de simetria hexagonal, sendo os átomos de uma camada hexagonal compacta representados em vermelho e os átomos de uma outra camada hexagonal compacta em verde.



Figura 1: A estrutura CFC



Figura 2: Camadas compactas da estrutura CFC

Os catalisadores que apresentam estrutura CFC e seus parâmetros de rede são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Parâmetros de rede da estrutura da platina<sup>(15)</sup>

ESTRUTURA	Cúbica de face centrada (CFC)					
Parâmetros da célula unitária:	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	392.42	392.42	392.42	90.000	90.000	90.000

Tabela 2: Parâmetros de rede da estrutura do níquel<sup>(16)</sup>

ESTRUTURA	Cúbica de face centrada (CFC)					
Parâmetros da célula unitária:	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	352.4	352.4	352.4	90.000	90.000	90.000

## 2.2. A estrutura hexagonal compacta (HC)

A seqüência ABABAB da estrutura hexagonal compacta dá origem à célula unitária tridimensional cuja simetria está mais relacionada à das camadas hexagonais compactas, a partir das quais é construída, como mostrado na Figura 3.

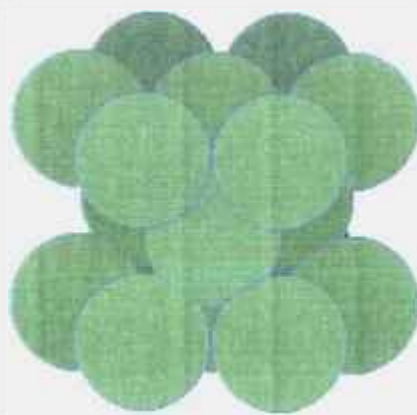


Figura 3: A estrutura hexagonal compacta (HC)

Os metais rutênio, disprósio e térbio possuem estrutura cristalina hexagonal compacta e os seus parâmetros de rede são apresentados nas Tabelas 3,4 e 5.

Tabela 3: Parâmetros de rede da estrutura do rutênio<sup>(17)</sup>

ESTRUTURA	HC Hexagonal compacta					
Parâmetros da célula unitária:	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	270.59	270.59	428.15	90.000	90.000	120.000

Tabela 4: Parâmetros de rede da estrutura do disprósio<sup>(18)</sup>

ESTRUTURA	HC Hexagonal compacta					
Parâmetros da célula unitária	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	359.3	359.3	565.37	90.000	90.000	120.000

Tabela 5: Parâmetros de rede da estrutura do térbio<sup>(19)</sup>

ESTRUTURA	HC Hexagonal compacta					
Parâmetros da célula unitária:	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	360.1	360.1	569.36	90.000	90.000	120.000

### 2.3. A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC)

A estrutura cúbica de corpo centrado possui uma estrutura com célula unitária cúbica, porém, esta estrutura difere das estruturas cúbicas de face centrada por não ser compacta, isto é, o seu fator de empacotamento é menor do que da estrutura compacta, os átomos de um mesmo plano cristalino não possuem um arranjo compacto. Esta afirmação pode ser facilmente identificada na Figura 4, na qual está representada a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).



Figura 4: A estrutura cúbica de corpo centrado (CCC)

Dentre os catalisadores escolhidos para esta tese, apenas o molibdênio apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e os seus parâmetros de rede encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de rede da estrutura do molibdênio<sup>(20)</sup>

Estrutura:	Cúbica de corpo centrado (CCC)					
Parâmetros da célula unitária:	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	314.7	314.7	314.7	90.000	90.000	90.000

Outros dois catalisadores foram utilizados nesta tese o samário e o urânio, sendo que as estruturas de ambos são, respectivamente, estrutura trigonal e estrutura ortorrômbica, diferentemente de todos os outros catalisadores. Os seus parâmetros de rede são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros de rede da estrutura do samário<sup>(21)</sup> e do urânio<sup>(22)</sup>.

Estrutura do samário:	trigonal					
Parâmetros da célula unitária:	a /pm	b /pm	c /pm	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
	362.1	362.1	2625	90.000	90.000	120.000
Estrutura do urânio:	ortorrômbica					
Parâmetros da célula unitária:	<b>a /pm</b>	<b>b /pm</b>	<b>c /pm</b>	<b><math>\alpha / ^\circ</math></b>	<b><math>\beta / ^\circ</math></b>	<b><math>\gamma / ^\circ</math></b>
	285.37	586.95	495.48	90.000	90.000	90.000

## 2.4 Superfícies dos metais cúbicos de face centrada (CFC)

Muitos metais tecnologicamente importantes possuem estrutura CFC, por exemplo, metais preciosos de grande importância catalítica (Pt, Rh, Pd).

As faces de índices mais baixos deste sistema são as superfícies mais estudadas<sup>(23)</sup>, por serem as mais estáveis e de maior probabilidade de ocorrência na superfície dos cristalitos<sup>(24)</sup>.

### 2.4.1. A superfície (100) da estrutura cúbica de face centrada (CFC)

A superfície (100) apresenta uma simetria quádrupla, composta pelo átomo central e pelos quatro átomos que o tangenciam no plano frontal da célula cúbica. Esta superfície é apresentada na Figura 5 e os átomos correspondentes a ela encontram-se na cor azul<sup>(25)</sup>.



Figura 5: Superfície (100) de uma célula unitária CFC

Na Figura 6 é mostrada a vista superior da superfície (100) enfatizando a simetria quádrupla dos átomos da camada superficial. Os topos dos átomos da segunda camada somente são visíveis através dos vazios da primeira camada, mas não seriam acessíveis as moléculas da fase gasosa. Pode-se observar, então, os sítios disponíveis para a adsorção das moléculas à superfície (100)<sup>(26)</sup>.

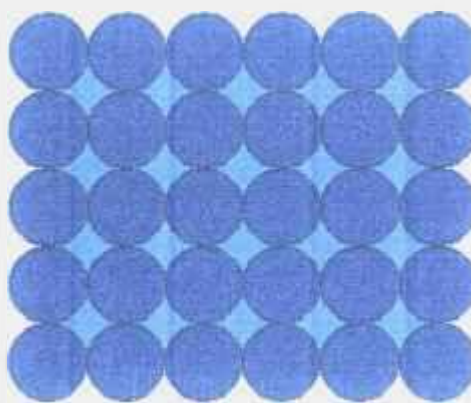


Figura 6: Vista de topo da superfície (100) da estrutura CFC.

Observa-se que todos os átomos da superfície são equivalentes e a superfície é relativamente lisa na escala atômica.

A superfície oferece vários pontos de adsorção para moléculas que tenham simetrias locais e conduzem a geometrias de coordenação diferentes. Estas coordenações podem ser: posições no topo (acima de um só átomo de metal), posições de ponte (entre dois átomos vizinhos) e vazios (entre 4 átomos)<sup>(27)</sup>.

Dependendo do sítio ocupado, uma espécie adsorvida (com um só átomo de ligação à superfície) pode ter a mesma probabilidade de estar ligada a um, dois ou quatro átomos de metais.

#### 2.4.2. A superfície (110) da estrutura cúbica de face centrada (CFC)

A superfície (110) é obtida pela secção da célula unitária CFC de modo que intercepte os eixos  $x$  e  $y$ , mas não o  $z$ . Este fato expõe a superfície com arranjo atômico de simetria dupla representada na Figura 7, sendo que os átomos da superfície estão apresentados em azul.

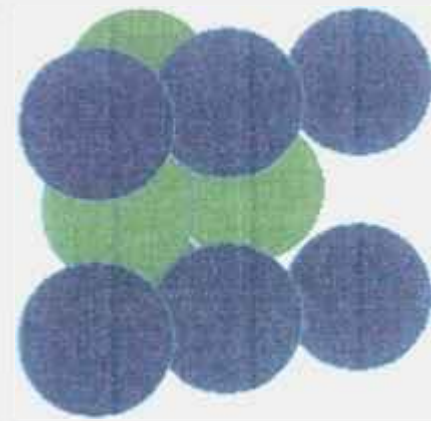


Figura 7: Superfície (110) de uma célula unitária CFC

Na Figura 8 é mostrada a perspectiva da superfície (110), enfatizando a simetria retangular dos átomos da camada superficial. A Figura 8 foi obtida através da rotação dos seus planos cristalinos, de forma que as filas de átomos da primeira camada atômica ficaram verticais e não horizontais como na Figura 7.

Observa-se na Figura 8 que os átomos da camada superior são menos empacotados do que os da superfície (100), isto é, em uma direção (ao longo das colunas) os átomos estão em contato (a distância entre átomos é o dobro do raio atômico do metal), porém na direção ortogonal há um espaço substancial entre linhas, possibilitando que os átomos da segunda camada estejam expostos à superfície.

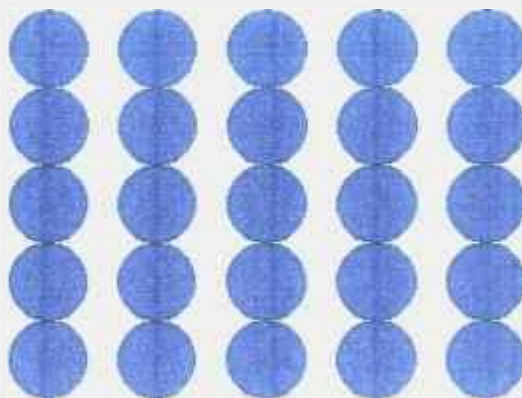


Figura 8: Vista de topo da superfície (110)

Na Figura 9 encontra-se representada uma monocamada de átomos, multicoordenados, adsorvidos à superfície (110) da estrutura CFC.

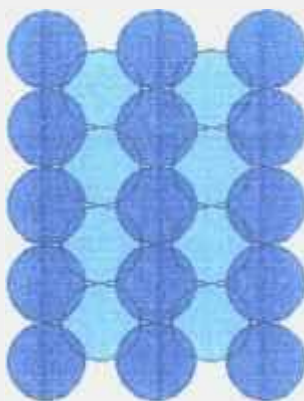


Figura 9: Representação da camada de átomos adsorvida no espaço entre 4 átomos do plano (110) da estrutura CFC.

A determinação dos números de coordenação da superfície corresponde ao número de coordenação de átomos na estrutura CFC bruta, que é 12, subtraindo-se os que tenham sido removidos de cima ao formar a superfície plana. Se compararmos este número de coordenação com o obtido da superfície (100), nota-se que os átomos de

superfície em uma superfície mais rugosa, têm menor número de coordenação, o que tem implicações importantes no que se refere à reatividade química de superfícies. Quando a superfície é atômica e altamente anisotrópica, oferece grande variedade de possíveis sítios de adsorção, sítios de topo, sítios de ponte (entre dois átomos na linha), sítios de ponte (entre dois átomos em linhas contíguas) e sítios de coordenações maiores (nos vazios entre 4 átomos).

#### 2.4.3 A superfície (111) da estrutura cúbica de face centrada (CFC)

A superfície (111) é obtida pela secção da célula unitária CFC de modo que o plano da superfície intercepte os eixos  $x, y$  e  $z$  na mesma cota, expondo a superfície com arranjo de simetria tripla. Esta camada de átomos da superfície de fato corresponde a uma das camadas compactas (a distância entre todos os vizinhos corresponde a duas vezes o raio atômico), na qual a estrutura CFC se baseia. A superfície (111) corresponde à superfície mais estudada dos catalisadores a base de platina, por ser esta a de maior probabilidade de exposição nos catalisadores estudados. Esta superfície encontra-se representada na Figura 10<sup>(26)</sup>.

Na Figura 11 é mostrada a perspectiva da superfície (111), enfatizando o empacotamento hexagonal dos átomos da superfície. Como este é o meio mais eficiente de empacotar átomos de uma só camada, este plano é chamado de plano compacto<sup>(26)</sup>.

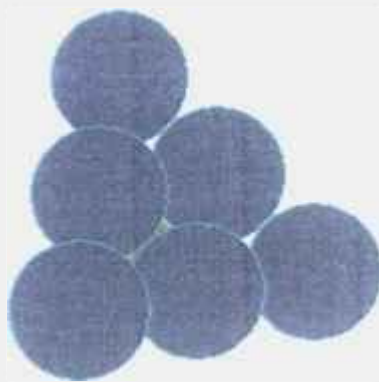


Figura 10: Superfície (111) de uma célula unitária CFC

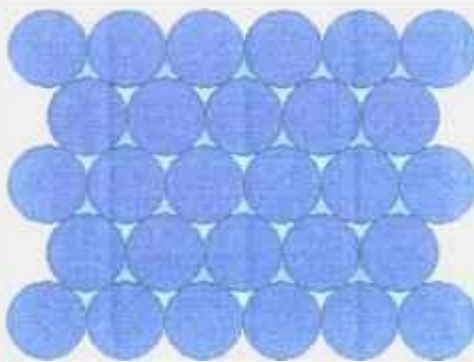


Figura 11: Vista de topo da superfície (111), mostrando o plano compacto.

Todos os átomos da superfície são equivalentes e têm o número de coordenação relativamente alto. A superfície é aproximadamente lisa na escala atômica e oferece os seguintes sítios de adsorção: no topo, sítios de ponte (entre dois átomos) e sítios multicoordenados (vazios entre 3 átomos).

Superfícies planas de amostras de monocristais correspondem a planos de índice de Miller simples e cada superfície tem estrutura atômica bem definida. Estas superfícies planas (lisas) são as usadas na maioria das pesquisas de superfícies, mas vale a pena pensar em que tipos de superfícies existem para amostra de forma irregular, quando não são estudados monocristais e sim uma estrutura policristalina. As estruturas

policristalinas são clivadas e apresentam facetas correspondentes a diferentes índices de Miller, sendo estas facetas expostas para as reações de superfícies. Esta clivagem encontra-se ilustrada nas Figuras 12 e 13<sup>(28)</sup>.

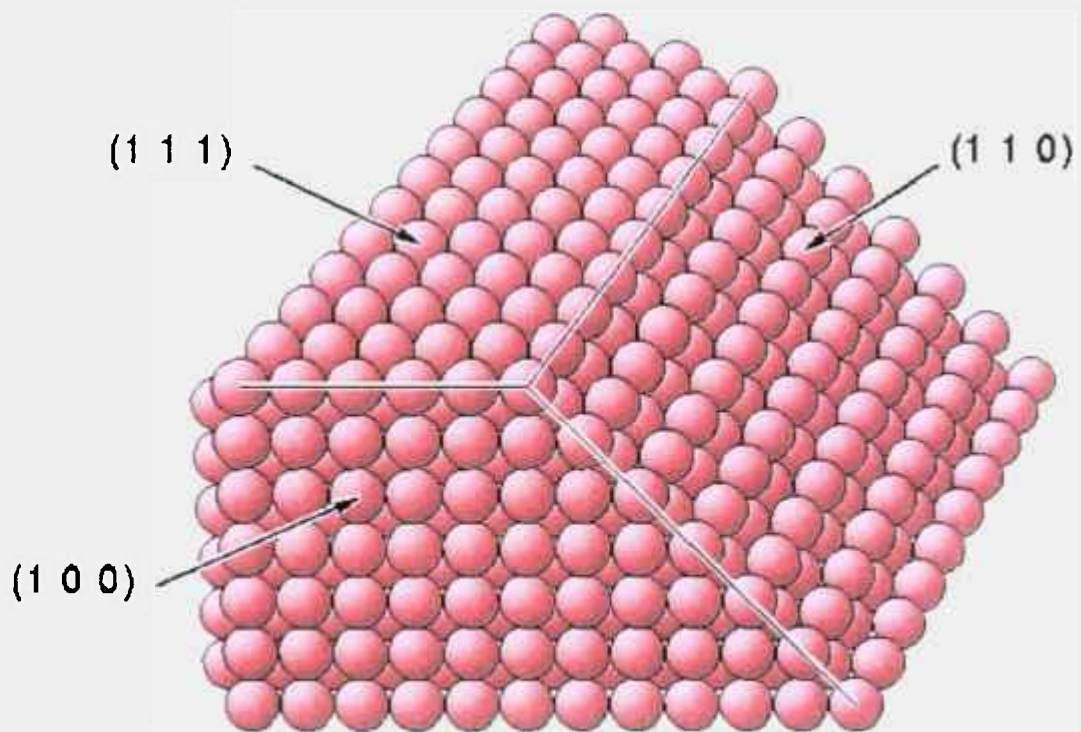


Figura 12: Clivagem em ângulo de um cristalito CFC<sup>(28)</sup>.

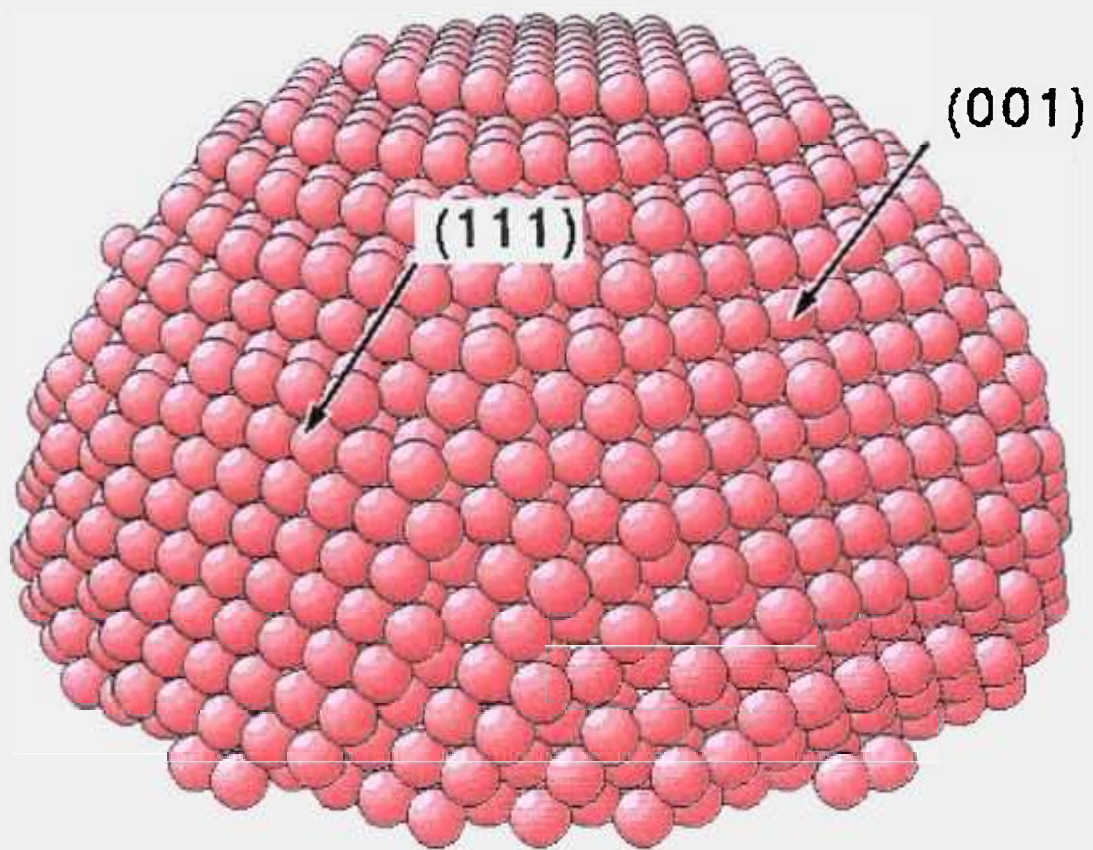


Figura 13: Clivagem esférica de um cristalito CFC <sup>(28)</sup>

Dependendo de como um monocristal CFC é clivado podem ser produzidas superfícies planas de dimensões macroscópicas, que exibem ampla faixa de características estruturais. As superfícies de monocristais aqui discutidas (100), (110) e (111) são as mais estudadas do sistema CFC e são as mais freqüentes em metais com estrutura CFC, sendo essencial o conhecimento das reações ocorridas nestas superfícies.

## 2.5. Energia de superfície dos cristalitos

Quando comparamos a estrutura do interior do material com a sua superfície, pode-se dizer que, os átomos presentes na superfície apresentam uma configuração energética diferente da dos átomos do interior do material. Sob este aspecto, as superfícies são energeticamente desfavoráveis por terem energia livre de formação positiva. A simples compreensão deste fenômeno fica mais clara quando se analisa a formação de novas superfícies, por clivagem de um sólido. Nesta formação de nova superfície, são rompidas algumas ligações entre átomos em cada lado do plano de clivagem, de maneira a dividir o sólido e criar as superfícies. O rompimento de ligações significa a realização de trabalho sobre o sistema, de maneira que a contribuição da energia livre de superfície (tensão superficial) para a energia livre total de um sistema deve ser positiva<sup>(29)</sup>.

A contribuição desfavorável da energia livre total pode, contudo, ser reduzida de algumas maneiras: reduzindo a área superficial exposta; expondo as superfícies com baixa energia livre superficial e alterando a geometria dos átomos superficiais (reduzindo a energia livre de superfície).

Sistemas com alta energia de superfície (como resultado do método de preparação) não passarão prontamente a um estado de menor energia a baixas temperaturas devido às barreiras cinéticas associadas à reestruturação. Tais sistemas são metaestáveis (ex. materiais altamente dispersos como suspensões coloidais ou catalisadores à base de metal)<sup>(24)</sup>.

Observa-se também que há correspondência direta entre os conceitos de estabilidade de superfície e energia livre de superfície, isto é, superfícies com baixa energia livre serão mais estáveis do que as superfícies com alta energia livre. As superfícies sólidas mais estáveis são as superfícies que apresentam alta densidade atômica de superfície e átomos superficiais de alto número de coordenação. Os dois fatores não são independentes e sim fortemente correlacionados. Conseqüentemente, por exemplo, se considerarmos os planos superficiais individuais de um metal FCC, deve-se esperar que a estabilidade decresça na seqüência  $(111) > (100) > (110)$ . As análises citadas se aplicam estritamente às superfícies no vácuo. A presença de fluido acima da superfície (gás ou líquido) pode afetar drasticamente as energias livres de superfície como resultado de possível adsorção molecular à superfície. Adsorção preferencial a um ou mais planos de superfície pode alterar a estabilidade relativa dos diferentes planos e a influência de tais efeitos sob condições de reações requer uma análise mais profunda.

## 2.6. Relaxação e reconstrução das superfícies de sistemas catalíticos

Os fenômenos de relaxação e reconstrução envolvem rearranjos de átomos de superfície (e próximos de superfície), sendo estes processos iniciados pela situação energética do sistema, isto é, a necessidade de reduzir a energia livre de superfície. Como em todos os processos, podem ocorrer limitações cinéticas que impeçam ou dificultem estes rearranjos a baixas temperaturas<sup>(30-35)</sup>.

### 2.6.1. Relaxação

Relaxação é um pequeno e sutil rearranjo de átomos das camadas superficiais, sendo comum em superfícies metálicas. Envolve ajustes nos espaços interatômicos das camadas perpendiculares à superfície, não havendo alterações na periodicidade paralela à superfície nem na simetria da superfície. Nas Figuras 14a e 14b estão representadas duas superfícies. Na primeira está representado o modelo ideal de superfície, no qual, não ocorre variação alguma nos espaços interatômicos, ao passo que na segunda superfície ocorreu uma aproximação dos átomos das duas primeiras camadas da superfície, alterando o espaçamento interatômico entre as mesmas.

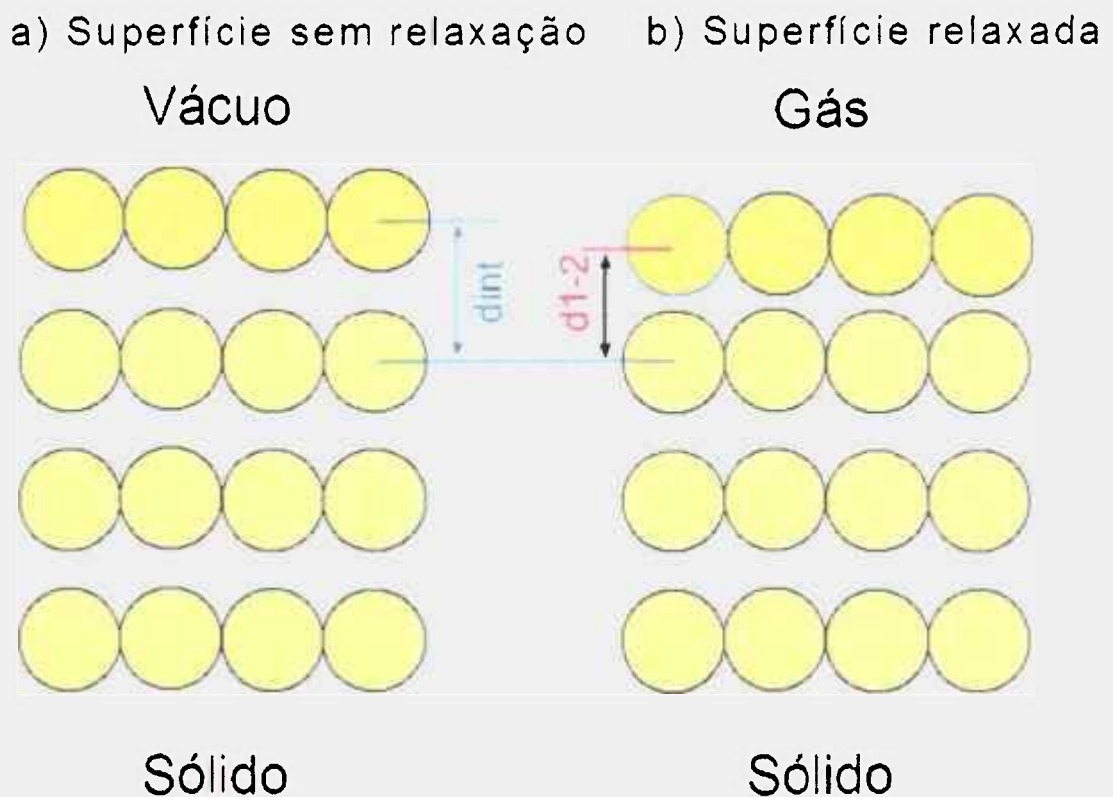


Figura 14: Relaxação superficial: a) Superfície sem relaxação. b) Superfície relaxada ( $d_{1-2} < d_{sól.}$ ).

Na Figura 14b é mostrada a superfície relaxada: a primeira camada de átomos se aproxima da segunda camada ( $d_{1-2} < d_{\text{sól.}}$ ). As linhas azuis correspondem a posição relativa dos átomos na superfície sem relaxação, ao passo que a linha vermelha corresponde a nova posição da segunda camada de átomos após a relaxação<sup>(23)</sup>.

### 2.6.2. Reconstrução

A reconstrução de superfícies é o efeito mais facilmente observável, envolvendo deslocamentos maiores (ainda na escala atômica) de átomos da superfície. Ocorre com muitas das superfícies menos estáveis de metais, como por exemplo, o observado nas superfícies (110) dos metais (CFC)<sup>(27)</sup>. Porém é mais frequente nas superfícies de semicondutores.

Diferentemente da relaxação, a reconstrução envolve uma mudança na periodicidade da estrutura da superfície, o que pode ser observado nas Figuras 15 e 16. Na Figura 15, é apresentada uma superfície que não sofreu reconstrução, correspondendo a uma estrutura do interior do material. Na Figura 16 pode-se observar que a periodicidade do primeiro plano de átomos foi alterada, e comparando com a estrutura da Figura 15 nota-se a falta de algumas linhas de átomos indicando que a estrutura sofreu uma reconstrução através do mecanismo de ausência de linha, proposto para a estrutura de algumas superfícies de metais CFC (110) reconstruídas.

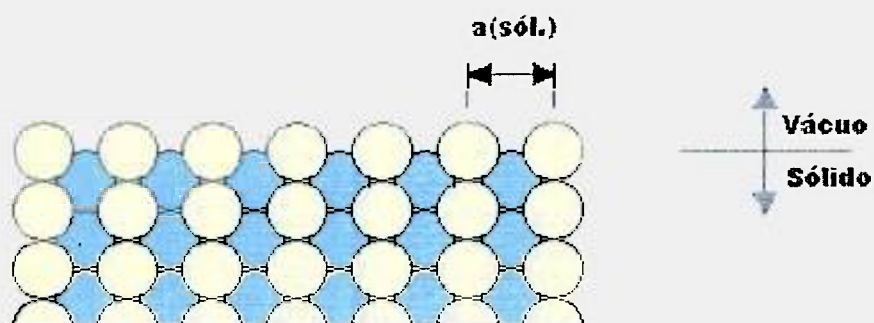


Figura 15: Superfície perfeita no vácuo.

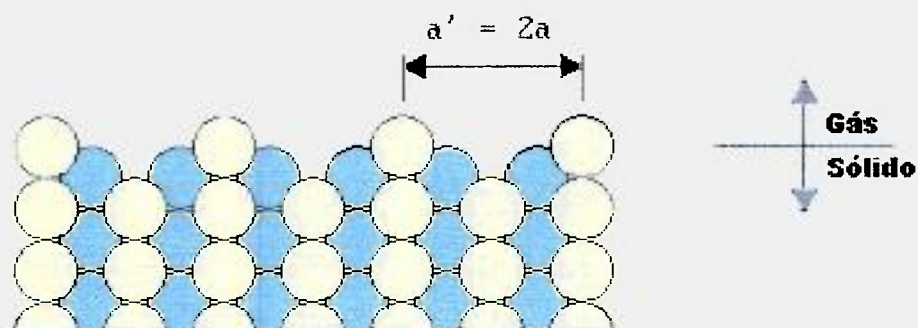


Figura 16: Superfície reconstruída através do modelo de ausência de linha.

Como a reconstrução envolve uma mudança na periodicidade da superfície e, em alguns casos, também mudança na simetria da superfície, ela é detectável por técnicas de difração de raios-X. A força motriz global para reconstrução é a minimização da energia livre de superfície. Contudo, no nível atômico, nem sempre esta redução torna-se clara. A minimização da energia de superfície significa que, mesmo superfícies de monocristais não exibirão a geometria ideal de átomos a ser esperada, pelo corte da estrutura bruta (interna) do sólido, paralelamente a um plano específico. As diferenças entre a estrutura real da superfície limpa e a estrutura ideal podem ser pequenas, como na relaxação ou mais notáveis, envolvendo uma mudança na periodicidade da superfície em uma ou mais das direções principais de simetria, como ocorre na reconstrução de superfícies.

## 2.7. Cristalitos

Como mencionado na introdução, monocristais macroscópicos de metais geralmente não são empregados em aplicações tecnológicas. Estruturas metálicas maciças (eletrodos etc.) são policristalinos por natureza, sendo o tamanho médio de cristalitos individuais determinado pelo método de obtenção, trabalho mecânico e história térmica do metal. Entretanto, a natureza e as propriedades das superfícies metálicas policristalinas expostas são determinadas, principalmente, pelas superfícies presentes de cristais individuais. Além disso, as proporções nas quais superfícies de metais diferentes ocorrem são controladas por sua estabilidade termodinâmica relativa. Então, uma peça macroscópica de um metal CFC exporá, geralmente, planos de superfície (111).

Um caso de grande importância tecnológica em células a combustível são os sistemas catalíticos de um metal altamente disperso, também utilizados na indústria petroquímica e em conversores catalíticos automotivos. Em tais catalisadores, o tamanho médio da partícula de metal é, invariavelmente, sub-micrométrica e pode atingir 1 nm. Estas partículas metálicas podem ser pequenos monocristais ou cristais maclados simples.

A forma destes cristais é determinada, principalmente, pela contribuição da energia livre para a energia total. Há dois caminhos nos quais a energia de superfície pode ser reduzida para um cristal de relação massa/volume fixa: minimizando a área da superfície do cristalito ou garantindo que só sejam expostas superfícies de baixa energia livre.

Considerando a matéria contínua, a forma ótima para minimizar a energia livre de superfície é a esfera (já que esta tem a menor relação área/volume de qualquer objeto tridimensional. Deve-se também, levar em consideração a natureza atômica, discreta, da matéria e a detalhada estrutura atômica das superfícies, quando consideramos partículas do tamanho nanométrico, encontradas nos catalisadores. Considerando-se um metal CFC e que somente as superfícies mais estáveis (111) sejam expostas, obtém-se um cristal que corresponde a um octaedro, apresentado na Figura 17.

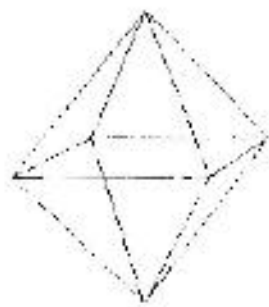


Figura 17: Octaedro com oito faces simétricas {111}

Há 8 diferentes planos de superfície, porém cristalograficamente equivalentes que têm a estrutura da superfície (111). Um compromisso entre expor somente os planos de superfície de energia mais baixa e a minimização da área da superfície é obtido através do corte dos vértices do octaedro. Este corte gera um cristalito cubo-octaédrico, como o modelo apresentado na Figura 18, com 8 superfícies tipo (111) e 6 menores tipo (100), obtendo-se a menor relação área/volume.

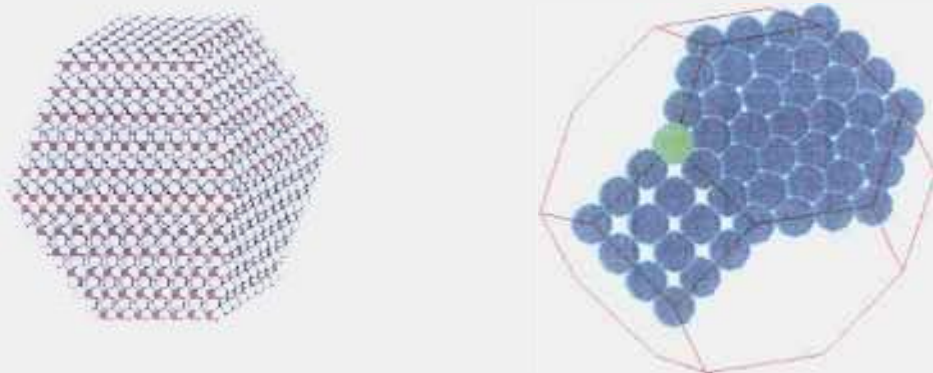


Figura 18: Modelos de cristalito cubo-octaédrico.

Cristais com esta estrutura são, freqüentemente, usados como modelos conceituais para partículas metálicas em catalisadores suportados, exemplo característico dos catalisadores de Pt suportados em negro de fumo<sup>(36)</sup>.

### 3. Eletrocatalise e eletrocatalisadores

#### 3.1. Eletrocatalise

Por definição, um catalisador é uma substância que aumenta a cinética de uma reação química, mas, não é consumido durante a reação global. No caso de um eletrocatalisador a reação global envolve pelo menos uma reação eletroquímica, na qual temos uma transferência de elétrons. Uma outra forma de se definir o papel de um eletrocatalisador é que a um mesmo sobrepotencial, uma reação eletroquímica catalisada ocorrerá com uma velocidade maior e conseqüentemente com uma densidade de corrente maior do que a mesma reação não catalisada. Esta velocidade depende do

material do eletrodo e da solução na qual encontra-se submerso. O material do eletrodo pode ter uma participação fundamental, não apenas cedendo ou recebendo elétrons, mas também fornecendo sítios ativos disponíveis para a adsorção.

A cinética de uma reação eletroquímica depende fundamentalmente da área de superfície disponível para a reação. Com este conceito pode-se desejar um catalisador ideal, o qual seria composto por apenas alguns átomos promovendo uma elevada área de superfície e, por conseguinte, uma elevada cinética de reação. Infelizmente este conceito acaba sendo contraposto pela estabilidade da estrutura do material, que depende da energia de superfície da estrutura formada. Destes dois conceitos pode-se delinear as condições básicas para a estrutura de um bom eletrocatalisador: além de uma boa atividade catalítica, o mesmo deve possuir o menor tamanho de cristalito com a maior área de superfície ativa possível, sendo que apresente estabilidade estrutural e catalítica ao longo de sua utilização. Algumas medidas eletroquímicas indicam que catalisadores produzidos pelo método do colóide com tamanho de cristalito inferior a 1,7 nm apresentam baixa estabilidade e conseqüentemente baixa atividade catalítica ao longo do tempo. Por outro lado, a dificuldade de se montar um eletrodo com resistência mecânica aceitável com apenas cristalitos nanométricos nos obriga a utilizar um suporte para estas partículas. Na tecnologia de células tipo PEMFC o negro de fumo, que é um bom condutor elétrico é o suporte escolhido.

As reações eletroquímicas ocorrem na superfície dos catalisadores, e de forma geral podem ser divididas em 5 etapas fundamentais: difusão dos reagentes para a superfície ativa, adsorção de um ou mais reagentes à superfície, transferência de elétrons, desorção dos produtos da superfície e difusão dos produtos para fora da superfície.

### 3.1.1. Adsorção molecular

A compreensão dos processos catalíticos de superfície, assim como, os processos de envenenamento de catalisadores inicia-se com o conhecimento da interação do substrato com a fase reacional. As moléculas se ligam a superfícies de duas formas distintas: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química)<sup>(37)</sup>. A base para distinção é a natureza da ligação entre a molécula e a superfície.

Na adsorção física, a ligação é realizada por forças de Van der Waals. Não há redistribuição significativa da densidade de elétrons, nem na molécula, nem na superfície.

Na quimissorção ocorre uma forte ligação química envolvendo substancial rearranjo de densidade de elétrons entre o substrato e o adsorvido. A natureza desta ligação pode variar de iônica a covalente<sup>(29)</sup>. Na Tabela 8 são apresentadas as características da quimissorção e da fisissorção.

O método mais definitivo para se estabelecer a formação de ligação química entre substrato e molécula adsorvente (quimissorção) é a utilização de uma técnica espectroscópica apropriada, como por exemplo, espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) para observar a frequência vibracional da ligação substrato/adsorvido<sup>(38,39)</sup>.

Tabela 8: Características de quimissorção e fisissorção.

	Quimissorção	Fisissorção
Faixa de temperatura da adsorção	Ilimitada (mas uma dada molécula pode adsorver efetivamente somente em faixa pequena)	Próximo ou abaixo do ponto de condensação do gás (Xe < 100K, CO <sub>2</sub> < 200K)
Entalpia de adsorção	Faixa ampla (relacionada à força de ligação química) – 40 – 800 kJ.mol <sup>-1</sup>	Relacionada a fatores como massa molecular e polaridade, tipicamente 5-40 kJ.mol <sup>-1</sup> (i.e. calor de liquefação)
Especificidade cristalográfica (variação entre diferentes planos de superfície do mesmo cristal)	Variações notáveis entre planos do cristal	Independente da geometria atômica de superfície
Natureza da adsorção	Freqüentemente dissociativa Pode ser irreversível	Não dissociativa Reversível
Saturação	Limitada a uma camada	Possível, muitas camadas
Cinética de adsorção	Variável, freqüentemente processo ativado	Rápido, por não ser processo ativado

### 3.1.2. Adsorção de CO à superfícies metálicas

A adsorção de moléculas de CO à superfície de metais torna-se de fundamental importância para o caso de células a combustível, que se utilizam, preferencialmente, de gases provenientes de reforma de hidrocarbonetos de baixo peso molecular ou da utilização direta de álcoois. Nestes casos, o CO constitui-se no principal contaminante dos eletrocatalisadores à base de platina, afetando diretamente o desempenho das células a combustível<sup>(38)</sup>.

Quando o CO é adsorvido como molécula nas superfícies metálicas, liga-se à

superfície pelo átomo de carbono. Este fato induz a orientação da molécula na medida em que se aproxima da superfície metálica. Este fenômeno é um fator determinante na probabilidade de adsorção e da energia de interação<sup>(42)</sup>.

Estudos espectroscópicos indicam que CO adsorve-se com diferentes geometrias de ligação nas quais, preferencialmente, coordena-se a um, dois ou três átomos metálicos. Este fenômeno indica que a posição lateral da molécula deve afetar a quimissorção. Em muitos sistemas CO/metál há fortes efeitos dependentes de cobertura. Este fenômeno pode estar associado a mudanças na geometria da ligação com cobertura e/ou interações entre o CO molecular adsorvido a altas coberturas.

Enquanto que a adsorção do CO em superfícies reativas como as dos alcalinos e das terras raras ocorre de forma dissociativa, na platina, o CO adsorve de forma molecular conforme a adaptação<sup>(40)</sup> do mecanismo descrito por Blyholder, que foi originalmente desenvolvido para sistemas metal-carbonilas<sup>(41)</sup>. Neste mecanismo observa-se que os orbitais moleculares  $5\sigma$  e  $2\pi$  da molécula de CO são modificados pela presença da superfície metálica. Um orbital  $5\sigma$  preenchido por apenas um par de elétrons interage com o orbital vazio  $5\sigma$  do metal ocasionando a transferência de densidade eletrônica parcial para o metal. Ao mesmo tempo, o orbital preenchido  $2\pi$  do metal se cruza com o orbital de contra-ligação, “anti-bonding”,  $2\pi^*$  da molécula de CO. Na Figura 19 é apresentado o modelo sugerido por Blyholder.

No curso deste processo de doação e contra-doação os orbitais de anti-ligação são preenchidos. A força de ligação<sup>(42)</sup> entre os átomos de carbono e oxigênio, assim como a frequência de estiramento, “stretching”, da ligação são diminuídos quando comparados com os valores da molécula de CO na fase gasosa<sup>(43)</sup>.

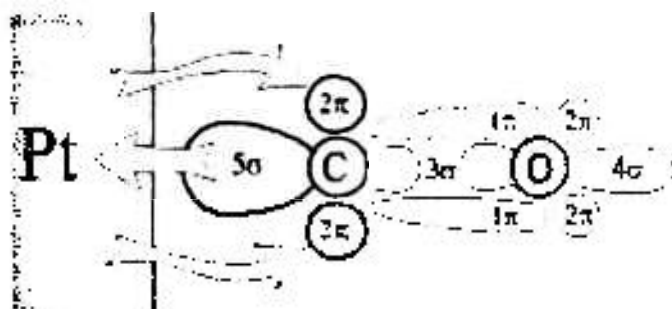


Figura 19: Modelo sugerido por Blyholder adaptado para platina.

Assim como os orbitais moleculares  $5\sigma$  e  $2\pi$  são localizados principalmente no átomo de carbono a ligação da molécula de CO ocorre com a face do átomo de carbono em contato com a superfície.

Dependendo da superfície do metal, o monóxido de carbono pode ser adsorvido na forma molecular ou de maneira dissociada – em alguns casos coexistem os dois estados nos planos de superfície específicos e em faixas específicas de temperatura.

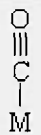
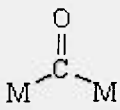
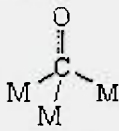
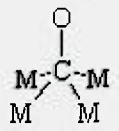
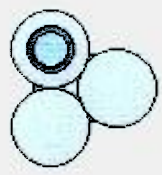
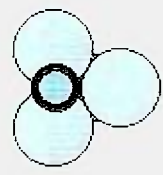
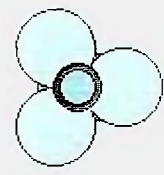
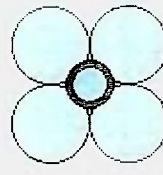
Nas superfícies específicas de metais à esquerda na tabela periódica (ex. Na, Ca, Ti, terras raras) a adsorção é, quase invariavelmente, dissociativa, levando à formação de carbono adsorvido e átomos de oxigênio (e depois à formação de óxido superficial e compostos oxi-carbetos).

Por contraste, nos metais ao lado direito do d-bloco (Cu, Ag) a interação é predominantemente molecular. A força de interação da molécula de CO com o metal é também bem mais fraca, de forma que a ligação M-CO pode ser quebrada prontamente e o CO desorvido da superfície, desde que se eleve a temperatura da superfície, sem induzir qualquer dissociação da molécula.

Para a maioria dos metais de transição a natureza da adsorção (dissociativa x molecular) é muito sensível à temperatura e à estrutura da superfície (ex. plano do índice de Miller e a presença de sítios de baixa coordenação como sítios em degraus e defeitos).

O CO quimissorvido molecularmente foi encontrado ligado de várias maneiras às superfícies de monocristais metálicos<sup>(44-50)</sup>, sendo as formas de adsorção e a coordenação das ligações, apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Formas de adsorção de CO a superfície metálica.

			
Linear (todas as superfícies)	Ponte(2 átomos) (todas as superfícies)	Multicoordenado 3átomos CFC(111)	Multicoordenado 4átomos raro – CFC (100)
			

Embora os diagramas estruturais da Tabela 9 mostrem as inadequações de uma descrição de ligação por valência simples para a ligação de moléculas às superfícies, pois átomos de mesmas valências podem se coordenar de forma diferente, também ilustram alguns aspectos e forças que um dado elemento, no caso o carbono, tende a ter valência específica. Consequentemente, na medida em que aumenta o número de átomos de metais coordenados ao carbono, há redução da ordem da ligação C-O.

Contudo, destaca-se que moléculas como CO, não necessariamente se ligam aos sítios de maior coordenação disponível, por exemplo, o fato de haver sítios vazios triplos em superfície CFC(111) não significa que CO adotarás este sítio, o sítio preferido pode ser de topo (linear) ou de ponte duplo, e os sítios ocupados podem mudar com a cobertura da superfície e a temperatura. A diferença de energia entre os vários sítios de adsorção disponíveis para quimissorção de CO molecular parece ser muito pequena<sup>(27)</sup>.

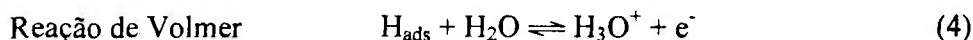
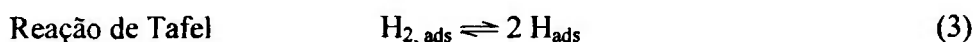
### 3.1.3. Oxidação Anódica do Hidrogênio sobre platina

O potencial de equilíbrio da oxidação anódica do hidrogênio é por definição 0,0 versus RHE, no estado padrão. Na oxidação anódica de hidrogênio sobre a platina, após o transporte da molécula de hidrogênio para a superfície do eletrodo, ocorre a adsorção do hidrogênio e a seguir a ruptura da ligação H-H.

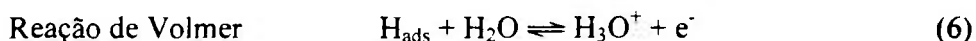
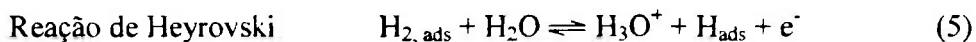


Em seguida têm-se a ionização e a hidratação, que podem ocorrer em duas diferentes seqüências de reações, segundo o mecanismo de Tafel-Volmer ou o de Heyrovsky-Volmer.

Mecanismo de Tafel-Volmer:



Mecanismo de Heyrovski-Volmer:



O caminho da reação depende do material do eletrodo. Devido ao fato de que sobre platina metálica a reação de Tafel é bastante favorecida cataliticamente, a oxidação de hidrogênio ocorre praticamente só pelo mecanismo de Tafel-Volmer. Também devido ao fato de que uma grande parte da energia necessária para a ruptura da ligação H-H vem da entalpia de adsorção dos átomos de hidrogênio, (a energia de dissociação do hidrogênio é 432 kJ/mol<sup>(51)</sup>) a reação de Tafel ocorre tanto mais rapidamente quanto maior for a entalpia de adsorção do hidrogênio em cada metal. Por outro lado, uma entalpia de adsorção muito alta leva a uma desaceleração da reação de Volmer, que contém a ruptura da ligação hidrogênio-metal. Assim chega-se a um máximo da densidade de corrente de intercâmbio a um valor médio da entalpia de adsorção, como fica visível na curva de Vulcano, onde se tem correlacionada a energia de adsorção com a densidade de corrente de intercâmbio da oxidação/evolução de hidrogênio<sup>(52)</sup>. Esta correlação é representada pela curva de Vulcano apresentada na Figura 20, na qual temos a densidade da corrente de intercâmbio em função da entalpia de adsorção do hidrogênio atômico para diferentes metais.

Da curva de Vulcano nota-se, que as maiores densidades de corrente de troca para a evolução/oxidação de hidrogênio são medidas em platina metálica, resultando em  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ , sob condições padrão.

Este valor é bastante superior à densidade de corrente de intercâmbio da redução

de oxigênio, com  $0,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ , ou seja, a oxidação anódica do hidrogênio praticamente não é, em platina, limitante, sendo a platina o eletrocatalisador escolhido do anodo para operação com hidrogênio puro em células a combustível de baixa temperatura.

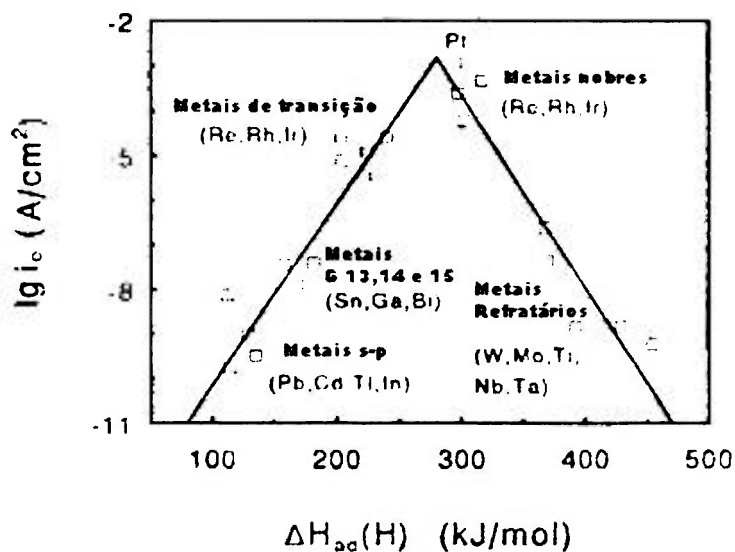


Figura. 20: Curva de Vulcano<sup>(52)</sup>.

Com partículas de platina nanodispersas num suporte de carbono obtêm-se superfícies específicas de até  $150 \text{ m}^2 \text{ gPt}^{-1}$  e densidades de corrente de intercâmbio superiores a  $1000 \text{ A gPt}^{-1}$ . Assim, anodos podem conter cargas de catalisadores bastante baixas para a produção de corrente elétrica a partir de hidrogênio puro; sendo que, neste caso, o preço da platina para o catalisador do anodo representa um papel secundário para o custo da célula, não sendo necessário um novo desenvolvimento nesta área.

