

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DE ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO
DE OXIDAÇÃO DE METANOL DIRETO EM CÉLULAS A
COMBUSTÍVEL DE POLÍMERO SÓLIDO**

ELSON ALMEIDA DE SOUZA

Manaus - Am
Junho/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELSON ALMEIDA DE SOUZA

ESTUDO DE ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DE METANOL DIRETO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE
POLÍMERO SÓLIDO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Amazonas,
como requisito parcial, para obtenção do
título de Mestre em Química, área de
concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

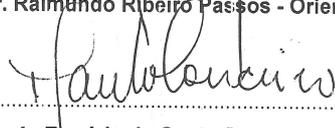
Manaus - AM
Junho/2009

ELSON ALMEIDA DE SOUZA

**“ESTUDO DE ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO DE
OXIDAÇÃO DE METANOL DIRETO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
DE POLÍMERO SÓLIDO”**

BANCA EXAMINADORA


.....
Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos - Orientador


.....
Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro - Membro


.....
Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar - Membro

Manaus - Am, 08 de junho de 2009

SOUZA, Elson Almeida de

**ESTUDO DE ELETROCATALISADORES PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE
METANOL DIRETO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO
POLIMÉRICO**

Elson Almeida de Souza

Manaus, UFAM, 2009

Dissertação de mestrado 79 p.

1. Células a combustível
3. Eletrocatalisadores
5. Oxidação de metanol

2. PtRu/C
4. DMFC
6. Agente redutor

**Em memória de meu pai, que mesmo
na sua limitação mostrou-me o amor.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao professor Dr. Raimundo Passos, pelos valiosos ensinamentos e conselhos.

Aos professores Dr. Jamal Chaar e Dr. Paulo Couceiro pelos auxílios e discussões indispensáveis.

A minha mãe Raimunda e aos irmãos Cleide, Mara, Lane, Elton, Marcela, Marcos e Alzira pela alegria de um bom lar.

A minha namorada Rosângela, pelo amor incondicional.

Ao PPGQ-DQ/UFAM pela oportunidade.

Aos laboratórios de eletroquímica do Departamento de Química da UFMA do Maranhão, Dr. Auro Tanaka e do Instituto de Química de São Carlos/USP, Dr Valdecir Paganin.

Aos amigos do LAPEC, Laboratório de células a combustível: Vera e Oneide e Laboratório de Biocombustível: Relem, Katiúscia, Orivaldo e Vanuza. E da pós-graduação: Cleuton, Júlio, Radamés, Ercila.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

A CAPES, CNPQ e FAPEAM pelo apoio financeiro.

*'O que nós somos é o presente
de Deus a nós.
O que nós nos tornamos
é nosso presente a Deus'
(Eleanor Powell)*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	Curva de polarização (E vs i) numa célula a combustível, com suas principais perdas de voltagem	21
FIGURA 2.	Estrutura da membrana de Nafion® na forma H^+ .	30
FIGURA 3.	Diagrama de Preparação dos Eletrodos comercial PtRu/C 40 % e PtRu/C 40 % (MAF, MRA e MRE) sobre o eletrodo CV.	35
FIGURA 4.	Esquema do eletrodo rotatório de Carbono Vítreo (CV): 1) Rosca para encaixe ao sistema rotatório; 2) Corpo de aço inoxidável; 3) Revestimento de teflon; 4) Revestimento do eletrodo em resina epóxi; 5) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo).	35
FIGURA 5.	Célula eletroquímica para medidas em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de referência (ERH); 3) Eletrodo auxiliar (Pt); 4) Placa de vidro sinterizado; 5) Capilar de Luggin; 6) Tampas de Teflon®.	36
FIGURA 6.	Sistema para prensagem do conjunto eletrodo e membrana. a) Placas de alumínio, b) espaçadores, c) eletrodos e d) membrana.	38
FIGURA 7.	Desenho esquemático da célula unitária de eletrólito polimérico sólido com seus componentes: 1-placa de alumínio; 2-entrada para parafuso; 3-entrada para aquecedores; 4-aquecedores; 5-placa de grafite; 6-distribuidor do fluxo de gás; 7-guia de ajuste; 8-espaçadores; 9-membrana; 10-eletrodo de difusão de gás; 11-termopar; 12-O-ring; 13-tubo de teflon; 14-conectores.	39
FIGURA 8.	Sistema de uma célula unitária na estação de testes	40
FIGURA 9.	Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C MAF, MRA e MRE e o comercial Pt/C E-TEK, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	44
FIGURA 10.	Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtRu/C MAF, MRA e MRE e o comercial E-TEK, com velocidade de varredura 20 mV/s em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	45
FIGURA 11.	Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura 20 mV/s em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ dos eletrocatalisadores: a) PtRu/C MRE, comercial E-TEK, PtSn/C e PtMo/C e b) PtSn/C e PtMo/C e Pt/C comercial E-TEK, 20 % metal/C.	46
FIGURA 12.	Curva de varredura linear dos eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA, MRE e o comercial Pt/C 20% E-TEK para oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	48
FIGURA 13.	Curva de varredura linear dos eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA, MRE e o comercial PtRu/C E-TEK para oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	50
FIGURA 14.	Curva de varredura linear dos eletrodos PtSn/C e PtMo preparados, PtRu/C MRE e Pt/C E-TEK para oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	51
FIGURA 15.	Cronoamperogramas da oxidação do metanol sobre os eletrodos PtRu/c preparados pelos MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK a $0,6$	