Ao contrário da oxidação de hidrogênio puro, a oxidação de hidrogênio contaminado com CO, como pode ocorrer com o hidrogênio obtido da reforma de metanol, etanol, gasolina ou diesel, representa um grande problema para a célula a membrana polimérica. Este hidrogênio contém CO na proporção de algumas dezenas até 100 ppm, apesar de uma oxidação seletiva de CO após a reforma e a conversão. Mesmo

pequenas concentrações influenciam consideravelmente o anodo da célula, pois o CO se adsorve fortemente à platina. Com uma energia de adsorção de CO em platina de cerca de 120 kJ/mol<sup>(53)</sup>, e a temperaturas de até 100°C, e mesmo com somente 10 ppm de CO em hidrogênio, tem-se uma completa cobertura da superfície catalítica com CO adsorvido<sup>(54)</sup>. A ligação de CO em platina pode ser de dois tipos diferentes, ou seja, o CO pode se ligar à superfície de platina linearmente ou por ponte, onde na ligação linear é necessário um átomo de platina por CO<sub>ads</sub> e na por ponte dois átomos de platina são bloqueados por uma molécula de CO. O tipo de ligação na superfície pode variar. Mudanças de ligações de CO de linear a ponte são possíveis<sup>(54)</sup>. Geralmente ocorre a adsorção de CO em platina segundo a equação (7), onde segundo o tipo de ligação de CO na superfície, pode ter os valores 1 e 2.



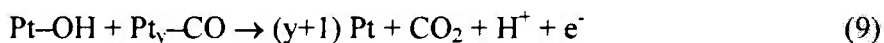
A relação de ligações linear/ponte depende do grau de cobertura, isto é, para uma cobertura menor que cerca de 23 % a totalidade de CO<sub>ads</sub> na superfície é do tipo ponte, enquanto para um grau de cobertura superior a 90% as ligações encontram-se praticamente na forma linear<sup>(54)</sup>. Igarashi et al.<sup>(53)</sup> acharam, para uma concentração de CO na faixa de 10 a 100 ppm, que para tempos de adsorção de horas, mesmo para estas baixas concentrações, ocorreu uma completa cobertura da superfície com CO<sub>ads</sub> ( $\theta_{\text{CO}}=1$ ) e, neste caso, somente é encontrado CO ligado à superfície na forma linear<sup>(54)</sup>.

Devido ao fato de que uma dessorção de CO da superfície da platina, na faixa de temperatura relevante para PEMFC, ocorrer muito lentamente<sup>(55)</sup>, somente por oxidação

pode-se remover o  $\text{CO}_{\text{ads}}$  da superfície da platina. Este fato pressupõe a ligação de um adsorbato contendo oxigênio, que na ausência de oxigênio molecular, somente através da adsorção dissociativa da água possa se formar.



A reação de Pt-OH com  $\text{Pt}_y\text{-CO}$  segundo a equação (9)



conduz à formação de  $\text{CO}_2$ , que é fracamente ligado à platina e rapidamente desadsorve da superfície, sendo que a superfície de platina recém liberada está novamente livre para a oxidação de hidrogênio, até que ocorra uma nova adsorção por CO.

Devido ao fato de que a adsorção dissociativa da água em platina massiva, também chamada de ativação da água, que corresponde a uma oxidação anódica dos átomos de platina da superfície, para temperaturas abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , ocorra em proporções consideráveis somente a potenciais acima de  $700 \text{ mV} \times \text{NHE}$ , é necessário um potencial de anodo de no mínimo  $700 \text{ mV} \times \text{NHE}$  para a oxidação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  em um eletrodo de platina massiva, segundo a equação (9). Este potencial aparece como uma sobretensão anódica relativa ao potencial  $0,0 \text{ V}$ , durante a oxidação anódica do hidrogênio no potencial da célula e reduz o desempenho da célula consideravelmente, mesmo que a ligação de Pt-OH em platina nanodispersa ocorra a potenciais ainda mais negativos que em platina massiva.

Além da utilização de sistemas de catalisadores, que possibilitem uma ativação da água segundo a eq. (8) a potenciais mais negativos, existe a possibilidade de produzir um oxíadsorbato na superfície do catalisador através da introdução de oxigênio no gás de anodo. A quantidade de oxigênio normalmente utilizada é de no máximo 5% da quantidade de hidrogênio, ou a centésima parte da quantidade necessária para a oxidação do CO adsorvido<sup>(56)</sup>. Esta adição de oxigênio, conhecida como “air-bleed“ leva a um envenenamento do catalisador anódico consideravelmente menor e, por outro lado, leva a uma oxidação catalítica heterogênea de parte do hidrogênio, fato que ocasiona um menor aproveitamento do combustível e uma produção de calor não desejável na célula. A influência da utilização do “air-bleed“ sobre a velocidade de envelhecimento do catalisador não foi estudada até o momento, mas este fato deve ser considerado na utilização desta técnica.

A utilização de peróxido de hidrogênio diluído no umidificador leva a resultados análogos, que como comprovado por Bellows et al.<sup>(57)</sup>, deve-se à formação de oxigênio através do desproporcionamento de  $H_2O_2$  no umidificador e não a introdução de  $H_2O_2$  gasoso no anodo da célula, como sugerido por Schmidt et al.<sup>(58)</sup>. Assim, a utilização de peróxido de hidrogênio no umidificador representa uma variante do “air-bleed“, onde, do mesmo modo, cria-se uma oferta de oxigênio molecular no anodo.

#### 3.1.4. Mecanismo de envenenamento do catalisador de Pt por CO

Nas células a combustível tipo PEMFC que operam com gases provenientes do processo de reforma de hidrocarbonetos de baixo peso molecular ou com a oxidação

direta de álcoois (metanol e etanol), os mecanismos de contaminação dos eletrocatalisadores são diferentes, apesar de ser possível a identificação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  nestes processos com a utilização de técnicas espectroscópicas. Diferentes mecanismos de oxidação podem levar à escolha de diferentes catalisadores.

Os álcoois de baixo peso molecular, especialmente o etanol e o metanol, são de grande interesse para o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. Diversos grupos de trabalho investigam a oxidação direta dos álcoois por representarem uma alternativa logística interessante. A tecnologia de células a combustível com a oxidação direta de álcoois também apresenta limitações severas quando comparadas às células que utilizam hidrogênio puro, como por exemplo toxicidade do metanol, a baixa cinética da reação de oxidação, difusão de metanol para o catodo e a presença de espécies indesejadas provenientes das reações intermediárias da oxidação dos álcoois. O etanol apresenta um atrativo especial, por ser obtido através da biomassa, torna-se um combustível de baixo impacto ambiental<sup>(59-64)</sup>.

### 3.1.5. Operação de PEMFC com gás de reforma

Os sistemas que se utilizam de gases de reforma apresentam o alto custo dos reformadores e equipamentos de purificação do hidrogênio como um obstáculo a ser superado, mas, por outro lado, representam uma grande oportunidade de geração de tecnologia nacional, especialmente no tocante à reforma de etanol combustível renovável de grande interesse econômico e social, especialmente para o Brasil. A presença de CO na mistura  $\text{H}_2/\text{CO}$  da ordem de 10 ppm já causa uma redução

significativa do desempenho das células a combustível tipo PEMFC<sup>(65,66)</sup>.

A diminuição da atividade catalítica do eletrodo de platina, em presença de CO, deve-se à forte adsorção desta espécie na superfície da platina, bloqueando a adsorção de hidrogênio<sup>(65)</sup>, sendo que a corrente de oxidação do hidrogênio origina-se na região de formação de buracos presentes na monocamada de CO<sup>(67,68)</sup>. Estes estudos indicam que o CO aparece na forma linear e bicoordenada na monocamada, sendo que a espécie predominante dependerá do potencial aplicado e do grau de cobertura superficial<sup>(54,69)</sup>. O CO linear aparece como espécie predominante em altos potenciais de eletrodo e altos graus de cobertura de CO. A saturação superficial de CO em temperatura ambiente pode ser próxima de 1 para platina policristalina (ou seja uma molécula de CO para cada átomo de platina)<sup>(54)</sup> e em torno de 0,6 para monocristais de platina (111), (110) e (100)<sup>(70)</sup>. Wong e Hoffmann atribuíram a existência de uma pré-onda de oxidação ao CO adsorvido bicoordenado<sup>(70)</sup>.

Em estudos recentes uma terceira forma de CO pôde ser identificada através da utilização das técnicas de ressonância nuclear magnética e de voltametria cíclica. Neste estudo foram identificadas as presenças de CO linear, CO bicoordenado e uma espécie reduzida CHO.<sup>(71)</sup>

Um modelo cinético de oxidação do CO na presença de hidrogênio foi proposto pelo grupo de Gottesfeld<sup>(72)</sup>, no qual admite-se apenas a presença de CO na sua configuração linear e assume-se que a constante de adsorção de CO é função do grau de cobertura superficial desta espécie.

Todos estes estudos fornecem informações valiosas para a pesquisa e manufatura de novos sistemas catalíticos, mas ainda assim a tarefa de extrapolar os dados

experimentais para as condições reais de um sistema de células a combustível constitui um grande desafio.

Além dos estudos que apresentam modelos de adsorção e oxidação de CO, muitos grupos de pesquisa têm investigado a adição de co-catalisadores à platina visando o aumento dos níveis de tolerância ao CO. Geralmente a comunidade científica tem adotado a introdução de um ou mais co-catalisadores buscando uma maior tolerância à contaminação por CO em células tipo PEMFC<sup>(66, 68,73-79)</sup>. Dentre os co-catalisadores mais investigados pode-se citar rutênio<sup>(67,79)</sup>, estanho<sup>(80)</sup>, molibdênio<sup>(66,68,76)</sup>, níquel<sup>(81,82)</sup>, entre outros. A utilização de co-catalisadores busca o início da oxidação da mistura H<sub>2</sub>;CO em potenciais mais baixos do que apenas em platina pura. Os co-catalisadores ajudam a oxidar o monóxido adsorvido em dióxido de carbono, gerando assim, uma menor cobertura da monocamada de CO e conseqüentemente uma maior atividade eletrocatalítica.

Em trabalho recente, Russel e colaboradores<sup>(83)</sup> investigaram dois sistemas catalíticos a base de platina e dispersos em carbono, um PtRu/C e o outro PtMo/C. Russel et. al. sugerem que os mecanismos que atuam em um catalisador são diferentes dos mecanismos que atuam no outro. Para o catalisador de PtRu/C afirma que a formação de uma liga diminuiria a força de adsorção Pt-CO, enquanto que para o catalisador de PtMo/C o aumento da tolerância ao CO é atribuído a efeitos eletrônicos responsáveis pela redução dos valores de sobrepotencial de ativação que leva à oxidação do CO em potenciais inferiores aos da Pt/C. Estes pesquisadores afirmam que o catalisador PtMo/C não forma liga ao contrário do catalisador de PtRu/C<sup>(83)</sup>. Neste caso o mecanismo de oxidação do CO estaria vinculado à formação de um espécie oxigenada

de Mo que pudesse ceder o oxigênio necessário a conversão do CO em CO<sub>2</sub>. Esta espécie oxigenada seria um óxido reversível de molibdênio limitado à região de potenciais entre 25 e 400 mV vs RHE, pois em potenciais superiores o molibdênio estaria irreversivelmente oxidado, perdendo as suas propriedades catalíticas, o que explicaria o fato dos catalisadores binários de PtMo somente apresentarem boa atividade catalítica em baixos sobrepotenciais.

Embora ainda não exista um consenso no mecanismo pelo qual o catalisador PtRu opere, duas correntes de pensamento aparecem bem representadas. A primeira corrente atribui o efeito do cocatalisador de rutênio à formação de espécies oxigenadas em sobrepotenciais inferiores ao da platina pura<sup>(67,69,80,84-86)</sup>. Estas espécies oxigenadas seriam responsáveis pela oxidação do CO. Neste caso torna-se imperativa a presença de um átomo de rutênio com as espécies oxigenadas junto a um átomo de platina com o CO adsorvido. A segunda corrente atribui o melhor desempenho da liga PtRu devido ao efeito eletrônico causado pela presença do rutênio que modificaria o estado eletrônico da platina levando a um enfraquecimento da ligação Pt-CO<sup>(77,87-89)</sup>. Em ambos os casos, o bom desempenho do catalisador, está associado a presença da liga de PtRu.

Acredita-se que um dos aspectos que restringe a utilização de outros metais é a energia de dissociação M-O, onde M representa o cocatalisador metálico a ser associado à platina. A força com que este metal M se coordena ao oxigênio está relacionada à atividade catalítica do mesmo<sup>(90)</sup>. Desta forma a escolha de um bom cocatalisador deve passar pela formação de espécies oxigenadas a baixos sobrepotenciais e uma força de ligação moderada M – O.

Recentemente diversos grupos de pesquisas têm se preocupado em elucidar as

interações ocorridas nas superfícies metálicas que afetam a atividade catalítica. Dentre estes grupos pode-se salientar Norskov e seus colaboradores<sup>(91-93)</sup>. Nas suas investigações pode-se salientar a determinação das energias de adsorção do processo catalítico<sup>(91)</sup>, os estados eletrônicos dos metais envolvidos e a sua influência na atividade catalítica<sup>(92)</sup>, além do efeito de segregação superficial<sup>(93)</sup>. Apesar dos modelos serem muito úteis na compreensão dos mecanismos e na seleção de novos catalisadores, os efeitos de interação de longo alcance têm de ser simplificados com perdas de informações significativas. O ganho no desempenho associado a estas inovações tecnológicas permite uma diminuição na carga de catalisador, para um mesmo desempenho, utilizado na produção dos eletrodos, reduzindo os custos.

O envenenamento por CO ocorre devido à forte adsorção do monóxido de carbono ao eletrodo de platina e é responsável pela grande diminuição de desempenho das células a combustível tipo PEMFC, DMFC e DEFC. A diminuição do desempenho da célula ocorre devido à competição entre duas reações simultâneas, descritas na equação (10)<sup>(94)</sup>:



A análise da equação (10) revela uma competição entre as moléculas de CO e de H<sub>2</sub> pelos sítios ativos de Pt. Ticianelli e cols.<sup>(94)</sup> afirmam que o envenenamento do catalisador ocorre através do ataque a um sítio de Pt livre.

A etapa limitante do processo torna-se a oxidação do CO adsorvido nos cristalitos de platina que acaba bloqueando os sítios de platina disponíveis para a

oxidação do hidrogênio. De acordo com o mecanismo bi-funcional, cada molécula de CO adsorvida em um ou mais sítios de platina contíguo a um sítio de Ru que contenha espécies ricas em oxigênio, propiciam a oxidação do CO a CO<sub>2</sub>. Na Tabela 10 são apresentados os mecanismos de envenenamento por CO.

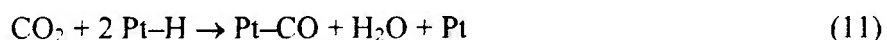
Tabela 10: Mecanismos de contaminação por CO e liberação de sítios ativos de Pt<sup>(94)</sup>.

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

O efeito do envenenamento pelo CO<sub>ads</sub> fica evidente quando se analisam as curvas de polarização das células a combustível unitárias operando com hidrogênio, hidrogênio contaminado com CO e metanol<sup>(95)</sup>.

### 3.1.6. A Influência de CO<sub>2</sub>

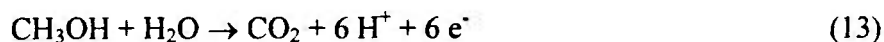
A influência de CO<sub>2</sub> no combustível da célula a membrana só deve ser considerada quando, ao utilizar gás de reforma, este contiver cerca de 25% ou mais de CO<sub>2</sub>. Além da diminuição da pressão parcial de hidrogênio – que pouco influencia o desempenho da célula devido à alta densidade de corrente de intercâmbio da oxidação do hidrogênio – existe a possibilidade de uma redução do CO<sub>2</sub> a CO<sub>ads</sub> segundo a equação (11), que se adsorve na superfície da platina e causa os problemas citados anteriormente.



Esta reação deve, segundo as considerações teóricas de Bellows et al.<sup>(96)</sup>, levar a concentrações de CO de 100 a 200 ppm, sob as condições de operação de uma PEMFC<sup>(49)</sup>. Entretanto esta parece não ocorrer na célula segundo Wilson et al.<sup>(97)</sup>, que demonstraram em experimentos com a simulação de gás de reforma, nos quais, com 25% de CO<sub>2</sub> no gás de anodo foi encontrado um aumento do potencial anódico em relação à operação com hidrogênio de apenas 75 mV a 500 mA cm<sup>-2</sup>. Este resultado é bastante inferior à sobretensão esperada quando se opera a célula com uma concentração de 100 ppm de CO em hidrogênio. Já a uma concentração de CO de somente 5 ppm obtém-se uma sobretensão de 150 mV na mesma densidade de corrente. Outra forma de atuação do CO<sub>2</sub> nas células a combustível vem da reação de “shift” revertida mostrada na equação (12). O efeito de CO<sub>2</sub> no gás combustível é, então, pequeno o suficiente para ser, geralmente, desprezado.

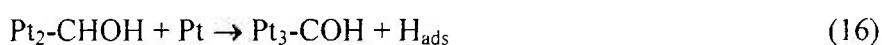
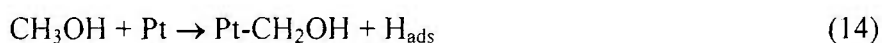
### 3.1.7. Oxidação Anódica do Metanol em Platina

A reação global da oxidação anódica de metanol em platina é dada pela equação (13):



Bagotzky et al. <sup>(98)</sup> conseguiram, no final dos anos 60, esclarecer os mecanismos da reação acima. Outros mecanismos foram sugeridos, mas seus produtos intermediários não foram comprovados experimentalmente até o momento. Atualmente, somente CO adsorvido na superfície da platina pode ser verificado como produto intermediário <sup>(99)</sup>.

Segundo Bagotzky et al. <sup>(98)</sup> ocorre primeiramente a adsorção do metanol na superfície do catalisador e, então, uma desidrogenação do metanol com a formação de hidrogênio adsorvido  $H_{ads}$  resultando em monóxido de carbono adsorvido como Pt-CO. Estas reações são denominadas de adsorção dissociativa do metanol, e ocorrem segundo as equações (14, 15, 16, 17).



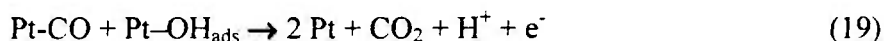
O valor de  $y$  pode variar de 1 a 2, dependendo se a ligação do CO com a platina é linear ou por ponte, respectivamente. O átomo de hidrogênio adsorvido  $H_{ads}$  é oxidado eletroquimicamente segundo a equação (4).

Para a oxidação do  $CO_{ads}$  na platina (Pt-CO ou  $Pt_2$ -CO) é necessária a presença de um adsorbato rico em oxigênio na vizinhança de um sítio de platina, como discutido anteriormente. Este adsorbato é chamado de “água ativada”, pois, segundo a equação (18) ocorre a ativação da água, embora ainda não esteja totalmente esclarecido qual é a

espécie responsável pela referida ativação. A seguir formula-se a “água ativada” na platina como Pt-OH, que corresponde a um hidróxido de superfície da platina.

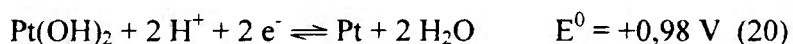


A etapa seguinte é dada pela reação.



A desidrogenação do metanol segundo as equações (14) a (16) ocorrem em platina já a potenciais um pouco acima de 0V x NHE, enquanto que a oxidação do adsorbato com a formação de CO<sub>2</sub> ocorre somente com potenciais acima de 450 mV x NHE <sup>(100)</sup>. Para a adsorção dissociativa de metanol com a formação de CO, equações (14) a (17), são necessários três átomos vizinhos de platina, que precisam possuir uma simetria C<sub>3v</sub>. Um ou dois destes átomos serão novamente liberados no decorrer das reações de desidrogenação do metanol <sup>(100)</sup>, dependendo se a desidrogenação forma ligações lineares ou por pontes de CO. Gasteiger et al. <sup>(101)</sup> determinaram para a oxidação anódica do metanol um valor de cerca de 0,5 moléculas de CO por átomo de platina a um potencial de 500mV x NHE, enquanto que para a adsorção de CO da fase gasosa determinaram valores de 0,85 a 0,9 moléculas de CO por átomo de platina. Destes resultados pode-se concluir que na desidrogenação do metanol há a formação preferencial de CO<sub>ads</sub> ligado por ponte, enquanto que para a adsorção de CO da fase gasosa há a formação preferencial da ligação de CO<sub>ads</sub> linear.

A etapa cinética determinante da oxidação anódica do metanol em platina é a equação (8), na faixa de potenciais de operação do anodo de uma DMFC, ou seja de cerca de 0,3 a 0,5 V x NHE <sup>(101)</sup>. Este fato se explica devido à colocação da platina na tabela eletroquímica de potenciais, relativamente ao potencial padrão da reação:



que é de 980 mV x NHE <sup>(102)</sup>. A ativação da água, (que representa uma oxidação dos átomos da superfície da platina) em platina massiva ocorre em proporções significativas somente a potenciais acima de 700 mV x NHE equação (20). Devido ao fato de que as oxidações de CO e metanol em células a membrana polimérica podem ocorrer a potenciais anódicos significativamente mais negativos, tem sua explicação de um lado devido à fina distribuição de tamanhos de partículas dos catalisadores e de outro lado à utilização de co-catalisadores, que permitem a ativação da água a potenciais mais negativos do que em platina massiva.

### 3.1.8. Influência da Morfologia sobre a Atividade de Eletrocatalisadores

Visando uma maximização da atividade específica de eletrocatalisadores para células a membrana polimérica, mantendo assim suficientemente reduzida a quantidade necessária de metal nobre, utiliza-se, preferencialmente, catalisadores dispersos nanometricamente sobre um suporte, como já mencionado, pois a superfície específica S de um catalisador de platina aumenta com a redução do diâmetro da partícula d, segundo

a equação (21) <sup>(103)</sup>.

$$S = \frac{6}{(\rho_{Pt} d)} = \frac{280}{d} \left[ \frac{m^2}{g} \right] \quad (21)$$

onde  $\rho_{Pt}$  = massa específica da platina,  $21,45 \text{ g cm}^{-3}$  <sup>(104)</sup>,  $d$  = diâmetro da partícula ou dimensão característica para partículas não esféricas.

Pela diminuição do diâmetro da partícula a alguns nanômetros pode-se aumentar a superfície específica, mas mudam-se as propriedades físico-químicas da superfície através da variação da relação superfície/volume. Por exemplo, Parmigiani e cols. <sup>(105)</sup> demonstraram que quanto menor a partícula, mais facilmente as partículas de platina são oxidadas por oxigênio molecular. Takasu et al. <sup>(106)</sup> chegaram a uma conclusão semelhante ao verificarem que com a diminuição do tamanho da partícula de platina, obtém-se um deslocamento negativo crescente do potencial de oxidação da platina. Esta observação também foi comprovada em estudos de catalisadores de platina para a redução catódica de oxigênio, onde para partículas menores que 4 nm constatou-se uma diminuição da atividade reduzindo-se o tamanho da partícula de platina <sup>(107)</sup>, fato que confirma a não atividade de superfícies de platina previamente oxidadas, empregadas para redução de oxigênio <sup>(108,109)</sup>.

Devido ao fato de que são formados adsorbatos contendo oxigênio, (oxiadsorbatos) diminuindo-se o tamanho da partícula a potenciais cada vez mais negativos, a atividade específica da platina para a oxidação anódica de CO e metanol em células a membrana deveria aumentar, com a redução do tamanho da partícula, até ser

atingido um grau de cobertura ótimo da superfície com o oxíadsorbato, no potencial de anodo.

Frelink et al<sup>(110)</sup>. descobriram através de estudos de voltametria cíclica em catalisadores de platina com diferentes tamanhos de partícula, que a um potencial de 0,63V x NHE ocorre a maior atividade, relação à área de superfície, para a oxidação de metanol com partículas de 4 a 7 nm. O valor da densidade de corrente assim obtido (0,11 mA cm<sup>-2</sup>) é aproximadamente duas vezes maior que a atividade da platina massiva (0,05 mA cm<sup>-2</sup> no mesmo potencial). Constatou-se que a maior atividade relativa à massa ocorre para tamanhos de partícula pouco abaixo de 2 nm. Esta medida pode servir para uma orientação aproximada, já que foi obtida para condições não realistas de uma DMFC, ou seja, a altos potenciais anódicos e temperatura ambiente.

### 3.1.9. Influência de Co-catalisadores sobre a Atividade de Platina para a Oxidação de H<sub>2</sub> Contendo CO e Metanol

A platina pura é o catalisador mais ativo para a oxidação de metanol e da mistura H<sub>2</sub>;CO a temperaturas acima de cerca de 180 °C. Devido a ativação térmica, a formação de oxíadsorbatos ocorre na superfície de platina, em escala desejável, já a relativamente baixos potenciais anódicos. Além disso, ocorre a temperaturas superiores a 127 °C, uma dessorção considerável de CO da superfície da platina <sup>(111)</sup>, de modo que há a regeneração de sítios livres de platina para a oxidação de H<sub>2</sub>.

Por esta razão, as células do tipo ácido fosfórico (“Phosphoric Acid Fuel Cell” -

PAFC), que operam a 200°C, ou seja, bem acima da temperatura de operação das PEMFCs, podem gerar corrente elétrica sem um considerável envenenamento do catalisador de platina quando operam com gás de reforma contendo 1% CO. Devido à formação de oxiadsorbato na superfície da platina a altas temperaturas, a velocidade de reação é fortemente dependente da temperatura também para a oxidação anódica de metanol <sup>(112)</sup>.

A concentração superficial de oxiadsorbatos formados segundo a equação (18), na temperatura de operação de células a membrana (60 a 100°C), é muito pequena a potenciais anódicos de 300-500 mV x NHE para oxidar rapidamente o CO<sub>ads</sub> formado na superfície do catalisador segundo a equação (13) ou as equações (14) a (17). A sobretensão anódica necessária para a retirada do CO<sub>ads</sub> pode ser bastante reduzida através da utilização de sistemas de catalisadores binários ou múltiplos, constituídos de platina e co-catalisadores.

Até o momento considerou-se que todos os co-catalisadores atuam por um mecanismo bifuncional para a oxidação anódica de metanol e CO em platina. Este fato resulta, através de processos REDOX, na formação de oxiadsorbatos a baixos potenciais anódicos, possibilitando a oxidação de CO<sub>ads</sub> a potenciais mais anódicos que sobre platina e, assim, diminuir o grau de cobertura médio da superfície da platina com CO<sub>ads</sub>.

Assim seria possível pensar que da posição do potencial de equilíbrio de reações REDOX, de um elemento em meio ácido, possa-se tirar alguma conclusão sobre a atividade co-catalítica destes co-catalisadores para a oxidação de CO ou metanol. A idéia é que um elemento com atividade co-catalítica apresente um processo REDOX com um potencial de equilíbrio, que esteja entre o potencial de oxidação de CO e

metanol (cerca de 0 V x NHE) e o potencial de oxidação da platina (+0,98 V x NHE). A maior atividade esperada deve corresponder, segundo a termodinâmica, aos sistemas cujos potenciais REDOX estejam o mais próximos possíveis do potencial de equilíbrio da oxidação de metanol e para CO.

Entretanto, não se pode derivar uma atividade co-catalítica de um elemento somente pela posição do potencial REDOX, pois a cinética, tanto da formação de espécies contendo oxigênio como, também, de suas reações com  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , devem ser suficientemente rápidas, para atuar na diminuição do grau de cobertura com  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Além disso, a estabilidade dos respectivos elementos deve ser garantida sob as condições do anodo de uma PEMFC e deve ser possível de se produzir o catalisador numa morfologia nanométrica apropriada e garantir o contato do co-catalisador com a platina.

Os elementos Pt, Ru, Os, W, Mo, Sn, V, Ni e Pd, devem satisfazer as exigências acima citadas e seus potenciais de equilíbrio das reações REDOX relevantes em solução ácida são mostrados na Tabela 11.

Tanto a adsorção de CO da fase gasosa como da desidrogenação de metanol resultam na desativação do catalisador pela formação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  na superfície da platina, mas ambas as reações não podem ser consideradas análogas. Obtém-se um grau de cobertura ( $\Theta_{\text{CO}}$ ) de cerca de 0,5 para a oxidação anódica do metanol e cerca de 0,9 para a adsorção direta de CO da fase gasosa. Além disso, para a adsorção e desidrogenação de metanol são necessários três átomos vizinhos de platina, enquanto que para a adsorção de CO somente um ou dois. Assim fica claro que estas duas reações devem ser tratadas independentemente.

O conceito aparentemente estabelecido, através de experimentos com o sistema Pt/Ru, de que os co-catalisadores ativos para a oxidação de hidrogênio contendo CO também devem ser ativos para a oxidação de metanol mostrou-se ser falso.

Tabela 11: Potenciais padrão de reações REDOX de diferentes metais de transição em solução ácida <sup>(102,111,113)</sup>.

Reação REDOX	Potencial Padrão $E^0$ [mV x NHE]
$\text{Pd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+ 0,987
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 980
$\text{OsO}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \rightleftharpoons \text{Os} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,85
$\text{RuO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Ru} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+ 0,790
$\text{Os}^{2+} \rightleftharpoons \text{Os}$	+ 0,70
$\text{Ru}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ru}$	+ 0,45
$\text{W}^{+6} + e^- \rightleftharpoons \text{W}^{+5}$	+ 0,26
$\text{Sn}^{4+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{H}_2\text{MoO}_4 (\text{aq}) + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{W}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{W}^{3+}$	-0,03
$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0,2
$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
$\text{V}(\text{OH}_4^- + 4 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{V} + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 0,253
$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{VO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,314
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 0,90
$\text{V}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1,18

### 3.2. Eletrocatalisadores

Um julgamento da relevância dos experimentos com eletrocatalisadores torna-se muito difícil quando estes não são efetuados diretamente em células a combustível. Dentre estes casos pode-se citar os experimentos sobre superfícies monocristalinas; superfícies policristalinas maciças bem como experimentos de meia-célula com

catalisadores nanodispersos. Estes tipos de experimentos também são limitados quanto à duração, não levando em conta os efeitos de mudanças na estrutura e composição do catalisador, já que estas mudanças são lentas. Além disso, estas medidas são efetuadas em eletrólitos líquidos, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$ , onde as condições experimentais não são as mesmas de uma célula a combustível a membrana polimérica. Entretanto, pode-se utilizar métodos potenciodinâmicos como ciclovoltagem para uma avaliação inicial da atividade catalítica dos eletrocatalisadores, mas, devem ser realizados experimentos comprobatórios em células a combustível unitárias para avaliação da atividade do catalisador em condições reais de utilização.

Mesmo não sendo suficientes, a utilização dos métodos citados para uma avaliação de um catalisador, medidas em principalmente eletrodos de liga maciça podem fornecer informações importantes sobre mecanismos de reação e o modo de atuação dos co-catalisadores, úteis no desenvolvimento de novos sistemas de catalisadores.

Deve-se levar em consideração também que os eletrocatalisadores utilizados em células tipo PEMFC possuem um tamanho de partícula de alguns nanômetros. Estas partículas possuem propriedades físico-químicas bastante diferente das respectivas superfícies metálicas maciças.

Para a oxidação anódica do metanol encontrou-se na literatura, indícios de uma atividade co-catalítica para os seguintes elementos: Ru<sup>(114)</sup>, Os, Re, V, Ge, Hg, As, Sb, Te, Nb, Dy, U<sup>(115)</sup>, Sn<sup>(55,115,116)</sup>, Mo<sup>(115,117)</sup>, W<sup>(95)</sup>, Ti<sup>(115)</sup>, Pb<sup>(115,118)</sup>, Se<sup>(115,119)</sup>.

### 3.2.1. Co-catálise por Rutênio

A influência co-catalítica de rutênio sobre a oxidação anódica tanto de metanol como da mistura H<sub>2</sub>;CO já é conhecida há 40 anos e desde então vem sendo estudada <sup>(120,121,122)</sup>.

#### A) Oxidação da mistura H<sub>2</sub>;CO sobre catalisadores de Pt/Ru

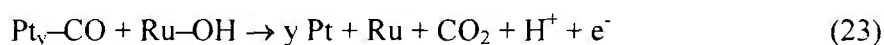
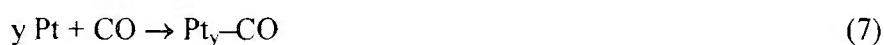
Para a oxidação de hidrogênio contendo CO, na faixa de concentração de ppm, ligas de platina com rutênio mostram, na faixa de potenciais do anodo de uma PEMFC, uma atividade significativamente maior que platina pura. Superfícies de rutênio puro possuem uma alta atividade para a oxidação de CO, entretanto a atividade para a oxidação de hidrogênio neste metal é algumas ordens de grandeza menor que em platina <sup>(67)</sup>, assim deve ser utilizado como catalisador conjuntamente com a platina e não na forma pura.

Considera-se que a maior facilidade de oxidação eletroquímica do Ru é devida a sua maior atividade em relação à platina. A ativação da água sobre Ru é dada pela equação (22):



que ocorre já a um potencial de 200mV x NHE , enquanto que a reação correspondente sobre um eletrodo de platina maciço ocorre somente a 700 mV x NHE <sup>(123)</sup>.

A oxidação de hidrogênio ocorre praticamente nos átomos de platina superficiais, que são envenenados pela adsorção de CO. Este CO adsorvido só pode ser retirado por oxidação segundo a equação (24), onde a formação de OH<sub>ads</sub> nos átomos de rutênio é possível a uma sobretensão correspondentemente menor àquela nos átomos de platina. O mecanismo mais aceito das reações é dado a seguir:



Uma adsorção de CO sobre sítios de Ru também ocorre, onde a oxidação se processa como sobre a platina segundo a equação (23)<sup>(85)</sup>. A composição da superfície da liga deve ser escolhida de modo que a adsorção de CO e a ativação da água ocorram o quanto possível numa mesma dimensão. Em experimentos com eletrodos maciços desta liga, Gasteiger et al.<sup>(124,125)</sup> acharam uma concentração ótima de Ru na superfície para a oxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO de cerca de 50%, que pode ser explicada através de uma adsorção mais fraca de OH<sub>ads</sub> sobre pares Pt-Ru, comparada à platina, cujo número é maximizado a uma concentração de Ru na superfície de 50%. Este fato foi constatado por Gasteiger et al.<sup>(126)</sup> em experimentos para a oxidação de CO puro e das misturas 2%CO em 98% H<sub>2</sub> e 2%CO em 98% Ar numa ordem de reação negativa da oxidação de CO sobre a liga Pt/Ru, relativa à pressão parcial de CO. Isso significa que se desloca o potencial de oxidação de CO a potenciais mais catódicos com a diminuição da pressão parcial de CO, fato que pode ser comprovado experimentalmente.

Schmidt et al. <sup>(127,128)</sup> estudaram a atividade de nanoclusters de Pt/Ru em eletrodo de disco rotatório para a oxidação anódica de hidrogênio contendo CO, onde o catalisador foi fixado no eletrodo por meio de um filme de Nafion® de cerca de 0,2 µm de espessura. Por meio de medidas potenciodinâmicas determinou-se nestes eletrodos um potencial de oxidação de CO significativamente menor que o encontrado para catalisadores de platina.

O grupo de pesquisa de Stimming et al. <sup>(129)</sup> observou em um eletrodo de Platina-(111) modificado por “ilhas” de Ru de cerca de 3 nm de diâmetro, um pico de oxidação de CO<sub>ads</sub> significativamente deslocado para valores mais negativos (em relação à platina) e concluíram a existência de uma relativa alta mobilidade do CO adsorvido na superfície da platina <sup>(129)</sup>. Esta observação foi comprovada pelos resultados de Kwasniewski et al. <sup>(130)</sup>, que acharam coeficientes de difusão superficiais de CO, sobre superfície de platina (111), entre  $3,4 \cdot 10^{-10}$  e  $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , dependendo do grau de cobertura, em experimentos de LITD (“Laser Induced Thermal Desorption”) a 300 K. O grau de cobertura máxima da superfície de platina com CO foi de cerca 41 % nestes experimentos, além disso foi constatado um aumento do coeficiente de difusão com um aumento do grau de cobertura <sup>(130)</sup>.

Devido ao fato destes experimentos terem sido realizados em vácuo ultra-alto (UHV), os coeficientes de difusão superficiais determinados não podem ser diretamente transferidos para superfícies de platina de eletrodos reais, cobertos com o eletrólito, mas comprovam qualitativamente a alta mobilidade do CO na superfície da platina, como postulado por Stimming et al <sup>(129)</sup>.

## B) Oxidação de metanol sobre catalisadores de Pt-Ru.

A oxidação anódica de metanol em catalisadores de Pt/Ru ocorre analogamente às reações descritas de (21) a (23) e (19), onde a adsorção de metanol e desidrogenação ocorrem na platina e a ativação da água ocorre sobre os átomos de rutênio. Ru é inativo para a adsorção de metanol a 25°C, como demonstrado por Gasteiger et al. <sup>(124)</sup> através de experimentos com eletrodos de Ru puro.

Para a adsorção de metanol são necessários três átomos vizinhos de platina, onde, segundo Gasteiger et al. <sup>(126)</sup>, o arranjo  $C_{3v}$  representa a acomodação ótima <sup>(126)</sup>. Baseado em considerações estatísticas estes autores determinaram uma maximização da concentração superficial deste grupo triplo com um átomo de Ru da vizinhança, que oferece o oxíadsorbato, a uma composição superficial de cerca de 90 % Pt e 10 % Ru. Nesta superfície encontrou-se a maior atividade para a oxidação de metanol na faixa de potencial de interesse a 25°C em experimentos de eletrodo de disco rotatório.

Devido ao fato de que Ru também se torna ativo para a desidrogenação do metanol a temperatura elevada <sup>(131)</sup>, e que a ativação da água <sup>(132)</sup> continua ocorrendo nos átomos de Ru nesta temperatura, há um deslocamento da composição superficial ótima, com o aumento da temperatura, para valores maiores de Ru, pois então se torna suficiente um arranjo qualquer dos três átomos vizinhos para a adsorção e desidrogenação do metanol. Gasteiger et al. <sup>(125)</sup> encontraram uma composição superficial mais ativa com 50% Pt e 50% Ru a uma temperatura de cerca de 60°C, fato que comprova os resultados observados em DMFC.

Rolison et al. <sup>(133)</sup> utilizando técnicas de XPS e XRD, descobriram que o rutênio

se encontrava praticamente na forma oxidada como óxido de rutênio hidratado, em diferentes catalisadores comerciais não suportados de Pt/Ru. Pela análise do difratograma de raios-X estes autores concluíram a existência de fases de óxido de rutênio com dimensões de alguns nanômetros até 0,1  $\mu\text{m}$ . Também mostraram que a posição levemente deslocada do reflexo no difratograma, em relação à platina maciça, para estas linhas do nanocristal, provavelmente se deve ao pequeno tamanho das partículas e não à distância planar modificada da rede, devido à formação da liga Pt/Ru e conseqüente alongamento da distância planar da platina.

### 3.2.2. Co-catálise por molibdênio

A) Atividade co-catalítica do Molibdênio para a oxidação anódica do mistura  $\text{H}_2/\text{CO}$

Os primeiros experimentos sobre Co-catálise de Mo para a oxidação anódica de Co e da mistura  $\text{H}_2/\text{CO}$  são de Niedrach e Weinstock<sup>(134)</sup>, que produziram eletrodos por prensagem de óxido de molibdênio ou molibdato de cobalto com platina platinizada e emulsão de Teflon<sup>®</sup>. Estes eletrodos foram estudados em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,5 mol  $\text{L}^{-1}$  a 25°C ou 85°C com a mistura  $\text{H}_2/\text{CO}$  e com CO puro como combustível. Para os catalisadores contendo  $\text{MoO}_2$  ou  $\text{CoMoO}_4$  verificou-se uma atividade consideravelmente mais alta, comparativamente à platina pura, valores estes mantidos por várias horas.

Grgur et al.<sup>(135-139)</sup> estudaram a atividade de superfícies maciças da liga Pt/Mo em experimentos tanto ciclovoltagemétricos como potenciodinâmicos e quase

estacionários em eletrodo de disco rotativo para a oxidação de CO e da mistura H<sub>2</sub>;CO em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 60°C. Para a oxidação de 0,1 % CO em H<sub>2</sub>, utilizando-se uma superfície de Pt<sub>77</sub>Mo<sub>23</sub> em medidas potenciodinâmicas, verificou-se uma atividade significativamente superior a da platina pura e um pouco menor que a observada na superfície de Pt<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub>. Em medidas quase estacionárias também com 1% CO em H<sub>2</sub> foi verificada uma atividade bastante mais elevada para superfície de Pt<sub>77</sub>Mo<sub>23</sub> em relação à platina, em potenciais abaixo de 500 mV x NHE. Determinou-se a valência do molibdênio da superfície do eletrodo depois do experimento como sendo +4, sugerindo as espécies MoO(OH)<sub>2</sub> ou Mo(OH)<sup>2+</sup> como as mais prováveis. Devido ao fato de que foi determinado o estado de oxidação +4 independentemente do potencial do eletrodo no eletrólito e aliado ao fato de que a transferência do eletrodo para o XPS não ocorreu sob proteção de oxigênio, deve-se considerar neste resultado que a oxidação do Mo da superfície ocorreu devido ao oxigênio do ar no transporte do eletrodo. Após o valor de 0,4 V x NHE provavelmente ocorre uma subsequente oxidação do Mo, como se pode concluir das medidas ciclovoltagemétricas. A oxidação do Mo até estados de oxidação +VI na superfície da liga Pt/Mo não resulta em dissolução do Mo da liga, ao contrário de superfícies de Mo puro, pois o Mo nesta superfície é estabilizado por interações intermetálicas.

A atividade co-catalítica do Mo para a oxidação da mistura H<sub>2</sub>;CO sobre platina é explicada com a formação de oxiidróxidos de molibdênio na superfície como MoOOH e MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, que oferecem o oxigênio necessário à oxidação do CO adsorvido. Assim, não se espera uma atividade co-catalítica de óxidos de Mo como MoO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub> para a oxidação de CO. A porcentagem ótima de Mo na superfície da liga de 23 % resulta,

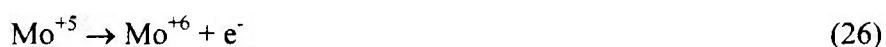
segundo Grgur et al., do fato de que o grupo hidroxila ligado ao átomo de Mo ocupa um espaço relativamente grande, cobrindo uma parte dos átomos vizinhos de platina e bloqueando-os para a oxidação de hidrogênio.

Grgur et al. também estudaram a atividade de catalisadores de Pt/Mo em negro de fumo da firma E-TEK para a oxidação de H<sub>2</sub>/CO com as razões molares Pt/Mo 3/1 e 4/1 em eletrodo de disco rotatório. Para o catalisador de estequiometria nominal Pt/Mo de 4/1 verificou-se uma atividade superior em relação a catalisadores de Pt/Ru do mesmo fabricante, em medidas potenciodinâmicas e potenciostáticas com 20 e 100 ppm de CO em H<sub>2</sub> numa faixa de potenciais relevante. Ao contrário, verificou-se uma atividade significativamente menor utilizando-se catalisadores de composição formal Pt/Mo de 3/1 tanto para a oxidação de hidrogênio quanto para a oxidação de misturas H<sub>2</sub>/CO, mas, entretanto, ainda muito maior do que sobre platina pura, para a oxidação de hidrogênio contendo CO.

Mukerjee et al.<sup>(137)</sup> também utilizaram catalisadores E-TEK de Pt/Mo com uma estequiometria formal de Pt/Mo de 4/1 testados em células a membrana polimérica com H<sub>2</sub>/100 ppm CO a 80°C. Verificou-se uma atividade significativamente superior em comparação a catalisadores de Pt/Ru do mesmo fabricante. Além disso detectou-se em estudos posteriores do catalisador indícios da existência de ligas de Pt/Mo pelas técnicas de XANES e EXAFS.

B) Atividade co-catalítica do molibdênio para a oxidação anódica de metanol

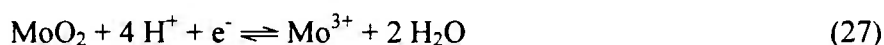
Shropshire <sup>(140)</sup> e colaboradores observaram em 1965 um potencial 300 mV menor que o obtido com platina pura em experimentos para a oxidação de metanol em ácido sulfúrico com eletrodos platinados ou prensados com platina platinizada na presença de molibdato de sódio, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, no eletrólito. Devido ao fato de que na solução, que contém metanol, molibdato de sódio e platina platinizada, ocorrem tanto a oxidação do metanol quanto a redução do molibdato, sugere-se os seguintes mecanismos de reação:



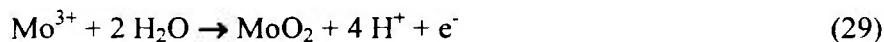
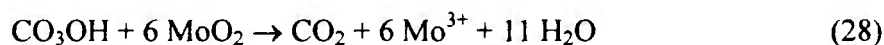
Sugere-se que a oxidação do metanol em platina, na presença de molibdato de sódio, ocorre em duas etapas, a equação (25) entre metanol e molibdato + 6, catalisada por platina e a re-oxidação eletroquímica do molibdato + 5 formado, segundo a equação (26). Somente observou-se uma atividade co-catalítica quando o eletrodo foi posto em contato com a solução de molibdato de sódio antes da adição de metanol, levando à conclusão de que a espécie co-catalítica ativa seria o molibdato adsorvido.

Binder et al. <sup>(141)</sup> observaram, para eletrodos feitos de uma mistura de platina platinizada e sulfeto de molibdênio MoS<sub>2</sub>, uma atividade dez vezes maior em relação à platina, na oxidação galvanostática do metanol em 1,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 70°C. O potencial em circuito aberto deste eletrodo de cerca de 50 mV x NHE foi bem mais catódico do que o potencial aberto do eletrodo de platina (250 mV x NHE).

Wang et al. <sup>(142)</sup> comprovaram os resultados de Shropshire em experimentos com eletrodos de platina platinada em 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 82°C e em medidas de meia célula em partículas de platina depositadas numa membrana Nafion<sup>®</sup>, modificada eletroquimicamente com Mo, onde cada medida de potencial foi tomada após 5 min. Comprovou-se que o responsável pela atividade co-catalítica do molibdato é um adsorbato contendo Mo, e devido ao fato de que não se observa mais nenhuma atividade acima de 0,5 V x NHE deduz-se que o par REDOX Mo<sup>+3</sup>/Mo<sup>+4</sup> é o par ativo, já que o potencial padrão da reação:



é 0,311 V x NHE, estando na faixa de potenciais mais relevantes. Além disso, análises de XPS de Kita et al. <sup>(55)</sup> dão indícios desta espécie. A reação global é então formulada da seguinte maneira:



Devido à curta duração das medidas não se pode transportar estes resultados para a operação de células tipo PEMFC, pois após 5 min de polarização do eletrodo não se atingiu o estado estacionário de envenenamento e não ocorre nenhum efeito de envelhecimento do catalisador.

Lasch et al.<sup>(143)</sup> estudaram catalisadores de carvão vitrificados, não suportados, produzidos pelo método de Adam a 25°C. Para um catalisador ternário Pt/Ru/Mo com composição molar 56/36/8 observou-se uma atividade significativamente maior que catalisadores Pt/Ru. Entretanto, não há esclarecimentos sobre a morfologia deste catalisador, não sendo conhecido se o aumento de atividade observado é devido à Co-catálise por Mo ou se a adição de Mo no sistema de catalisadores leva à uma variação da nanomorfologia do catalisador, que resulta em diferente atividade.

### C) Atividade catalítica do molibdênio para a oxidação anódica de metanol

Em trabalhos recentes Ticianelli et. al.<sup>(144,145)</sup> verificaram a existência de atividade catalítica e não apenas co-catalítica como relatado pela literatura até então. Nestes trabalhos os autores relatam a utilização de uma camada difusora de gases formada por Mo/C, e camadas catalíticas compostas por Pt/C, PtRu/C e PtMo/C. A atividade catalítica da reação de oxidação do hidrogênio na presença de CO aumentou nos três casos. Este fenômeno foi associado a diminuição da concentração de CO promovida pela reação de “shift” da água que ocorre na camada difusora Mo/C.

#### 3.2.3. Co-catálise por níquel

O sistema Pt/Ni foi estudado em 1965 por Niedrach et al.<sup>(134)</sup> para a oxidação anódica da mistura H<sub>2</sub>/CO, onde os catalisadores foram produzidos pelo método de Adams e prensados a eletrodos com uma emulsão de Teflon<sup>®</sup>. A operação deste eletrodo

ocorreu a 100°C em 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como eletrólito e com H<sub>2</sub>, com teores de CO de 2 a 10%. Sob estas condições observou-se um aumento da atividade para um catalisador Pt/Ni em relação a catalisadores de Pt e Pt/Ru feitos pelo mesmo método. Não se observou nenhuma corrosão nos catalisadores de Pt/Ni em três horas de operação.

Watanabe et al.<sup>(146)</sup> também observaram para eletrodos de liga maciça de Pt/Ni um significativo aumento da atividade para a oxidação de H<sub>2</sub>/100 ppm CO comparativamente a um eletrodo de platina pura. Devido ao fato de que a superfície da liga deste eletrodo constitui-se somente de platina, devido ao enriquecimento de Pt na superfície como conhecido da literatura <sup>(147,148)</sup>, atribui-se as modificações de propriedade a um efeito eletrônico <sup>(146)</sup>.

#### 3.2.4. Co-catálise por disprósio

O mecanismo de Co-catálise da oxidação do CO por disprósio em platina segundo Losovyj e colaboradores <sup>(149)</sup> ocorre na superfície da Pt (111) com subcamadas de disprósio variando entre 0,05 – 0,15 de uma monocamada (ML) através do mecanismo de bi-estabilidade. A faixa de transição torna-se difusa e a reação colapsa em valores de cobertura de Dy da ordem de 0,75 ML.

#### 3.2.5. Co-catálise por urânio

Janssen e Moolhuysen<sup>(115)</sup> verificaram a atividade catalítica de diversos sistemas binários compostos por platina e um segundo metal, sendo que, no caso específico do

urânio, foi encontrado um aumento da atividade catalítica da ordem de cinco vezes (5x). Este aumento foi relativamente baixo quando comparado com outros elementos, como por exemplo, rutênio (25x) e estanho (50 a 100x). Entretanto, quando comparado com outros sistemas binários como molibdênio (2 a 3x) e Dy (3x), apresentou um aumento da atividade catalítica superior. Os eletrodos foram produzidos por imersão da platina eletrodepositada em solução do segundo metal e difere, substancialmente, do método de fabricação utilizado neste trabalho.

Em trabalho recente Harris e cols. <sup>(150)</sup> utilizaram um catalisador de  $U_3O_8$  suportado em sílica para a oxidação de voláteis orgânicos (propano) e obtiveram resultados interessantes, principalmente com a adição de água na oxidação de voláteis orgânicos.

Urânio metálico se oxida com facilidade em baixas temperaturas e o óxido produzido continua reagindo com vapor d'água presente formando mais óxido, hidreto de urânio e gás hidrogênio<sup>(151)</sup>.

Apesar de existir um esforço considerável para o entendimento do mecanismo cinético destas reações, o mesmo continua desconhecido. Apesar da utilização de técnicas de análise de superfície, tais como, microscopia em alta temperatura <sup>(152)</sup> e espectroscopia foto-eletrônica de raios-X <sup>(153)</sup>, ainda faltam caracterizações dinâmicas, "in situ" deste sistema catalítico, como, por exemplo, espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

#### IV. METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os processos para a obtenção do sal de urânio, precursor para a produção do sistema nanoparticulado contendo urânio, a síntese dos catalisadores pelo método do colóide, o tratamento térmico empregado e as técnicas de caracterização estrutural, química e eletroquímica dos catalisadores. Um critério para seleção de sistemas de catalisadores é descrito. A seguir é apresentado o processo de fabricação de catalisadores, MEAs.

Os reagentes utilizados para a produção dos colóides foram adquiridos de Aldrich®, os gases utilizados foram adquiridos de White Martins, gases de pureza industrial e os reagentes líquidos (metanol, etanol e acetona) foram adquiridos de Casa Americana.

Na Figura 21 são apresentadas as técnicas utilizadas neste trabalho que permitiram a caracterização estrutural, química e eletroquímica dos catalisadores estudados.

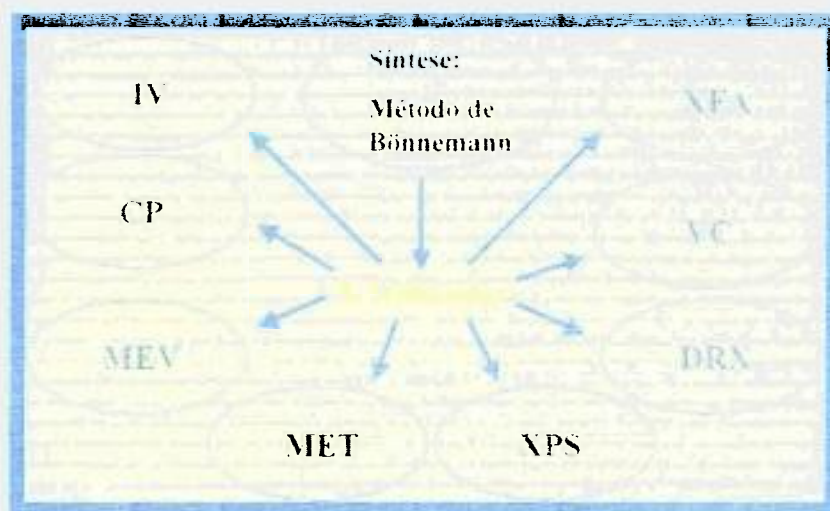


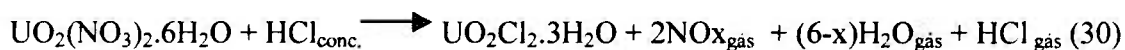
Figura 21: Técnicas de análise dos catalisadores utilizados neste trabalho.

#### 4.1. Obtenção do $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ anidro

O procedimento experimental de obtenção do cloreto de urânio anidro foi dividido em duas etapas, sendo que a primeira consistia na obtenção de cloreto de urânio trihidratado ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), para em seguida se proceder a desidratação e obter-se o cloreto de urânio anidro.

##### A) Obtenção do cloreto de urânio trihidratado

Para a obtenção de cloreto de urânio trihidratado, utilizou-se o 7,000g de nitrato de urânio hexahidratado e adicionou-se 20 mL de ácido clorídrico concentrado, para eliminar o nitrato na forma de óxidos nitrosos. Em seguida procedeu-se ao aquecimento da amostra em banho-maria até que estivesse seca. Esta operação se repetiu por oito vezes e em cada início de operação adicionava-se mais 20 mL de ácido clorídrico concentrado. Após oito etapas consecutivas de secagem o produto obtido foi o cloreto de urânio trihidratado, conforme a equação (30).



##### B) Obtenção do cloreto de urânio anidro

O método do colóide realiza a redução de sais anidros em atmosfera inerte e seca, sendo assim necessária à obtenção do cloreto de urânio anidro. O cloreto de

uranilo trihidratado, obtido na etapa anterior de síntese, teve de ser desidratado, sendo necessária a utilização de aquecimento e a passagem de gases para a remoção completa de água. Utilizou-se uma mistura gasosa seca de  $\text{HCl}_{\text{gás}}$  e nitrogênio, pré-aquecida a  $150^\circ\text{C}$ , como atmosfera em um forno mantido a  $250^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Após esta etapa de remoção da água obteve-se o cloreto de uranilo anidro que serviu de precursor para a síntese do catalisador PtU. Nesta etapa ocorreu a reação representada pela equação (31).

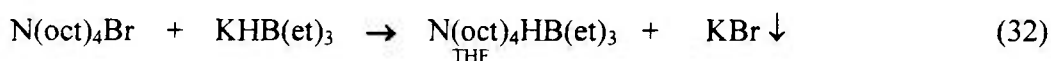


Na etapa obtenção do cloreto de uranilo anidro utilizou-se um forno Lindberg com controle de temperatura.

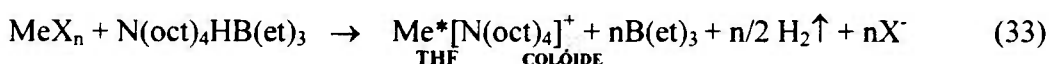
#### 4.2. Método do colóide

Para o desenvolvimento do processo de dopagem de eletrodos utiliza-se o método do colóide desenvolvido pelo grupo de Bönnefman e cols.<sup>(127)</sup>, modificado por Fischer et. al.<sup>(13)</sup>, e como padrão de comparação, um catalisador de Pt disponível no mercado (E-TEK), com uma carga de metal nobre que pode variar de 10 a 40% em massa composto por partículas de carvão dopadas com nanopartículas de Pt com diâmetro médio de 2 a 5nm. Este processo consiste na preparação de um sistema coloidal em atmosfera seca de nitrogênio, utilizando-se solventes e sais anidros dos metais envolvidos.

Os sais anidros dos metais são dissolvidos nas proporções desejadas em tetraidrofurano (THF) anidro ( $[H_2O] < 0,005\%$ ) junto com uma quantidade apropriada de brometo de tetraoctilamônio ( $N(oct)_4Br$ ). O agente redutor é preparado com a mistura de soluções de  $N(oct)_4Br$  em THF e uma solução de trietilidrobórato de potássio ( $KHB(et)_3$ ) em THF. Forma-se então uma solução de trietilidrobórato de tetraoctilamônio ( $N(oct)_4HB(et)_3$ ), um forte redutor. A síntese do agente redutor é mostrada na equação (32):



Para a redução dos íons metálicos utiliza-se 1,5 vezes a quantidade estequiométrica da solução de  $N(oct)_4HB(et)_3$ , que é adicionada à solução de sais dos metais e aquecido sob agitação. A redução pode ser observada pelo escurecimento e geração de hidrogênio como mostrado na equação (33):



O colóide é formado pela adsorção do íon  $[N(oct)_4]^+$  na superfície do metal/liga dos metais, o que garante o tamanho nanométrico (nm) das partículas e sua grande solubilidade em solventes orgânicos<sup>(154,155)</sup>. Todas as etapas descritas até aqui são realizadas em uma caixa de luvas que possibilite uma atmosfera inerte e seca. Um modelo da partícula estabilizada é demonstrada na Figura (22)<sup>(127)</sup>.

A dispersão coloidal é vagarosamente adicionada à suspensão de suporte de

negro de fumo (“carbon black”) em THF, material constituinte do eletrodo (condutor eletrônico). Através da técnica de espectroscopia no infravermelho foram identificados resíduos de íons  $[N(\text{oct})_4]^+$  que permaneceram ligados às nanopartículas e podem prejudicar a operação inicial da célula. Segundo Schmidt et al.<sup>(127)</sup> pode-se oxidar os íons  $[N(\text{oct})_4]^+$  com a passagem de um fluxo de 10% oxigênio/90%nitrogênio seguido de um fluxo de hidrogênio a 300°C. O inconveniente deste processo pode ser o crescimento das nanopartículas. Outro tratamento térmico realizado consistiu na utilização apenas de atmosfera redutora de hidrogênio a 300°C por duas horas e posterior resfriamento.

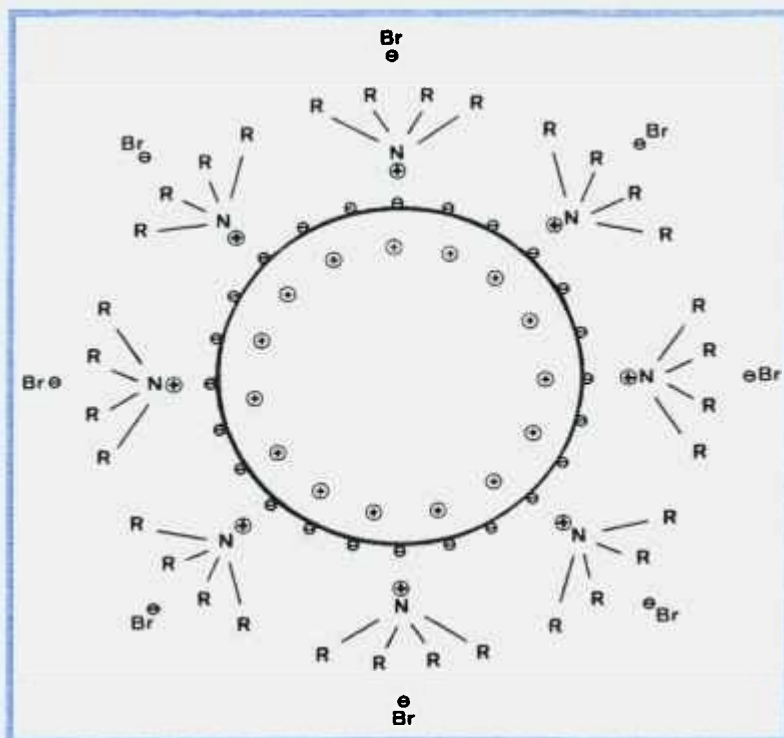


Figura 22: Modelo da nanopartícula de eletrocatalisador estabilizada pelos cátions de  $[N(\text{oct})_4]^+$ , produzida pelo método do colóide<sup>(127)</sup>.

### 4.3. Seleção dos catalisadores pelo método do colóide

Foram escolhidos sistemas catalíticos mistos (PtDy, PtSm, PtTb e PtU), ternários (PtRuMo, PtRuNi e PtRuDy) e quaternários (PtRuMoNi, PtRuMoDy e PtRuNiDy), sobre carvão ativo e carvão ativo grafitizado. Os catalisadores foram preparados por dispersão de metal nobre e precipitação redutiva de soluções homogêneas. Nas Tabelas 12 e 13 são apresentadas as quantidades de reagentes utilizados para a síntese de aproximadamente 0,4 g de catalisador, pelo método do colóide.

Tabela 12: Quantidades de reagentes para a síntese dos sistemas catalíticos binários.

	PtCl <sub>2</sub> (g)	RuCl <sub>3</sub> (g)	Dy[SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (g)	Tb[SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (g)	Sm[SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (g)	UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (g)	N(oct) <sub>4</sub> B (g)	KHBr(Et) <sub>3</sub> (mL)
PtRu	0,086	0,069					1,6025	1,26
PtDy	0,086		0,145				1,6025	1,26
PtSm	0,086			0,144			1,6025	1,26
PtTb	0,086				0,141		1,6025	1,26
PtU	0,086					0,123	1,6025	1,26

Os índices (1) e (2) foram utilizados para diferenciar os sistemas catalíticos sintetizados com duas composições diferentes em massa.

Tabela 13: Quantidades de reagentes para a síntese dos sistemas catalíticos ternários e quaternários.

	PtCl <sub>2</sub> (g)	RuCl <sub>3</sub> (g)	MoCl <sub>5</sub> (g)	NiCl <sub>2</sub> (g)	Dy[SO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (g)	N(oct) <sub>4</sub> B (g)	KHBr(Et) <sub>3</sub> (mL)
PtRuMo(1)	0,086	0,069	0,070			6,41	5,0
PtRuMo(2)	0,086	0,069	0,035			4,8075	3,8
PtRuNi(1)	0,086	0,069		0,042		2,2435	1,8
PtRuNi(2)	0,086	0,069		0,021		3,206	1,5
PtRuDy	0,086	0,069			0,145	2,564	2,0
PtRuMoNi	0,086	0,069	0,035	0,021		3,205	2,525
PtRuMoDy	0,086	0,069	0,035		0,0725	3,846	3,03

#### 4.4. Tratamento térmico

Resíduos de íons  $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$  ainda permanecem ligados à superfície das nanopartículas e podem prejudicar a operação inicial da célula. Estes resíduos podem ser retirados por duas rotas distintas de tratamento térmico, sendo que a primeira rota consiste na utilização de uma atmosfera inerte ( $\text{N}_2$  ou  $\text{Ar}$ ) no período de aquecimento e eliminação de umidade da amostra (de temperatura ambiente até  $300^\circ\text{C}$ ), seguida de uma atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ) mantida por duas horas e posterior resfriamento em atmosfera inerte. A segunda rota foi proposta por Schmidt et al.<sup>(127)</sup>, na qual, pode-se oxidar os íons  $[\text{N}(\text{oct})_4]^+$  com a passagem de um fluxo de 10% oxigênio/90%nitrogênio seguido de um fluxo de hidrogênio a  $300^\circ\text{C}$ , sendo que o inconveniente deste processo pode ser o crescimento indesejado das nanopartículas traduzindo-se em diminuição da atividade catalítica.

Nas Figuras 23 e 24 são apresentados os gráficos das duas rotas de tratamento térmico, com as etapas realizadas em atmosfera inerte, corresponde ao início do tratamento até atingir-se a temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , em seguida, troca-se a atmosfera por uma atmosfera oxidante/redutora ou apenas redutora por duas horas e posterior resfriamento em argônio.

As amostras de catalisadores que foram tratadas termicamente pela rota de atmosfera redutora recebem a designação (TT) indicando o tratamento realizado. Da mesma forma, os catalisadores que foram tratados em atmosfera oxidante e redutora, receberam a designação (OX).

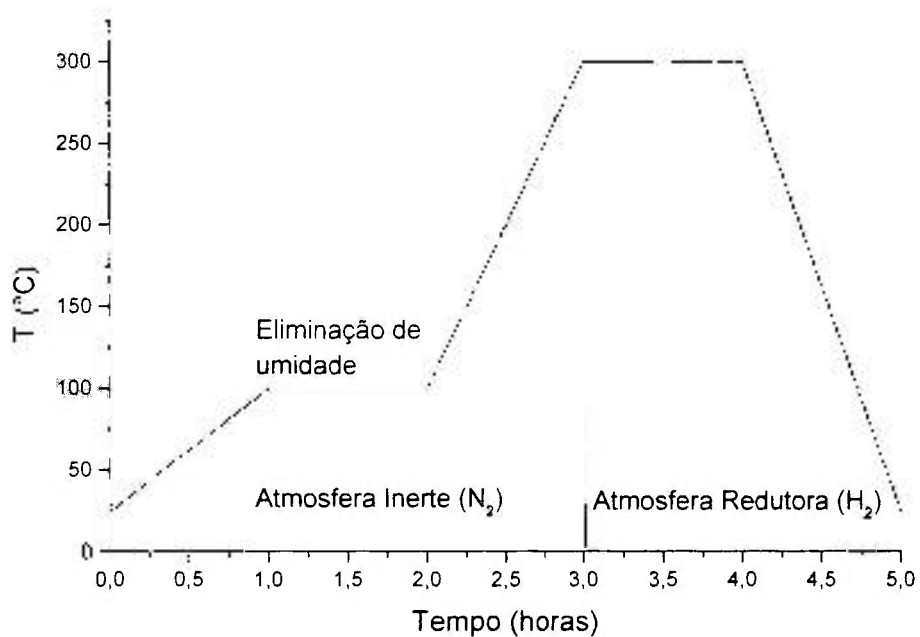


Figura 23: Esquema do tratamento térmico utilizado nos catalisadores: atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ).

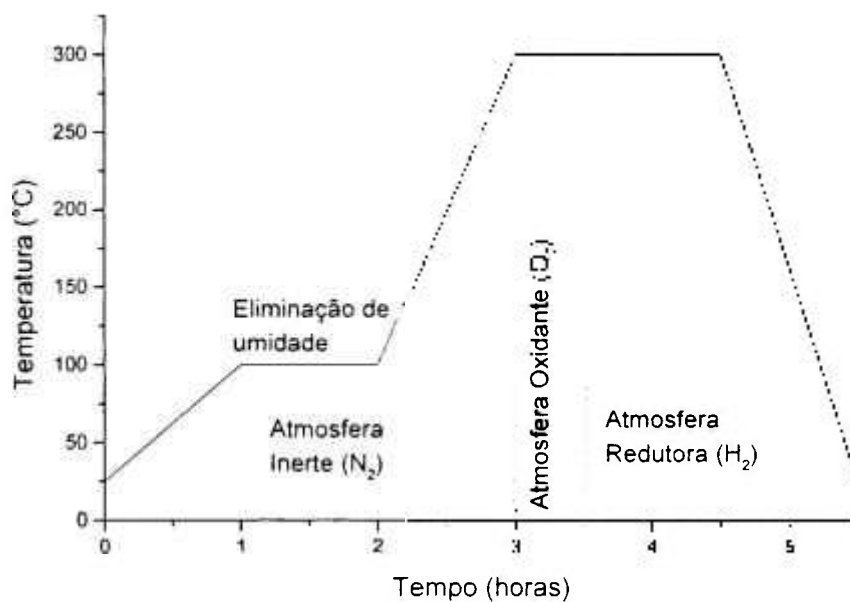


Figura 24: Esquema do tratamento térmico utilizado nos catalisadores: atmosfera oxidante e redutora ( $\text{O}_2$  seguido de  $\text{H}_2$ ).

Finalmente os catalisadores ternários à base de níquel foram submetidos a mais um tratamento térmico (TT2) visando esclarecer uma fase cúbica de corpo centrado de difícil caracterização através dos difratogramas obtidos. A fim de se obter um maior tamanho médio de cristalito as amostras foram aquecidas em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $500^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por seis horas com posterior resfriamento lento, possibilitando o aumento do tamanho médio de cristalito dos catalisadores e facilitando a sua identificação pela técnica de difração de raios-X.

Para a realização dos tratamentos térmicos utilizou-se um forno com Lindberg com controle de temperatura e os gases utilizados foram fornecidos pela White Martins.

#### 4.5. Caracterização estrutural e química dos catalisadores

A estrutura dos catalisadores foi investigada através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia foto-eletrônica de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX).

A composição química dos catalisadores foi verificada inicialmente pela análise quantitativa de C,H,N realizada no Instituto de Química da USP, servindo de base para quantificação de carbono presente no suporte do catalisador. Após a verificação da quantidade de carbono presente no catalisador procedeu-se a análise por fluorescência de raios-X (XFA) visando quantificar os elementos depositados no carbono. Após a determinação correta da composição química do catalisador, todas as amostras forma

analisadas pela técnica de difração de raios-X em pó (DRX) para se verificar a estrutura cristalina dos catalisadores.

Algumas amostras que apresentaram um bom desempenho eletroquímico, os catalisadores de níquel e os sistemas catalíticos quaternários foram selecionadas para se realizar a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). Estas análises foram realizadas na Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha, no Departamento de Ciências dos Materiais.

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) longínquo foi utilizada para se detectar a presença de adsorbatos na superfície dos catalisadores antes da realização dos tratamentos térmicos.

#### A) Espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional é um método de análise que fornece informações precisas quanto à composição química das substâncias, além de inferir dados sobre a estrutura e forma da espécie com detalhamento. A radiação infravermelha causa o aumento da amplitude de vibração das ligações covalentes entre os átomos e os grupos funcionais. Como os átomos se ligam por arranjo específicos, a absorção da energia infravermelha ocorrerá em uma região específica do espectro, sendo esta informação utilizada na determinação das espécies envolvidas através das bandas de absorção que serão identificadas pelo número de onda ( $\nu$ ) cuja unidade é o centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ) ou pelo comprimento de onda  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ). O número de onda corresponde ao número

de ciclos da onda ao longo de cada centímetro do feixe de luz.

A aplicação da espectroscopia no infravermelho em compostos inorgânicos abrange também a região do infravermelho longínquo, de 670 a 50  $\text{cm}^{-1}$ , onde se localizam os modos vibracionais relativos às interações do metal com o ambiente químico, possibilitando assim a aquisição de dados sobre a estrutura destes compostos. Esta técnica pode também ser utilizada para uma rápida identificação de grupos funcionais específicos. As etapas de síntese de novos eletrocatalisadores podem ser acompanhadas, bem como os compostos intermediários e os produtos finais podem ser caracterizados pela espectroscopia infravermelho. Esta técnica de análise é rápida, segura e de grande sensibilidade. Além disso, fornece informações quanto à pureza dos compostos e dados indiretos de seus ambientes químicos. Devido ao uso de micro-quantidades de amostra este método pode ser utilizado no acompanhamento das reações de síntese e estudo dos sistemas de catalisadores propostos neste projeto de pesquisa.

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram obtidas por meio de um espectrômetro Nicolet NEXUS 670 Spectrometer na região de 4000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas através de uma suspensão em  $\text{CCl}_4$  e colocadas entre as placas de  $\text{CaF}_2$ <sup>(155)</sup>.

## B) Análise de Fluorescência de Raios-X (XFA)

Utilizada para se comparar os valores estequiométricos dos precursores dos catalisadores e os valores estequiométricos obtidos após a produção dos eletrodos e

também para indicar a quantidade de platina metálica presente nos catalisadores sintetizados, permitindo assim, a realização da normalização por massa de platina dos catalisadores. A composição molar e a carga de metais dos catalisadores foram investigadas pela técnica de fluorescência de raios-X, utilizando-se um Shimadzu, modelo EDX 900 HS.

### C) Difração de Raios-X em pós (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi inicialmente utilizada para a determinação da estrutura cristalina do material, mas, com o desenvolvimento tecnológico, passou a ter outras aplicações além da determinação das fases presentes através da análise dos picos nas difrações, também foi utilizada neste trabalho para se obter o tamanho médio de partícula através da fórmula de Scherrer<sup>(156)</sup> e avaliação do parâmetro de rede (*a*) para a estrutura CFC da platina. Esta técnica também oferece informações sobre a presença de inclusões e contaminantes assim como a forma do pico pode utilizar na determinação da distribuição unimodal ou bimodal de tamanho médio de cristalito<sup>(37,154-156)</sup>.

As medidas foram executadas em difratômetro de raios-X STOE STADI-P, radiação  $\text{CuK}\alpha$  e monocromador de germânio no modo de transmissão. A velocidade de varredura foi de  $0,03 \text{ graus s}^{-1}$ , sendo executadas duas varreduras consecutivas e as intensidades somadas.

O ruído de fundo foi extraído, possibilitando medir a largura máxima a meio pico FWHM (“Full Width Half Maximun”). Com esta técnica avalia-se apenas o tamanho médio dos cristalitos de platina. A resolução do instrumento era inferior a  $0,1^\circ$

e por isto, este valor é muito baixo e sem contribuição significativa para as reflexões, evitando a necessidade de correção dos valores baseadas no erro instrumental.

#### D) Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X permite a análise da composição superficial de um determinado material até a profundidade de 1,0 nm, sendo uma técnica muito utilizada para pesquisa, desenvolvimento e produção de materiais.

Ao absorver um fóton de energia, o átomo ganha uma quantidade de energia igual a  $h\nu$ , em seguida o átomo libera um elétron para voltar ao seu estado energético inicial. O elétron liberado do átomo mantém a energia do fóton incidente podendo escapar do átomo e da matéria, sendo que a energia cinética o mantém em movimento. A energia dos fótons incidentes é da ordem de 1 a 2 KeV no XPS.

As fontes mais usuais de raios-X são as de alumínio e magnésio que emitem 1486,6 e 1253,6 eV respectivamente. O nível elevado de energia incidente leva a matéria a liberar um elétron de uma camada interior do átomo. O átomo que liberou o elétron estará com insuficiência de elétrons e para se recuperar do estado ionizado deverá emitir um outro fóton (por fluorescência) ou sofrer uma transição Auger.

$$h\nu = E_{cin} + E_{lig} + \Phi_{função\ trabalho}$$

$h\nu$  – energia incidente do feixe de raios-X.

$E_{cin}$  – energia cinética do elétron quando liberado da amostra.

$E_{lig}$  – energia de ligação do elétron dentro do átomo.

A técnica baseia-se, portanto, na extração dos elétrons que orbitam o núcleo de um determinado átomo através do bombardeamento dos átomos com raios-X. Uma vez que o elétron é extraído do átomo ele pode atingir a câmara de vácuo e ser coletado por um analisador de elétrons e classificados de acordo com a energia de ligação que os mesmos possuíam antes de serem liberados do átomo. O resultado pode ser interpretado através de um gráfico, no qual plota-se o número de elétrons detectados pela energia de ligação gerando o espectro de energia, como o apresentado na Figura 25. No espectro pode-se identificar as espécies envolvidas e seu estado de oxidação através dos picos principais que aparecem na varredura da amostra, como, por exemplo, a varredura executada em uma série de catalisadores à base de PtRu suportado em carbono.

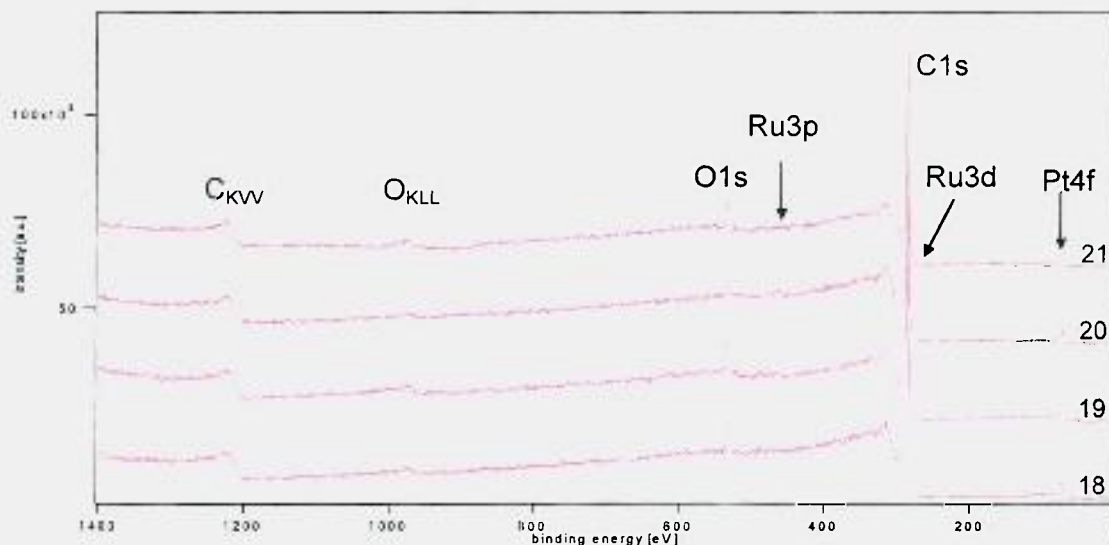


Figura 25: Espectros de XPS de catalisadores de PtRu suportados em carbono de alta superfície.

Pode-se observar os picos que se formaram em 71 eV, 284,6 eV e outro em 523,5 eV. Estes picos correspondem a um tipo específico de átomo:

71 eV – corresponde ao pico de platina

284,6 eV – corresponde ao pico de carbono

532,5 eV – corresponde ao pico de oxigênio.

Através da análise individual de cada pico, podemos concluir que a amostra analisada possui carbono, oxigênio, platina e rutênio em sua estrutura superficial, sendo que a quantidade de átomos (estequiometria) presentes de cada elemento é proporcional à área de cada pico.

Esta técnica tem sido muito utilizada para análise dos estados de oxidação dos metais catalisadores e co-catalisadores em pó<sup>(38, 128,154,155)</sup>. As análises foram realizadas em um PHI 5700 Multi Technique ESCA (Perkin Elmer) com 300 W de potência e radiação  $AlK\alpha$  e uma pressão reduzida da ordem de  $3 \times 10^{-8}$  mbar na câmara do espectrômetro e um passe de energia de 11,75 eV. As amostras foram preparadas através da técnica de prensagem do pó contra uma lâmina, de índio ou de alumínio, densa o suficiente para que o alumínio não fosse detectado. O espectro foi analisado através de um programa de computador Igor Pro software (Wavemetrics Inc., Oregon, 1998), e uma função Gauss-Lorentzian proprietária desenvolvida pelo grupo de análises da Universidade Técnica de Darmstadt.

A amostra é introduzida na ante-câmara, iniciando-se o vácuo até se obter uma pressão da ordem de  $10^{-7}$  mbar, após atingir este valor a amostra pode ser transferida da ante-câmara para a câmara de análises, na qual deve-se atingir pressões da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-11}$  mbar.

#### D) Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução(HRTEM)

Técnica utilizada para se avaliar a estrutura cristalina d médio e a sua distribuição sobre o carvão ativo<sup>(154,155,157-160)</sup>. As micrografias de HRTEM foram obtidas utilizando um microscópio Philips CM 20 com aceleração de 200kV e um catodo de tungstênio utilizado para imagens de alta-resolução dos catalisadores. A composição dos catalisadores foi verificada pela técnica de nano-EDX. As amostras foram preparadas através da adição de uma pequena quantidade do catalisador em metanol seguido homogenização da suspensão em banho de ultra-som por dois minutos, sendo depositadas em uma grade de cobre recoberta com carbono, na qual após a evaporação do metanol o catalisador ficava impregnado.

#### E) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizada para se avaliar a morfologia, porosidade e a superfície dos eletrodos produzidos através dos diferentes métodos de fabricação dos MEAs<sup>(155,161)</sup>. Neste caso, o MEA deve primeiramente ser resfriado em nitrogênio líquido facilitando a análise do eletrodo. A degradação do polímero condutor iônico proveniente da solução do mesmo adicionada na fabricação do eletrodo ou da membrana, pode ser avaliada pela presença excessiva de flúor e ser detectada através de análise química qualitativa por EDX.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado era da marca Philips, modelo XL 30, com micro-analisador EDAX acoplado ao microscópio.

#### 4.6. Caracterização eletroquímica dos catalisadores

Após a produção dos catalisadores foram realizadas as voltametrias cíclicas, sendo que a análise dos resultados obtidos indicavam um melhor desempenho dos catalisadores tratados termicamente criando-se assim um protocolo de produção e posterior tratamento térmico para todos os catalisadores, diminuindo a quantidade de amostras produzidas. Após a escolha dos sistemas eletrocatalíticos mais ativos, identificados pela técnica de voltametria cíclica, foram realizadas as curvas de polarização em células unitárias tipo PEMFC, para ratificar os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica.

##### A) Voltametria Cíclica (VC)

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para avaliar inicialmente a necessidade da realização de tratamento térmico nos catalisadores preparados pelo método do colóide. Em seguida utilizou-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria para a avaliação preliminar da atividade catalítica de cada sistema produzido, visando uma pré-seleção dos catalisadores.

No método do eletrodo de camada fina porosa<sup>(128)</sup> prepara-se o eletrodo com um conteúdo de catalisador conhecido, (Pt 20% em Vulcan<sup>®</sup>) e a ligação entre o catalisador e o porta eletrodo foi feita por meio de um filme fino de Nafion<sup>®</sup> o qual não deve ultrapassar 0,2 µm e a camada de aglomerados do eletrodo não deve ultrapassar 1 µm.

Com este sistema de filme fino acoplado ao Eletrodo de Disco Rotativo (EDR) a contribuição pelo transporte de massa através do aglomerado do eletrodo e da camada

de filme de Nafion<sup>®</sup> pode ser negligenciada, sendo este método muito útil na determinação da atividade intrínseca dos sistemas catalíticos, suportados em carbono de alta superfície, sintetizados neste trabalho.

Os estudos para metanol e etanol foram realizados na presença do eletrólito suporte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) mais as concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  do álcool em solução. Para a comparação final dos resultados obtidos foi escolhida a concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de álcool, pois esta é a concentração mais próxima para aplicações em células a combustível.

Os estudos em  $\text{H}_2$ ;CO foram realizados na presença de uma mistura gasosa contendo 100 ppm de CO. Para realização destas medidas é necessário manter o electrocatalisador por um período de 2h no potencial de 50mV vs RHE e para o sistema catalítico PtU no potencial de 5 mV vs RHE, sobre agitação constante para que haja a adsorção do CO sobre a superfície do electrocatalisador.

Nestas análises utilizou-se um potenciostato MQPG-01, uma interface MQI12/8PC-C e o software aplicativo MQPG-EXE, uma célula electroquímica e um electrodo de disco rotativo.

## B) Curvas de Polarização (CP)

A utilização dos catalisadores em situações reais de operação de uma célula a combustível tipo PEMFC torna-se essencial para corroborar os resultados e inferências feitas pelas demais técnicas, sendo que o desempenho do catalisador em um ambiente real requer a fabricação de conjuntos Eletrodo/Membrana/Eletrodo (EME) ou

“Membrane Electrode Assembly” (MEA) e sua posterior operação em células unitárias sob condições controladas.

#### 4.7. Fabricação dos conjuntos Eletrodo/Membrana/Eletrodo (MEA)

O desenvolvimento dos sistemas de catalisadores está associado a sua utilização em sistemas reais de células a combustível e ao desenvolvimento dos eletrodos de difusão gasosa<sup>(161)</sup>, já que a aplicação dos elementos catalíticos são feitos no próprio material do eletrodo (carvão)<sup>(162)</sup>. A fabricação dos MEAs<sup>(162,163)</sup>, é determinante na tecnologia das PEMFC e DEFC<sup>(164,165)</sup>, pois nela se estabelece a interface trifásica gás-sólido-líquido, ou seja, onde se processa a reação eletroquímica catalítica (eletrodos de difusão gasosa). Para a ligação entre o polímero e o eletrodo de carbono grafitizado deve ser utilizado o ionômero da membrana no estado líquido<sup>(162)</sup>.

Este processo de fabricação do MEA<sup>(162)</sup> inicia-se com o tratamento adequado das membranas poliméricas (Nafion<sup>®</sup> 105), estas membranas inicialmente são lavadas em peróxido de hidrogênio (3%) a 80 °C por uma hora, em seguida transferidas para água desionizada a 80° por mais uma hora reptonadas em ácido sulfúrico a 1,0 mol L<sup>-1</sup> a 80°C e em seguida lavadas em água desionizada.

A tinta catalítica utilizada na fabricação dos eletrodos é preparada através de uma suspensão do catalisador em solução de polímero condutor (Nafion<sup>®</sup>) levada ao ultra-som e em seguida adicionada água desionizada e submetida a agitação mecânica.

Com o auxílio de uma mesa de vácuo a quente o eletrólito fica seco e plano para

o início do processo de aspersão. A carga catalítica é controlada através de sucessivas pesagens do conjunto de fixação durante o processo de aspersão. Ao se atingir a carga catalítica desejada, o conjunto é colocado em uma moldura e inserido na prensa hidráulica (Marconi – MA 098) que irá operar a 127°C e 5 ton. de pressão. Em seguida, o MEA é transferido para uma estufa, na qual se realiza um tratamento térmico a temperatura constante de 135°C por 30 minutos.

Após a prensagem o MEA é colocado na célula unitária e iniciamos a operação de um novo MEA utilizando o método potencioestático a 600 mV por duas horas para o condicionamento do conjunto e após estas duas horas inicia-se o registro da curva de polarização, partindo-se do valor do potencial em circuito aberto. Após três minutos muda-se a carga para se obter a corrente limite. Em seguida, a cada três minutos muda-se o patamar de potencial até se atingir o potencial em circuito aberto novamente. Na Figura 26 é apresentado o fluxograma do processo de fabricação do MEA.

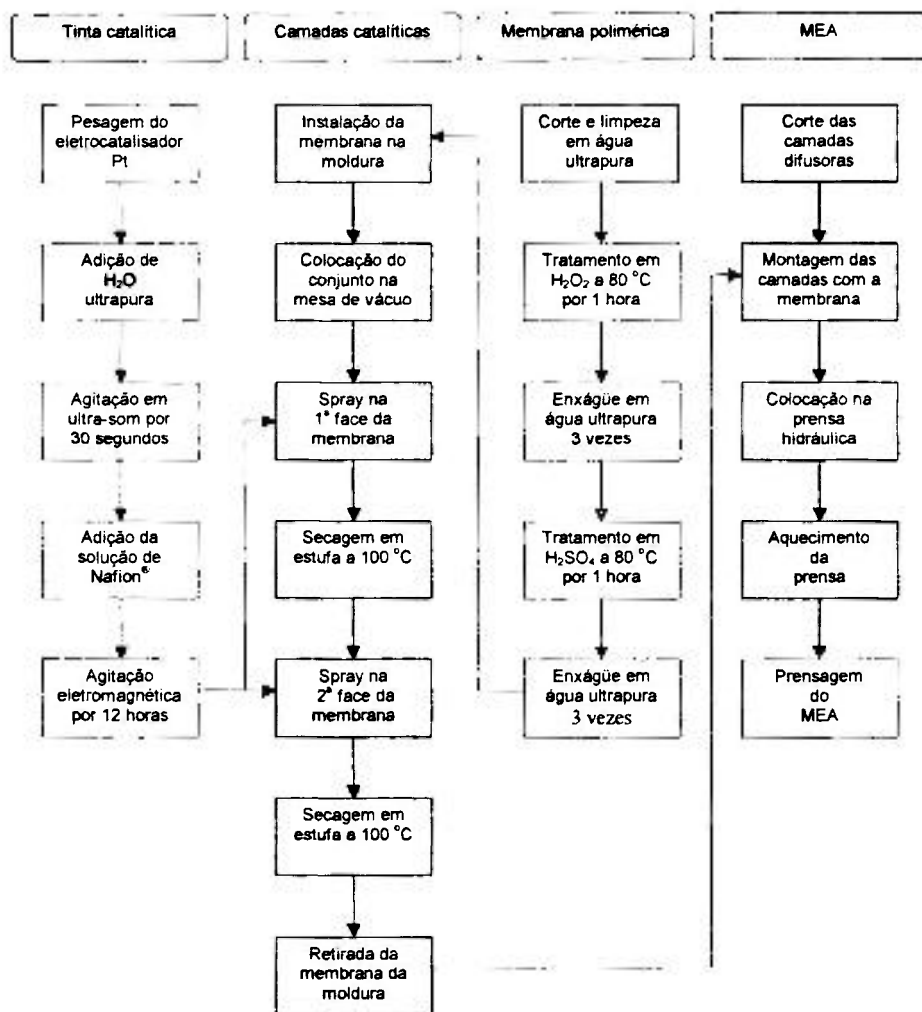


Figura 26: Fluxograma do processo completo de fabricação do MEA.

Após a fabricação do MEA o mesmo é testado em células unitárias, que são operados numa bancada onde há a possibilidade de se controlar as variáveis termodinâmicas importantes para a operação das células unitárias como: o fluxo dos reagentes, a temperatura de operação da célula, a temperatura de umidificação, pressão dos gases, conforme o esquema mostrado na Figura 27.

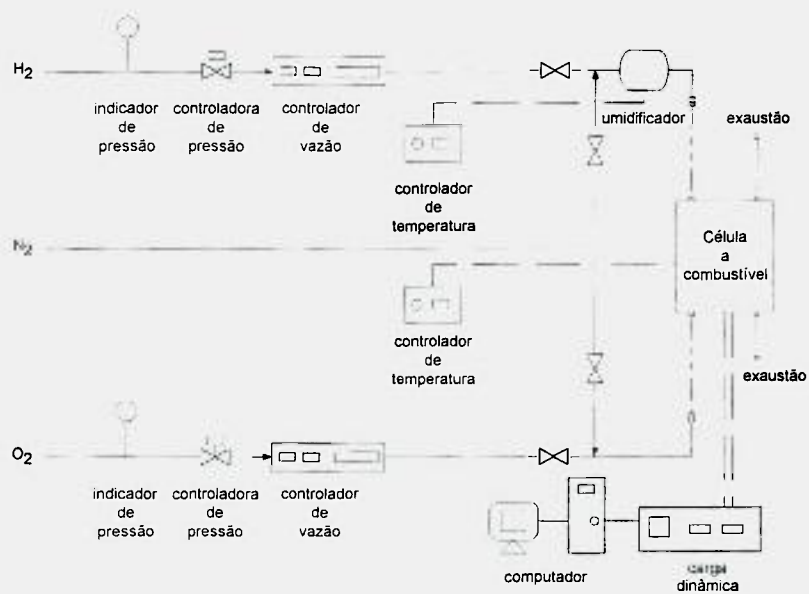


Figura 27: Desenho esquemático da estação de testes.

Na Figura 28 é apresentada uma fotografia da bancada de teste de células unitárias do Laboratório de Células a Combustível tipo PEMFC do IPEN/CNEN-SP.



Figura 28: Bancada de teste de células a combustível tipo PEMFC do IPEN.

A operação das células unitárias foi realizada com vazões volumétricas variáveis de  $H_2$  e  $O_2$  correspondentes a 1,5 vezes as quantidades estequiométricas. As condições operacionais para utilização de  $H_2/O_2$  e  $H_2;CO/O_2$  foram: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ C$ , temperatura de umidificação  $85^\circ C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. As condições operacionais para a oxidação direta do metanol foram : temperatura de operação da célula unitária  $85^\circ C$ , temperatura do metanol:  $125^\circ C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm). As condições operacionais para a oxidação direta do etanol foram: temperatura de operação da célula unitária  $85^\circ C$ , temperatura do etanol:  $125^\circ C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

Os conjuntos de MEAs foram testados em células unitárias comerciais Electrochem<sup>®</sup> (EUA), os gases utilizados foram fornecidos pela White Martins, o metanol e o etanol grau PA foram fornecidos pela Casa Americana.

## V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores obtidos pelo método do colóide, conforme a síntese inicial descrita no capítulo IV, foram caracterizados quimicamente por análise química quantitativa de carbono e, posteriormente, a sua composição em massa foi determinada por fluorescência de raios-X (XFA). A composição química local dos nanocristalitos foi determinada pela técnica de nano-EDX em microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM), na Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha.

A presença de contaminantes adsorvidos à superfície dos catalisadores foi identificada através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).

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

### 5.1. Fluorescência de raios-X (XFA)

A quantificação da massa de carbono das amostras de catalisadores foi realizada por análise química CHN e as quantidades dos metais catalisadores foram determinadas por fluorescência de raios-X, obtendo-se as composições em massa apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Composição percentual em massa dos catalisadores produzidos.

Sistema	C %	Pt %	2° elemento %	3° elemento %	4° elemento %
PtRu	80,0	14,1 ± 0,1	4,0 ± 0,1		
PtRu (OX)	80,0	14,1 ± 0,1	4,0 ± 0,1		
PtDy	72,1	14,3 ± 0,1	10,3 ± 0,1		
PtSm	72,8	7,9 ± 0,1	18,3 ± 0,2		
PtTb	77,5	8,6 ± 0,1	12,8 ± 0,1		
PtU	80,0	8,1 ± 0,1	5,2 ± 0,1		
PtRuMo (1)	77,3	17,9 ± 0,1	2,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	
PtRuMo (2)	87,9	4,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	
PtRuNi (1)	82,1	7,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	4,6 ± 0,1	
PtRuNi (2)	83,9	2,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1	
PtRuDy (1)	84,7	10,4 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,8 ± 0,1	
PtRuMoDy	71,3	4,8 ± 0,1	4,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
PtRuMoNi	73,0	6,6 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1

Pela análise dos dados da Tabela 14, observa-se que o método do colóide mostrou-se eficaz na obtenção de catalisadores binários e ternários. Entretanto, para as composições quaternárias observa-se a necessidade de uma posterior otimização o método para a sua produção, pois os catalisadores quaternários apresentaram variações em relação a suas composições de síntese, provavelmente devido à diferença na cinética de redução dos diferentes metais envolvidos. Os valores da composição em massa de platina foram utilizados para normalizar a atividade catalítica dos sistemas electrocatalíticos sintetizados. Os valores das composições molares percentual dos catalisadores encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Composição molar percentual dos catalisadores produzidos.

Sistema	Pt %	2º elemento %	3º elemento %	4º elemento %
PtRu	64,4	35,6		
PtRu (OX)	64,4	35,6		
PtDy	53,4	46,6		
PtSm	25,0	75,0		
PtTb	35,4	64,6		
PtU	65,8	34,2		
PtRuMo (1)	77,9	19,6	2,5	
PtRuMo (2)	42,3	32,8	24,9	
PtRuNi (1)	30,4	8,9	60,7	
PtRuNi (2)	20,8	9,6	69,6	
PtRuDy (1)	58,7	22,5	18,8	
PtRuMoDy	27,0	46,7	16,7	9,6
PtRuMoNi	19,2	22,4	9,4	49

## 5.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV - FTIR)

Na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, o  $\text{CCl}_4$  foi utilizado como solvente na preparação das amostras para a análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O catalisador disperso foi colocado em solução com o tetracloreto de carbono, sendo necessária a realização de um espectro de fundo em presença apenas do  $\text{CCl}_4$ , na qual observou-se as bandas relativas ao  $\text{CCl}_4$ .

Nas Figuras 29 e 30 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho do catalisador PtRuMo (1) com tratamento térmico e sem tratamento

térmico, no qual pode-se observar a presença de bandas de absorção, indicadas pelo círculo vermelho, próximas a  $2900$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas às vibrações assimétricas ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) e simétricas ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), sendo estas espécies provenientes do tetraoctilamônio presentes na preparação do catalisador.

Os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicam a presença de impurezas ligadas às nanopartículas do catalisador.

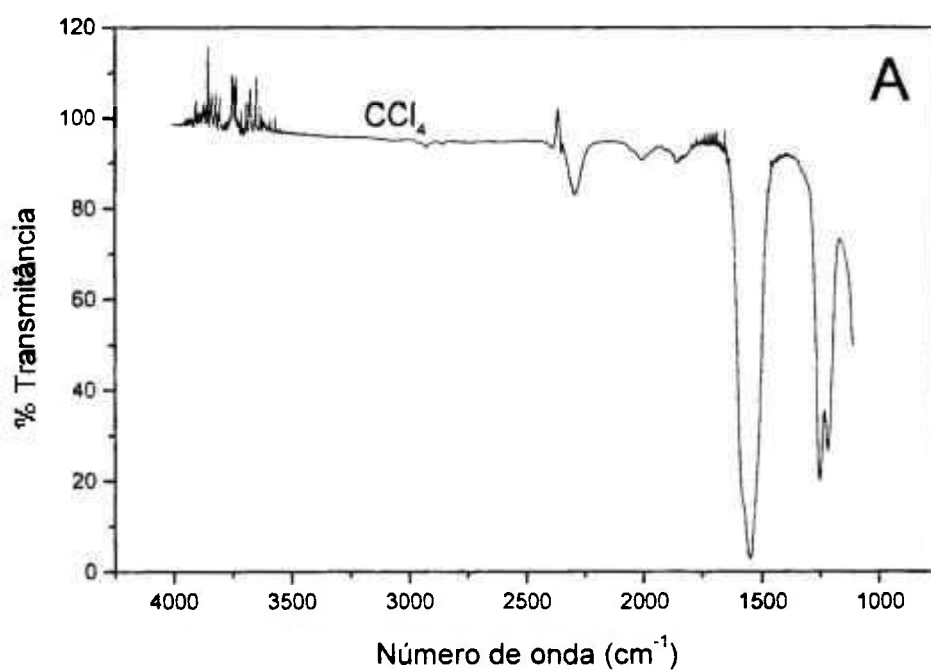


Figura 29: Espectroscopia vibracional no infravermelho do  $\text{CCl}_4$ .

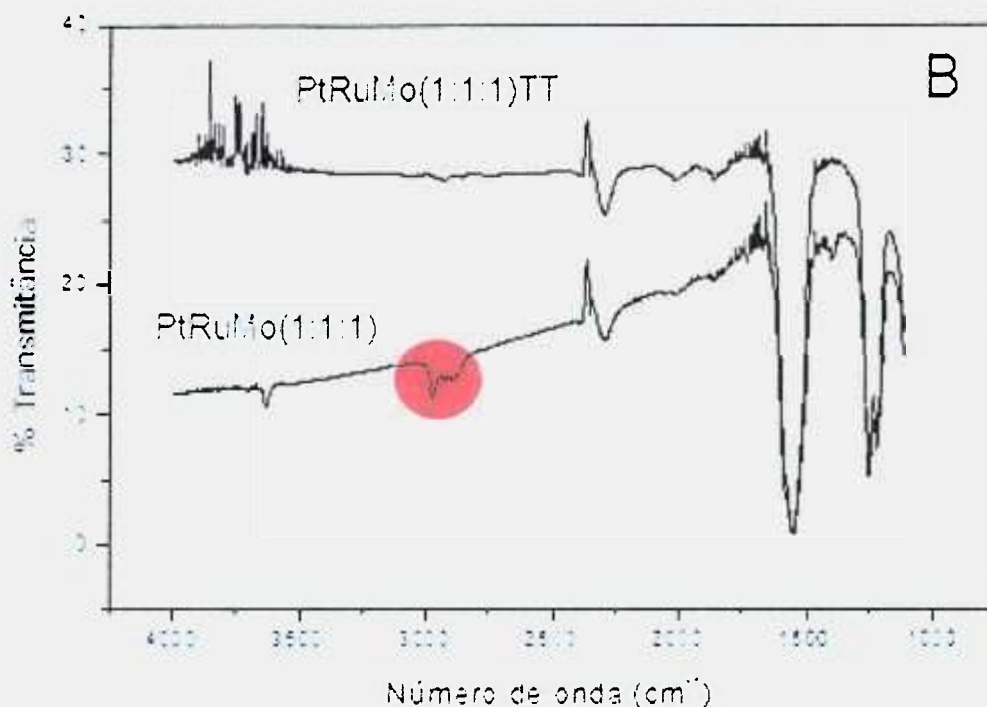


Figura 30: Espectroscopia vibracional no infravermelho do catalisador PtRuMo em  $\text{CCl}_4$ , com tratamento térmico e sem tratamento térmico do catalisador, identificando os adsorbatos orgânicos.

Esta observação levou à necessidade de um tratamento térmico prévio do eletrocatalisador para a retirada destes ligantes, antes da operação em células a combustível, pois, para a oxidação “in situ” destes ligantes seriam necessárias várias horas de pré-operação das células a combustível. Optou-se, então, por um tratamento térmico em atmosfera redutora ou redutora/oxidante, como descrito no item 4.4.

### 5.3. Difração de Raios-X em pós (DRX)

A técnica de difração de raios-X fornece uma estimativa do tamanho médio do

crystalito. Nas amostras analisadas podem ser identificadas as reflexões relativas à estrutura de Pt CFC e podem ser investigadas as presenças de outras fases nos sistemas de catalisadores. As medidas foram executadas com velocidade angular de varredura de  $0,03^\circ \text{ min}^{-1}$  e  $2\theta$  variando de  $10$  a  $90^\circ$ . A varredura foi executada por duas vezes consecutivas e as intensidades resultantes foram somadas.