	V vs ERH em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ por tempo de 300 s	53
FIGURA 16.	Cronoamperogramas da oxidação do metanol sobre os eletrodos PtMo e PtSn preparados e PtRu/C MRE 0,6 V vs ERH em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ por tempo de 300 s.	54
FIGURA 17.	Curva de potencial vs densidade de corrente com eletrodos PtRu /C preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	56
FIGURA 18.	Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a 30 °C com eletrodos PtRu preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	58
FIGURA 19.	Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a 70 °C com eletrodos PtRu preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	59
FIGURA 20.	Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a 80 e 90°C com eletrodos PtRu preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	61
FIGURA 21.	Curva de potencial vs densidade de corrente a 70, 80 e 90 °C com variação de pressão de 1 e 2 atm no lado do cátodo, com eletrodos PtRu preparado MRE. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	63
FIGURA 22.	Curva de potencial vs densidade de corrente com eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK, com pressão 1 e 3 atm no cátodo . Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	65
FIGURA 23.	Densidade de potência vs densidade de corrente a 80 e 90 °C com eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK com pressão 3 atm do lado do cátodo. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	67
FIGURA 24.	Conjunto membrana/eletrodo (MEA)	68
FIGURA 25.	Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a 80 e 90 °C com pressão de 3 atm no cátodo. Eletrodos PtRu/C MRE e o comercial PtRu/C E-TEK e PtMo/C e PtSn/C. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm ⁻² , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AFC - Células a combustível Alcalinas;
EDX – Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva;
CV – Carbono vítreo;
DEMS - Espectroscopia de Massas Eletroquímica Diferencial;
DMFC – Célula a combustível de metanol direto;
EDG – Eletrodos de difusão de gás;
ERH- Eletrodo Reversível de Hidrogênio;
FTRI - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
MAF – Método do Ácido Fórmico;
MCFC -Célula a combustível de Carbonato Fundido;
MEA – Conjunto membrana e eletrodo;
MRA – Método de redução por metanol;
MRE – Método de redução por etilenoglicol;
NASA – National Aeronautics and Space Administration;
PAFC - Célula a combustível de Ácido Fosfórico;
PDDA – Poli-dialildimetilamônio;
PEMFC - Célula a combustível de Membrana de Troca Protônica;
PTFE – Politetrafluoretileno (Teflon);
RRO – Reação de redução do oxigênio;
SOFC - Células a combustível de Óxidos Sólidos;
 a – atividade dos componentes na reação eletroquímica;
 b – tangente de Tafel;
 E – Energia (Potencial);
 E° - Energia padrão (Potencial padrão);
 F – Constante de Faraday;
 I – Corrente elétrica;
 i – densidade de corrente;
 i_o – densidade de corrente de troca;
 p – pressão parcial;
 R – Constante dos gases;
SB -12 - surfactante, 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato;
 z – elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Características dos tipos de células a combustível	16
TABELA 2.	Composição atômica dos eletrocatalisadores (% Pt:M) Pt:Ru preparados pelos métodos MAF,MRA e MRE	41
TABELA 3.	Potenciais de início dos eletrodos PtMo/C e PtSn/C a 80 e 90°C.	70
TABELA 4.	Densidades de potência máxima para os eletrocatalisadores em célula unitária com pressão de 3 atm no lado cátodo na temperatura de 80 e 90°C.	71

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	v
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 As células a combustível	12
2.2 Breve histórico das células a combustível	13
2.3 Tipos de células a combustível	15
2.4 Eficiência de uma célula a combustível	19
2.5. Células a combustível de metanol direto	22
3. OBJETIVOS	31
4. METODOLOGIA	32
4.1 Preparação de eletrocatalisadores	32
4.2 Caracterização eletroquímica (voltametria e cronoamperometria)	34
4.3 Preparação de eletrodos de difusão de gás	37
4.4 Testes na célula a combustível unitária	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Medidas eletroquímicas em meia-célula	43
5.2 Experimentos em células a combustível unitária	55
6. CONCLUSÃO	72
7. REFERÊNCIAS	73