As reflexões referentes ao suporte do catalisador são apresentadas na Figura 31, na qual se pode observar a reflexão em  $2\theta = 25^\circ$  característico de carbono na forma gráfica.

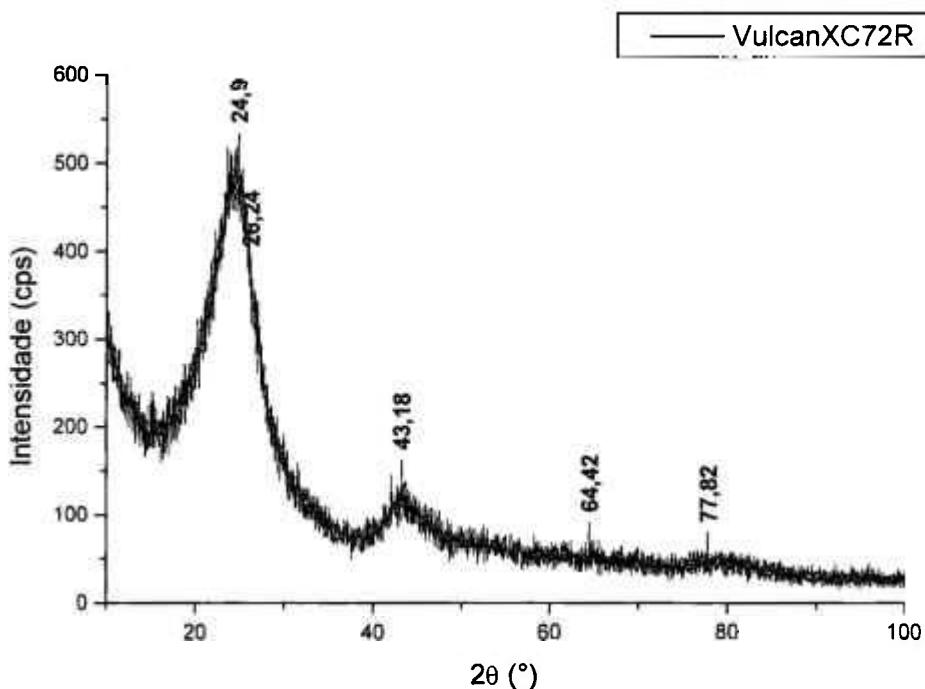


Figura 31: Difratograma do suporte de carbono Vulcan XC 72R.

Nas Figuras de número 32 a 36 são apresentados os difratogramas obtidos para os sistemas catalíticos binários, ternários e quaternários produzidos pelo método do

colóide.

Nos difratogramas dos catalisadores binários a base de platina, a única estrutura identificada foi a estrutura CFC da platina, cujas reflexões características foram identificadas na Figura 32. O catalisador binário PtRu (OX), que foi tratado em atmosfera oxidante e depois redutora, apresentou picos bem definidos, mais agudos, o que corresponde a um tamanho médio de cristalito maior do que os outros catalisadores que foram tratados apenas em atmosfera redutora. O deslocamento dos picos em comparação com a estrutura de platina pura deve-se a formação de ligas, as quais alteram o parâmetro de rede da estrutura.

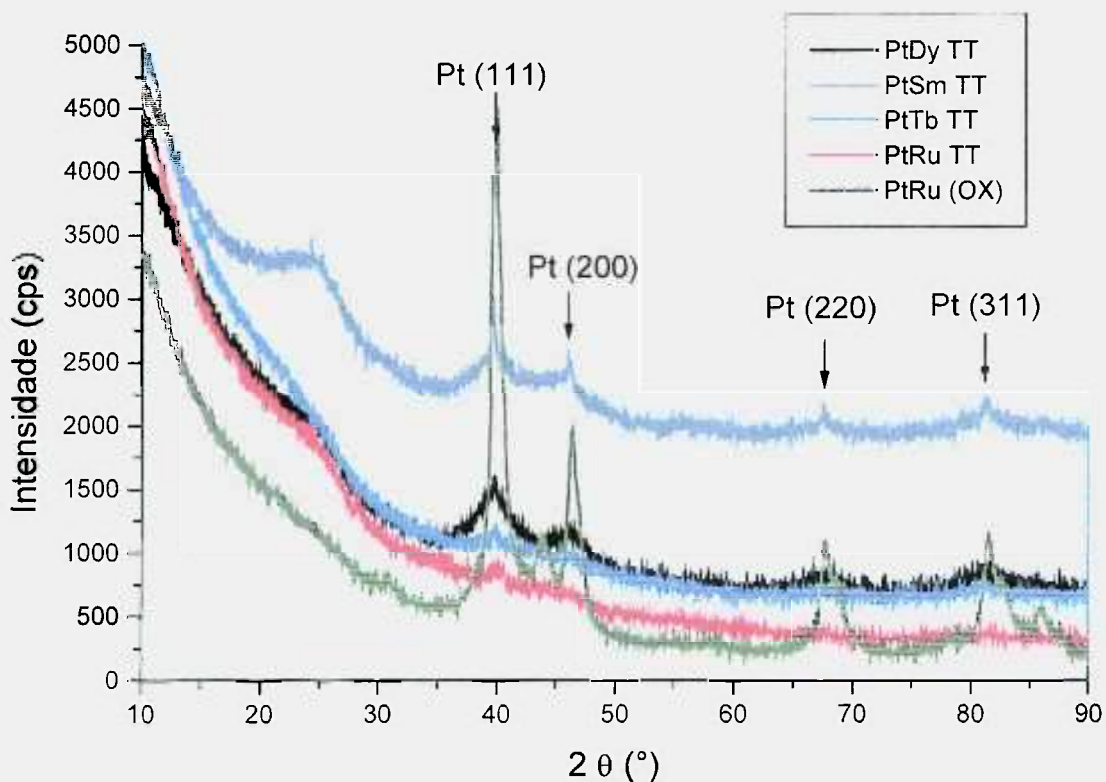


Figura 32: Difratogramas dos sistemas binários.

Na figura 33 são mostrados os difratogramas obtidos para o suporte do catalisador, assim como os difratogramas dos compostos à base de urânio e do catalisador de platina.

A diversidade de estados de oxidação que o urânio pode ser encontrado, além do provável tamanho reduzido de cristalito do catalisador, torna difícil a identificação das fases existentes, apenas pela análise do difratograma. Posteriormente dever-se-á realizar a identificação com o auxílio de técnicas espectroscópicas.

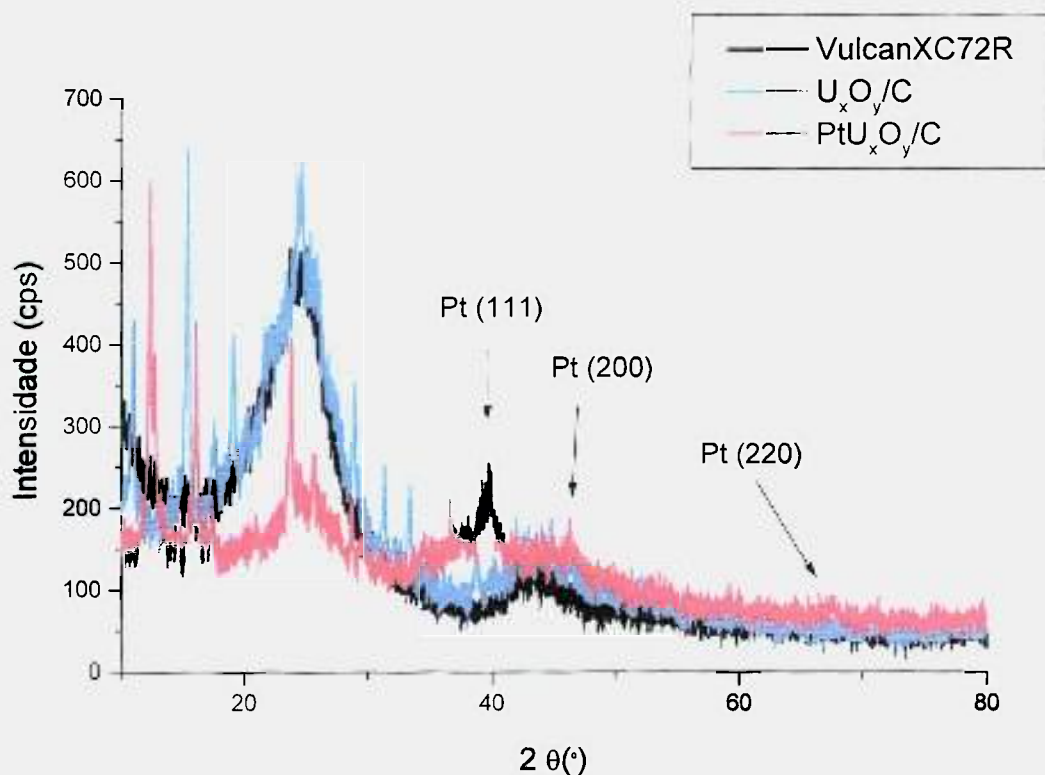


Figura 33: Difratogramas do Vulcan XC72 R, U<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C e do catalisador PtU<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C.

Os resultados dos sistemas catalíticos ternários representados na Figura 34,

também apresentaram a estrutura CFC da platina. Entretanto, para os catalisadores ternários a base de níquel identificou-se a presença de óxido de níquel (NiO).

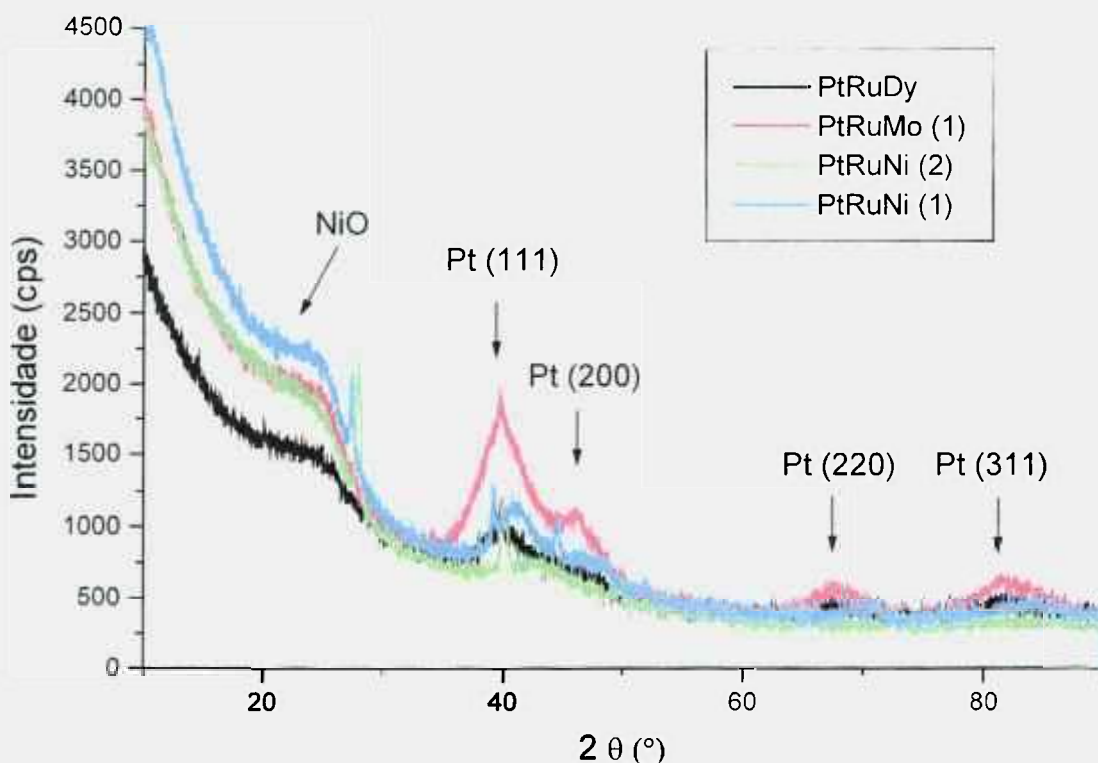


Figura 34: Difratogramas dos sistemas ternários a base de PtRu.

A caracterização da fase (NiO), presente nos difratogramas, somente foi possível após um novo tratamento térmico em atmosfera inerte. Durante este tratamento térmico os catalisadores foram aquecidos a 500°C em atmosfera de argônio e mantidos nesta temperatura por 6 horas. O resfriamento das amostras foi executado lentamente e em atmosfera inerte. Este tratamento possibilitou o aumento do tamanho médio de cristalito facilitando a identificação da fase NiO presente inicialmente nos catalisadores.

A amostra de catalisador PtRuNi (2) apresentou uma mudança estrutural

significativa, sendo que as reflexões atribuídas à platina desapareceram e a estrutura resultante ainda não pode ser identificada corretamente. A indexação das reflexões presentes no catalisador PtRuNi (2) TT2 correspondem ao de uma estrutura cúbica de corpo centrada com parâmetro de rede de 4,48 Å, ou ainda a uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede de 6,32 Å. A nova fase provavelmente corresponde a uma estrutura ordenada e novas investigações serão necessárias para sua identificação. Na Figura 35 são apresentados os difratogramas dos catalisadores ternários compostos por níquel. Pode-se observar que a estrutura do catalisador PtRuNi (2) TT2 difere dos outros pela presença de alguns picos extras e a estrutura CFC da platina não pôde ser indexada.

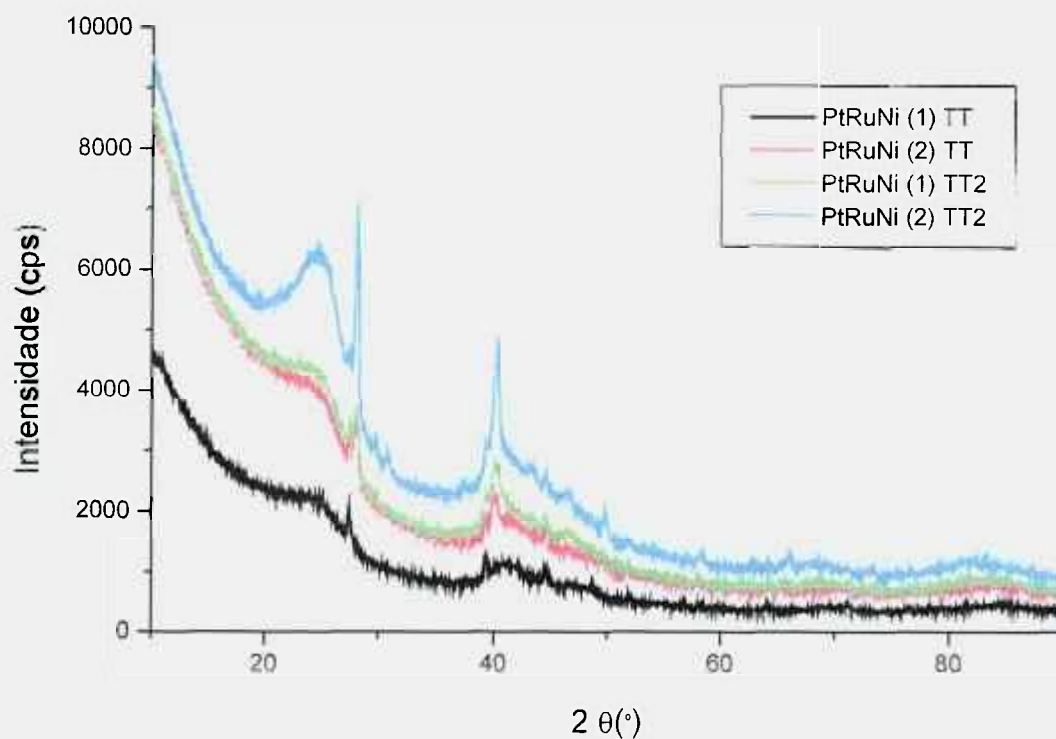


Figura 35: Estrutura dos catalisadores ternários a base de PtRuNi, tratados termicamente em atmosfera redutora (TT) e posteriormente em atmosfera inerte (TT2).

Os difratogramas dos sistemas catalíticos quaternários produzidos são mostrados na Figura 36.

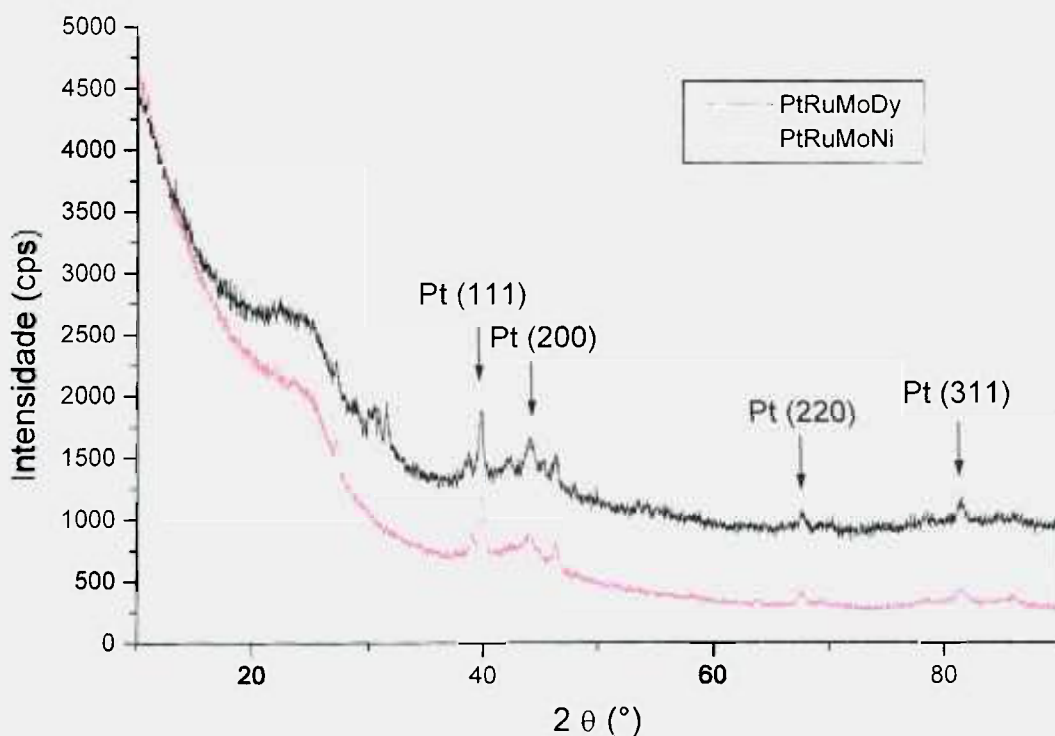


Figura 36: Difratogramas dos sistemas quaternários.

Analisando-se a Figura 36 pode-se identificar apenas as reflexões relativas à Pt (CFC), apesar de existirem indícios de outras fases presentes, mas, para sua identificação seriam necessários experimentos de difração com luz síncroton.

Na Figura 37 é mostrado o detalhe do pico obtido para a reflexão (220) da platina do catalisador quaternário PtRuMoDy, utilizado para o cálculo do tamanho médio de cristalito do sistema catalítico.

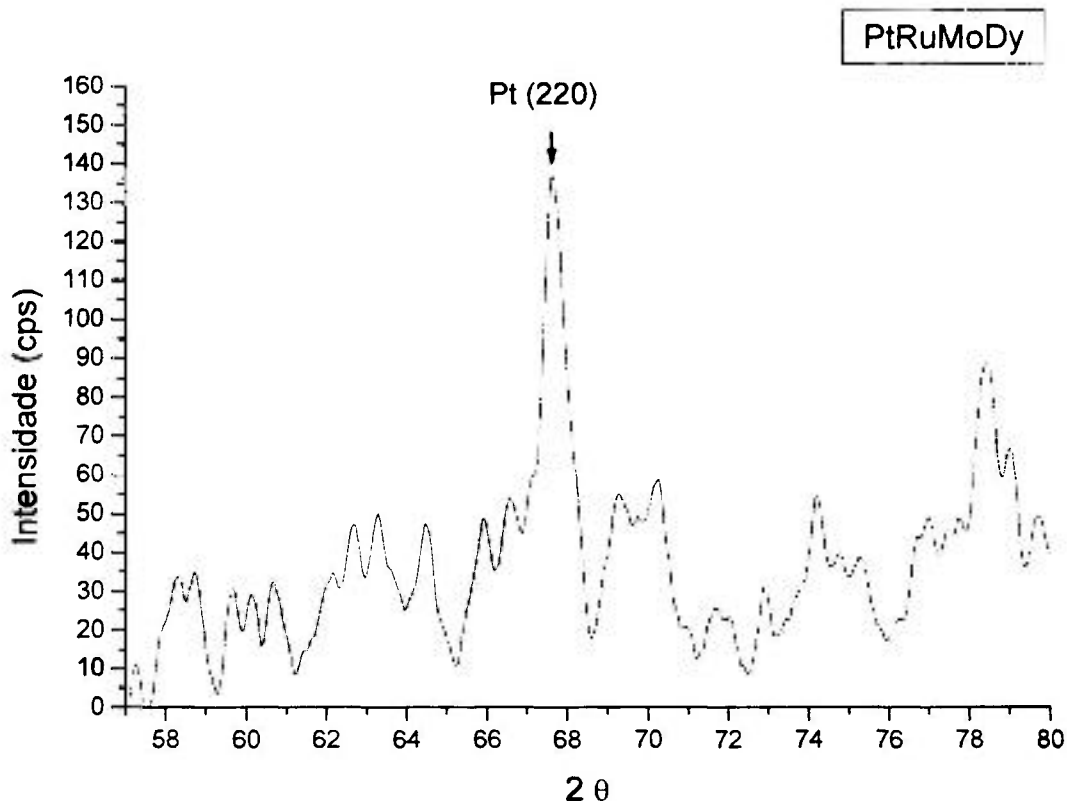


Figura 37: Detalhe da reflexão relativa a Pt (220), utilizado para a avaliação do tamanho de cristalito.

Na Tabela 16 são apresentados os tamanhos médios de cristalitos calculados pela fórmula de Scherer<sup>(156)</sup>, para a reflexão Pt (220), escolhida por ter uma influência linear do “background” do negro de fumo e apresentar melhor resolução. Os picos encontram-se alargados devido ao tamanho médio de cristalito ser reduzido. Neste trabalho o erro experimental devido ao alargamento do pico causado pelo equipamento foi desconsiderado, pois, ao ser comparado com o alargamento dos picos causados pelo tamanho dos cristalitos obtidos, este erro torna-se desprezível<sup>(37)</sup>.

Tabela 16: Tamanho médio de cristalito e fórmula de Scherer<sup>(156)</sup>.

Radiação Cu $\alpha$		
Sistema	d (nm)	Fórmula de Scherer
PtRu	5,5	$d = \frac{K(\lambda)}{\beta \cos \theta}$ <p>Onde:  d - tamanho médio de cristalito  K - constante de proporcionalidade  <math>\lambda</math> - comprimento de onda da radiação  <math>\beta</math> - parâmetro de alargamento das reflexões  <math>\theta</math> - ângulo de difração</p>
PtRu (OX)	8,5	
PtRuMo (2)	2,2	
PtRuMo (1)	2,4	
PtRuNi (2)	3,2	
PtRuNi (1)	2,2	
PtRuDy (1)	3,1	
PtRuMoDy	11,0	
PtRuMoNi	12,3	
PtDy	2,6	
PtSm	9,9	
PtTb	5,6	

Analisando-se os dados da Tabela 16 observou-se que o tamanho médio de cristalito presente nos catalisadores binários e ternários foi da ordem de 2 a 3 nm, excetuando-se os binários de PtRu (OX), PtTb e PtSm que serão discutidos junto com os resultados de microscopia de transmissão de alta resolução.

#### 5.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Analisando-se a energia de ligação (EL) apresentada pelos elementos pode-se inferir o tipo de ligação que o átomo possuía na superfície da amostra, através dos valores disponíveis na literatura<sup>(167-169)</sup>, compilados na tabela constante do anexo 1 obtidos da página da Internet, [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com), acessado pela última vez em 31/01/2005.

As amostras dos catalisadores ternários PtRuMo, PtRuNi e PtRuDy e do

quaternário PtRuMoDy examinadas revelaram os estados de oxidação da Pt, Ru, Mo, Dy; sendo que para as amostras de Ni não foi possível detectar o Ni na superfície das amostras. Entretanto, através da interpretação dos difratogramas dos mesmos, foi identificado níquel na forma de óxido (NiO) no seio da solução. Segundo o grupo do professor Watanabe et. al. <sup>(167)</sup> a presença de metais não-nobres na superfície de platina não pode ser detectada, pois forma-se uma camada superficial de platina e o metal não-nobre migra para o seio do nanocristal. O resultado das análises é apresentado nas Tabelas 17, 18, 19 e 20.

Tabela 17: Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X das amostras de PtRuMo.

Elemento	EL (eV)	Estado
Platina	72.1	Pt
Pt 4f	74.2	PtO <sub>2</sub>
Rutênio	463.1	RuO <sub>2</sub>
Ru 3p	465.6	RuO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O
Molibdênio	232.1	(NH) <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>
Mo 3d5/2	232.8	MoO <sub>3</sub>

Tabela 18: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X das amostras de PtRuNi (1).

Elemento	EL (eV)	Estado
Platina	72.1	Pt
Pt 4f	74.2	PtO <sub>2</sub>
Rutênio	463.1	RuO <sub>2</sub>
Ru 3p	465.6	RuO <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O
Níquel	Não detectado	

Tabela 19: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuDy

Elemento	EL (eV)	Estado
Platina	71	Pt
Pt 4f	74	PtO <sub>2</sub>
Rutênio	462	RuO <sub>2</sub>
Ru 3p		
Disprósio	168	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Dy 4d		

Tabela 20: Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X da amostra de PtRuMoDy (1)

Elemento	EL (eV)	Estado
Platina	71	Pt
Pt 4f	74,5	PtO <sub>2</sub>
Rutênio	462	RuO <sub>2</sub>
Ru 3p		
Molibdênio	228	Mo
Mo 3d5/2	229,5	MoO <sub>2</sub>
	232,8	MoO <sub>3</sub>
Disprósio	152	Dy
Dy 4d	168	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Pode-se identificar que a platina encontra-se na forma de liga e de óxidos para todas as amostras, apresentando-se na forma de óxido PtO<sub>2</sub>, estável até a temperatura de 450°C.

O rutênio pode ser identificado na forma de óxidos de rutênio RuO<sub>2</sub> e óxido de rutênio hidratado RuO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O.

O molibdênio foi identificado em quatro formas distintas, Mo, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e

$(\text{NH})_4\text{MoO}_4$ , sendo interessante que somente no catalisador quaternário o molibdênio apresentou-se na forma metálica, o que deve diminuir o seu efeito co-catalítico através do mecanismo bi-funcional, encontrando-se assim mais uma possível explicação para a diminuição da atividade catalítica dos sistemas quaternários testados, como será mostrado no capítulo 5.8.

O disprósio foi encontrado na sua forma metálica Dy e na sua forma oxidada  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , no catalisador quaternário.

Apesar de não ter sido encontrado níquel na superfície do catalisador pela técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, foi possível a identificação do óxido de níquel (II), NiO, através dos difratogramas dos catalisadores ternários à base de níquel.

O samário apresenta como forma mais estável seu óxido de samário (III)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ao passo que o térbio apresenta duas formas estáveis o trióxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de térbio (IV)  $\text{TbO}_2$ .

No caso do catalisador binário de platina-urânio, o cloreto de urânio anidro ( $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ ) ao ser reduzido na preparação dos catalisadores pode ter formado  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  ou ainda uma mistura dos diversos óxidos e cloretos à base de urânio.

### 5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (HRTEM)

As micrografias de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) foram obtidas utilizando um microscópio Philips CM 20, com aceleração de 200kV e um

cátodo de tungstênio utilizado para a obtenção de imagens de alta-resolução dos catalisadores. A composição dos catalisadores foi verificada pela técnica de nano-EDX. Todas as análises foram conduzidas na Universidade Técnica de Darmstadt, Alemanha.

Os sistemas catalíticos produzidos pelo método do colóide, que apresentavam em seus difratogramas apenas as reflexões da estrutura de platina CFC ou da liga de PtRu CFC (com menos de 62 at.% de Ru) e que apresentavam os picos das reflexões pouco definidos, possuem estrutura semelhante e, conseqüentemente, as micrografias também apresentavam as mesmas características. Nestes casos o tamanho médio de cristalito variou entre 1,5 e 5,0 nm. A amostra do catalisador binário PtRu, tratado termicamente em atmosfera somente redutora não apresentou uma grande variação no tamanho médio de cristalito devido a esse tratamento térmico. Entretanto, quando submetido a um tratamento térmico em atmosfera oxidante e redutora apresentou um tamanho de cristalito aumentado significativamente para 9,9 nm, sendo que as suas reflexões características da estrutura de PtRu CFC encontravam-se mais estreitas, devido ao aumento do tamanho médio do cristalito.

A técnica de nano-EDX foi utilizada para se analisar a composição provável de cada cristalito. Apesar de a largura do feixe incidente ser de 10 nm, o que impossibilita a verificação da composição de apenas um cristalito, pode-se avaliar a composição de alguns poucos cristalitos e identificar as composições químicas dos mesmos.

Na Figura 38 observa-se uma estrutura característica dos catalisadores binários produzidos pelo método do colóide exemplificado pelo sistema PtDy. Na Tabela 21 são apresentados os resultados das análises de nano-EDX para o catalisador PtDy. A análise de nano-EDX na amostra do catalisador de PtDy indicou a presença de cristalitos de

platina e de disprósio, havendo evidência de segregação.

Tabela 21: Análise de nano-EDX para o catalisador PtDy.

PtDy	Pt (at.%)	Dy (at.%)
1ª região	83	17
2ª região	71	39

Na Figura 39 é apresentada a micrografia do catalisador binário PtSm. Os resultados da análise de nano-EDX para o catalisador PtSm, encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22: Análise de nano-EDX para o catalisador PtSm.

PtSm	Pt (at.%)	Sm (at.%)
1ª região	46	54
2ª região	44	56

Na Figura 40 pode-se observar a estrutura do catalisador binário PtRu tratado em atmosfera oxidante e redutora evidenciando o crescimento do tamanho de cristalito.

As análises de nano-EDX realizadas neste catalisador revelaram que os cristalitos observados apresentam uma estequiometria de Pt  $45 \pm 5,0$  e Ru  $55 \pm 5,0$  at.%.

Para os cristalitos do catalisador PtRu (OX) analisados, verificou-se a presença de platina e rutênio sem segregação. Nos resultados obtidos pela análise de nano-EDX que se encontram na Tabela 23, observa-se uma maior homogeneidade na composição dos cristalitos.

Tabela 23: Análise de nano-EDX para o catalisador PtRu (OX).

<b>PtRu (OX)</b>	<b>Pt (at.%)</b>	<b>Ru (at.%)</b>
1ª região	50	50
2ª região	40	60
3ª região	48	52

Na Figura 41 observa-se a estrutura do catalisador ternário de PtRuMo (2). Na Figura 42 é apresentada a estrutura do catalisador ternário PtRuNi (1) e na Figura 43 um cristalito de Ni pertencente ao catalisador PtRuNi.

Na Tabela 24 são apresentados os resultados das análises pela técnica de nano-EDX para o sistema ternário PtRuNi (2). Observa-se claramente a ocorrência de segregação nos catalisadores.

Tabela 24: Análise de nano-EDX para o catalisador PtRuNi (2).

<b>PtRuNi (2)</b>	<b>Pt (at.%)</b>	<b>Ru (at.%)</b>	<b>Ni (at.%)</b>
1ª região	17,5	14	68,5
2ª região	27,52	26,17	46,31

Na Figura 44 observa-se um cristalito de platina no catalisador quaternário PtRuMoNi de aproximadamente 13,8 nm. Este resultado pode indicar que, para catalisadores quaternários, o tamanho médio de cristalito pode ter um aumento significativo e que o efeito de segregação e aglomeração pode tornar-se importante no desempenho final do catalisador.

Na Figura 45 é mostrada a estrutura do sistema quaternário PtRuMoDy.

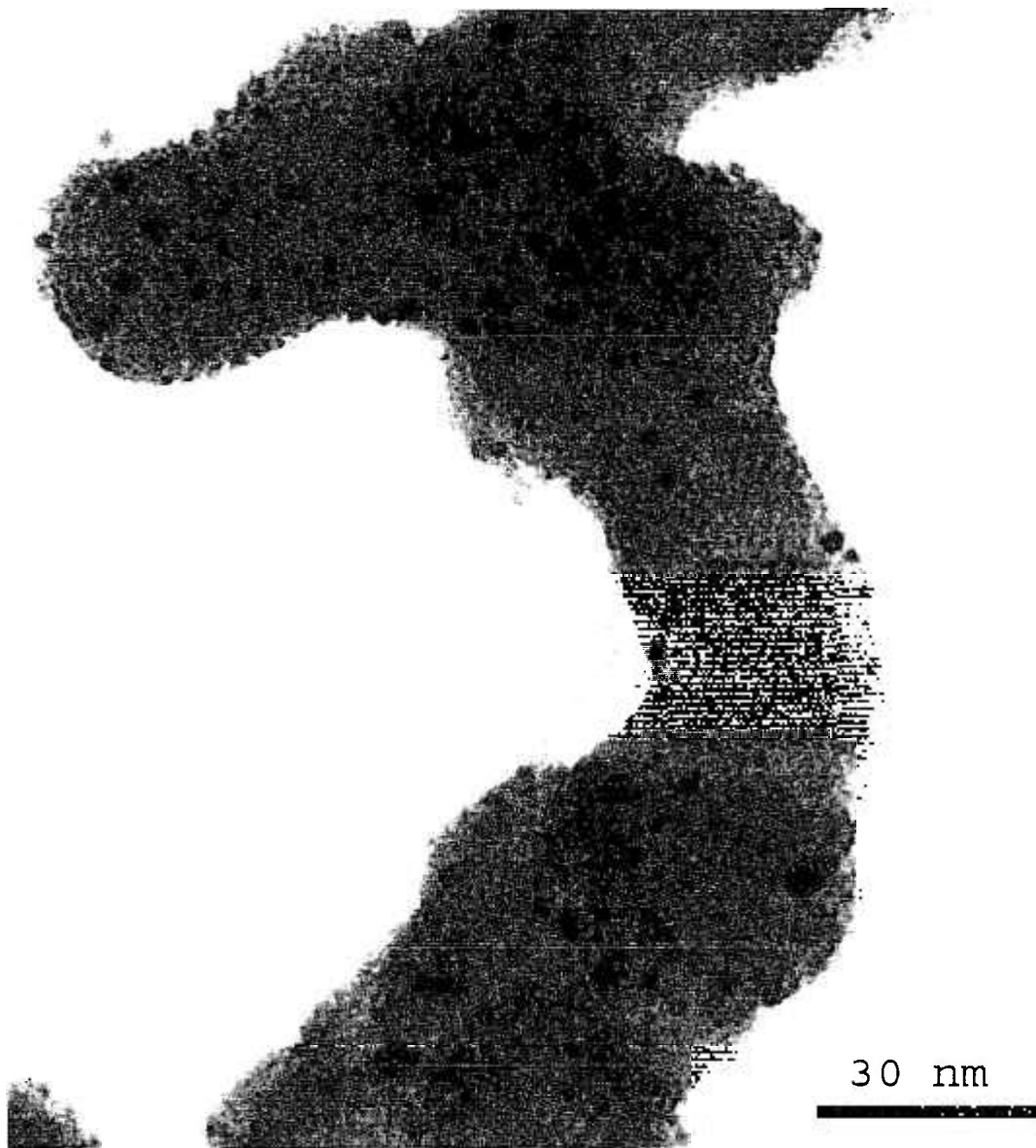
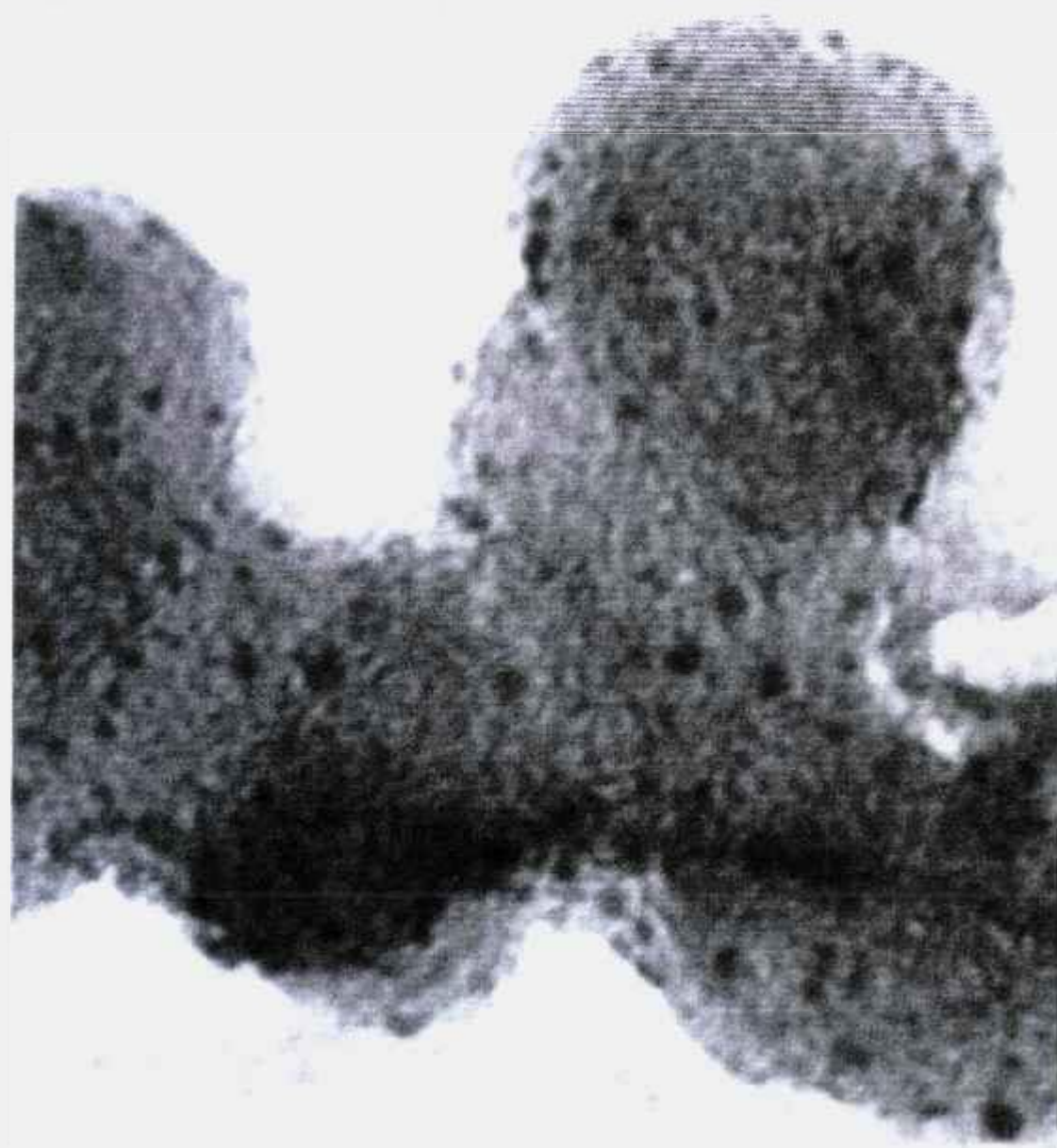


Figura 38: Micrografia de transmissão do catalisador PtDy.



10 nm

Figura 39: Micrografia de transmissão do catalisador PtSm.

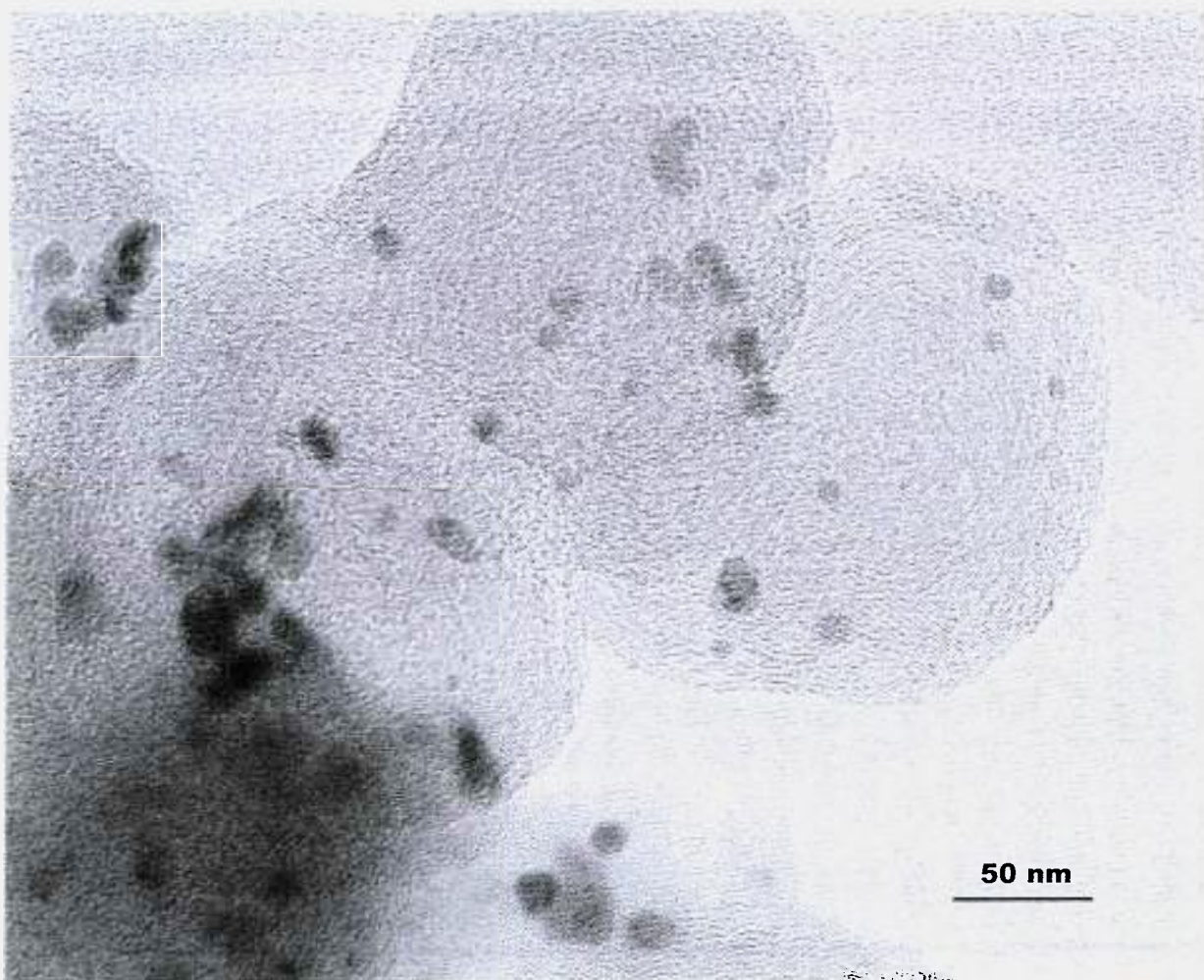


Figura 40: Micrografia do catalisador PtRu tratado em atmosfera oxidante.

Na micrografia de transmissão apresentada na Figura 41, referente ao sistema catalítico ternário de PtRuMo (2), observa-se os planos cristalinos dos cristalitos presentes, principalmente nos cristalitos localizados na borda do catalisador, que sofrem uma menor influência do suporte de carbono na formação da imagem de alta-resolução.

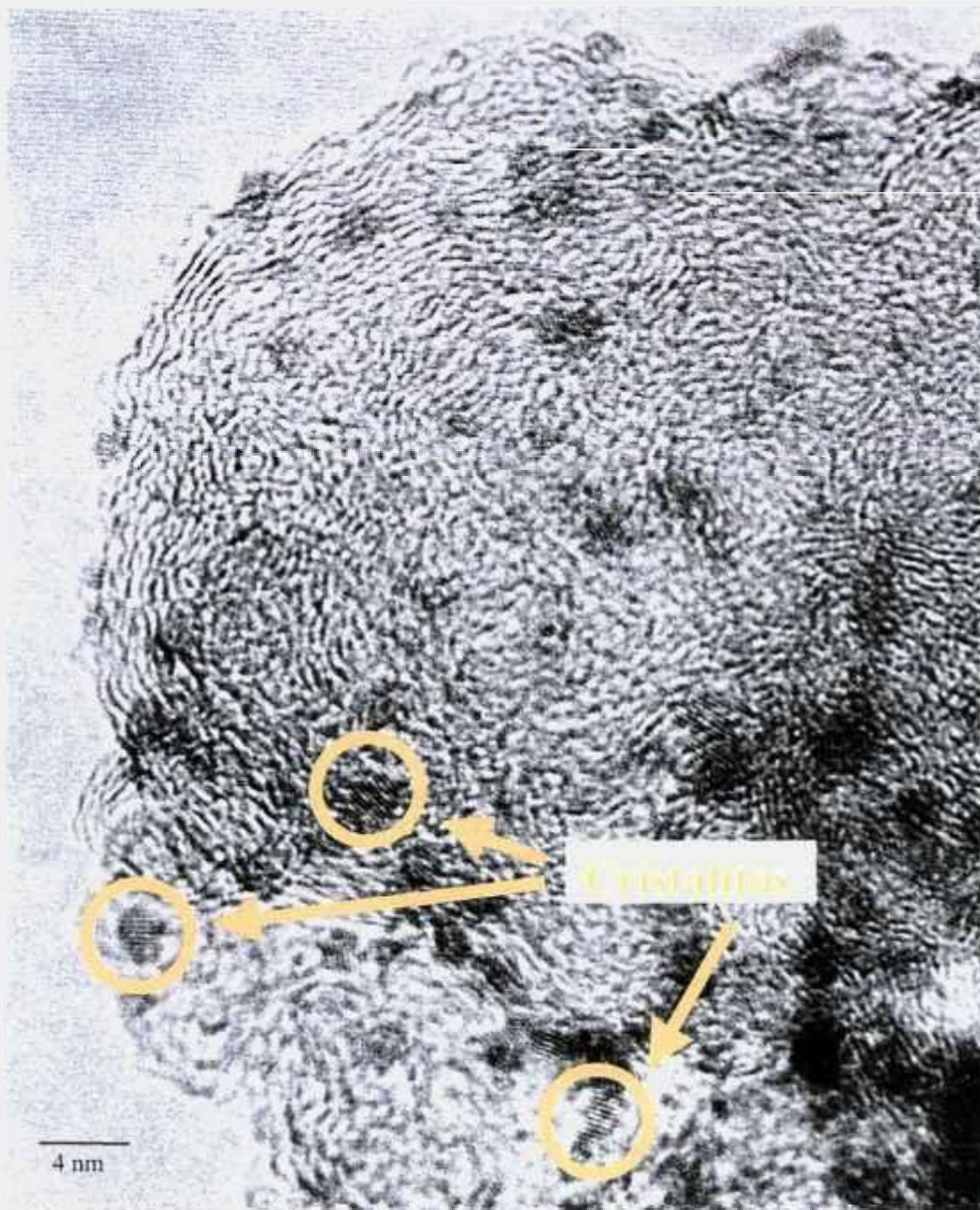


Figura 41: Micrografia de transmissão do catalisador ternário PtRuMo (2), destacando-se alguns cristalitos.

Na micrografia de transmissão da Figura 42 encontrou-se aglomerados de Pt e

outros de Ru e Ni. Foram encontrados também aglomerados somente de Ni, sendo um destes aglomerados identificado na micrografia de transmissão da Figura 43.

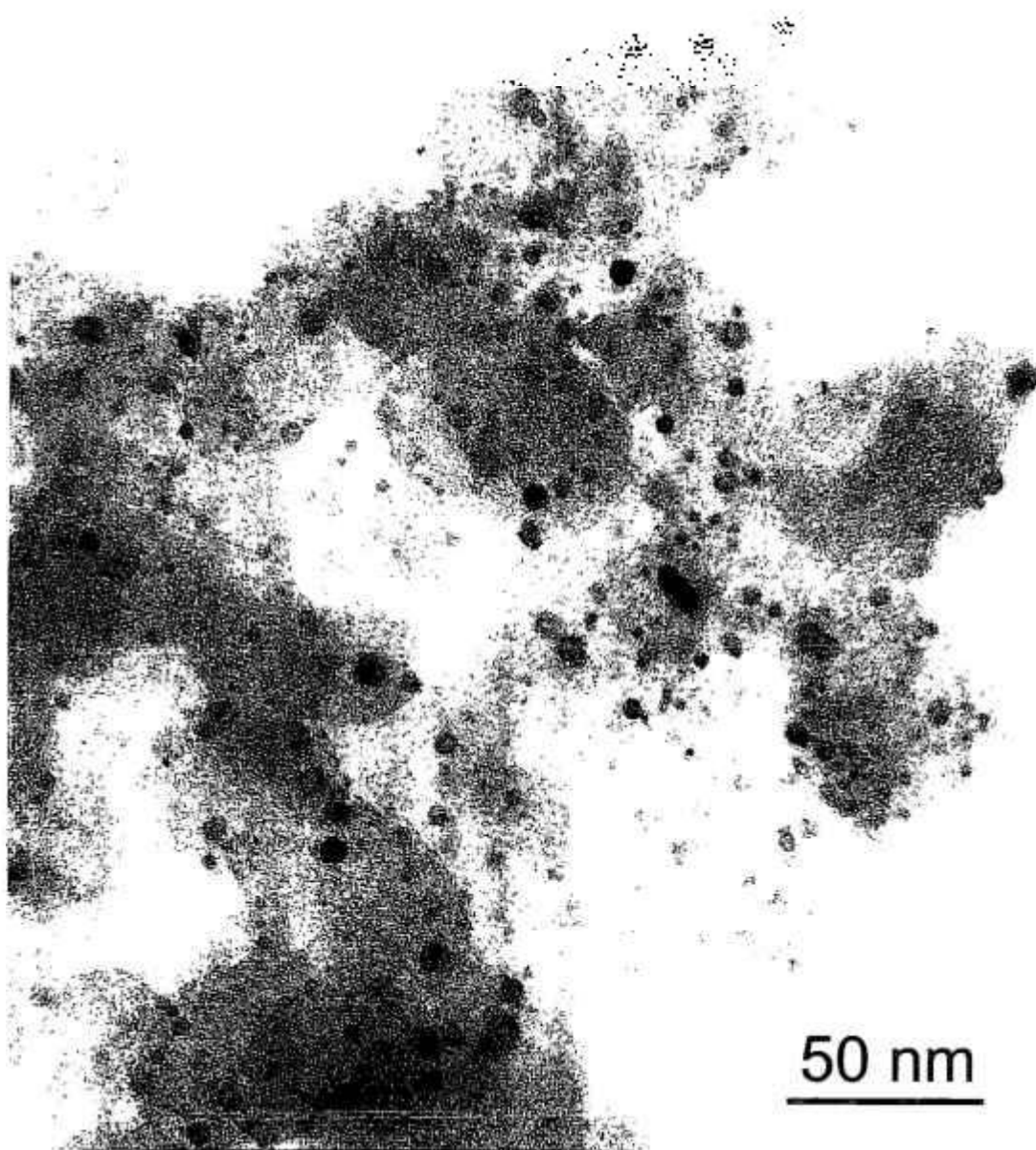


Figura 42: Micrografia do catalisador ternário PtRuNi (2).

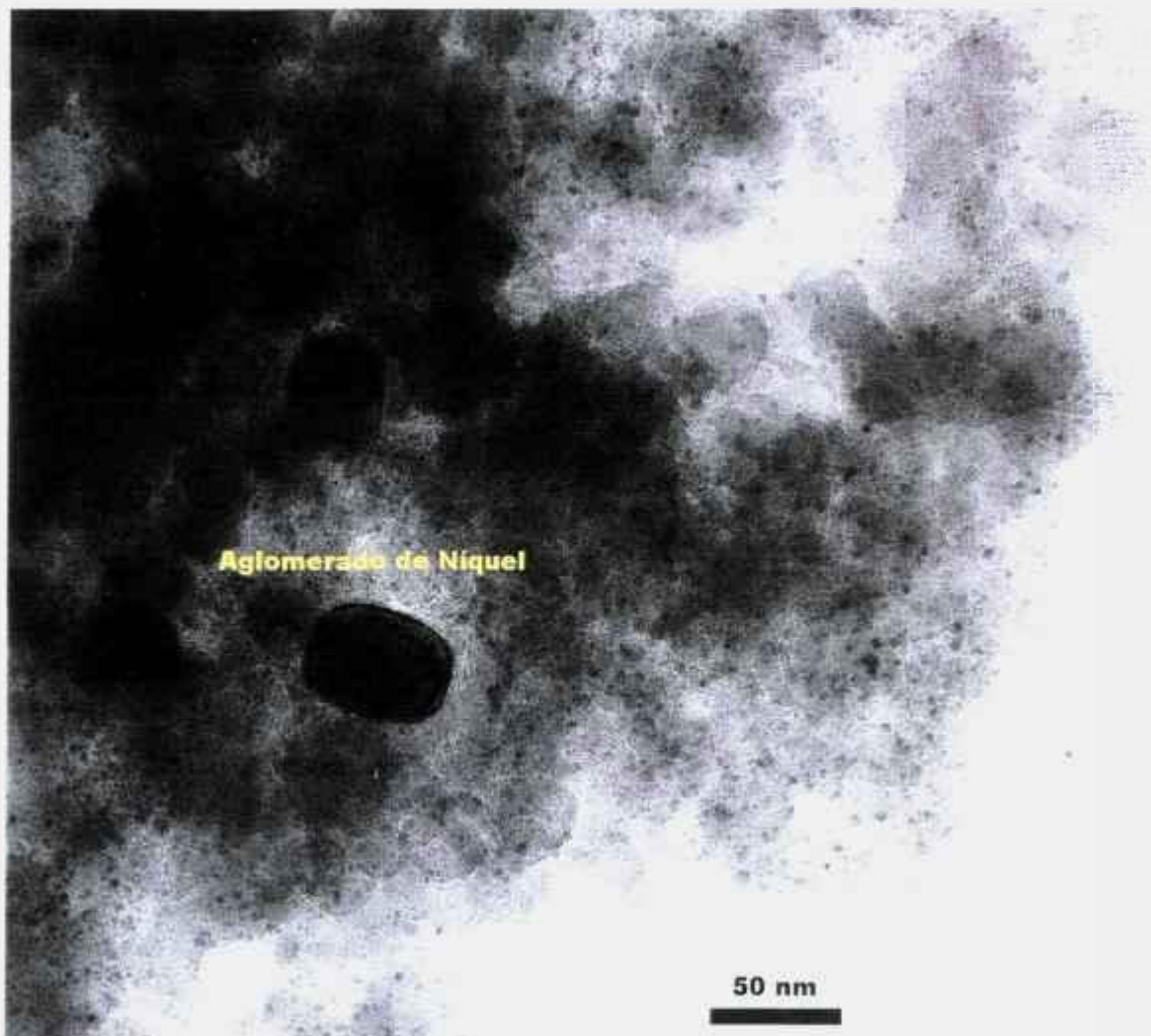


Figura 43: Micrografia de transmissão do catalisador PtRuNi (2), onde se destaca o aglomerado de níquel.

O aglomerado de níquel observado no detalhe da Figura 43, provavelmente, pode ser explicado por ocorrência de segregação durante a redução dos cloretos, pois, a platina tende a ser reduzida primeiro.

Na Figura 44 é apresentado um aglomerado de Pt identificado pela técnica de nano-EDX e destacado na figura por um círculo amarelo.



Figura 44: Micrografia de transmissão de um aglomerado de Pt, com tamanho médio de cristalito da ordem de 13,8 nm do sistema PtRuMoNi.

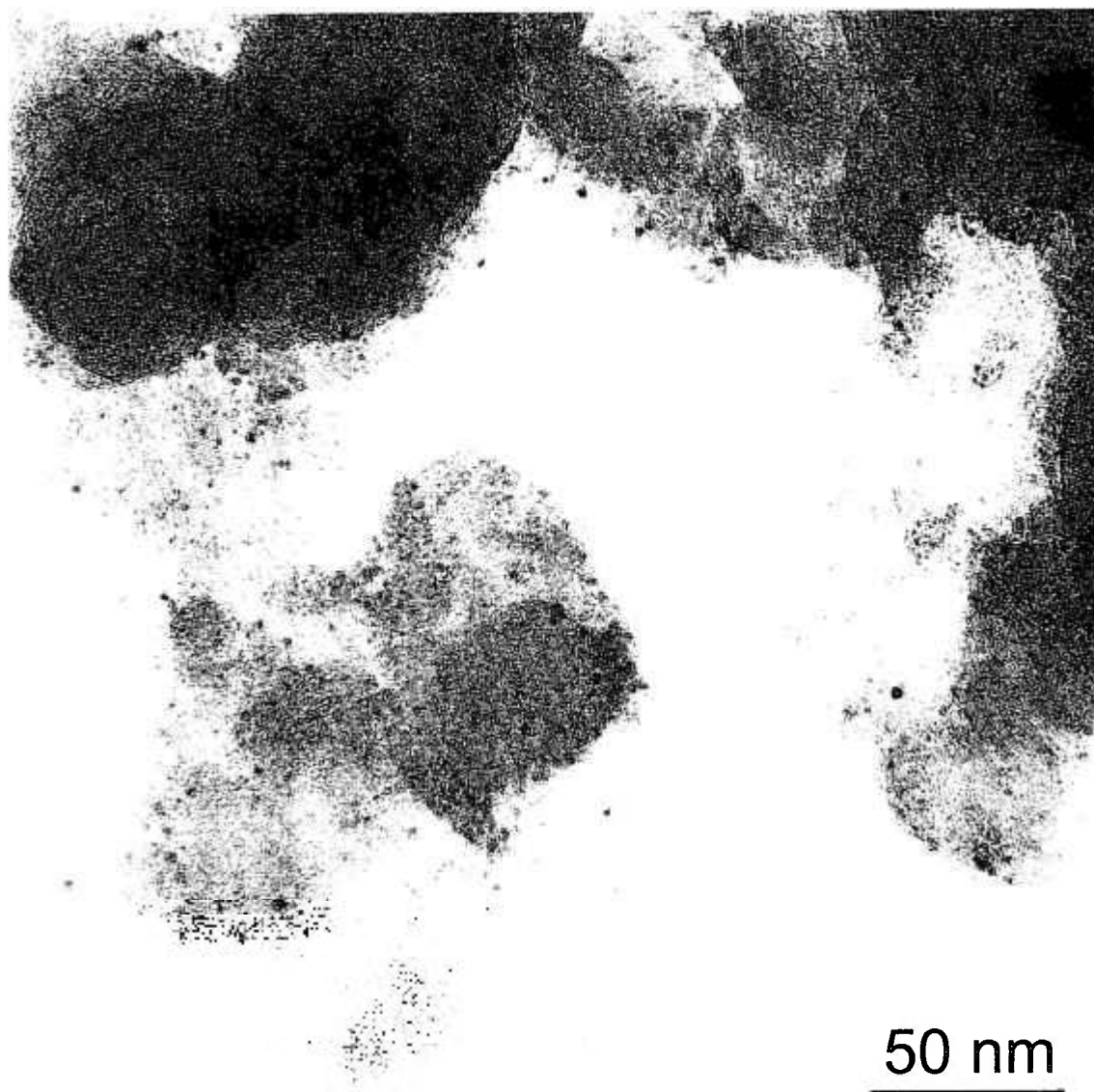


Figura 45: Micrografia do catalisador quaternário PtRuMoDy.

O catalisador quaternário do sistema PtRuMoDy, cuja micrografia de microscopia eletrônica de transmissão está mostrada na Figura 45, apresentou cristалitos uniformes e bem dispersos na matriz, entretanto, com tamanho médio de cristalito diferente do calculado pela difração de raios-X. Levando-se em consideração que a

quantidade de amostra analisada no ensaio de microscopia é pequena quando comparada a quantidade de catalisador analisado pela difração, é possível que neste sistema tenha ocorrido a segregação de platina e formado cristalitos com tamanho médio maior que não foram identificados na microscopia.

Na Tabela 25 é apresentada uma comparação dos tamanhos médios de cristalito calculados pela fórmula de “Scherer” e por microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 25: Comparação entre o tamanho médio de cristalito calculado pela difração de raios-X e o calculado pela microscopia eletrônica de transmissão.

Sistema	DRX d (nm)	HRTEM d (nm)
PtRu (1)	5,5	NR*
PtRu (2)	8,5	9,9 ± 2,5
PtRuMo (2)	2,2	2,0 ± 0,6
PtRuMo (1)	2,4	NR*
PtRuNi (2)	3,2	4,5 ± 1,2
PtRuNi (1)	2,2	NR*
PtRuDy (1)	3,1	NR*
PtRuMoDy	11,0	3,5 ± 0,7
PtRuMoNi	12,3	2,70 ± 0,7
PtDy	2,6	3,2 ± 1,0
PtSm	9,9	2,3 ± 0,8
PtTb		2,5 ± 0,4
	5,6	5,2 ± 1,2

\* NR – Não realizado

Pela tabela 24 observa-se que os sistemas catalíticos que apresentaram grandes diferenças entre os valores obtidos pelos dois métodos foram PtSm, PtTb, PtRuMoNi e PtRuMoDy.

O sistema binário PtTb apresentou dois tipos de cristalitos diferentes, um com tamanho aproximado de 2,5 nm e outro, que apresenta coerência com o resultado obtido por difração de raios-X com tamanho médio de 5,2 nm.

A grande diferença na mensuração do tamanho médio de cristalito obtido entre os diferentes métodos utilizados neste trabalho podem ser atribuídos, provavelmente, à segregação de Pt e outros aglomerados com tamanhos médios superiores aos calculados nas micrografias. A avaliação do tamanho médio de cristalito pela difração de raios – X, utilizando-se a fórmula de “Scherer” mensura apenas o tamanho médio dos cristalitos de platina negligenciando os outros cristalitos formados na síntese dos catalisadores. Por outro lado, a mensuração do tamanho médio de cristalito por meio de microscopia eletrônica de transmissão avalia indistintamente todos os cristalitos revelados na micrografia. Esta diferença entre os métodos pode explicar a discrepância entre os valores obtidos.

#### 5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para se avaliar a morfologia, porosidade e a superfície dos eletrodos<sup>(164)</sup>. O MEV, por contar com o acessório para a análise de energia dispersiva, ajuda na caracterização química dos catalisadores e analisa o MEA após a sua utilização nas células unitárias, podendo-se identificar a degradação do mesmo.

Na Figura 46 são apresentadas as estruturas dos aglomerados que compõem a estrutura da camada catalítica dos eletrodos. As nanopartículas, que se encontram ancoradas no negro de fumo, não podem ser identificadas visualmente, mas, a sua presença foi quantificada pela técnica de fluorescência de raios-X.

A estrutura dos eletrodos de difusão gasosa, formada por macroporos, pode ser

facilmente identificada. A camada catalítica, constituída pelos macroporos formados pelo método de aspersão, aparece em destaque na Figura 47.

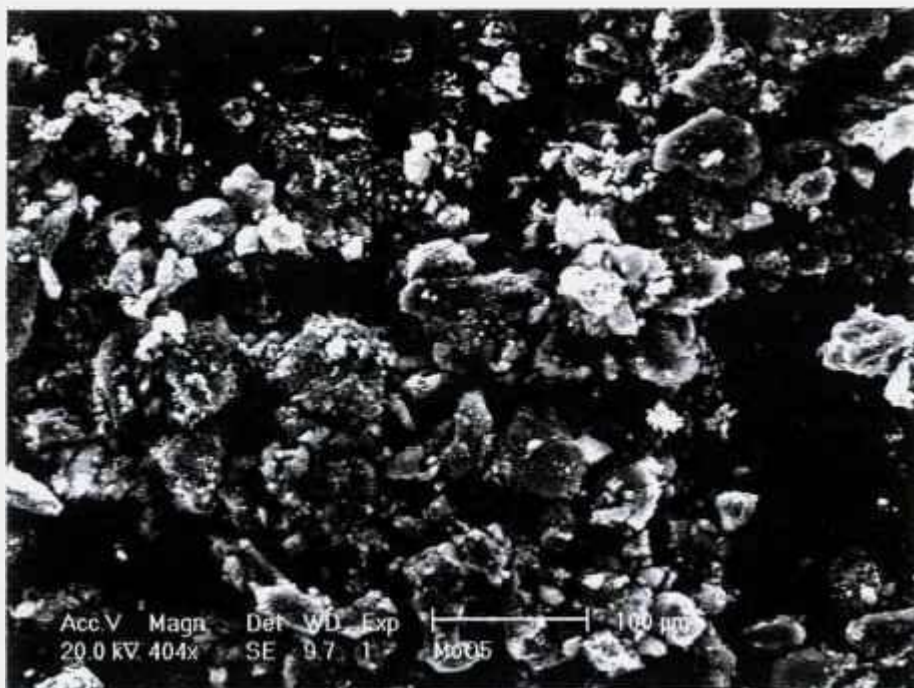


Figura 46: Amostra de catalisador PtRuMo (2) analisada por MEV.



Figura 47: MEA cortado apresentando a estrutura do eletrodo de difusão gasosa.

Observa-se que pelo método de aspersão, utilizado para a confecção dos eletrodos e MEAs, as camadas catalíticas apresentam espessura da ordem de 30 a 40  $\mu\text{m}$ , ao passo que o conjunto do MEAS produzidos neste trabalho possuem espessura da ordem de 150 a 170  $\mu\text{m}$ .

### 5.7. Voltametria cíclica (VC)

Após a produção dos catalisadores foram realizados os experimentos de voltametria cíclica, utilizando-se a técnica de eletrodo de camada fina porosa <sup>(128)</sup>. Na Figura 48 tem-se a representação do voltamograma de platina policristalina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , com velocidade de varredura de 0,010  $\text{V s}^{-1}$ , após a sua estabilização, podendo-se notar as regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio bem caracterizadas. Nesta voltametria utilizou-se um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), ao passo que nas outras voltametrias utilizou-se o eletrodo normal de hidrogênio como eletrodo de referência.

Nas Figuras 49 e 50 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos para os electrocatalisadores dispersos em carbono de alta área superficial, a 10  $\text{mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

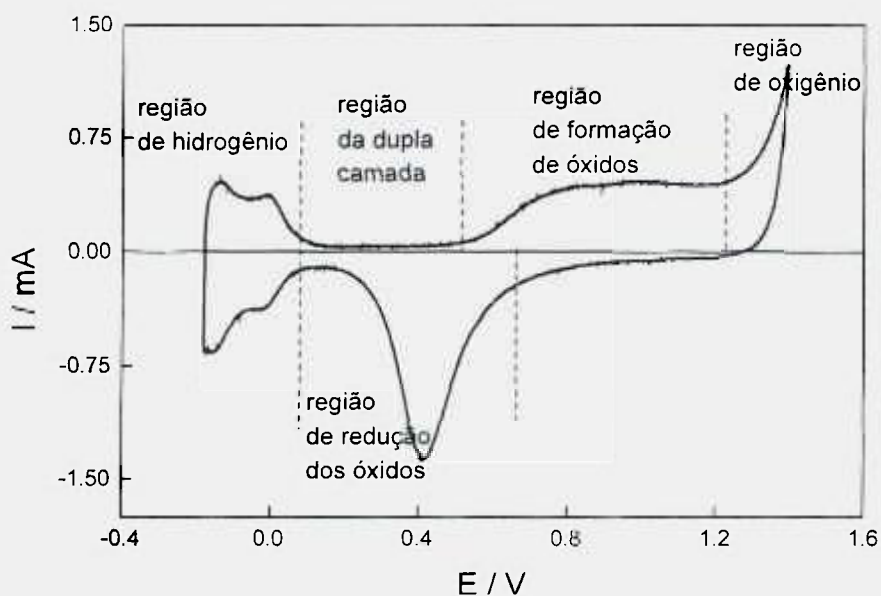


Figura 48: Voltamograma estabilizado da Pt policristalina em meio  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Contraeletrodo: fio de Pt; eletrodo de referência: eletrodo de Ag/AgCl comercial.

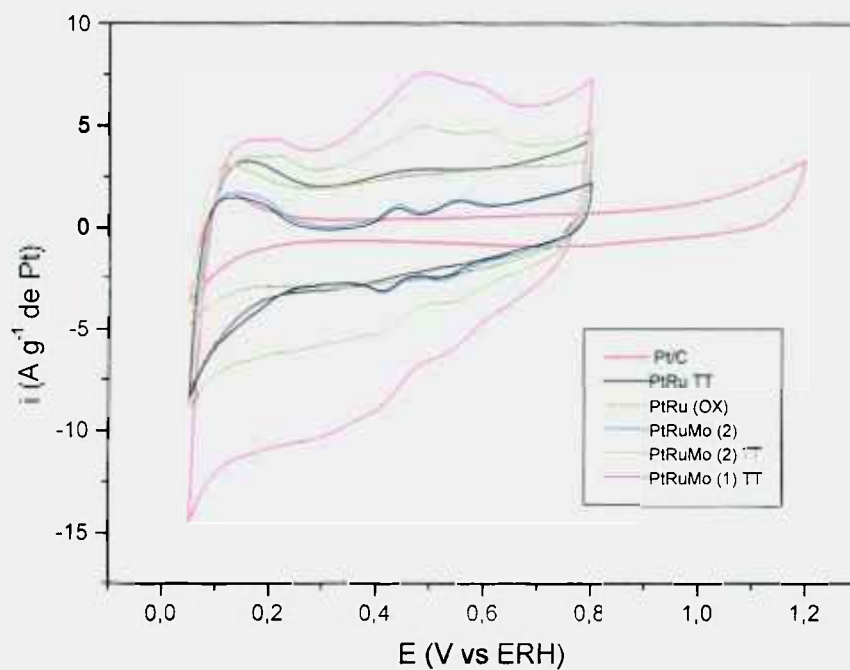


Figura 49: Voltamogramas cíclicos para 20 %Pt/C, PtRu/C (TT), PtRu/C (OX) PtRuMo/C (2), PtRuMo/C (2)TT e PtRuMo/C (1)TT preparados pelo método do colóide a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

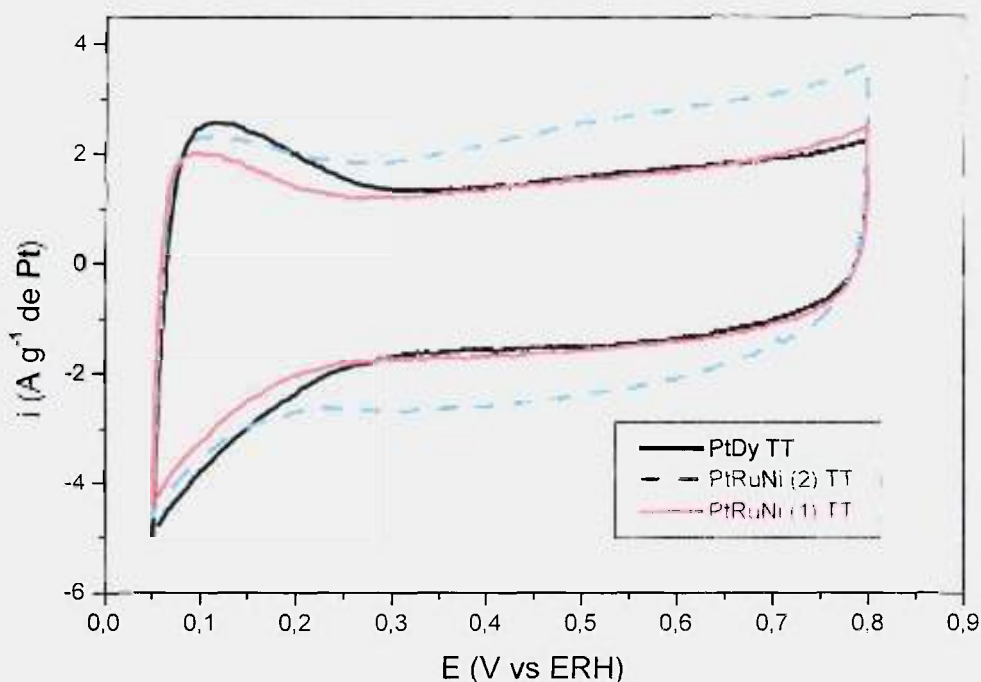


Figura 50: Voltamogramas cíclicos para PtDy TT, PtRuNi (2) TT e PtRuNi (1)TT preparados pelo método do colóide a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

O eletrocatalisador 20% Pt/C apresenta a região de adsorção/dessorção de hidrogênio entre 0,05V e 0,40V pouco definida, quando comparada com a mesma região do eletrodo de platina platinizada apresentada na Figura 48. Este fenômeno indica que o catalisador de platina dispersa está recoberto por espécies que podem ser provenientes do agente redutor utilizado.

A adição de rutênio como co-catalisador leva a um aumento na corrente de oxidação da curva voltamétrica entre os potenciais de 0,25 V e 0,8 V quando comparado ao catalisador de platina, sendo este fenômeno atribuído a um aumento na adsorção de espécies oxigenadas<sup>(154,155)</sup>.

O catalisador ternário de PtRuMo apresenta um pico de oxidação em 0,5 V referente ao estado de oxidação +6 do molibdênio identificado por Grgur et. al.<sup>(135-139)</sup>, sendo um segundo pico observado em 0,6 V que pode indicar a oxidação de espécies adsorvidas.

A adição dos co-catalisadores de rutênio e molibdênio à platina torna a região de adsorção/dessorção de hidrogênio (entre 0,05 V a 0,4V vs ERH) pouco definida, fato que dificulta a utilização desta região para a obtenção da área ativa do eletrodo, valor geralmente usado para normalizar as correntes eletroquímicas. Desta forma, neste trabalho, optou-se pela normalização das correntes eletroquímicas pela massa de platina.

O comportamento das curvas dos catalisadores apresentados na Figura 59 são similares ao do catalisador de PtRu em relação a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, ao passo que o catalisador de PtRuNi (2) TT em relação ao catalisados PtDy, apresenta um aumento na corrente da curva voltamétrica, podendo este fenômeno ser atribuído ao aumento no número de espécies oxigenadas associada à adição do terceiro metal.

#### 5.7.1. Eletrooxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO

A utilização de co-catalisadores adicionados à platina têm sido prática corrente no meio científico a fim de se diminuir a contaminação da platina pelo CO<sub>ads</sub>, conforme a equação 10.

A utilização de co-catalisadores adicionados à platina nos permite diminuir o efeito negativo do CO através de dois mecanismos:

- Mecanismo bi-funcional descrito por Watanabe e Mooto<sup>(170)</sup>
- Mecanismo eletrônico sugerido inicialmente por Blyholder<sup>(41,42)</sup>

O primeiro mecanismo baseia-se na presença de espécies oxigenadas próximas aos sítios de platina que contenham  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , possibilitando assim a oxidação do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  a  $\text{CO}_2$  em baixos potenciais.

Inicialmente são apresentados os sistemas catalíticos binários de terras raras, de urânio e logo a seguir os sistemas ternários selecionados para serem investigados neste trabalho e também duas formulações de sistemas quaternários.

Nas Figuras 51, 52 e 53 são mostradas as voltametrias cíclicas dos catalisadores binários a base de terras raras obtidas em ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e com velocidades de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . A voltametria cíclica em presença de  $\text{H}_2$ ;CO com 100 ppm de CO é mostrada na Figura 52 e apenas a varredura anódica descontado o voltamograma de base é mostrada na Figura 53.

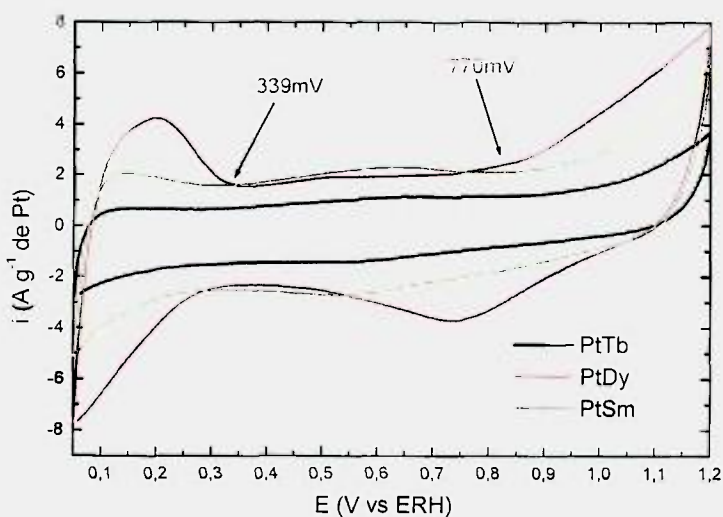


Figura 51: Voltametria cíclica dos catalisadores binários de terras raras, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

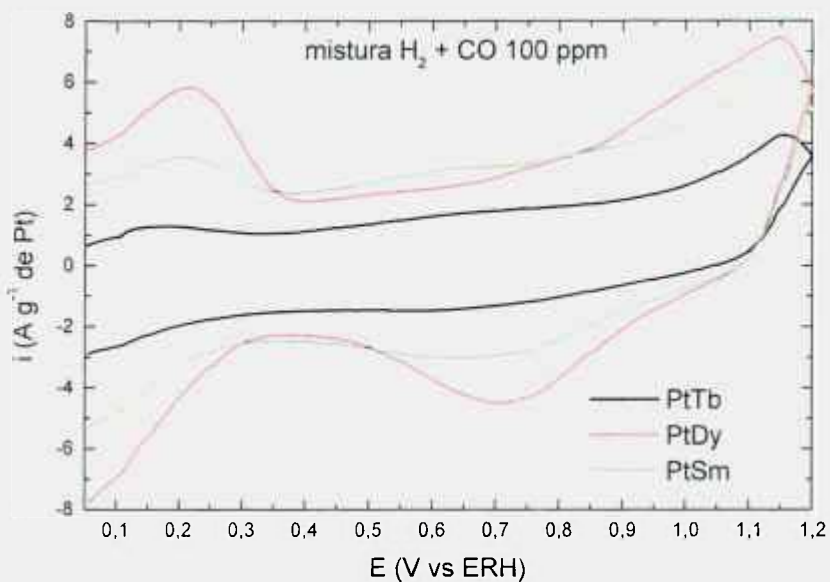


Figura 52: Voltametria cíclica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura H<sub>2</sub>;CO contendo 100 ppm de CO.

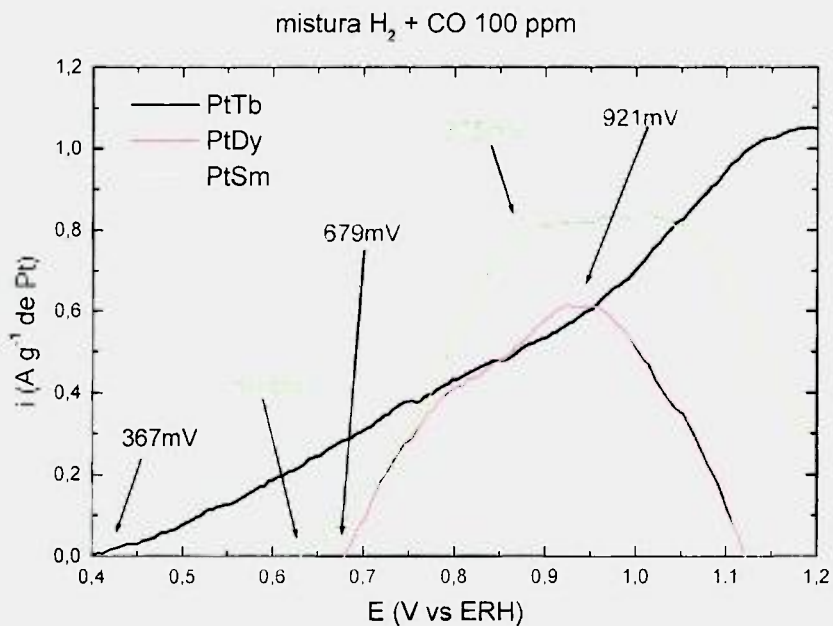


Figura 53: Varredura anódica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura H<sub>2</sub>;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base.

A análise dos perfis voltamétricos da Figura 51 indica que o catalisador à base de térbio apresenta uma região de adsorção de hidrogênio pouco determinada ao contrário do catalisador PtDy, sendo que o sistema binário PtSm apresenta um comportamento intermediário.

Pode-se observar a partir destas figuras que o catalisador binário platina/térbio apresenta o início de oxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO em potenciais da ordem de 0,35 V vs RHE.

Nas Figuras 54, 55 e 56 são apresentados os resultados da oxidação do CO no catalisador binário PtU, no qual, para se adsorver CO na superfície de platina foram feitos dois experimentos, no primeiro a adsorção deveria ocorrer a 50 mV vs RHE, mas não foi possível adsorver o CO à superfície de platina do catalisador. Em uma segunda tentativa, utilizou-se o potencial de 5 mV vs RHE para a adsorção do CO durante duas horas, nesta tentativa a monocamada de CO pode ser adsorvida.

O sistema binário PtU apresentou a oxidação em potenciais inferiores a 50 mV vs RHE, iniciando a oxidação em 5 mV vs RHE. Entretanto, quando ensaiado em uma célula a combustível real o seu desempenho ainda foi baixo, como mostrado no capítulo 5.8.

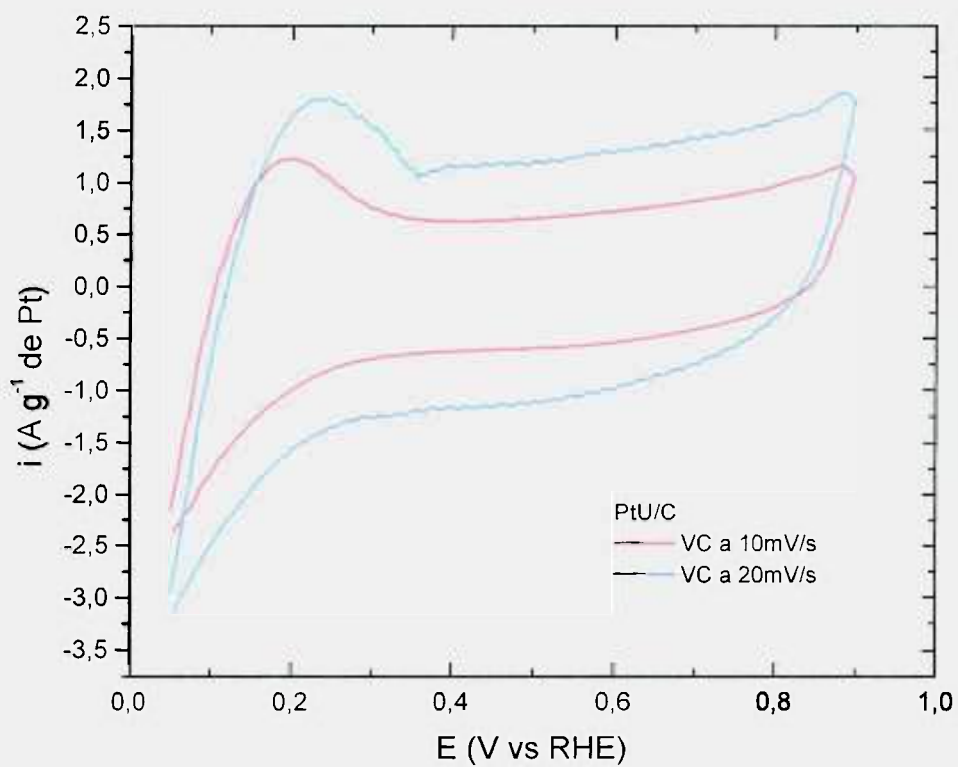


Figura 54: Voltametria cíclica do catalisador binário de PtU, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

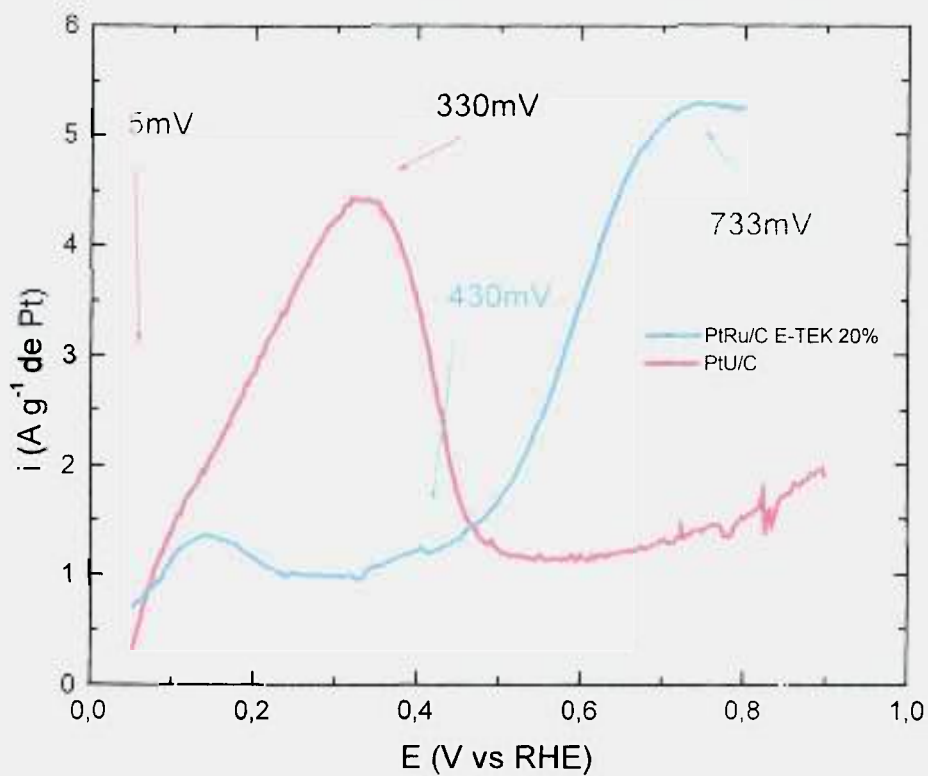


Figura 55: Varredura anódica para oxidação de CO com o catalisador binário de PtU e PtRu ETEK, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  e  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os sistemas catalíticos ternários a base de PtRuM, onde M pode ser Mo, Ni ou Dy foram ensaiados segundo a mesma metodologia e os resultados são apresentados nas Figuras de número 56, 57 e 58.

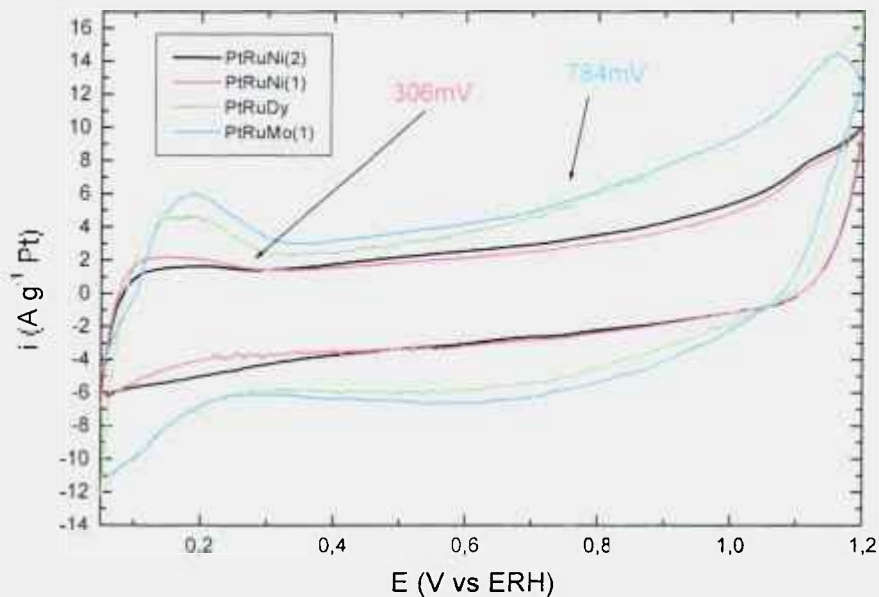


Figura 56: Voltametria cíclica dos catalisadores ternários, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

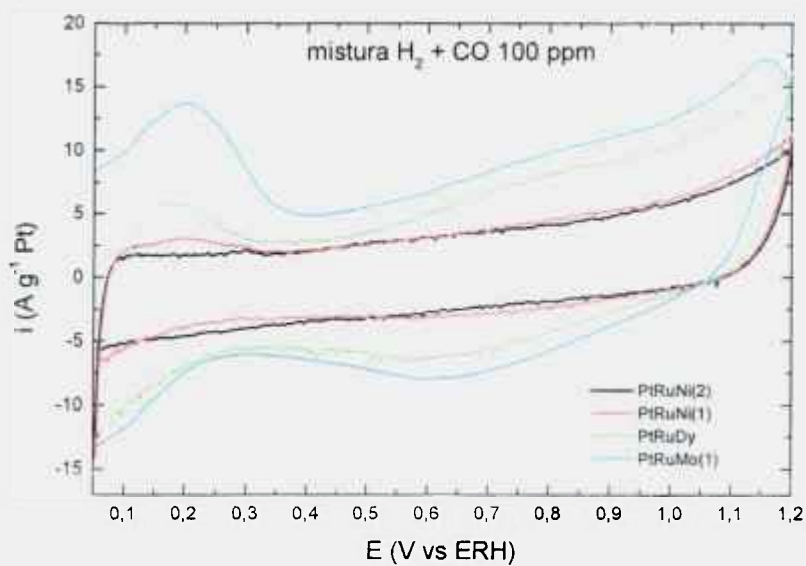


Figura 57: Voltametria cíclica dos catalisadores ternários de terras raras com a mistura  $\text{H}_2/\text{CO}$  contendo 100 ppm de CO.

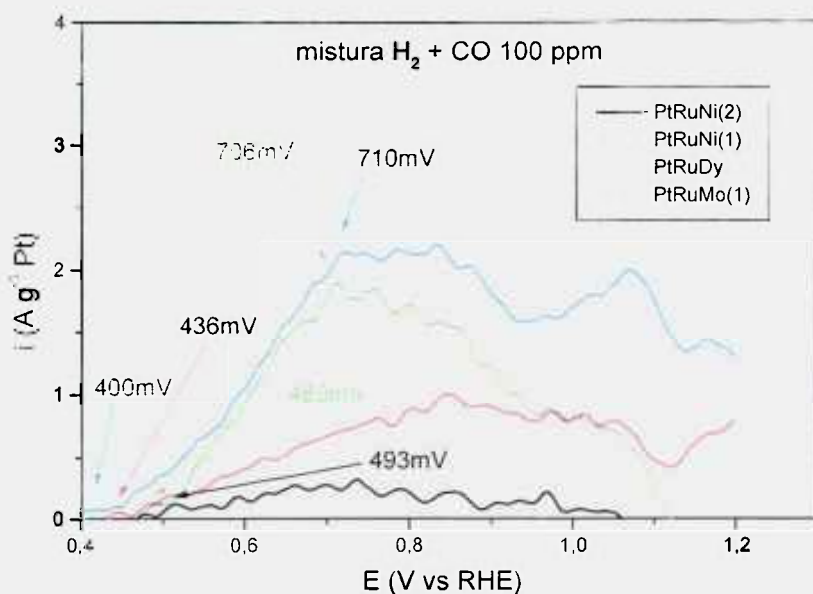


Figura 58: Varredura anódica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura  $H_2/CO$  contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base.

Os sistemas catalíticos ternários que apresentaram melhor desempenho foram os ternários de PtRuMo (1) e PtRuDy (1). Estas formulações foram, então, selecionadas para testes em células a combustível unitária para a obtenção de curvas de polarização.

O desempenho dos catalisadores apresentados na Figura 56 possuem um comportamento similar ao do catalisador de PtRu em relação à região de adsorção/dessorção de hidrogênio, ao passo que o sistema catalítico à base de PtRuNi apresenta um aumento na corrente da curva voltamétrica, podendo este fenômeno ser atribuído ao aumento no número de espécies oxigenadas associada à adição do terceiro metal.

A mesma metodologia foi aplicada aos sistemas catalíticos quaternários. Os catalisadores escolhidos foram PtRuMoNi e PtRuMoDy, devido às análises dos

resultados anteriores.

Os sistemas de catalisadores quaternários, de uma forma geral, apresentaram um baixo desempenho eletrocatalítico, fato este que pode ser verificado pelo valor das densidades de corrente mostrados nas Figuras 59, 60 e 61.

Os dois sistemas quaternários estudados apresentaram desempenho eletrocatalítico similar, porém baixo, provavelmente resultante do tamanho médio de cristalito maior do que os sistemas binários e ternários. Observando-se a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução destes catalisadores, identificou-se cristalitos de platina com tamanho médio 3 a 4 vezes maiores do que nos sistemas anteriores. Este fato deve-se provavelmente a platina reduzir-se mais facilmente do que os outros constituintes.

A utilização de catalisadores quaternários deve ser explorada, em trabalhos futuros, com possíveis modificações no método de síntese dos catalisadores e de variação de composição ótima dos constituintes.

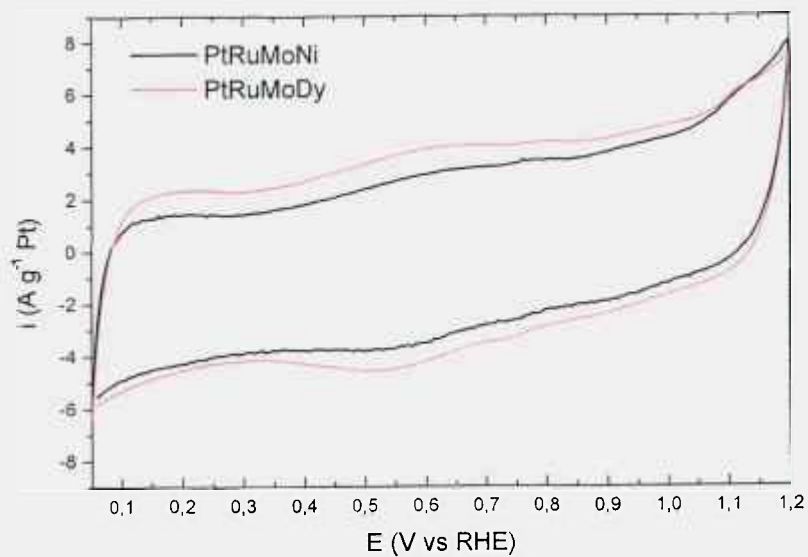


Figura 59: Voltametria cíclica dos catalisadores ternários, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

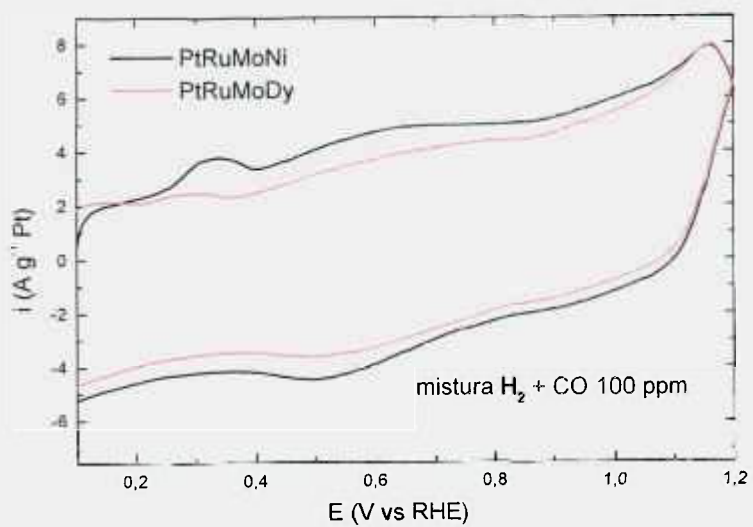


Figura 60: Voltametria cíclica dos catalisadores quaternários de terras raras com a mistura  $\text{H}_2$ ;CO contendo 100 ppm de CO.

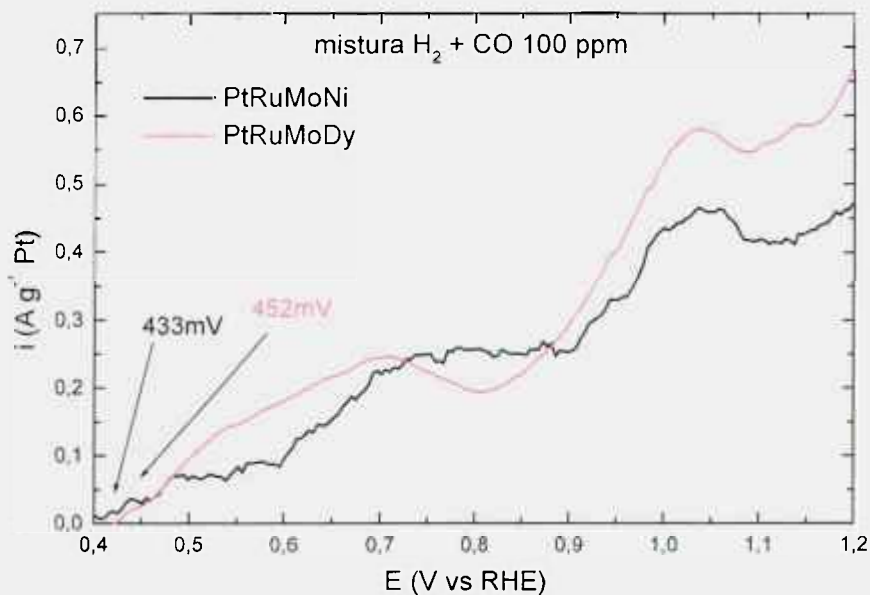


Figura 61: Varredura anódica dos catalisadores binários de terras raras com a mistura H<sub>2</sub>/CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base.

Na Figura 62 são apresentados todos os resultados de varredura anódica dos sistemas catalíticos estudados para oxidação anódica da mistura H<sub>2</sub>/CO e seus respectivos desempenhos, para efeito de comparação.

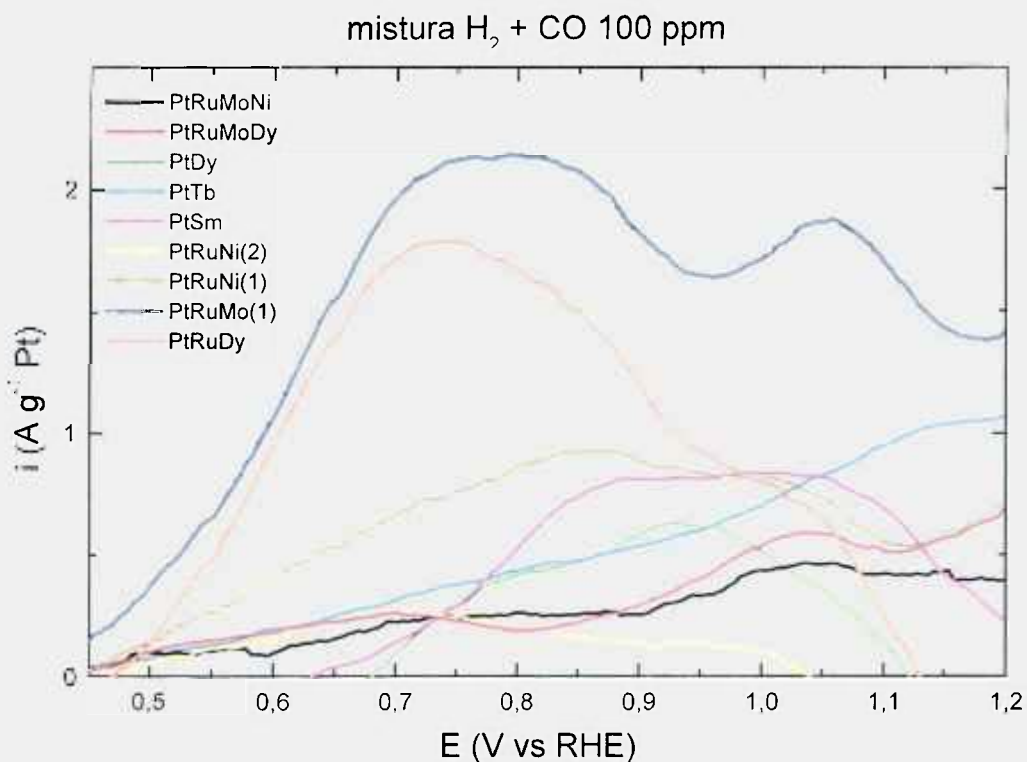


Figura 62: Varredura anódica de todos os sistemas catalíticos estudados com a mistura H<sub>2</sub>/CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base.

Os dois sistemas catalíticos que apresentaram melhor desempenho eletroquímico foram os ternários PtRuMo (1) e PtRuDy, representados na figura pelas linhas preta e verde oliva, tendo-se como base de normalização a massa de platina.

A região de maior interesse tecnológico para a utilização estes catalisadores encontra-se entre 0,45 e 0,8 V vs RHE, sendo esta região mostrada em detalhe na Figura 63.

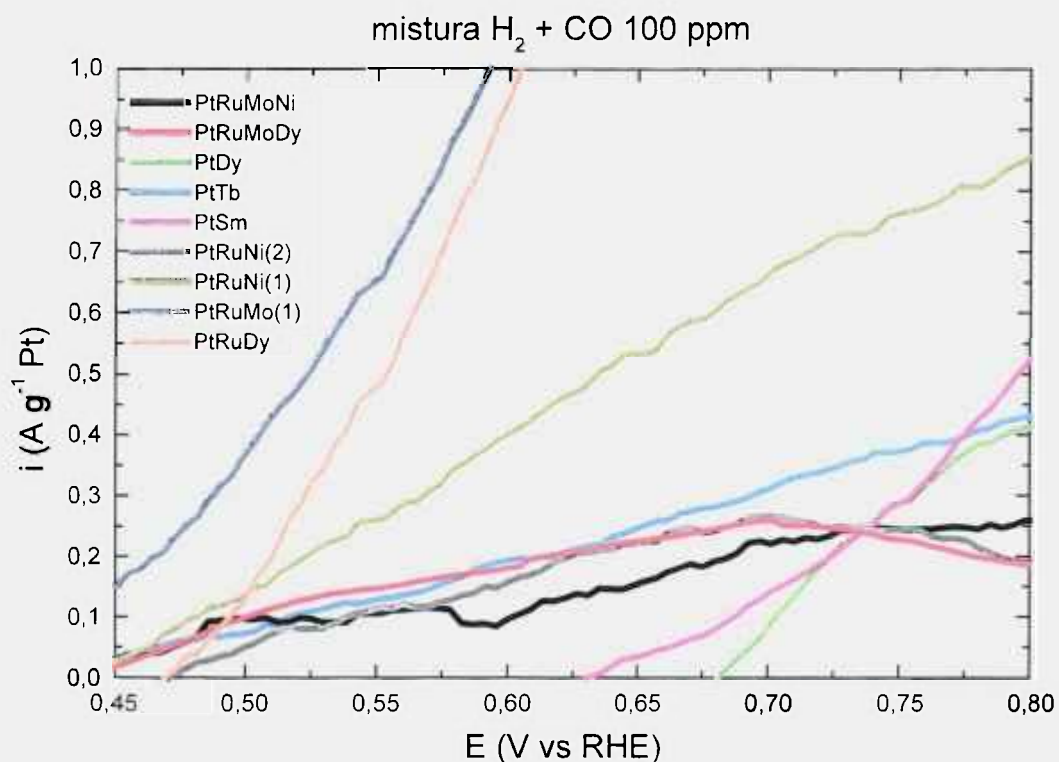


Figura 63: Varredura anódica de todos os sistemas catalíticos estudados com a mistura H<sub>2</sub>;CO contendo 100 ppm de CO, descontado o voltamograma de base, na faixa de potenciais entre 0,4 e 0,6 V vs RHE.

Nesta faixa de potenciais torna-se claro o melhor desempenho do catalisador PtRuMo (1), em relação aos demais sistemas catalíticos. A partir de 0,50 V vs RHE o sistema catalítico PtRuDy torna-se interessante.

### 5.7.2. Eletro-oxidação do metanol

Os sistemas catalíticos sintetizados neste trabalho foram ensaiados pela técnica de voltametria cíclica para a verificação da atividade catalítica e para a avaliação do efeito dos metais conjugados com a platina.

Nas Figuras 64 a 69 são apresentadas os resultados de voltametria cíclica dos diversos sistemas catalíticos, obtidos para oxidação do metanol a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , para os diversos sistemas catalíticos.

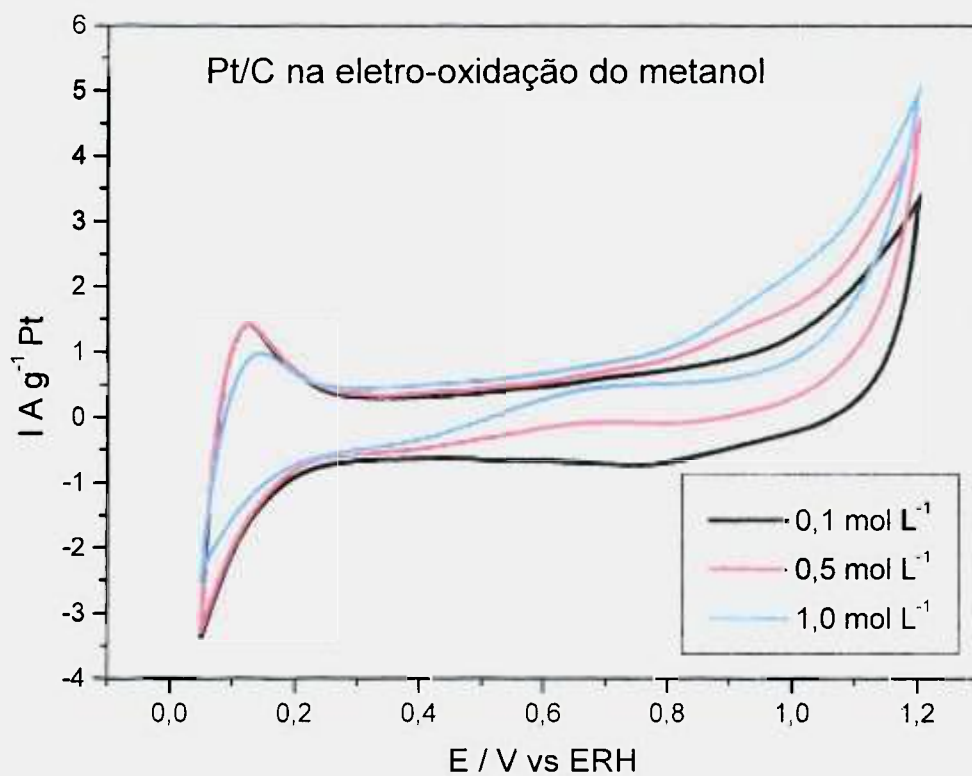


Figura 64: Voltametria cíclica do catalisador Pt/C para eletro-oxidação do metanol.

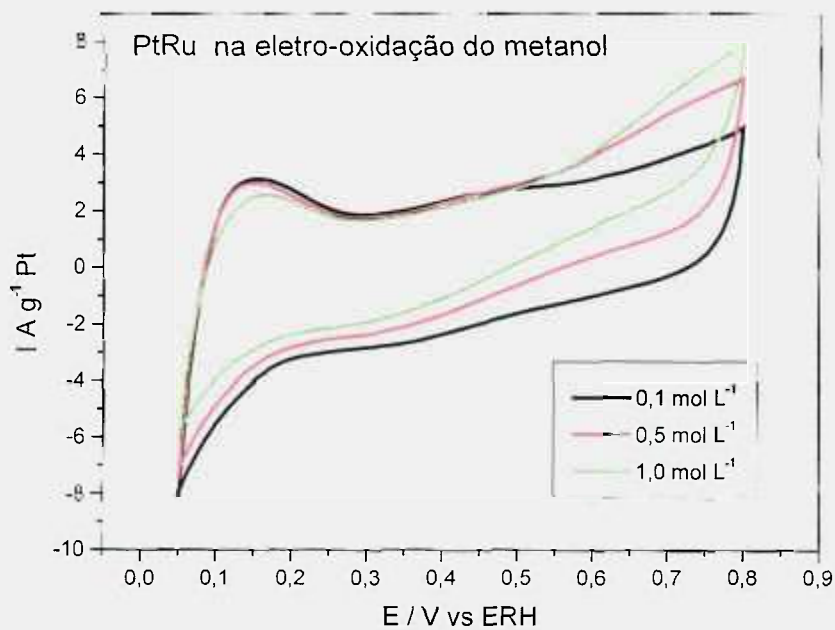


Figura 65: Voltametria cíclica do catalisador PtRu/C para a eletro-oxidação do metanol.

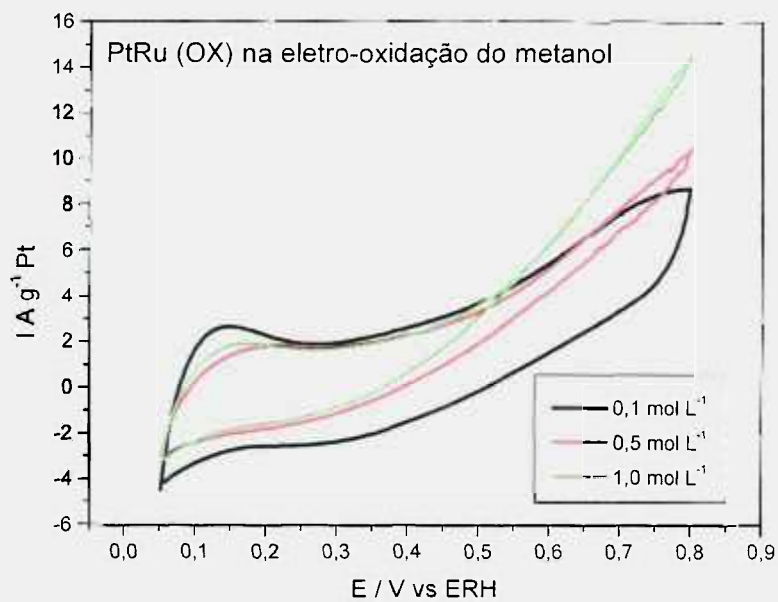


Figura 66: Voltametria cíclica do catalisador PtRu/C (OX) para a eletro-oxidação do metanol.

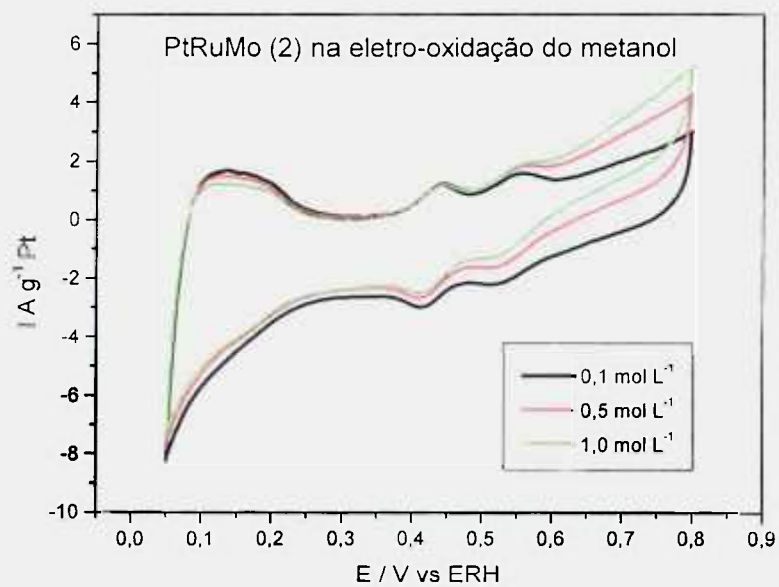


Figura 67: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (2) para eletro-oxidação do metanol em PtRuMo (2).

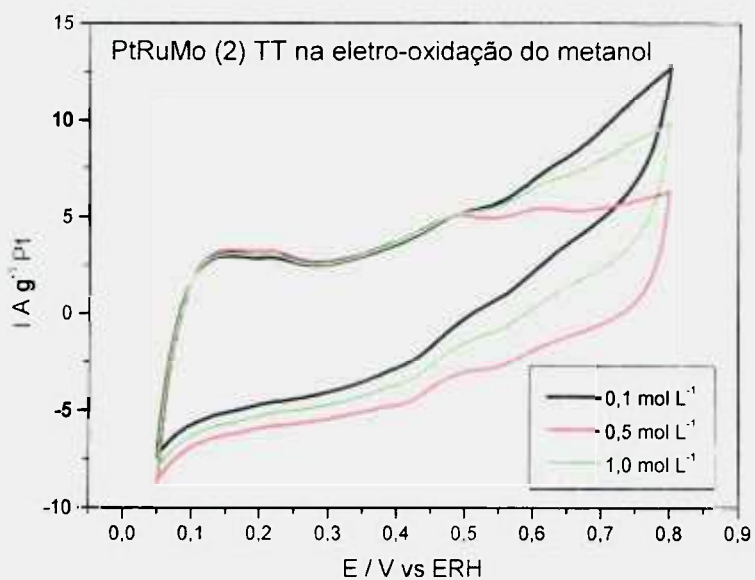


Figura 68: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (2) TT para eletro-oxidação do metanol.

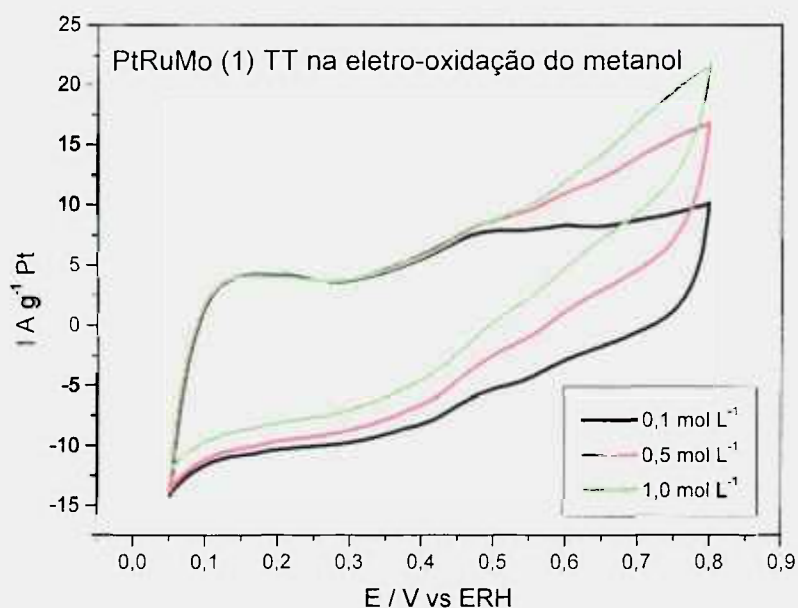


Figura 69: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (1) TT para eletro-oxidação do metanol.

Um aumento da concentração do álcool no eletrólito leva a um aumento na corrente de oxidação pela concentração maior de reagentes. Entretanto, o aumento na corrente de oxidação não é diretamente proporcional ao aumento da concentração do álcool. Este efeito é atribuído a uma competição entre o álcool e as espécies oxigenadas pelos sítios ativos de platina <sup>(135-139)</sup>. Este efeito é também conhecido como o envenenamento do catalisador de platina por produtos intermediários da oxidação do álcool. A concentração que apresenta maior interesse do ponto de vista tecnológico para a análise da oxidação direta de metanol é de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , por ser utilizada em células de oxidação direta de metanol “Direct Methanol Fuel Cell” (DMFC), sendo então esta concentração a principal escolhida para a avaliação dos eletrocatalisadores.

Nas Figuras 70, 71 e 72 são representados os valores de corrente dos diferentes catalisadores preparados pelo método do colóide, para oxidação do metanol em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

A análise dos dados das Figuras 70, 71 e 72 mostra que para concentrações mais elevadas de metanol a corrente de oxidação aumenta ao se executar as voltametrias cíclicas para eletro-oxidação do metanol nas concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

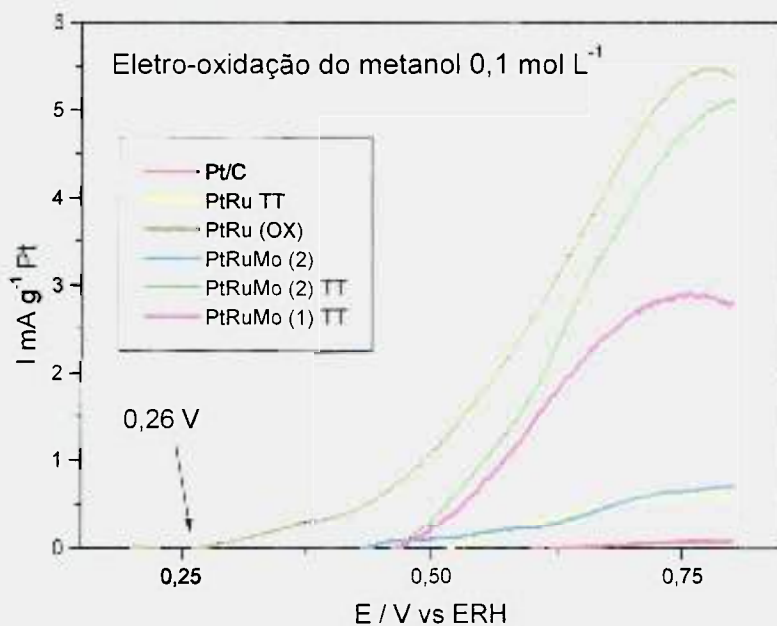


Figura 70: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

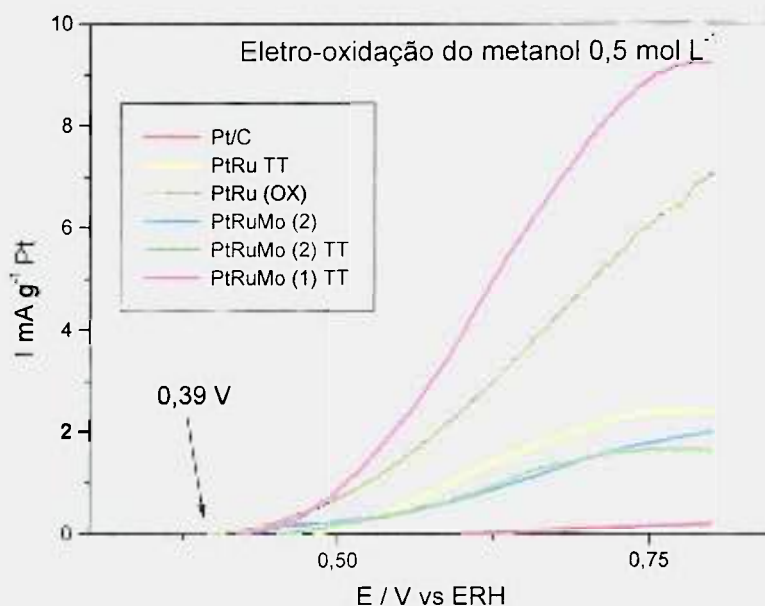


Figura 71: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

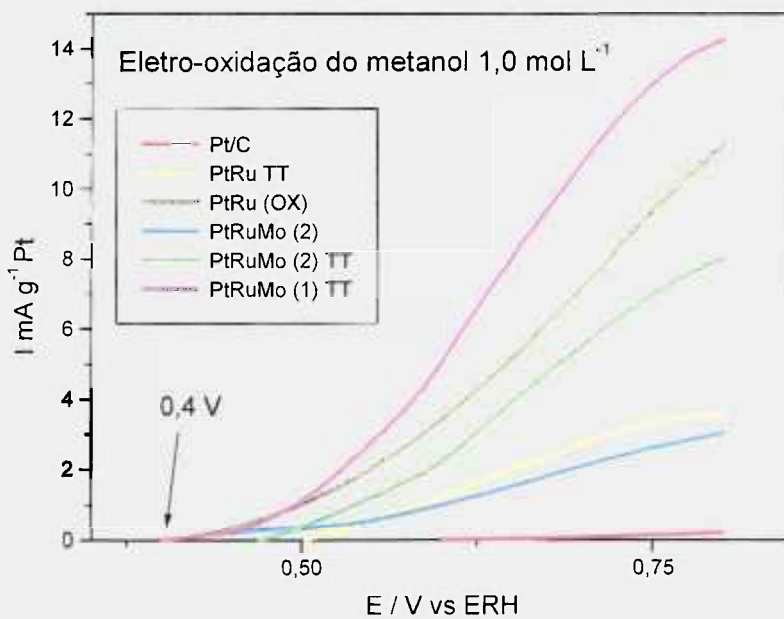


Figura 72: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 73 e 74 são apresentados todos os sistemas catalíticos testados na concentração escolhida de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol, considerando-se apenas a varredura anódica. Os valores das correntes anódicas dão uma dimensão quantitativa da eletroatividade dos diferentes sistemas catalíticos produzidos.

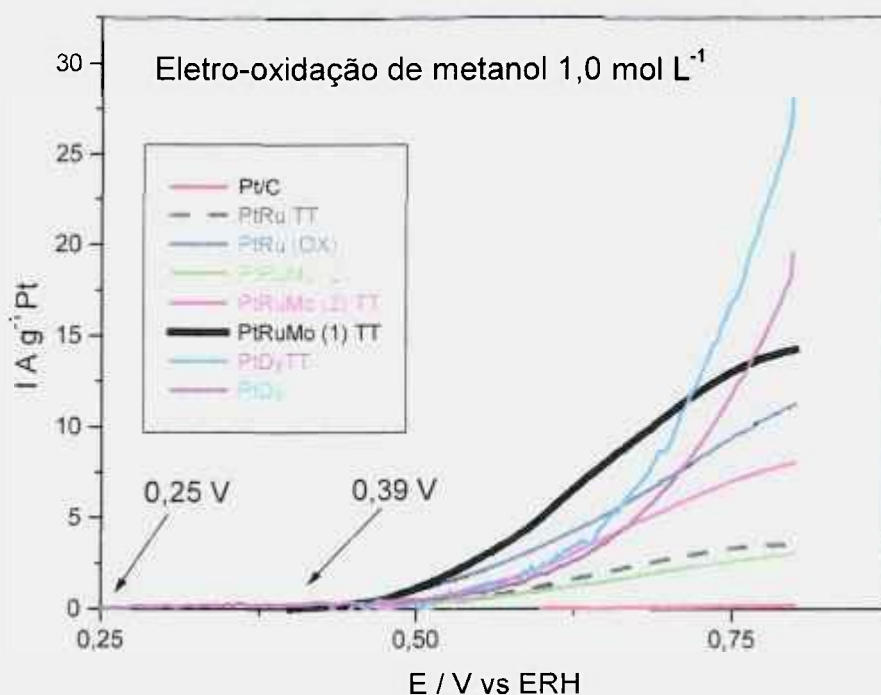


Figura 73: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol. Comparação dos valores de corrente para Pt:Ru , Pt:Ru:Mo (2), Pt:Ru:Mo (2)TT, Pt:Ru:Mo (1)TT, Pt:Dy e Pt:Dy TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

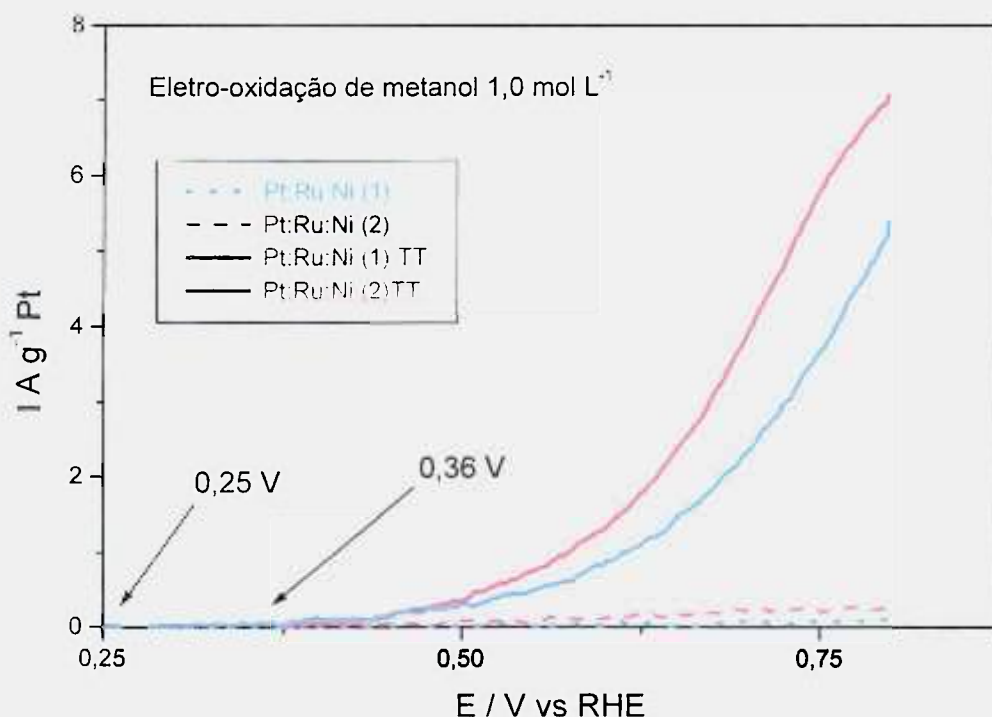


Figura 74: Varredura anódica para a eletro-oxidação do metanol. Comparação dos valores de corrente para PtRuNi (2), PtRuNi (1), PtRuNi (2) TT e PtRuNi (1)TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

A faixa de potenciais de interesse para operação de células de oxidação direta de metanol variam de 0,4 a 0,6 V. Em geral estas células são operadas ao redor de 0,5 V e nesta região de potencial o catalisador que apresenta melhor desempenho é o de PtRuMo (1)TT, ao passo que na região de potenciais mais elevados (0,75 V) o catalisador que apresentou melhor desempenho é o de PtDy.

Uma análise das Figuras 73 e 74 mostra que os catalisadores com adição de outros elementos apresentam um desempenho melhor que o da platina pura para a região

de potenciais de interesse. Na análise da Figura 74 pode-se destacar a necessidade da realização de tratamento térmico para que as espécies adsorvidas provenientes da síntese do catalisador sejam removidas, fato evidenciado pelo desempenho superior dos sistemas de catalisadores tratados termicamente. A confirmação da presença de espécies adsorvidas foi apresentada anteriormente na discussão dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, na qual, identificou-se as bandas de absorção próximas a 2900 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas as espécies adsorvidas na síntese do catalisador.

O desempenho do sistema de PtRuNi foi inferior ao desempenho do sistema PtRuMo, mas, ainda superior ao da platina pura o que mais uma vez corrobora a necessidade da adição de co-catalisadores ao sistema de platina.

### 5.7.3. Eletro-oxidação do etanol

A eletro-oxidação do etanol é mais complexa do que a do metanol, pois, envolve a quebra da ligação C-C, resultando em uma cinética mais lenta do que a da oxidação do metanol. Esta diminuição da cinética é traduzida em correntes de oxidações mais baixas, o que não é interessante do ponto de vista tecnológico para as células de oxidação direta de etanol “Direct Ethanol Fuel Cell” (DEFC). O mecanismo de oxidação do etanol encontra-se descrito no Anexo I. Nas Figuras 75 e 76 são mostrados os resultados das voltametrias cíclicas para os diversos sistemas catalíticos em presença de etanol a 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  e 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ .

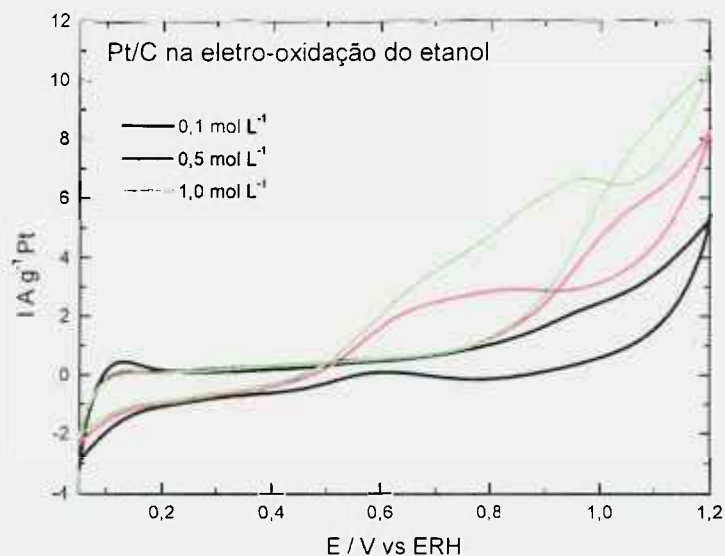


Figura 75: Voltametria cíclica do catalisador Pt em etanol, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

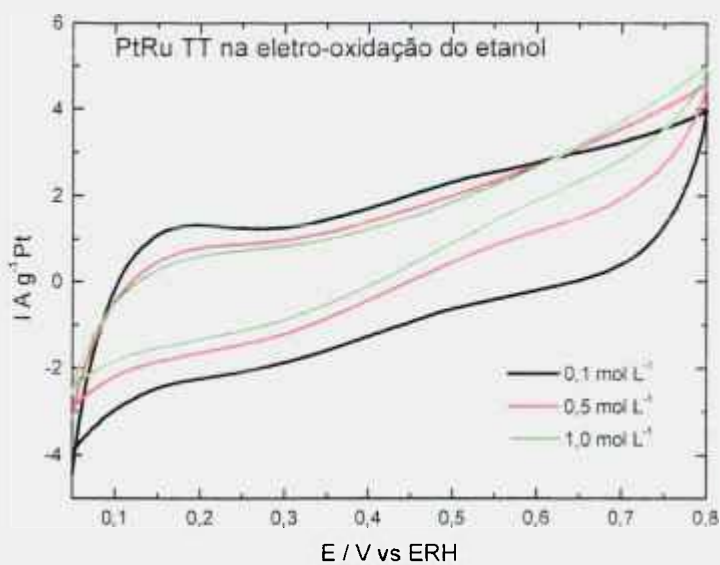


Figura 76: Voltametria cíclica do catalisador PtRu em etanol, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

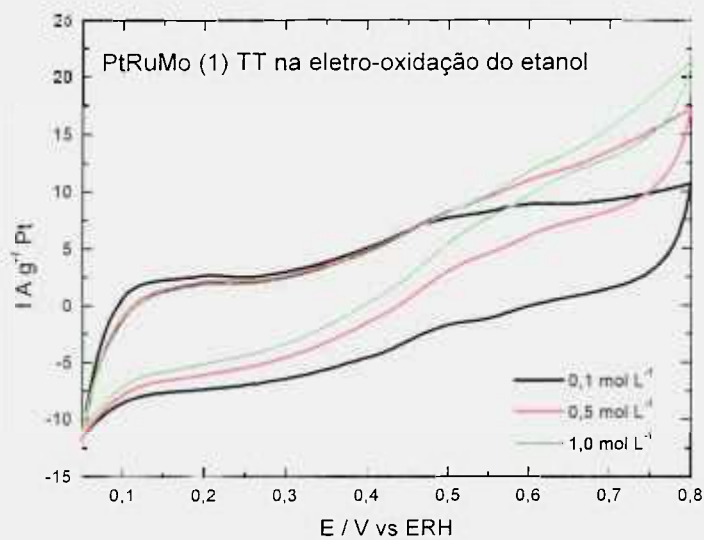


Figura 77: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (1) em etanol, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

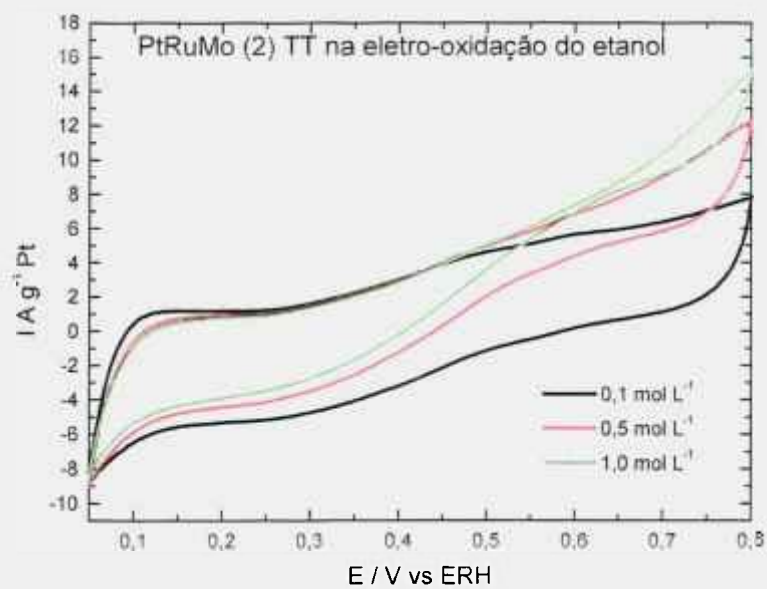


Figura 78: Voltametria cíclica do catalisador PtRuMo (2) em etanol, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Nas Figuras 79, 80 e 81 são apresentadas as voltametrias cíclicas dos catalisadores, consideradas as varreduras anódicas em presença de etanol a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Escolhida a concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como a concentração ótima, os demais sistemas electrocatalíticos foram analisados somente nesta concentração.

Os valores das diferentes correntes de oxidação do etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  são apresentados nas Figuras 80 e 81 para os diversos sistemas de catalisadores, considerando-se apenas a varredura anódica corrigida pelo voltamograma na ausência de etanol.

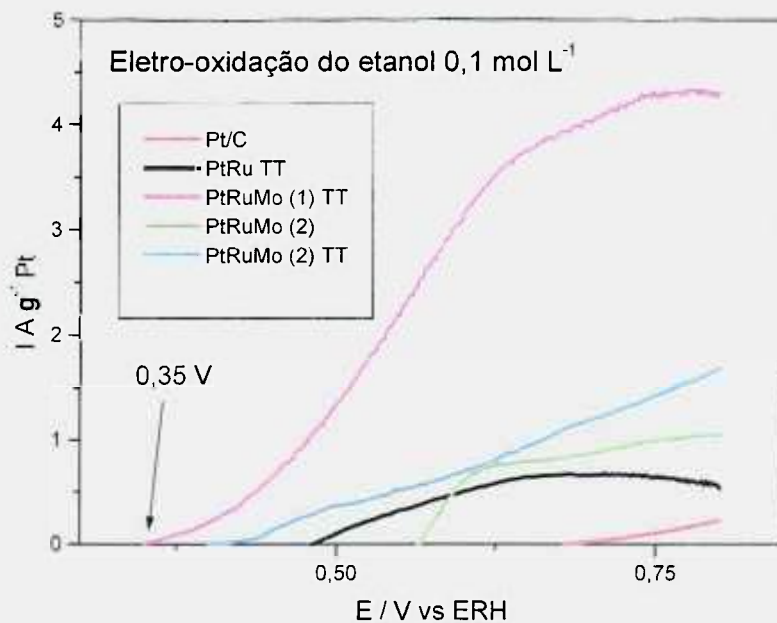


Figura 79: Varredura anódica para a eletro-oxidação do etanol  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

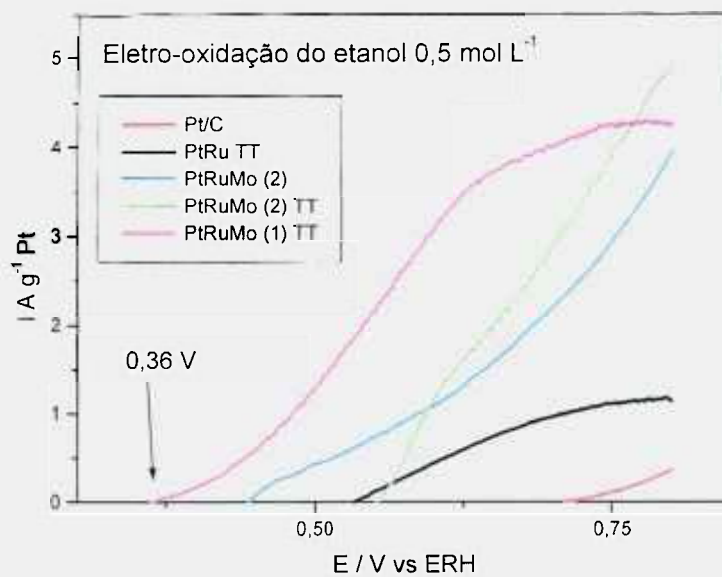


Figura 80: Varredura anódica para a eletro-oxidação do etanol a 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

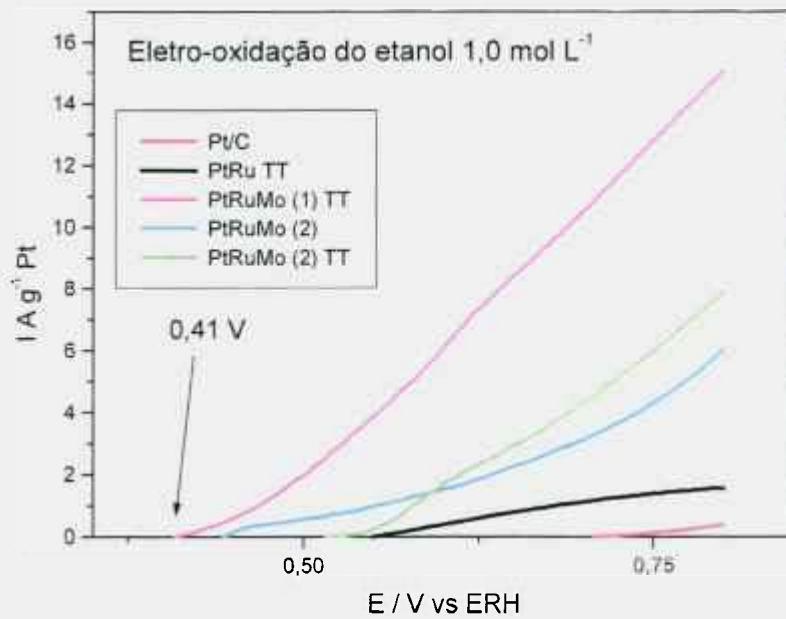


Figura 81: Varredura anódica para a eletro-oxidação do etanol a 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Analisando-se os voltamogramas para oxidação direta do etanol, mostrados nas Figuras 79, 80 e 81, mostra que para concentrações mais elevadas de etanol a corrente de oxidação aumenta ao se executar as voltametrias cíclicas para eletro-oxidação do metanol nas concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Observou-se um comportamento similar ao descrito anteriormente para o metanol, no que diz respeito às concentrações do álcool, ou seja, a corrente de oxidação aumenta com o aumento da concentração do etanol, para as concentrações de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Nas Figuras 82 e 83 os sistemas catalíticos produzidos neste trabalho são testados na oxidação direta de etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

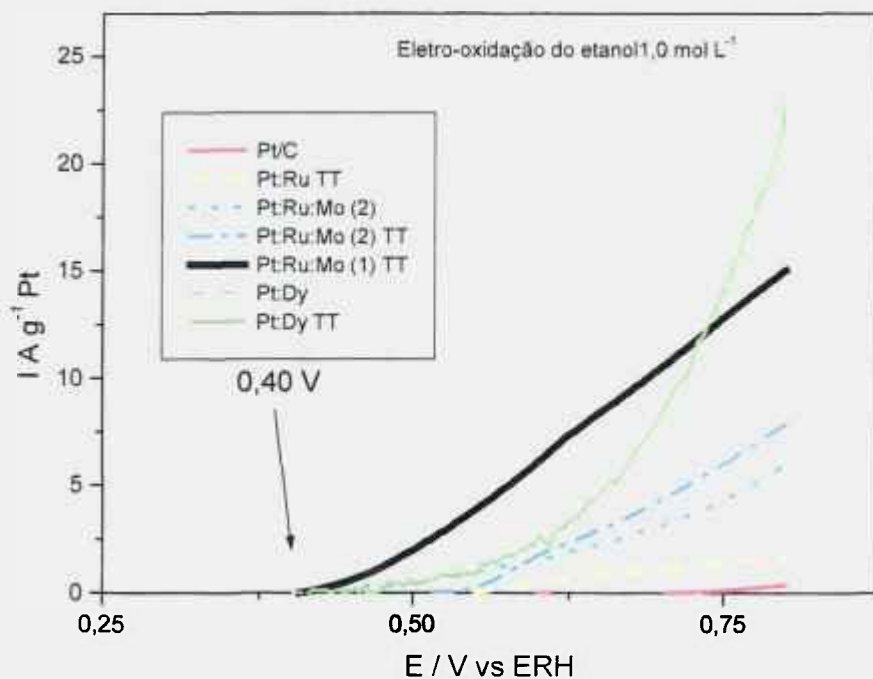


Figura 82: Comparação dos valores de corrente para PtRu , PtRuMo (2), PtRuMo (2)TT, PtRuMo (1)TT, PtDy e PtDy TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

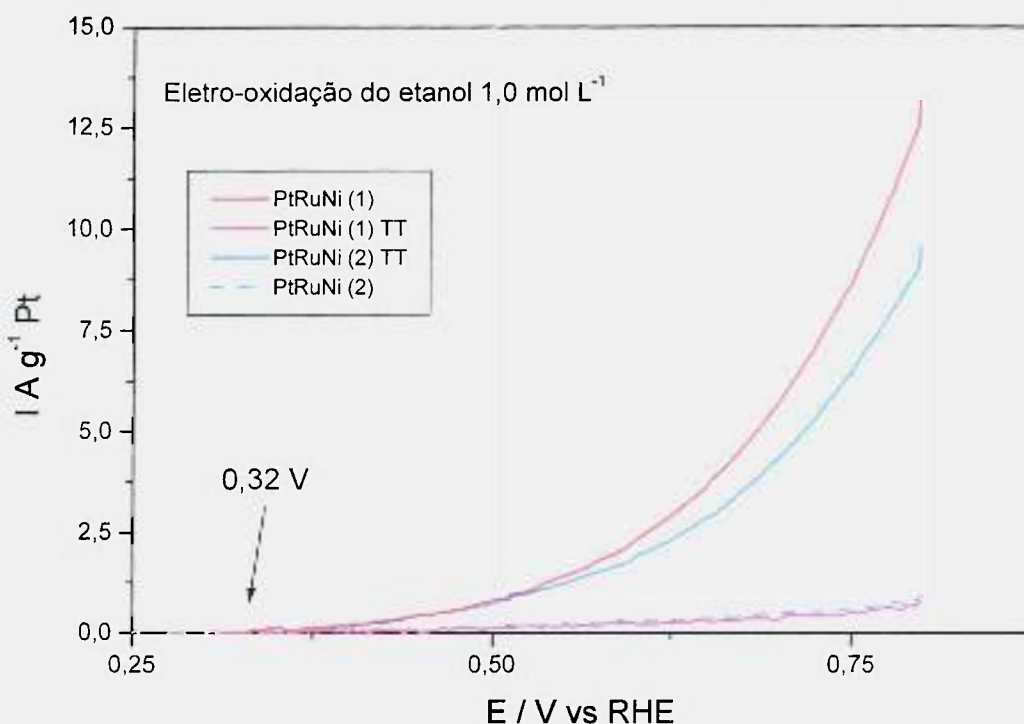


Figura 83: Comparação dos valores de corrente para PtRuNi (2), PtRuNi (1), PtRuNi (2) TT e PtRuNi (1)TT preparados pelo método do colóide, considerando-se apenas a varredura anódica, sendo esta corrigida pelo voltamograma base, ou seja, pelo voltamograma em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Uma análise das Figuras 82 e 83 confirma que o sistema mais efetivo para a oxidação direta do etanol na faixa de potenciais próximos a  $0,5 \text{ V}$  é o sistema catalítico ternário PtRuMo (1) TT, ao passo que, de forma similar à oxidação direta do metanol, o catalisador de PtDy em potenciais acima de  $0,75 \text{ V}$  torna-se o mais eletroativo.

Estes resultados indicam que as formulações de catalisadores quaternários podem ser interessantes do ponto de vista da oxidação de metanol e etanol.

O sistema PtRuNi teve um comportamento similar ao PtDy, mas em potenciais

mais altos o sistema PtDy mostra-se mais efetivo. Restando apenas a análise destes sistemas quanto ao efeito de envelhecimento dos catalisadores, como continuação deste trabalho.

A grande diferença observada quanto à adição de co-catalisadores quanto a oxidação de metanol e etanol é que no primeiro a oxidação é favorecida por altos teores de platina ao passo que no caso de etanol teores mais baixos de platina seriam mais recomendáveis. Estas observações estão de acordo com trabalhos da literatura<sup>(135-139)</sup>.

#### 5.8. Curvas de Polarização (CP)

As curvas de polarização para os sistemas catalíticos produzidos foram obtidas segundo os procedimentos descritos no cap. 4.7. com a utilização de hidrogênio puro e posteriormente com a mistura H<sub>2</sub>/CO (150 ppm de CO), ao passo que para o sistema ternário de PtRuMo (2) as curvas foram obtidas também com metanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Para os sistemas catalíticos PtRuDy e PtU as curvas de polarização foram obtidas também para etanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 84 a 87 são mostradas as curvas de polarização de alguns sistemas de eletrocatalisadores selecionados para operação com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>/CO (150 ppm de CO)/O<sub>2</sub>.

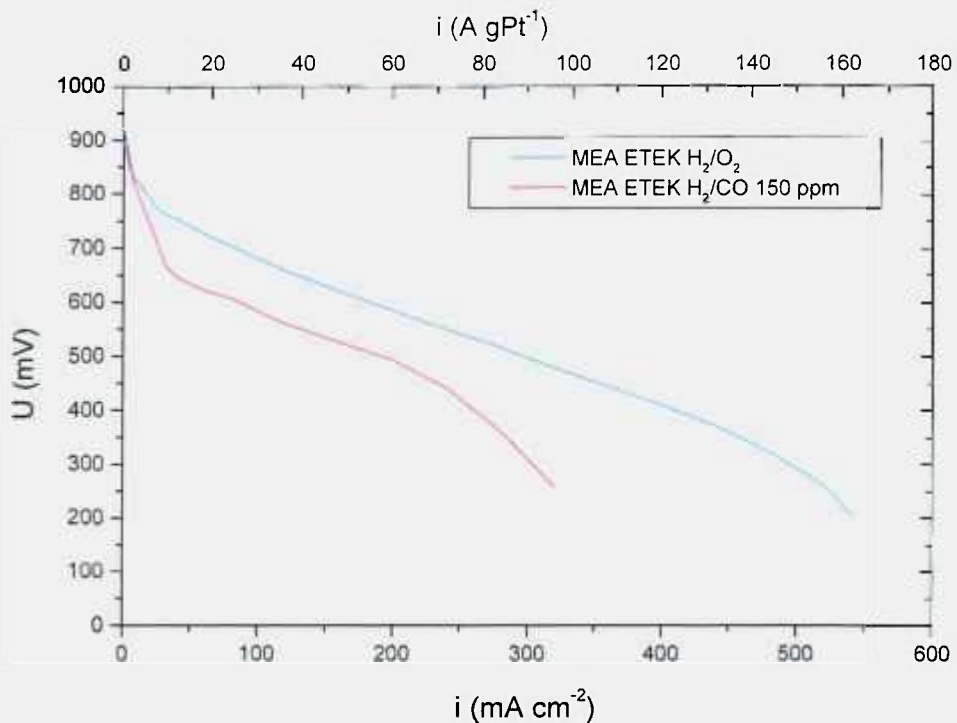


Figura 84: Curva de polarização ETEK PtRu operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e com  $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

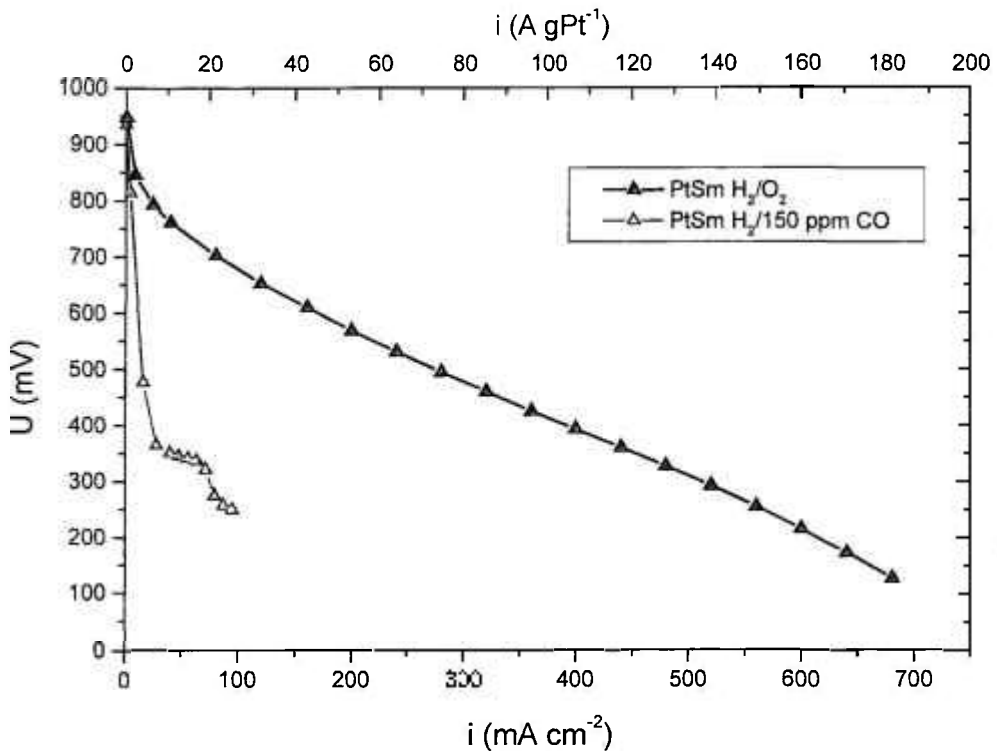


Figura 85: Curvas de polarização PtSm operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e com  $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

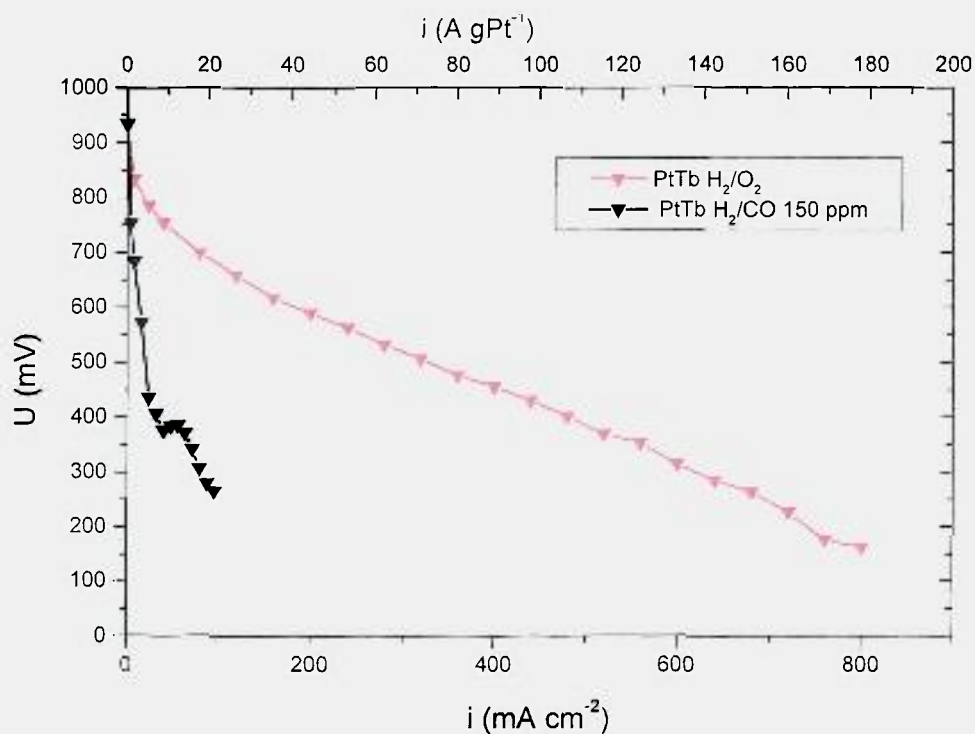


Figura 86: Curvas de polarização PtTb operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e com  $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

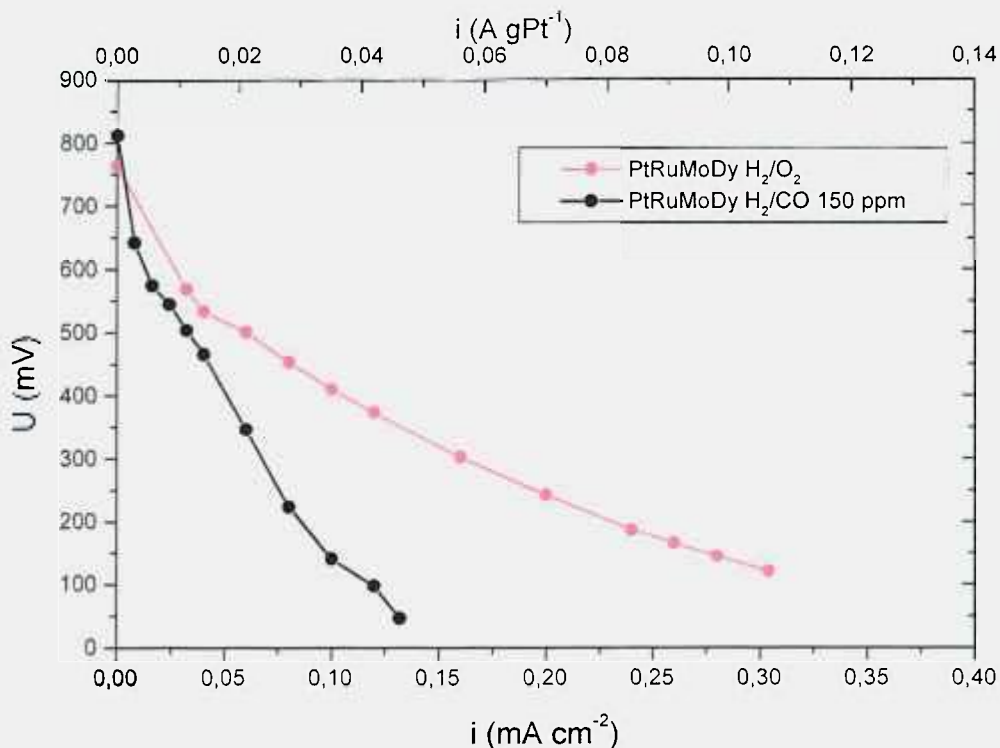


Figura 87: Curvas de polarização PtRuMoDy operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e com  $\text{H}_2/(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

Nas Figuras 88 e 89 são apresentadas as curvas de polarização para os catalisadores PtU e PtRuDy, operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e etanol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A fim de se verificar a degradação causada pela operação com etanol  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , adotou-se o critério de se iniciar o experimento após a estabilização do MEA, em 600 mV, operando-se a célula unitária tipo PEMFC com  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Com o término da curva de polarização, estabilizou-se novamente o

MEA a 600 mV. Em seguida, iniciou-se o processo de contaminação do catalisador com a mistura H<sub>2</sub>;CO (150 ppm de CO) e após a estabilização do sistema iniciou-se a curva de polarização para a mistura H<sub>2</sub>;CO. Para a realização da curva com etanol, volta-se a operar a célula unitária com a mistura H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, até que o desempenho original fosse alcançado, procedendo-se a operação com etanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Após a realização da curva de polarização com etanol, mantivemos o MEA estabilizando-se a 600 mV e operando com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, ao término de 1 hora de estabilização foi realizada uma nova curva com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> possibilitando a identificação da degradação do sistema pela utilização do etanol. As curvas de polarização obtidas após a operação com o etanol receberam a denominação de: PtU após ETANOL 1,0 mol L<sup>-1</sup> e PtRuDy após ETANOL 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

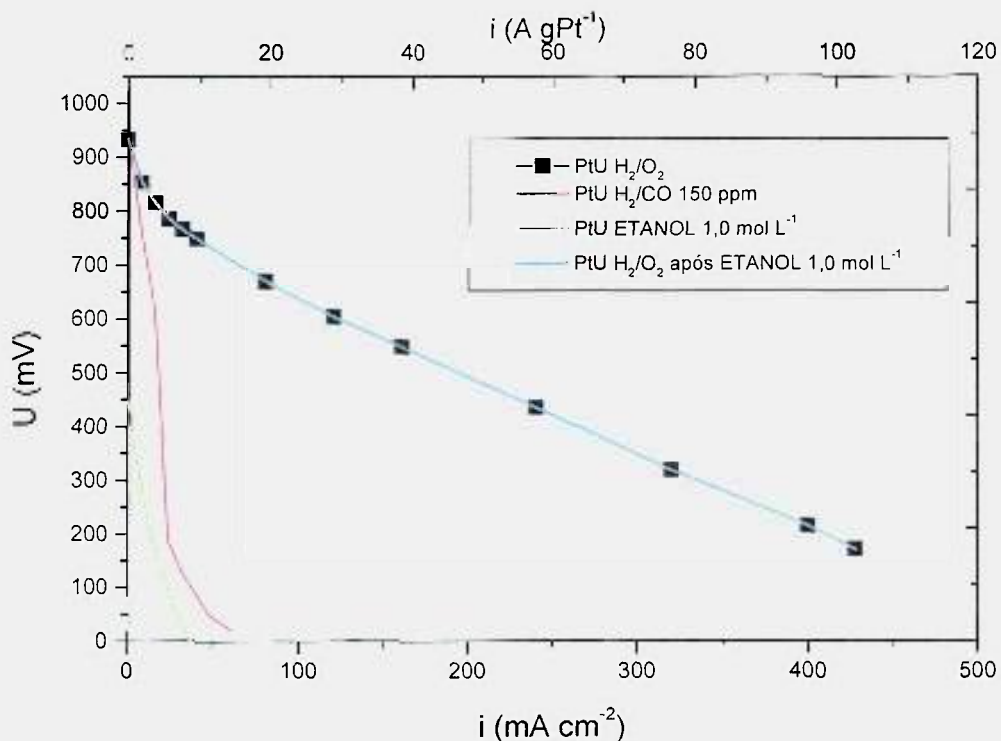


Figura 88: Curva de polarização PtU operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  150 ppm de CO e etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. Condições operacionais para o etanol: temperatura de operação da célula unitária  $85^\circ\text{C}$ , temperatura do etanol:  $125^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

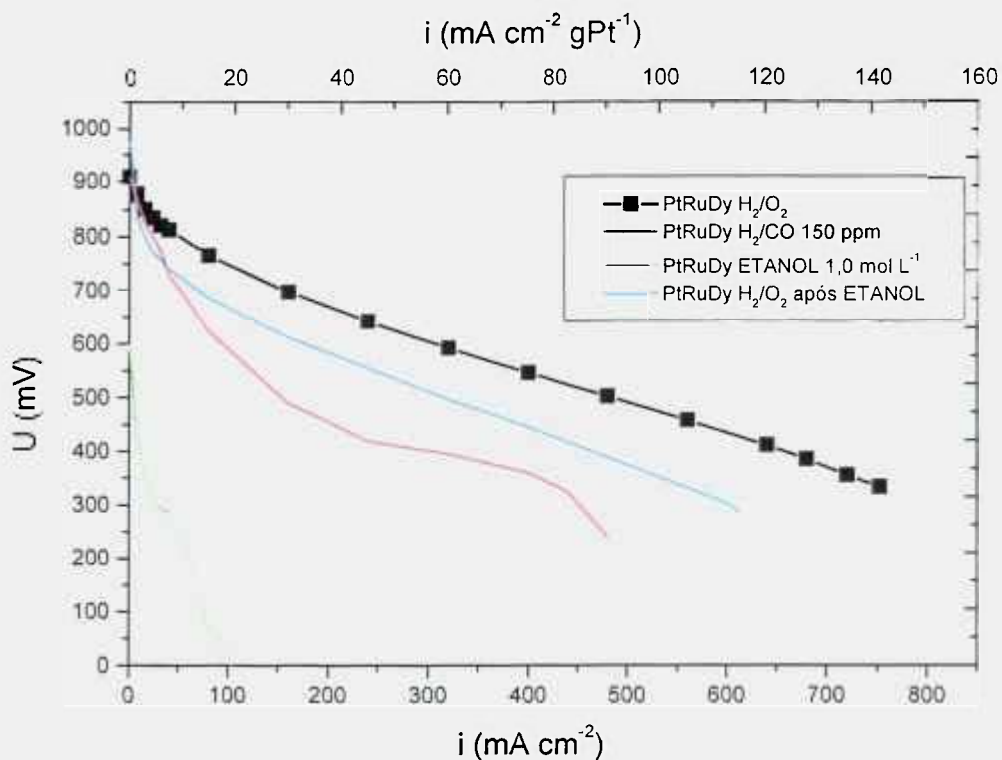


Figura 89: Curva de polarização PtRuDy operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  150 ppm de CO e etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. Condições operacionais para o etanol: temperatura de operação da célula unitária  $85^\circ\text{C}$ , temperatura do etanol:  $125^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

Para uma análise comparativa dos resultados obtidos para os diversos sistemas catalíticos sintetizados e apresentados nas Figuras 84 a 89, foram construídas as Figura 90 a 97.

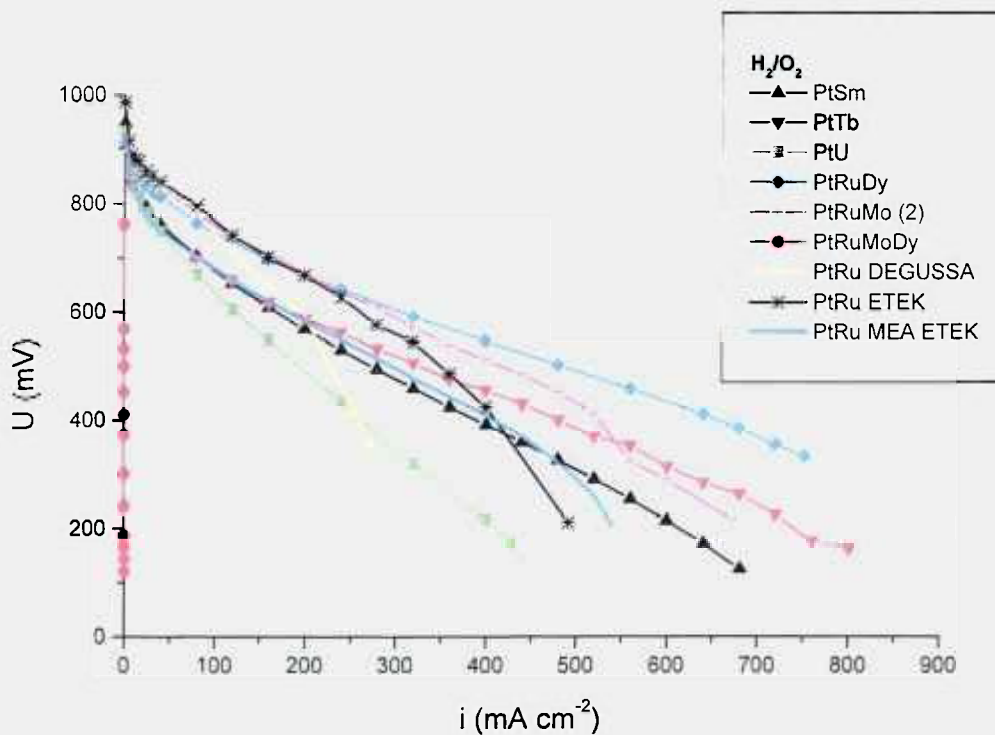


Figura 90: Curva de polarização dos sistemas catalíticos selecionados, operando com  $H_2/O_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ C$ , temperatura de umidificação  $85^\circ C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

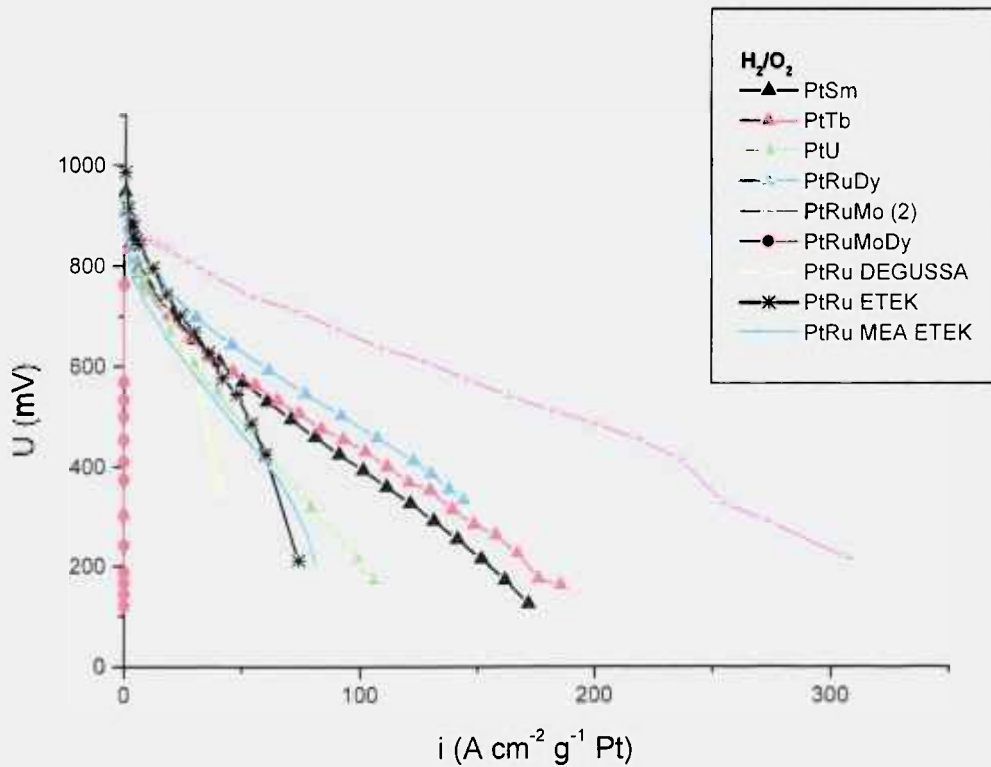


Figura 91: Curva de polarização, normalizadas por massa de platina, de todos os sistemas catalíticos operando com  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

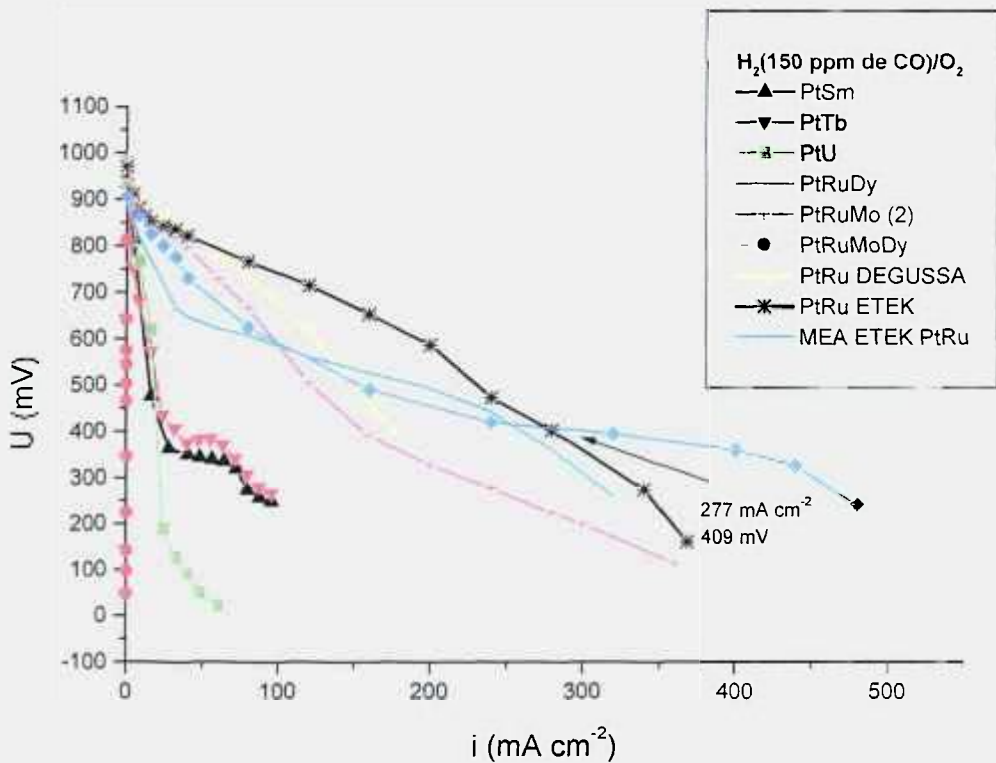


Figura 92: Curva de polarização de todos os sistemas catalíticos operando com  $\text{H}_2/\text{CO}(150 \text{ ppm de CO})/\text{O}_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

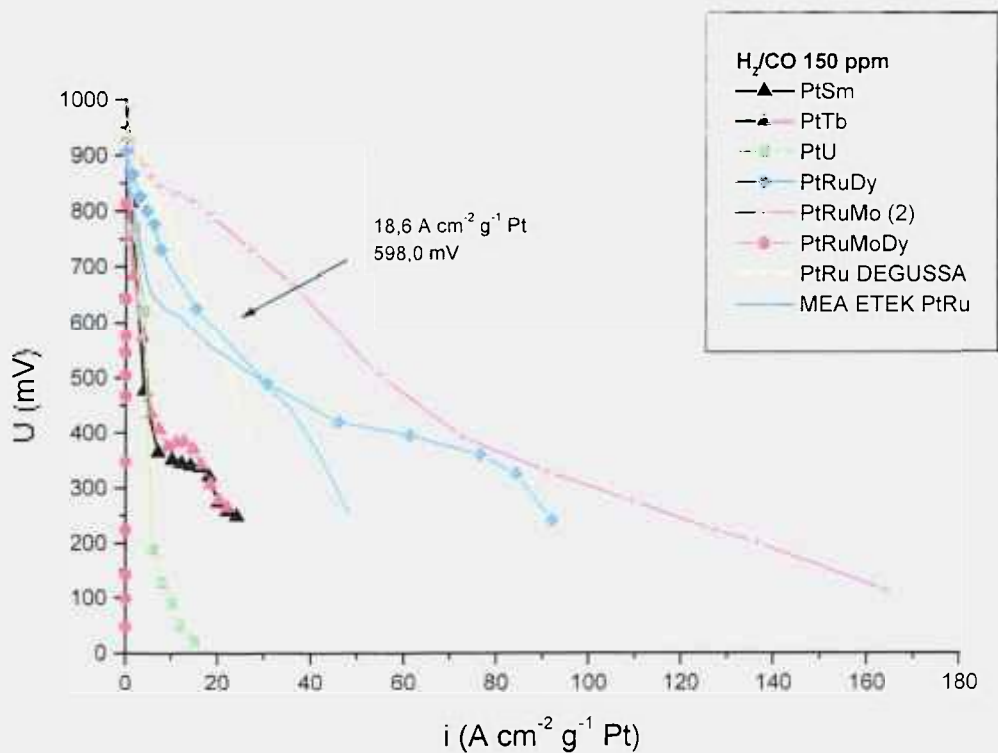


Figura 93: Curva de polarização, normalizadas por massa de platina, operando com  $H_2$  (150 ppm de CO)/ $O_2$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ C$ , temperatura de umidificação  $85^\circ C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos.

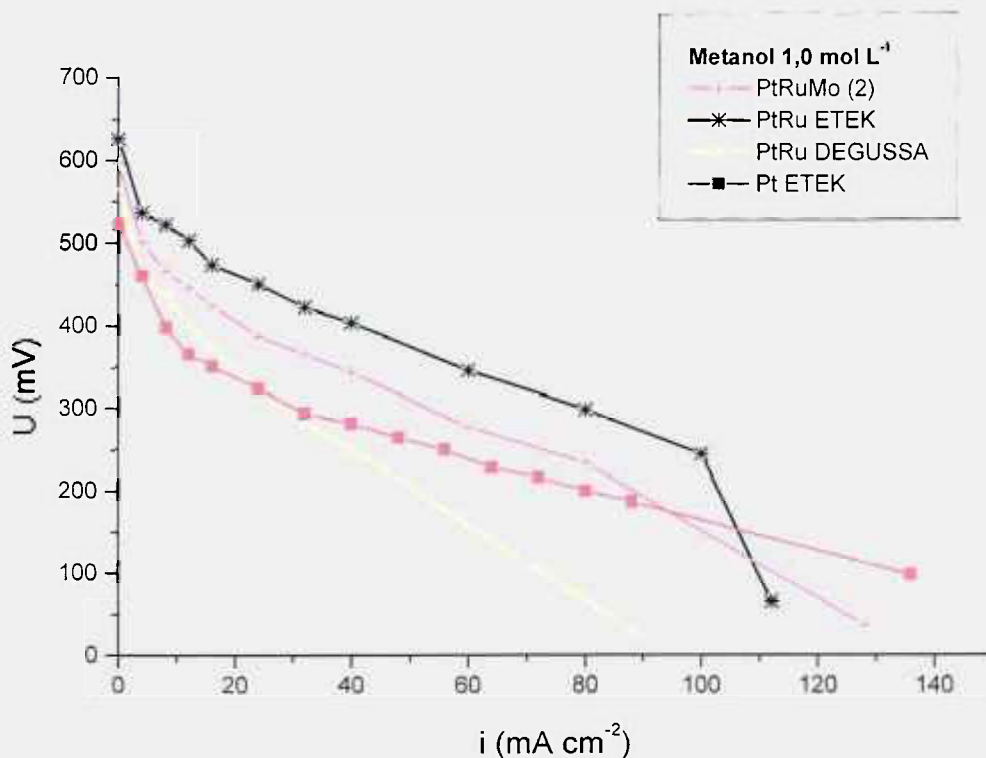


Figura 94: Curva de polarização para oxidação direta de metanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. Condições operacionais para o metanol: temperatura de operação da célula unitária  $85^\circ\text{C}$ , temperatura do metanol:  $125^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

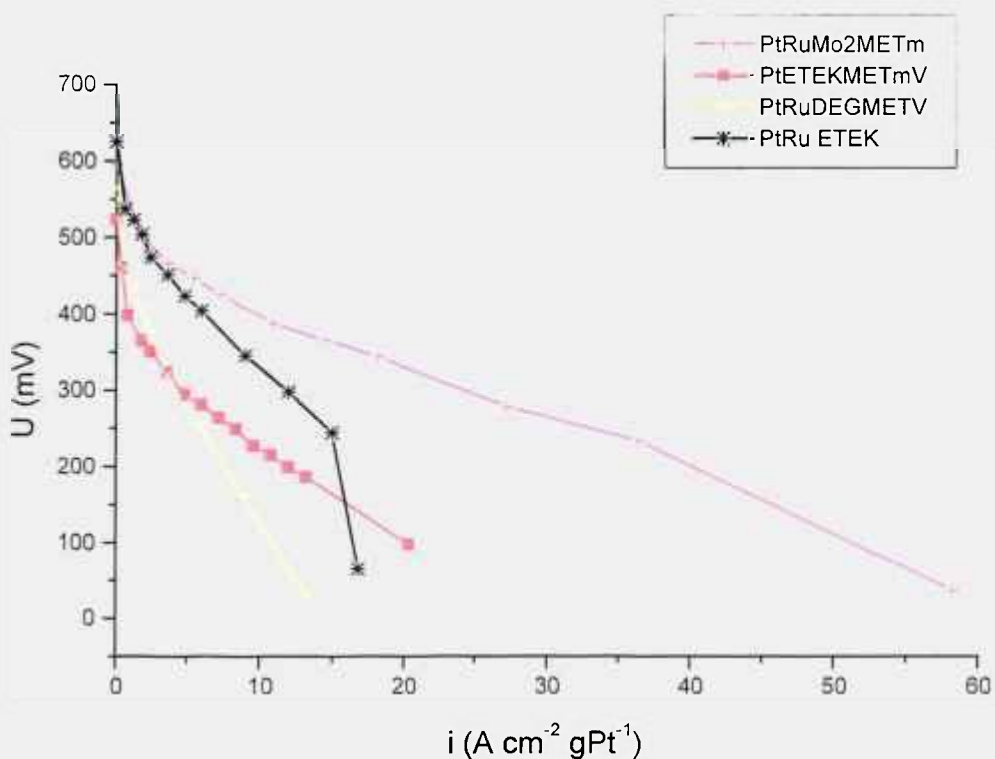


Figura 95: Curva de polarização, normalizadas por massa de platina, para oxidação direta de metanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária 65°C, temperatura de umidificação 85° C, pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. Condições operacionais para o metanol: temperatura de operação da célula unitária 85°C, temperatura do metanol: 125° C, pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

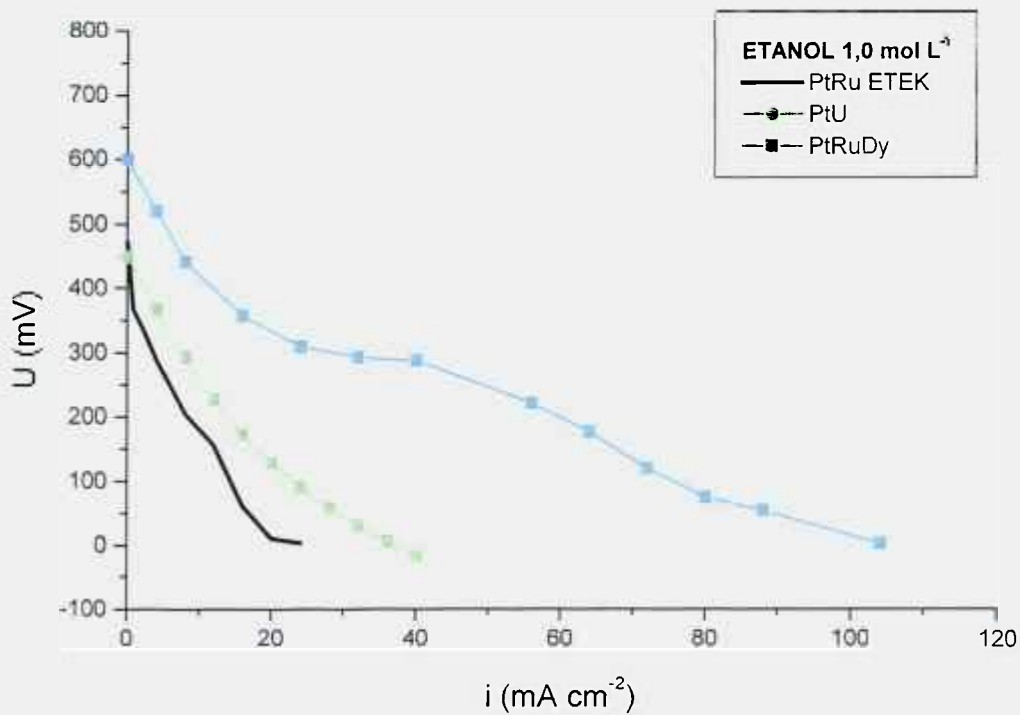


Figura 96: Curva de polarização da oxidação direta de etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^\circ\text{C}$ , temperatura de umidificação  $85^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. Condições operacionais para o etanol: temperatura de operação da célula unitária  $85^\circ\text{C}$ , temperatura do etanol:  $125^\circ\text{C}$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

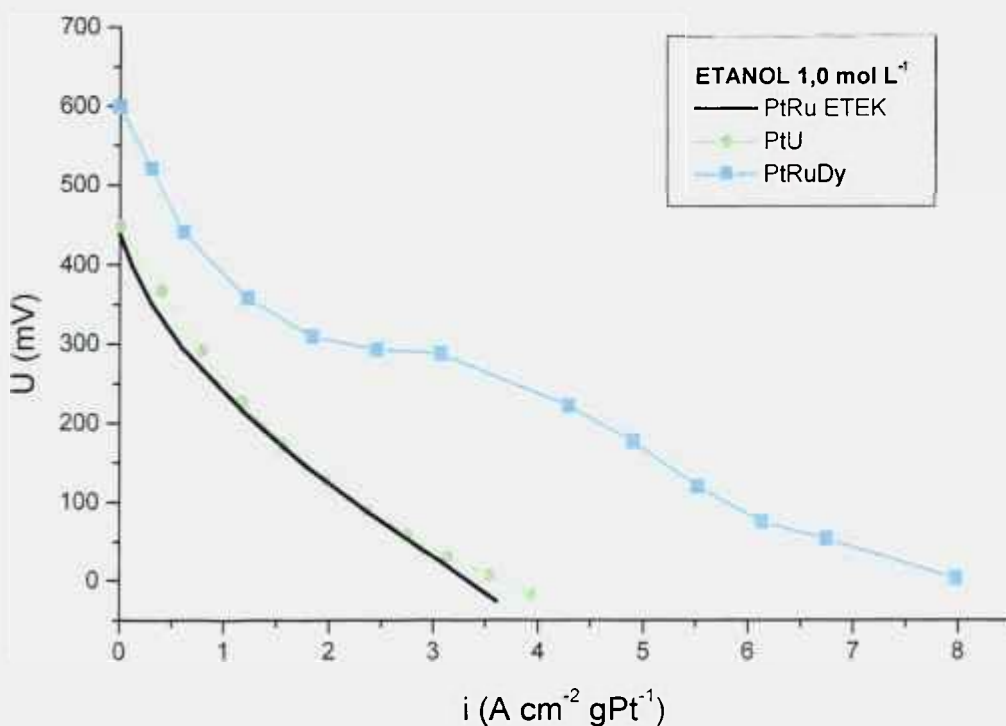


Figura 97: Curva de polarização da oxidação, normalizadas por massa de platina, direta de etanol a  $1,0\ mol\ L^{-1}$ . Condições operacionais: temperatura de operação da célula unitária  $65^{\circ}C$ , temperatura de umidificação  $85^{\circ}C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm), a vazão variável dos reagentes foi calculada para um excesso de 50% em relação aos valores estequiométricos, para o sistema operando com reagentes gasosos. Condições operacionais para o etanol: temperatura de operação da célula unitária  $85^{\circ}C$ , temperatura do etanol:  $125^{\circ}C$ , pressão de operação do anodo (1 atm), pressão de operação do catodo (1 atm).

As análises das curvas de polarização das Figuras 90 a 97 indicam que o melhor sistema eletrocatalítico é o ternário PtRuMo. Dentre os sistemas catalíticos outro sistema

que apresentou um bom desempenho eletroquímico foi o ternário PtRuDy. Este sistema ternário deve ser investigado profundamente e com técnicas espectroscópicas “in-situ” para a identificação do mecanismo de atuação do sistema catalítico.

O sistema catalítico binário PtU apresentou um desempenho catalítico inferior ao ternário PtRuDy, tanto na oxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO 150 ppm de CO, assim como na oxidação direta de etanol, mas, este sistema será alvo de uma investigação minuciosa, pois, após a utilização do MEA na oxidação direta de etanol, foi realizado um novo experimento, mostrado na Figura 98, com H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e constatou-se que o sistema não sofreu degradação durante a sua utilização com etanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>, ao contrário com o ocorrido com o sistema catalítico ternário PtRuDy, que apresentou uma degradação de 41,6 % no seu desempenho catalítico, após a operação com etanol 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Este fato aliado a uma mudança na composição do mesmo pode ser de grande interesse para oxidação direta de etanol.

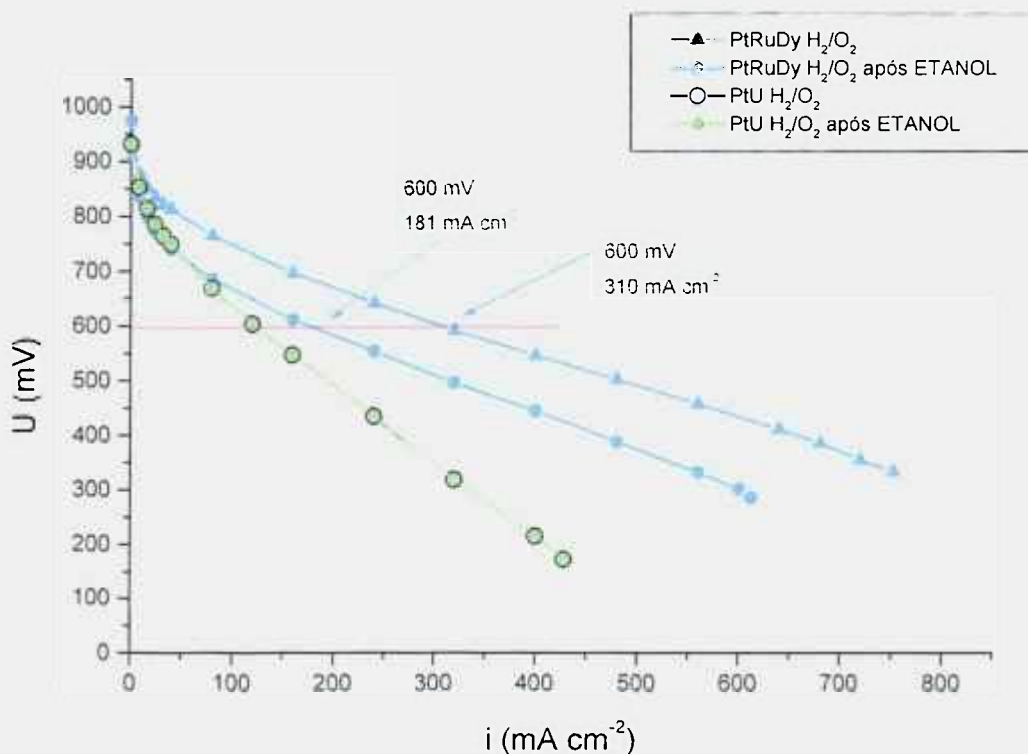


Figura 98: Avaliação da degradação ocorrida após a oxidação direta de etanol.

A análise das curvas de polarização das Figuras 92 a 95 revelou que o melhor sistema eletrocatalítico para a oxidação direta de metanol é o ternário PtRuMo. Dentre os sistemas testados, os sistemas catalíticos PtU e PtRuDy obtiveram um desempenho comparado ao desempenho dos catalisadores de PtSn encontrados na literatura<sup>(171-173)</sup>. Para uma melhor visualização destes resultados foram feitas as Figuras 99 a 106, nas quais, são apresentados os dados comparativos dos catalisadores na oxidação direta do metanol e do etanol. Nas Figuras 100, 102, 104 e 106 são mostrados os dados comparativos, em porcentagem, em relação ao desempenho do catalisador comercial PtRu ETEK.

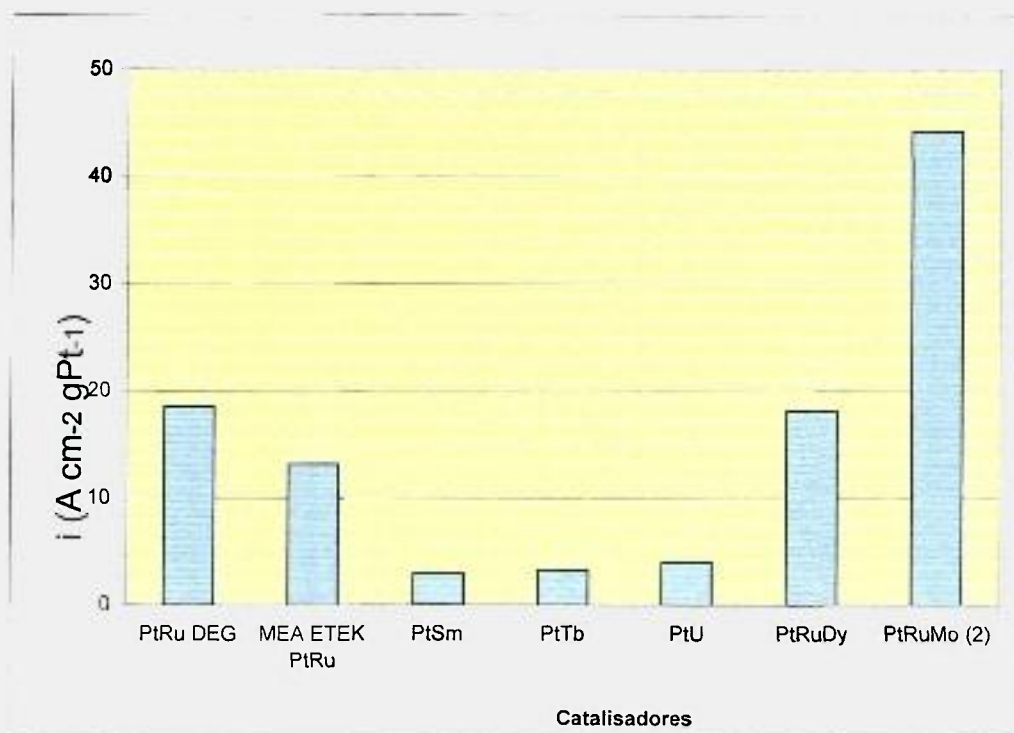


Figura 99: Desempenho dos catalisadores na oxidação da mistura H<sub>2</sub>;CO (150 ppm de CO) a 600 mV.

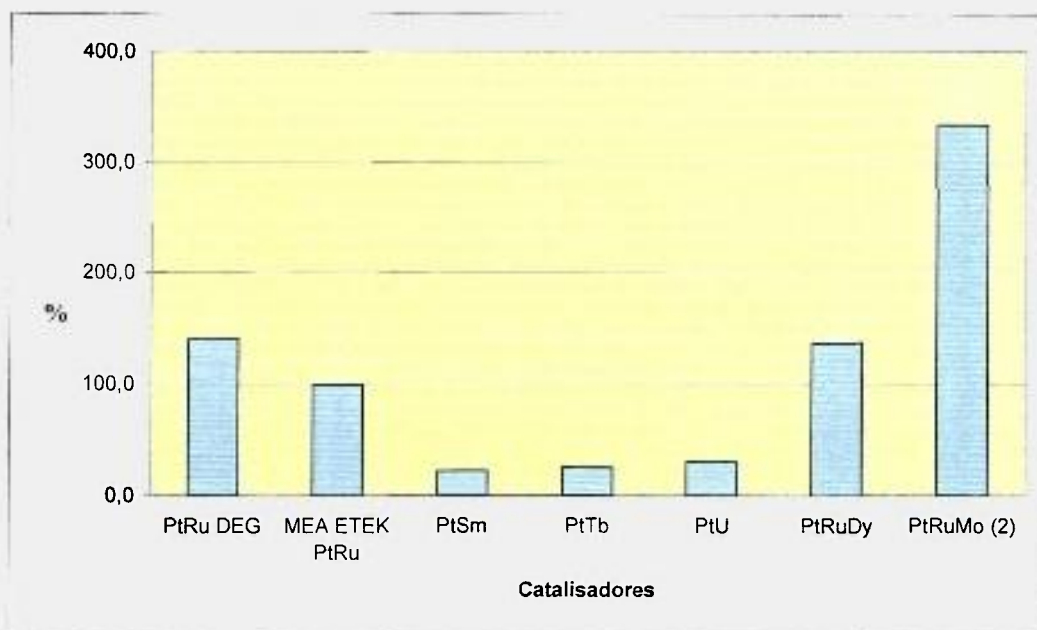


Figura 100: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a 300 mV, comparados ao catalisador MEA comercial PtRu (100%).

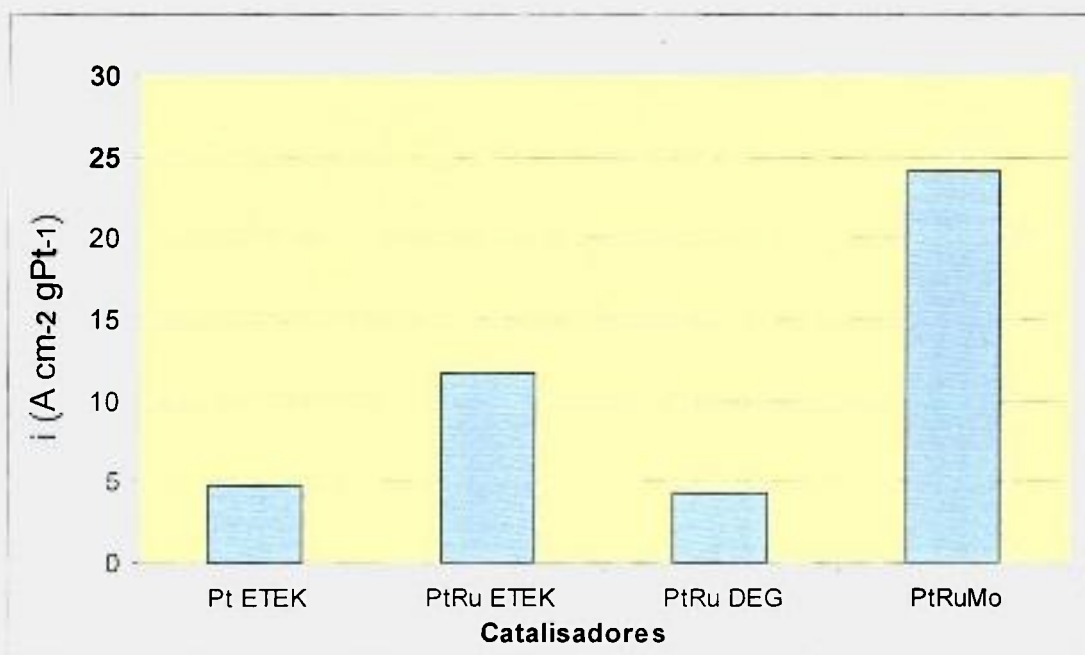


Figura 101: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a 300 mV.

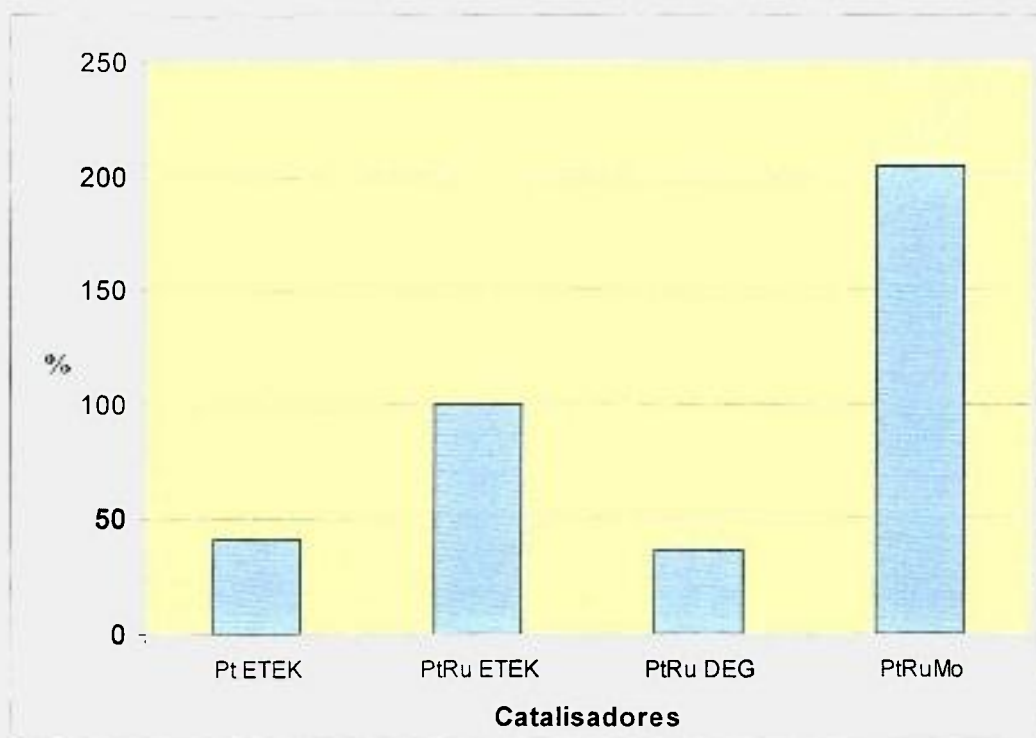


Figura 102: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a 300 mV, comparados ao catalisador comercial PtRu (100%).

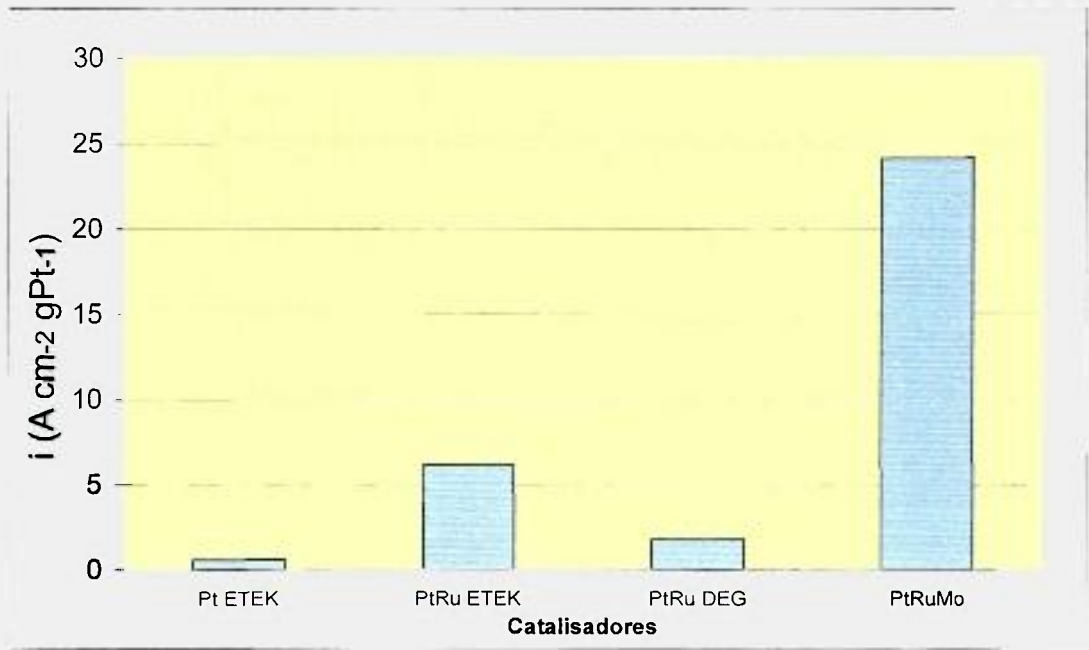


Figura 103: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a 400 mV.

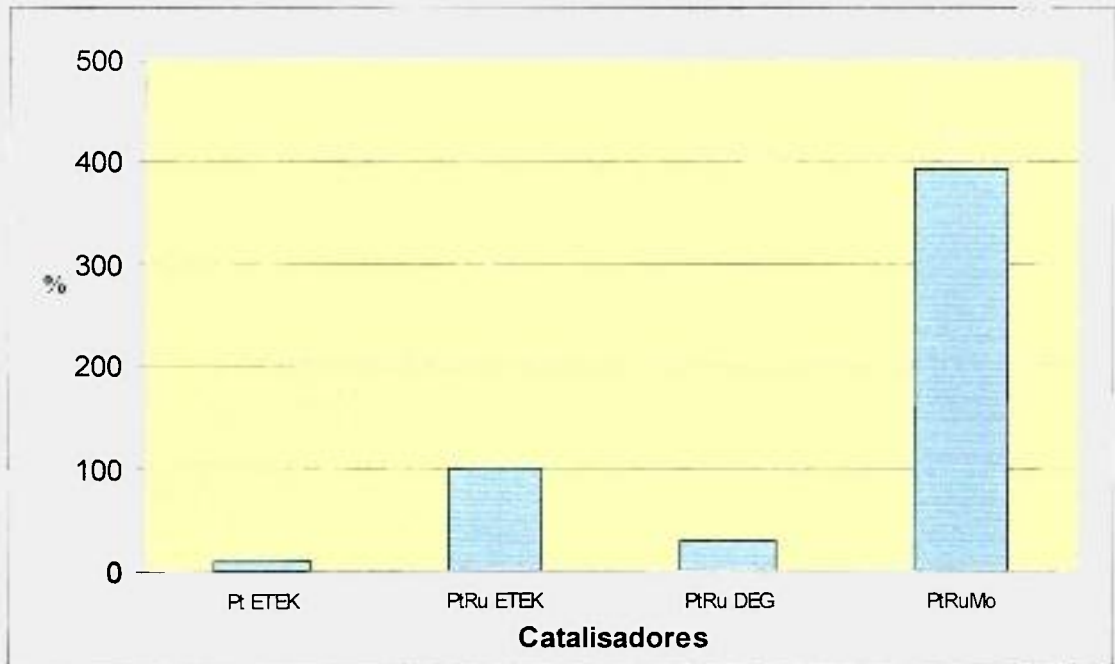


Figura 104: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de metanol a 400 mV, comparados ao catalisador comercial PtRu (100%).

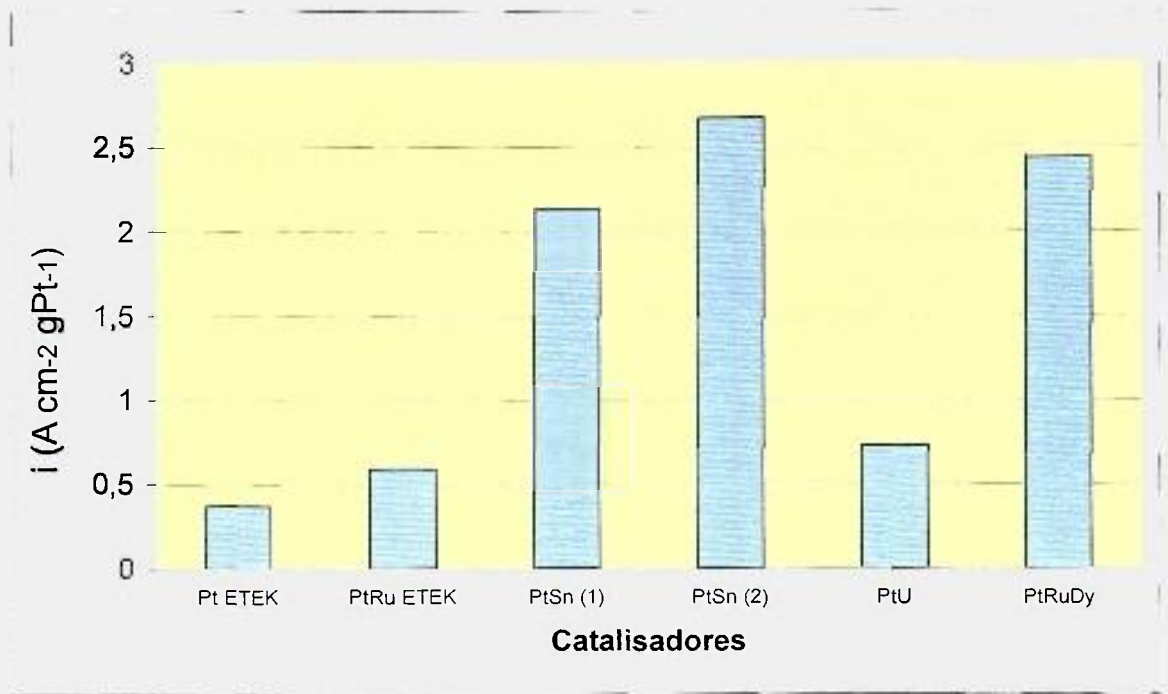


Figura 105: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de etanol a 300 mV.

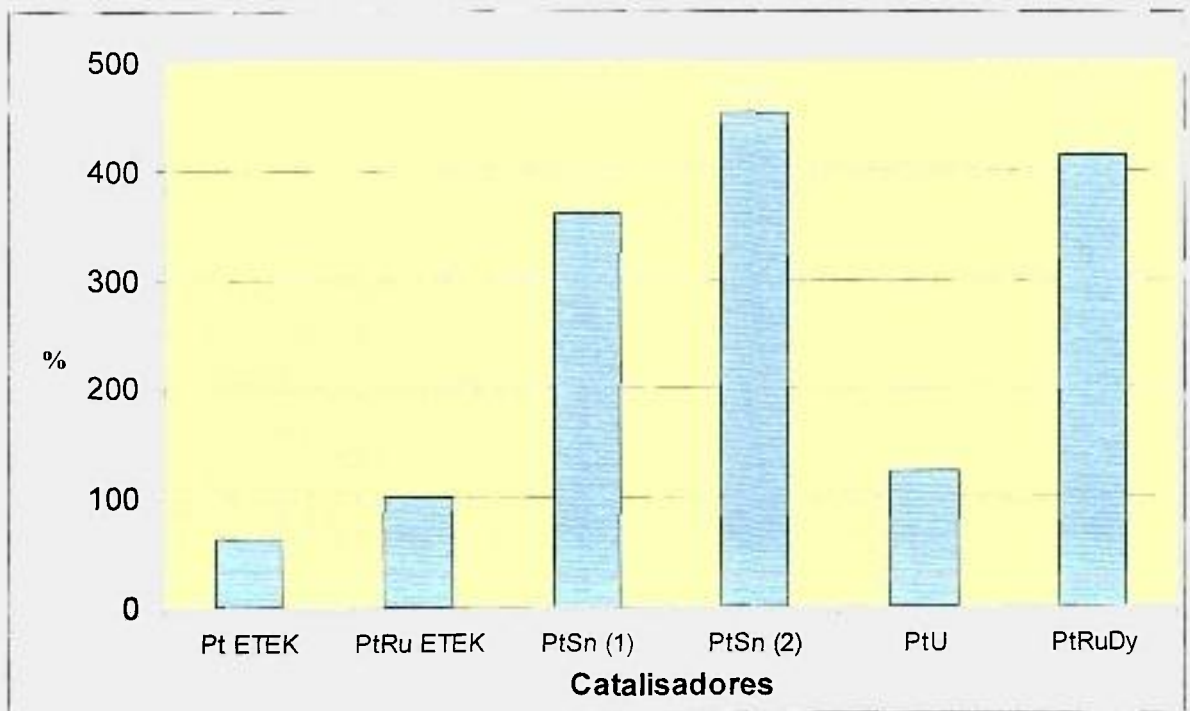


Figura 106: Desempenho dos catalisadores na oxidação direta de etanol a 300 mV, comparados ao catalisador comercial PtRu (100%).

A análise das Figuras 99 a 106 mostrou que o melhor sistema catalítico, produzido neste trabalho, para oxidação do metanol e da mistura  $H_2;CO$  foi o PtRuMo. Este resultado está em consonância com os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica ver capítulo 5.7. Cabe salientar que, para a oxidação da mistura  $H_2;CO$  – 150 ppm de CO o sistema catalítico ternário a base de Dy também apresentou um desempenho catalítico bom, conforme a Figura 100. O sistema binário PtU apresentou um desempenho inferior aos dois sistemas anteriores, mas a sua composição ótima ainda não foi identificada, trabalho que será realizado oportunamente.

A análise das Figuras 105 e 106 para a oxidação direta de etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  indica que o sistema catalítico ternário a base de disprósio apresentou uma atividade catalítica similar a dos catalisadores a base de PtSn considerados o estado da arte na oxidação direta de etanol. Este resultado é encorajador para uma futura investigação deste sistema catalítico. O desempenho obtido pelo catalisador PtU foi inferior ao do ternário PtRuDy. Entretanto, este foi o único sistema estudado que, após a sua utilização na oxidação direta de etanol em células unitárias, não apresentou degradação de desempenho após o ensaio, enquanto o sistema ternário PtRuDy apresentou uma perda de rendimento de até 46,1 %. Os dados relativos aos catalisadores PtSn (1) e PtSn (2) foram obtidos pelo grupo de pesquisa do laboratório de células a combustível “Direct Alcohol Fuel Cell Laboratory” em Dalian, China<sup>(167-168)</sup>. Resultados similares foram obtidos pelo grupo de pesquisa em eletrocatalise do professor Claude Lamy<sup>(169)</sup> em Poitiers, França.

## VI – CONCLUSÕES

O método do colóide mostrou-se eficaz na preparação de catalisadores binários e ternários. Entretanto, para os sistemas quaternários deve-se promover algumas alterações no procedimento, de modo a diminuir a aglomeração e o tamanho médio de cristalito e aumentar a atividade catalítica destes sistemas.

As composições dos catalisadores verificadas pelas análises por fluorescência de raios-X e por nano – EDX, indicaram a presença de contaminantes de KBr provenientes do método de preparação dos sistemas catalíticos e um desbalanceamento das composições dos catalisadores quaternários obtidos pelo método do colóide. Identificou-se a formação de segregação nos catalisadores ternários a base de níquel e nos sistemas quaternários, o que pode explicar a baixa atividade catalítica destes sistemas.

A técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho possibilitou a identificação das bandas, de número de onda próximos de 2900 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações assimétricas ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ) e simétricas ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ), provavelmente oriundas do tetraoctilamônio, presente na síntese dos catalisadores. A identificação destas bandas comprovou a existência de espécies orgânicas adsorvidas à superfície dos catalisadores produzidos pelo método do colóide, evidenciando a necessidade de se realizar um tratamento térmico para a oxidação destes compostos adsorvidos. O melhor tratamento térmico foi obtido com a utilização de atmosfera oxidante e redutora.

Em todos os sistemas catalíticos produzidos foi possível a identificação da estrutura CFC da Pt empregando-se a técnica de difração de raios –X.

Nos sistemas binários analisados pela técnica de difração de raios - X, os sistemas catalíticos apresentaram um perfil de difração muito similar, sendo possível a identificação apenas da fase CFC da Pt. As exceções foram os sistemas PtRu (OX) e PtU. Para o sistema PtRu (OX) verificou-se uma mudança no difratograma, sendo que as reflexões relativas à estrutura da platina apresentavam-se mais intensas e delgadas, indicando que o tamanho médio de cristalito aumentou de 5,5 nm para 8,5 nm, devido ao tratamento térmico empregado.

No sistema catalítico PtU identificou-se a estrutura da platina CFC e diversas reflexões que ainda não puderam ser identificadas. No processo de identificação desta estrutura, realizou-se a difração de raios - X para o suporte (Vulcan XC - 72R) e para o provável óxido de urânio, mas, mesmo assim não se conseguiu atribuir as reflexões encontradas a nenhuma estrutura de urânio catalogada.

Nos sistemas catalíticos ternários a base de níquel identificou-se a presença de óxido de níquel (NiO) e da estrutura CFC da Pt. A baixa atividade catalítica apresentada por este sistema foi atribuída a presença deste óxido e pela sua segregação na estrutura dos catalisadores. Para a identificação da estrutura do óxido de níquel realizou-se um outro tratamento térmico em atmosfera inerte, almejando o crescimento do tamanho de cristalito e possibilitando, assim, a identificação do NiO. O catalisador PtRuNi (2), após ser submetido a este tratamento térmico, apresentou uma mudança estrutural, pois as reflexões relativas a estrutura da Pt CFC deixaram de existir no difratograma e as reflexões formadas correspondem a uma estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) de parâmetro de rede 4,48 Å ou a uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede 6,32 Å.

Nos sistemas catalíticos quaternários foram identificadas apenas as estruturas CFC da platina.

Os sistemas catalíticos produzidos apresentaram tamanho médio de cristalito, calculado pela fórmula de Scherer, da ordem de 2,0 a 3,0 nm. As exceções foram os sistemas PtRu (5,5 nm), PtRu (OX) (8,5 nm), PtSm (9,9 nm), PtRuMoNi (12,3 nm) e PtRuMoDy (11,0 nm).

A análise dos sistemas catalíticos por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), foi de grande valia na identificação dos óxidos formados nos sistemas catalíticos. Sendo interessante a observação de que, o sistema catalítico quaternário PtRuMoDy apresentou o molibdênio em diversas formas de oxidação, inclusive na forma metálica, o que possivelmente contribuiu para um desempenho cocatalítico menor devido ao mecanismo bifuncional. Através da análise por espectroscopia pôde-se identificar as fases formadas na superfície do catalisador.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução nos permitiram identificar a forma, dispersão e o tamanho médio de cristalito obtido nos catalisadores sintetizados a partir do método do colóide. O tamanho médio de cristalito para os catalisadores quaternários apresentou um aumento significativo, fato que pode ter comprometido o desempenho dos catalisadores. Outros problemas identificados através desta técnica foram a formação de ilhas de platina com cristalitos da ordem de 14 nm nos catalisadores quaternários e a segregação de níquel formando aglomerados de óxido de níquel com tamanho da ordem de 40 nm, fato que também contribuiu para a baixa atividade catalítica deste sistema. Os tamanhos médios de cristalito calculados pela microscopia

eletrônica de transmissão de alta resolução e os calculados pela difração de raios - X são similares.

A microscopia eletrônica de varredura, com o sistema de EDAX acoplado ao microscópio, permitiu a avaliação da composição superficial do MEA e a degradação do polímero condutor iônico através da presença de flúor na superfície do catalisador. Nas amostras analisadas não foi possível a identificação de flúor na superfície evidenciando a não degradação dos MEAs.

No caso da oxidação da mistura  $H_2;CO$  (100 ppm) em células eletroquímicas, aplicando-se a técnica de eletrodo de camada fina porosa, três sistemas catalíticos apresentaram resultados interessantes do ponto de vista eletroquímico, o sistema PtU, PtRuDy e o PtRuMo, sendo que os dois últimos apresentaram uma atividade catalítica promissora. O sistema PtU, apesar de apresentar uma baixa atividade catalítica quando comparado aos anteriores, apresentou um resultado inédito, pois este sistema inicia a oxidação da mistura  $H_2;CO$  com 100 ppm de CO a 5 mV x ERH e o sistema PtRu ETEK 430 mV x ERH. Já o pico máximo de corrente normalizada por grama de platina ocorre em 330 mV x ERH para PtU e 733 mV para PtRu ETEK.

As voltametrias cíclicas dos catalisadores para oxidação de metanol realizadas em  $H_2SO_4$  1,0 mol  $L^{-1}$  revelaram que o catalisador PtRuMo (1) apresentou o melhor desempenho na região de interesse para a oxidação direta do metanol em células a combustível, ultrapassando, comparativamente o desempenho do catalisador PtRu ETEK.

Para oxidação direta de etanol o catalisador PtRuMo (1) foi identificado como o catalisador de melhor desempenho dentre os sistemas catalíticos estudados pela técnica de

voltametria cíclica em presença de etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Alguns sistemas eletrocatalíticos desenvolvidos foram testados em células unitárias tipo PEMFC de  $25 \text{ cm}^2$  de área eletródica.

A curva de polarização do sistema PtSm apresentou uma forma interessante. Na região de elevado sobrepotencial o efeito da contaminação por CO parece ser pouco pronunciado, apesar da baixa atividade eletrocatalítica, sendo o catalisador um possível candidato a reação de oxidação direta de alcoóis, entretanto, como catalisador no catodo para diminuir a contaminação causada pela transposição do álcool pela membrana polimérica, fenômeno este conhecido por “crossover”.

O sistema catalítico binário de PtU apresentou um resultado inédito interessante, pois, após a realização da curva de polarização para oxidação direta de etanol a  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , foi realizada uma nova curva com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  e os resultados obtidos mostraram que este sistema catalítico não sofre degradação após a sua utilização na oxidação direta de etanol. Este resultado é atribuído as características do urânio que em presença de  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  gera continuamente espécies oxigenadas.

Os resultados do sistema catalítico PtRuMo foram os melhores obtidos segundo a técnica de voltametria cíclica e também através das curvas de polarização para a oxidação direta de metanol e da mistura  $\text{H}_2/\text{CO} - 150 \text{ ppm}$ . Sugere-se para trabalhos futuros a utilização de técnicas espectrocópicas com radiação síncroton, possibilitando uma melhor identificação das estruturas catalíticas.

A comparação dos desempenhos eletrocatalíticos dos sistemas catalíticos desperta o

interesse por três sistemas promissores PtU, PtRuMo e PtRuDy. O baixo desempenho dos catalisadores quaternários evidencia a necessidade de melhorar o processo de síntese destes sistemas pelo método do colóide.

## VII – TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros devem ser investigadas as estruturas dos catalisadores PtU e PtRuNi (2) TT2. A síntese dos catalisadores a base de terras raras deve ser executada por outros métodos de síntese de catalisadores, tais como, redução por álcool, deposição espontânea e outros. Experimentos de longa duração (1000 h) deverão ser executados para a análise da vida útil do catalisador e o seu grau de degradação em operação contínua.

Os sistemas catalíticos PtU e PtRuDy devem ter a sua composição otimizada para oxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO e para oxidação direta de etanol.

Resumindo, neste trabalho foram desenvolvidos sistemas catalíticos binários, ternários e quaternários, a base de platina, nanodispersos e suportados em negro de fumo, para a oxidação da mistura H<sub>2</sub>/CO, metanol e etanol. As formulações PtDy, PtTb, PtSm, PtU, PtRuDy e PtRuMoDy são inéditas. Estes sistemas catalíticos foram investigados pelas técnicas de fluorescência de raios-X (XFA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difração de raios – X em pó (DRX), nano-EDX, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), , microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria cíclica (VC) e curvas de polarização (CP), conforme os objetivos propostos para este trabalho.

## VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) LINARDI, M.; ARICÓ, E.; FRANCO, E. G.; Célula de Energia. **Revista de Química Industrial**, Brasil, v. 717, p. 7- 13, 08 jan. 2001.
- 2) GONZALEZ, E. R.; Eletrocatalise e Poluição Ambiental, **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 3) TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Células A Combustível: Uma Alternativa Promissora Para A Geração de Eletricidade, **Química Nova**, v. 12, n. 03, p. 268-272, 1989.
- 4) FRANCO, E. G.; LINARDI, M.; COLOSIO, M. A. et al. Células a Combustível e Etanol: Uma Vantagem Tecnológica. In: 12 Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade, 2003, São Paulo. Anais do 12 Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade. Danvers, USA: Global Mobility Database, 2003. v. 1. p. 3623-3623.
- 5) FENG, I. M.; **Porous Dual Structure Electrode**; US Pat. n. 3.385.780, 28 mai 1968.
- 6) COVITCH et al.; **Solid Polymer Electrolytes and Electrode Bonded with Hydrophilic Fluoropolymers**; US Pat. n. 4.469.579, 4 set. 1984
- 7) BLANCHARD et al.; **Porous Electrode**; US Pat. n. 4.536.272, 20 ago. 1985.
- 8) RASITRICK, I. D.; **Electrode Assembly for use in a Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell**; US Pat. n. 4.876.115, 24 out. 1989.
- 9) WILSON, M. S.; **Membrane catalyst Layer for Fuel Cells**; US Pat. n. 5.211.984, 18 mai. 1993.
- 10) SWATHIRAJAN et al.; **Method of Making Membrane – Electrodes Assemblies for Electrochemical Cells and Assemblies Made Thereby**; US Pat. n. 5.316.871, 31 mai. 1994.
- 11) KOSEK et al.; **Membrane Electrode Assemblies for a Direct Methanol Fuel Cell**; US Pat. n. 5.523.177, 4 jun. 1994.
- 12) BRAND et al.; **Platinum Alloy Catalyst for Fuel Cells and Method of its Production**; US Pat. n. 5.489.563, 6 fev. 1996.
- 13) FISCHER et al.; **Gas Diffusion Electrode for Membrane Fuel Cells and Method of its Production**; US Pat. n. 5.861.222, 19 jan. 1999.
- 14) Spinacé, E.V.; Oliveira Neto, A.; Franco, E.G.; Linardi, M.; Gonzalez, E.R.; Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 648-654, 2004.
- 15) <http://www.platinummetalsreview.com/dynamic/question/view/10399>, acessado a última vez em 14 nov. 2004.
- 16) TAYLOR, A.; Lattice Parameters of Binary Nickel Cobalt Alloys; **Journal of the Institute of Metals**, v. 77, n. 6, p. 585-594, 1950.
- 17) FINKEL, V. A., PALATNIK, M. I., KOVTUN, G. P.; X-Ray-Diffraction Study of Thermal-Expansion of Ruthenium, Osmium and Rhenium at 77-300 degrees K; **Physics of Metals and Metallography - USSR**; v. 32, n. 1, p. 231, 1971.
- 18) HARRIS, I. R., RAYNOR, G. V.; Some Observations on Crystal Structures of Rare-Earth Metals and Alloys; **J. Less-Common Metals**, v. 17, n. 3, p. 336,

- 1969.
- 19) SPEDDING, F. H., DAANE, A. H., HERRMANN, K. W.; The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals; *Acta Crystallographica*, v. 9, n. 7, p. 559-563, 1956.
  - 20) ROSS, R. G., HUMEROTHERY, W.; High Temperature X-Ray Metallography .1. A New Debye-Scherrer Camera for Use at Very High Temperatures .2. A New Parafocusing Camera .3. Applications to the Study of Chromium, Hafnium, Molybdenum, Rhodium, Ruthenium, and Tungsten; *J. Less-Common Metals*, v. 5, n. 3, p. 258-270, 1963.
  - 21) DAANE, A. H.; RUNDLE, R. E.; SMITH, H. G.; SPEDDING, F. H.; The Crystal Structure of Samarium; *Acta Crystallogr*, v. 7, n. 8/9, p. 532-535, 1954.
  - 22) BARRETT, C. S.; MUELLER, M. H.; HITTERMAN, R. L.; Crystal Structure Variations in Alpha Uranium at Low Temperatures; *Physical Review*, v. 129, n. 2, p. 625, 1963.
  - 23) BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N.; *Modern electrochemistry V-1: Ionics*; New York; 2<sup>o</sup> Ed.; Plenum Press; 1998.
  - 24) VAN VLACK, L. H.; *Princípios de ciências dos materiais*; 2<sup>a</sup> Ed. Editora Edgard Blucher Ltda.; 1998.
  - 25) WELLER, M. T.; *Inorganic materials chemistry*, Oxford University Press, 1994.
  - 26) WEST, A. R., *Solid state chemistry*, Oxford University Press, 1994.
  - 27) MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N.; Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts; *Surface Science Reports*; v. 45, p. 117-229, 2002.
  - 28) Gallery of BALSAC (and other) pictures, by HERMANN K., Theory Department, Fritz – Harber, Berlin. Disponível em: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/personal/hermann.pictures.html>, acessado a última vez em 14 nov. 2004.
  - 29) Chemistry at the interface, by HAYDEN, B.; BARTLETT, P., disponível em: <http://www.soton.ac.uk/~surface>, acessado a última vez em 14 nov. 2004.
  - 30) SOMORJAI, G. A., VAN HOVE, M. A.; Adsorbate-induced restructuring of surfaces; *Progress in Surface Science*; v. 30, n. 3/4, p. 201-231, 1989.
  - 31) SOMORJAI, G.A., *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, New York, Wiley, 1993.
  - 32) THIEL, R. A., ESTRUP, P. J., In: A.T. HUBBARD (Ed.), *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*, FL, CRC Press, Boca Raton, 1995.
  - 33) MASEL, R. I.; *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*; New York, Wiley, 1996.
  - 34) VAN HOVE, M.A.; *Physics of Covered Solid Surfaces*; Landolt-Boernstein; 1999.
  - 35) CHRISTMANN, K., In: LIPKOWSKI, J., ROSS, P. N. Jr. (Eds.), *Electrocatalysis*, New York, Wiley-VCH, 1998. p. 1.
  - 36) RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS Jr., P. N.; Structure and chemical composition of a supported Pt–Ru electrocatalysis for methanol oxidation, *Journal of Catalysis*, v. 154, p. 98-106, 1995.
  - 37) VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A.; *Handbook of Fuel Cells*, Sussex, John Willey & Sons Ltd., 2003, cap. 2, v. 2.

- 38) FRANCO, E. G.; OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M.; ARICÓ E.; 2002; Synthesis of Electrocatalysts by the Bönemann Method for the Oxidation of Methanol and the Mixture H<sub>2</sub>:CO in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell; *J Braz. Chem. Soc.*, v. 13, n. 4, p. 516-521, 2002.
- 39) IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W.F.; VIELSTICH, W.; Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution; *Langmuir*, v. 16(2), p. 522-529, 2000.
- 40) DOYEN, G., ERTL, G., Theory of CO chemisorption on transition metal, *Surface Science* v. 43, p. 197, 1974.
- 41) BLYHOLDER, G., Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide, *Journal of Chemical Physics.*, v. 68, p. 2772, 1964.
- 42) HOFFMANN, R., A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces, *Reviews of Modern Physics*, v. 60, p. 601, 1988.
- 43) HIGHTOWE, J.W.; EMMETT P.H.; Chemisorption of carbon monoxide on finely divided platinum held in aqueous suspension, *Journal of Colloid and Interface Science* 22 (2), 158, 1966.
- 44) PERSSON, B.N.J.; TUSHAUS, M.; BRADSHAW, A. M.; On the nature of dense CO adlayers; *Journal of Chemical Physics*; v. 92, n. 8, p. 5034-5046, 1990.
- 45) LUCAS, C. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation; *Surface Science*; v. 425, n. 1, L381-L386, 1999.
- 46) LIN, W.-F.; ZEI, M. S.; ERTL, G.; Identification of the structure of a CO adlayer on a Pt(111) electrode; *Chemical Physics Letters*; v. 312, n. 1, p. 1-6, 1999.
- 47) VILLEGAS, I.; WEAVER, M. J.; Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy; *J. Chem. Phys.*; v. 101, n. 2, p. 1648-1660, 1994.
- 48) VILLEGAS, I.; GAO, X.; WEAVER, M.J.; Local structure and phase transitions within ordered electrochemical adlayers: Some new insights from in situ scanning tunneling microscopy; *Electrochim. Acta*; v. 40, n. 10, p. 1267-1275, 1995.
- 49) MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; LUCAS, C. A.; ROSS, P. N.; Electrooxidation of CO and H<sub>2</sub>:CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions; *Journal of Physical Chemistry B*; v. 103, n. 3, p. 487-495, 1999.
- 50) KITA, H.; NAOHARA, H.; NAKATO, T.; TAGUCHI, S.; ARAMATA, A.; Effects of adsorbed CO on hydrogen ionization and CO oxidation reactions at Pt single-crystal electrodes in acidic solution; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 386, n. 1/2, p. 197-206, 1995.
- 51) CHRISTMANN, K. In ROSS; P.N. HRSG, *Electrocatalysis*, v. 1. Aufl. 1998, Wiley-VCH, Weinheim, p. 1-42.
- 52) WENDT, H.; RAUSCH, S.; BORUCINSKI, T.; Advances in applied electrocatalysis; *Advances in catalysis*, v. 40, p. 87-176, 1994.
- 53) ENGEL T., ERTL G.; Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals, *Adv. Catal.*, v. 28, p. 1-78, 1979
- 54) IGARASHI, H.; FUJINO, T.; WATANABE, M.; Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 391, n. 1/2, p. 119-123, 1995.
- 55) KITA, H.; YE, S.; SUGIMURA, K.; Effects of adsorbed CO on the electrode

- reactions at a platinum electrode; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 297, n. 1, p. 283-296, 1991.
- 56) GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J.; A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures; *Journal of the Electrochemical Society*; v. 135, n. 10, p. 2651-2652, 1988.
  - 57) BELLOWS, R. J.; MARUCCI-SOOS, E.; REYNOLDS, R. P.; In: 194<sup>th</sup> MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 1998, *Abstracts*, Boston, v. 98-2, p. 1082.
  - 58) SCHMIDT, V. M.; OETJEN, H.-F.; DIVISEK, J.; Performance Improvement of a PEMFC Using Fuels with CO by Addition of Oxygen-Evolving Compounds; *Journal of the Electrochemical Society*; v. 144, p. L237, 1997.
  - 59) IWASITA, T.; Fuel Cells: Spectroscopic Studies in the Electrocatalysis of Alcohol Oxidation; *Journal of The Brazilian Chemical Society*, v.13, p. 401-409, 2002.
  - 60) DIVISEK, J.; EIRKERLING, M.; MAZIN, V.; SCIIMITZ, I. I.; STIMMING, U.; VOLFKOVICH, Y. M.; A Study of Capillary Porous Structure and Sorption Properties of Nafion Proton-Exchange Membranes Swollen in Water; *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, p. 2677-2683, 1998.
  - 61) XIA, X. H.; LIESS, H.-D.; IWASITA, T.; Early Stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 437, p. 233-240, 1997.
  - 62) TAKAHASHI, H.; HISAOKA, S.; NITTA, T.; Ethanol oxidation reaction catalyzed by water molecules:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0, 1, 2$ ); *Chemical Physics Letters*, v. 363, p. 80-86, 2002.
  - 63) CHEN, S.; SCHELL, M.; Bistability and excitability in the electrochemical oxidation of ethanol; *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 4773-4780, 1999.
  - 64) SOUZA, J. P. L.; RABELO, F. J. B.; DE MORAES, I. R.; NART, F. C.; Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 420, p. 17-20, 1997.
  - 65) HAUG, A. T.; WHITE, R. E.; WEIDNER, J. W.; HUANG, W.; Development of a Novel CO Tolerant Proton Exchange Membrane Fuel Cell Anode; *Journal of The Electrochemical Society*, v. 149, p. A862-A867, 2002.
  - 66) BALL, S.; HODGKINSON, A.; HOOGERS, G.; MANIGUET, S.; THOMPSETT, D.; WONG, B.; The Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance of a Carbon Supported PtMo Catalyst Operating on Reformate; *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 5, p. A31-A34, 2002.
  - 67) GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N.; H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation 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. 8290-8301, 1995.
  - 68) GRGUR, B. N.; ZHUANG, G.; MARKOVIC, N. M.; ROSS JR., P. N.; Electrooxidation of H<sub>2</sub>/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt<sub>75</sub>Mo<sub>25</sub> Alloy Surface; *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 3910-3913, 1997.
  - 69) ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; Oxidation of Carbon Monoxide at a Platinum Film Electrode Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy with

- Attenuated Total Reflection Technique; *Langmuir*, v. 15, p. 8757-8764, 1999.
- 70) WONG, Y.-T.; HOFFMANN, R.; Chemisorption of Carbon Monoxide on Three Metal Surfaces: Ni(III), Pd (111), and Pt(III). A Comparative Study; *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 859-867, 1991.
  - 71) RUSH, B.M.; REIMER, J.A.; CAIRNS, E.J.; Nuclear Magnetic Resonance and Voltammetry Studies of Carbon Monoxide Adsorption and Oxidation on a Carbon-Supported Platinum Fuel Cell Electrocatalyst. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, p. A137-A138, 2001.
  - 72) SPRINGER, T. E.; ROCKWARD, T.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELLD S.; Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed; *Journal of The Electrochemical Society*, v. 148, p. A11-A23, 2001.
  - 73) SHIM, J.; YOO, D.-Y.; LEE, J.-S.; Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen-oxygen adsorption on platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell; *Electrochimica Acta*, v.45, p. 1943-1951, 2000.
  - 74) ANTOLINI, E.; Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review; *Materials Chemistry and Physics*, v. 78, p. 563-573, 2003.
  - 75) OETJN, H.F.; SCHIMDT, V.M.; STIMMING, V.M.; TRILA, F.; Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H<sub>2</sub>:CO as Fuel Gas; *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 12, p. 3838-3842, 1996.
  - 76) IOROI, T.; FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y.; Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide; *Electrochemistry Communications*, v. 4, p. 442-446, 2002.
  - 77) LIU, R.; IDDIR, H.; FAN, Q.; HOU, G.; BO, A.; LEY, K. L.; SMOTKIN, E. S.; SUNG, Y.-E.; KIM, H.; THOMAS, S.; WIECKOWSKI, A.; Potential-Dependent Infrared Absorption Spectroscopy of Adsorbed CO and X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Arc-Melted Single-Phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru Electrodes; *Journal of Physical Chemistry, Section B*, v. 104, p. 3518-3531, 2000.
  - 78) STELLE, B. C. H.; HEINZEL, A.; Materials for fuel-cell technologies; *Nature*, v. 414, p. 345-352, 2001.
  - 79) GE, Q.; DESAI, S.; NEUROCK, M.; KOURTAKIS, K.; CO Adsorption on Pt-Ru Surface Alloy and on the Surface of Pt-Ru Bulk Alloy; *Journal of Physical Chemistry, Section B*, v. 105, p. 9533-9536, 2001.
  - 80) CAMARÁ, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; MCBREEN, J.; The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society*, v. 149, p. A748-A753, 2002.
  - 81) PARK, K-W.; CHOI, J-H.; SUNG, Y-E.; Structural, Chemical, and Electronic Properties of Pt/Ni Thin Film Electrodes for Methanol Electrooxidation; *Journal of Physical Chemistry, Section B*, v. 107, p. 5851-5856, 2003.
  - 82) JACOB, T.; GODDARD III, W. A.; Adsorption of Atomic H and O on the (111) Surface of Pt<sub>3</sub>Ni Alloys; *Journal of Physical Chemistry, Section B*, v. 108, p. 8311-8323, 2004.
  - 83) CRABB, E. M.; RAVIKUMAR, M. K.; QIAN, Y.; RUSSEL, A. E.; MANIGUET, S.; YAO, J.; THOMPSETT, D.; HURFORD, M.; BALL, S. C.; Controlled

- Modification of Carbon Supported Platinum Electrocatalysts by Mo; *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 5, p. A5-A9, 2002.
- 84) CASTRO LUNA, A. M.; CAMARÁ, G. A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells; *Electrochemistry Communications*, v. 2, p. 222-225, 2000.
  - 85) MUKERJEE, S.; URIAN, R. C.; Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy; *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3219-3231, 2002.
  - 86) FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K.-P.; LINKE, U.; STMMTNG, U.; STUMPER, J.; CO adsorption and oxidation on a Pt(III) electrode modified by ruthenium: an IR spectroscopic study; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 402, p. 123-128, 1996.
  - 87) RUSSELL, A. E.; MANIGUET, S.; MATHEW, R. J.; YAO, J.; ROBERTS, M. A.; THOMPSETT, D.; In situ X-ray absorption Spectroscopy and X-ray diffraction of fuel cell electrocatalysts; *Journal of Power Sources*, v. 96, p. 226-232, 2001.
  - 88) MITCHELL, P. C. H.; WOLOHAN, P.; THOMPSETT, D.; COOPER, S. J.; Experimental and theoretical studies of fuel cell catalysts: Density functional theory calculations of H<sub>2</sub> dissociation and CO chemisorption on fuel cell metal dimmers; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 119, p. 223-233, 1997.
  - 89) LIU, P.; NØRSKOV, J. K.; Kinetics of the Anode Processes in PEM Fuel Cells - The Promoting Effect of Ru in PtRu Anodes; *Fuel Cells*, v. 1, p. 192-201, 2001.
  - 90) LEY, K. L.; LIU, R.; PU, C.; FAN, Q; LEYAROVSKA, N.; SEGRE, C.; SMOTKIN, E. S.; Methanol Oxidation on Single-Phase Pt-Ru-Os Ternary Alloys; *Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, p. 1543-1548, 1997.
  - 91) NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; LOGADOTTIR, A.; VAN, S.; HANSEN, L. B.; BOLLINGER, M.; BENGGAARD, H.; HAMMER, B.; SLJIVANCANIN, Z.; MAVRIKAKIS, M.; XU, Y.; DAHL, S.; JACOBSEN, C. J. H.; Universality in Heterogeneous Catalysis; *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 275-278, 2002.
  - 92) HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K.; Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces; *Surface Science*, v. 343, p. 211-220, 1995.
  - 93) CHRISTOFFENSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A., SKRIVER, H. L., NØRSKOV, J. K.; Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study; *Journal of Catalysis*, v. 199, p. 123-131, 2001.
  - 94) TICIANELLI, E.A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MC BREEN, J.; CO Poisoning mechanism on the hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells; In: MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, May 1988, San Diego, CA, USA; *Meeting Abstracts*.
  - 95) GOTZ, M.; WENDT, H.; Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas; *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 24, p. 3637-3644, 1998.
  - 96) BELLOWS, R. J.; MARUCCI-SOOS, E. P.; BUCKLEY, D. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 35, p. 1235, 1998.
  - 97) WILSON, M. S.; DEROUIN, C. R.; VALERIO, J. A.; GOTTESFELD, S.; Electrocatalysis issues in polymer electrolyte fuel cells; IN: 28<sup>TH</sup>

- INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE, 8-13 agosto 1993, Atlanta; *Proceedings*; GA.
- 98) BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B.; Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode; *Electrochim. Acta*; v. 12, n. 9, p. 1323-1343, 1967.
  - 99) KABBABI, A.; FAURE, R.; DURAND, R.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LEGER, J.-M.; LAMY, C.; In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 444, n. 01, p. 41-53, 1998.
  - 100) WASMUS, S.; KÜVER, A.; Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 461, n. 1-2, p. 14 - 31, 1999.
  - 101) MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M. J.; Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces; *Electrochim. Acta*; v. 40, n. 1, p. 91-98, 1995.
  - 102) DOBOS, D.; *Electrochemical Data*, IN: ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, Amsterdam, 1975.
  - 103) HONJI, A.; MORI, T.; HISHINUMA, Y.; Platinum Dispersed on Carbon Catalyst for a Fuel-Cell - A Preparation With Sorbitan Monolaurate; *Journal of the Electrochemical Society* v. 137, n. 7, p. 2084-2088, 1990.
  - 104) HOLLEMANN A.; WIBERG N.; ; Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl., VCH Verlag Weinheim 1976.
  - 105) PARMIGIANI, F.; KAY, E.; BAGUS, P. S.; Anomalous Oxidation of Platinum Clusters Studied by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy; *J. Electron Spectrosc. and relat. Phen.*; v. 50, n. 1/2, p. 39-46, 1990.
  - 106) TAKASU, Y.; FUJII, Y.; YASUDA, K.; IWANAGA, Y.; MATSUDA, Y.; Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous solution of sulfuric acid; *Electrochim. Acta*; v. 34, n. 3/4, p. 453, 1989.
  - 107) MUKERJEE S.; Reviews of Applied Electrochemistry .23. Particle-Size and Structural Effects in Platinum Electrocatalysis; *Journal of Applied Electrochemistry*; v. 20, n. 4, p.537-548, 1990.
  - 108) WATANABE, M.; SEI, H.; STONEHEART, P.; The Influence of Platinum Crystallite Size on the Electroreduction of Oxygen; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 261, n. 2B, p. 375-387, 1989.
  - 109) PEUCKERT, M.; YONEDA, T.; DALLA BETTA, R. A.; BOUDART, M.; Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles; *Journal of the Electrochemical Society*; v. 133, n. 5, p. 944-947, 1986.
  - 110) FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J.A.R.; The effect of Sn on Pt/C catalysts for the methanol electro-oxidation; *Electrochim. Acta*; v. 39, n. 11/12, p. 1871-1875 , 1994.
  - 111) D. M. COLLINS, W. E. SPICER; The adsorption of CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> on Pt : I. Thermal desorption spectroscopy studies; *Surface Science*; v. 69, n. 1, p. 85-113, 1977.
  - 112) RAICHEVA, S. N.; CHRISTOV, M. V.; SOKOLOVA, E. I.; Effect of the

- temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols; *Electrochim. Acta*; v. 26, n. 11, p. 1669-1676, 1981.
- 113) SHUKLA, A. K.; RAMESH, K. V.; MANOHARAN, R.; SARODE, P. R.; Preparation and Characterization of Platinized-Carbon Hydrogen Anodes for Alkali and Acid Fuel-Cells; *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*; v. 89, n. 12, p. 1261-1267, 1985.
  - 114) TREMILIOSI-FILHO, G.; KIM, H.; CHRZANOWSKI, W.; WIECKOWSKI, A.; GRSZYBOWSKA, B.; KULESZKA, P.; Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 467, n. 1-2, p. 143-156, 1999.
  - 115) JANSSEN, M. M. P.; MOOLHUYSEN, J.; Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells; *Electrochim. Acta*; v. 21, n. 11, p. 869-878, 1976.
  - 116) BITTINS-CATTANEO, B.; IWASITA, T.; Electrocatalysis of Methanol Oxidation by Adsorbed Tin on Platinum; *Journal of Electroanalytical Chemistry* v. 238, n. 1/2, p. 151-161, 1987.
  - 117) WANG, H.; GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces; *Electrochim. Acta*; v. 41, n. 16, p. 2587-2593, 1996.
  - 118) BENDA, K. V.; BINDER, H.; KÖHLING, A.; SANDSTEDE, G.; Coatings on Platinum and Tungsten Carbide Anodes; *Chemie Ingenieur Technik*; v. 43, n. 23, p. 1286, 1971.
  - 119) RICHTER, G.; STURM, F. V.; MUND, K.; Anodic Catalysts; *Chemie Ingenieur Technik*; v. 43, n. 23, p. 1285, 1971.
  - 120) BOCKRIS, J. O'M., WROBLOWA, H.; Electrocatalysis; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 7, n. 6, p. 428-451, 1964.
  - 121) ÉNTINA, V. S.; PETRII, O. A.; Electrooxidation of methanol on Pt-Ru and Ru electrodes at different temperatures; *Elektrokhimiya* v. 4, n. , p. 678-681, 1968.
  - 122) NIEDRACH, L. W.; MCKEE, D. W.; PAYNTER, J.; DANZIG, I. F.; Electrocatalysts for Hydrogen/Carbon Monoxide Fuel Cell Anodes .I. Platinum-Ruthenium System; *Electrochem. Technol.* v. 5, n. 7/8, p. 318-, 1967.
  - 123) GASTEIGER, H. A., MARCOVIC, N. M., ROSS, P. N., CAIRNS, E. J.; Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys; *Journal of Physical Chemistry*; v. 97, n. 46, p. 12020-12029, 1993.
  - 124) GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J.; Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys; *Journal of Physical Chemistry*; v. 98, n. 2, p. 617-625, 1994.
  - 125) GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J.; Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt--Ru alloys; *Electrochim. Acta*; v. 39, n. 11/12, p. 1825-1832, 1994.
  - 126) GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; H<sub>2</sub> and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H<sub>2</sub> Mixtures at 62 °C; *Journal of Physical Chemistry*; v. 99, n. 45, p. 16757-16767, 1995.

- 127) SCHMIDT, T. J.; NOESKE, M.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J.; BRITZ, P.; BÖNNEMANN, H.; PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts. A Combined XPS, AFM, HRTEM, and RDE Study; *Journal of Electrochemical Society*; v. 145, n. 3, p. 925-930, 1998.
- 128) T.J. SCHMIDT, H.A. GASTEIGER, G.D. STÄB, P.M. URBAN, D.M. KOLB, R.J. BEHM; Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst; *Journal of Electrochemical Society*; v. 146, p. 1296, 1999.
- 129) FRIEDRICH, K. A.; GEYZERS, K-P.; LINKE, U.; STIMMING, U.; STUMPER, J.; CO adsorption and oxidation on a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: An IR spectroscopic study; *Journal of Electroanalytical Chemistry*; v. 402, n. 1/2, p. 123-128, 1996.
- 130) KWASNIEWSKI, V. J.; SCHMIDT, L. D.; Surface diffusion of CO on Pt(111); *Surface Science*; 274, n. 3, p. 329-340, 1992.
- 131) CHEN, K. Y.; SHEN, P. K.; TSEUNG, A. C. C.; Anodic Oxidation of Impure H<sub>2</sub> on Teflon-Bonded PtRu/WO<sub>3</sub>/C Electrodes; *Journal of Electrochemical Society*; v. 142, n. 10, p. L185, 1995.
- 132) CLATHRO, K. J.; The oxidation of water-soluble organic fuels using Platinum-tin catalysts ; *Journal of the Electrochemical Society*; v. 116, n. , p. 1608-, 1969.
- 133) ROLISON, D. R.; HAGANS, P. L.; SWINDER, K. E.; LONG, J. W.; Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity; *Langmuir*; v. 15(3), p. 774-779, 1999.
- 134) NIEDRACH, L. W.; WEINSTOCK, I. B.; Performance of Carbon Monoxide in Low-Temperature Fuel Cells Containing Oxide Catalysts; *Electrochem. Technol.*; v. 3, n. 9/10, p. 270-275, 1965.
- 135) GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; Electrooxidation of H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>;CO Mixtures on a Well-Characterized Pt<sub>70</sub>Mo<sub>30</sub> Bulk Alloy Electrode; *Journal Physical Chemistry B*; v. 102, n. 14, p.2494-2501, 1998.
- 136) GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; The Electro-oxidation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>;CO Mixtures on Carbon-Supported Pt<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub> Alloy Catalysts; *Journal of Electrochemical Society*; v. 146, n. 5, p. 1613-1619, 1999.
- 137) MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J.; GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; GIALLOMBARDO, J. R.; DE CASTRO, E. S.; Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst; *Electrochem. Solid State Lett.*; v. 2, n. 1, p. 12-15, 1999.
- 138) GRGUR, B. N., ZHUANG, G., MARKOVIC, N. M., ROSS, P. N.; Electrooxidation of H<sub>2</sub>;CO Mixtures on a Well-Characterized Pt<sub>75</sub>Mo<sub>25</sub> Alloy Surface; *Journal Physical Chemistry B*; v. 101, n. 20, p. 3910-3913, 1997.
- 139) GRGUR, B. N., MARKOVIC, N. M., ROSS, P. N., The Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance of a Carbon Supported PtMo Catalyst Operating on Reformate; IN Proton conducting membrane fuel cells, GOTTESFELD, S., FULLER, T., HALPERT, G. HRSG., The Electrochemical Society Proceedings Volume PV 98-27, 1998, 176.

- 140) SHROPSHIRE, J. A.; Catalysis of Electrochemical Oxidation of Formaldehyde and Methanol by Molybdates; *Journal of the Electrochemical Society*; v. 112, n. 5, p. 465, 1965.
- 141) BINDER H.; KÖHLING, A.; SANDSTEDE, G.; Über die beschleunigung der anodischen Oxydation von Kohlenmonoxid, Ameisensäure und Methanol an Platinelektroden durch Zusatz diverser Elemente und Schwermetallverbindungen; *Energy conversion*; v. 11, n. 1, p. 17-23, 1971.
- 142) WANG, J.; NAKAJIAMA, H.; KITA, H.; Metal electrodes bonded on solid polymer electrolyte membrane(SPE)—VI. Methanol oxidation on molybdenum modified Pt-SPE electrode; *Electrochim. Acta*; v. 35, n. 2, p.323-328, 1990.
- 143) LASCH, K.; JÖRISSSEN, L.; GARCHE, J.; The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum–ruthenium; *Journal of Power Sources*; v. 84, n. 2, p. 225-230, 1999.
- 144) SANTIAGO, E.I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E.A.; CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method; *Electrochimica Acta*; v. 48, p. 3527- 3534, 2003.
- 145) SANTIAGO, E.I.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E.M.; TICIANELLI, E.A.; Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC; *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151 n. 7, p 1-6, 2004.
- 146) WATANABE, M.; IGARASHI, H.; FUJINO, T.; Design of CO tolerant anode catalysts for polymer electrolyte fuel cell; *Electrochemistry*; v. 67, n. 2, p. 1194-1196, 1999.
- 147) ROSS, P.N.; in ROSS, P.N.; Hrsg., *Electrocatalysis*, 1. Aufl., 1998, VCH Weinheim S. 43-74.
- 148) GAUTHIER, Y.; JOLY, Y.; BAUDOING, R.; RUNDGREN, J.; Surface-sandwich segregation on nondilute bimetallic alloys: Pt50Ni50 and Pt78Ni22 probed by low-energy electron diffraction; *Physical Review B*; v. 31, n. 10, p. 6216-6218, 1985.
- 149) LOSOVYJ, YA. B.; KESTMAN, I. V; KOSTROBIJ, P. P.; SUCHORSKI, YU.; Catalytic CO oxidation on a dysprosium-promoted Pt (111) surface; *Vacuum*; v. 63, n. 1/2, p. 277-282, 2000.
- 150) HARRIS R.H.; BOYD V.J.; HUTCHINGS G.J.; TAYLOR S.H.; Water as a Promoter of the Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds over Uranium Oxide Catalysts; *Catalysis Letters*, vol. 78, no. 1-4, pp. 369-372, 2002.
- 151) MINTZ, M. H.; BLOCH, J.; Hydride nucleation and formation of hydride growth centers on oxidized metallic surfaces—kinetic theory, *Prog. Solid State Chem.*, v. 16, p. 163, 1985.
- 152) ARKUSH, R.; et al; Site related nucleation and growth of hydrides on uranium surfaces; *Journal of Alloys and Compounds*; v. 244, n. 1/2, p. 197-205, 1996.
- 153) ALLEN, G. C.; TRICKLE, I. R.; TUCKER, P. M.; Surface Characterization of Uranium Metal and Uranium-Dioxide using X-Ray Photoelectron-Spectroscopy; *Philosophical Magazine B*, v. 43, n. 4, p. 689-703, 1981.
- 154) FRANCO, E. G.; ARICÓ, E.; LINARDI, M.; ROTH, C.; MARTZ, N.; FUESS, H.; Synthesis and characterization of electrocatalyst powders for application in PEM fuel cells; *Advanced Powder Technology III*, Materials Science Forum; v.4 (416), p. 4-10, 2003.

- 155) FRANCO, E.G., LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R..et al. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bonnemans method. *Journal of the European Ceramic Society*, London, v. 23, p. 2987-2992, 2003.
- 156) BORGES, F.S.; *Elementos de cristalografia*; Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1980.
- 157) FAUBERT, G.; GUAY D.; DODELET, J. P.; Pt Inclusion Compounds as Oxygen Reduction Catalysts in Polymer-Electrolyte Fuel Cells; *Journal of Electrochemical Society*; v. 145, n. 9, p. 2985-2992, 1998.
- 158) ROTH, C; MARTZ, N.; FUESS, H.; Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy; *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, n. 3, p. 315-319, 2001.
- 159) MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; Electrocatalysts by design: from the tailored surface to a commercial catalyst; *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 25/26, p. 4101-4115, 2000.
- 160) SLEVIN, C. J.; GRAY, N. J.; MACPHERSON, J. V.; WEBB, M. A.; UNWIN, P. R.; Fabrication and characterisation of nanometre-sized platinum electrodes for voltammetric analysis and imaging; *Electrochemistry Communications*; v. 1, n. 7, p. 282-288, 1999.
- 161) WENDT, H.; BRENSCHEIDT, T.; FISCHER, A.; Optimization and modeling of fuel cell electrodes with emphasis upon catalyst utilization ageing phenomena and ageing prevention; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*; v. 354, n. 1712, p. 1627-1641, 1996.
- 162) WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S.; Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes; *J. Appl. Electrochem.*; v. 22, p. 1-7, 1992.
- 163) WILSON, M. S.; GOTTESFELD, S.; High performance catalyzed membranes of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells; *Journal of Electrochemical Society*; v. 139, n. 2, p. L28-30, 1992.
- 164) FISCHER, A.; JINDRA, J.; WENDT, H.; Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells; *J. Appl. Electrochem.*; v. 28, p. 277-282, 1998.
- 165) CHENG, X.; YI, B.; HAN, M.; ZHANG, J.; QIAO, Y., YU, J.; Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells; *Journal of Power Sources* 79 (1999), 75 – 81.
- 166) LINARDI, M.; BALDO, W.R.; BUENO, S.A.A.; SALIBA-SILVA, A.M. “Método híbrido de spray e prensagem a quente”, com patente sob pedido de depósito no INPI, Brasil, em julho de 2003.
- 167) GOKAGAC, G.; LEGER, J. M.; HAHN, F; Effect of a thermal treatment on the activity of carbon-supported Pt, Pt+W and Pt+Mo electrocatalysts for methanol oxidation reactions; *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B*, v. 56, n. 12, p. 1306-0314, 2001.
- 168) RHEAUME, J. M.; MÜLLER, B.; SCHULZE, M.; XPS analysis of carbon-supported platinum electrodes and characterization of CO oxidation on PEM fuel cell anodes by electrochemical half cell methods; *Journal of Power Sources*; v. 76, n. 1, p. 60-68, 1998.
- 169) IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; CO

- Tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism; *Physical Chemistry Chemical Physics*; v. 3, n. 6, p. 306-314, 2001.
- 170) WATANABE, M.; MOOTO, S.; Electrocatalysis by ad-atoms. 2. Enhancement of oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.* V. 60 p. 267-273, 1975.
- 171) JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; ZHOU, W.; XIN, Q.; Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell; *Catalysis Today*, 93 –95, p. 665-670, 2004.
- 172) SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIPOULOS, V.; TSIKARAS, P.; The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs, *Applied Catalysis B*, v. 55, p. 65-72, 2004.
- 173) 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, p. 3901-3908, 2004.

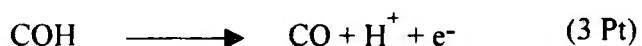
## ANEXO

### Mecanismos de oxidação do metanol e do etanol

Mecanismo de oxidação do metanol:



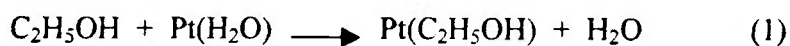
Adsorção dissociativa:



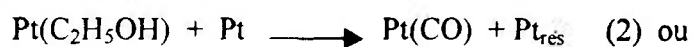
Etapas consecutivas, nas quais observa-se a necessidade de 3 sítios de platina para oxidação do metanol.

Mecanismo de oxidação do etanol:

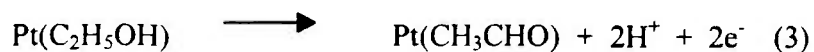
adsorção



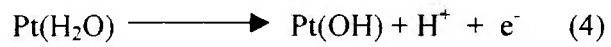
dissociação do CO



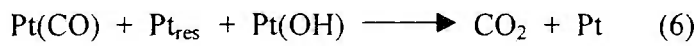
Oxidação a aceto-aldeído



Ativação da água:



Oxidação de CO e resíduos:



Oxidação a ácido acético:



Mecanismo adaptado de Xia et. al. <sup>(61)</sup>