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo reação de oxidação de metanol diretamente em uma célula a combustível. Este estudo envolveu a caracterização de eletrocatalisadores PtRu suportados em carbono de alta área superficial preparados por três métodos de redução química, tendo como agente redutor ácido fórmico (MAF), metanol (MRA) e etilenoglicol (MRE). A síntese dos eletrocatalisadores foi feita em duas etapas, primeiramente pela redução dos metais a partir de um precursor, usando um dos agentes redutores e posteriormente a impregnação sobre carbono. Após estas etapas, os materiais preparados foram caracterizados fisicamente por Fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX e eletroquimicamente por voltametria e cronoamperometria, e curva de E vs. i . As análises de EDX mostraram que os métodos foram eficientes na preparação desses eletrocatalisadores. O desempenho eletroquímico foi considerado superior para os eletrocatalisadores preparados pelo método que utilizou etilenoglicol em comparação àqueles que utilizaram metanol ou ácido fórmico como agentes redutores, principalmente na região de interesse tecnológico (cerca de 0,6 V). Da mesma forma, estudos em célula unitária, operando com metanol direto, revelaram desempenho superior para estes eletrocatalisadores, com geração de potência máxima de $74,88 \text{ mW cm}^{-2}$ na temperatura de operação de 90°C e com pressão parcial do oxigênio de 3 atm. Quando este eletrocatalisador foi comparado aos eletrocatalisadores PtSn/C e PtMo/C, nas mesmas condições operacionais, o seu desempenho também foi considerado superior, mostrando mais alta atividade eletrocatalítica frente a oxidação do metanol.

ABSTRACT

This work presents a study of the oxidation of methanol directly into a fuel cell. This study involved the characterization of PtRu electrocatalysts supported on carbon of high surface area prepared by three methods of chemical reduction, with formic acid (MAF), methanol (MRA) and ethylene glycol (SRM) as reducing agents. The synthesis of electrocatalysts was done in two stages, first by the reduction of metal from a precursor, using one of reducing agents and subsequent impregnation on carbon. After these steps, the materials were characterized physically by Fluorescence X-ray energy dispersive, EDX and electrochemical voltammetry and chronoamperometry and polarization curves (E vs. i). The EDX analysis showed that the methods were efficient in the preparation of electrocatalysts. The electrochemical performance was considered superior for the electrocatalysts prepared by the ethylene glycol method as compared to those who used methanol or formic acid as reducing agents, mainly in the region of technological interest (about 0.6 V). Likewise, studies in the unit cell, operating direct methanol revealed superior performance for these electrocatalysts, generating maximum power of 74.88 mW cm^{-2} at the operating temperature of 90° C and oxygen partial pressure of 3 atm. When this electrocatalyst was compared to PtSn/C and PtMo/C electrocatalysts, in the same operational conditions, its performance was also considered superior, showing higher electrocatalytic activity toward the oxidation of methanol.

INTRODUÇÃO

O consumo de energia vem aumentando consideravelmente nos últimos anos devido ao crescimento populacional e o desenvolvimento econômico, o que exige uma maior demanda de energia, além de um avanço científico e tecnológico quer para países desenvolvidos ou em desenvolvimento [1]. A demanda e o consumo de energia elétrica estão intrinsecamente relacionados com o esgotamento dos combustíveis fósseis e a degradação do meio ambiente, uma vez que há o uso indiscriminado desses combustíveis para a geração de energia [2].

Nesse contexto, não se pode deixar de lado as questões ambientais, pois os gases poluentes CO_x , SO_x , NO_x , hidrocarbonetos e particulados gerados nos processos de combustão contribuem muito para a poluição do ambiente. Dentre estes gases, o dióxido de carbono, CO_2 , constitui um dos principais agentes no que se refere à degradação ambiental e que contribui sensivelmente para o efeito estufa. Este, ao lado da chuva ácida, afeta o ecossistema aquático e terrestre, o que os torna alvo da preocupação mundial [3]. O CO_2 , em grande parte é gerado pelas indústrias e por veículos automotores que utilizam combustíveis fósseis. Tal fato possui uma “simples” alternativa, que consiste na troca por combustíveis não poluentes. Mas essa solução ainda é complexa uma vez que a troca para combustíveis não-poluentes possui um alto custo de ingresso no mercado [2].

As alternativas renováveis para geração de energia solar, eólica, térmica e geotérmica, química, etc, dependem da demanda e aplicação para serem consideradas boas ou ruins.

Dentre estes sistemas de geração de energia, estão as células a combustível, que convertem a energia química de um combustível em energia elétrica, o que as torna uma alternativa promissora e alvo deste trabalho.

O combustível ideal para uma célula a combustível é o hidrogênio, pois além de oferecer uma cinética eletrodica rápida o produto final é água. Porém, o estado físico do hidrogênio dificulta seu processo de armazenamento e transporte, o que tem levado à busca por combustíveis líquidos, tendo o metanol como destaque.

As Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC) são vistas como uma alternativa promissora na geração de energia, em especial pelo fato do combustível ser oxidado direto a dióxido de carbono em condições de temperatura e pressão ambiente, sem considerar que seu estado físico em temperatura ambiente facilita a tarefa de transporte e armazenamento, quando comparado ao hidrogênio. Contudo, neste processo de oxidação há formação de intermediários tais como ácido fórmico, formaldeído e monóxido de carbono. Este último, em particular, apresenta-se como o mais prejudicial ao funcionamento da célula, mas que pode ser tolerado em baixas concentrações através do uso de catalisadores bi ou trimetálicos, tendo a platina como metal base [4].

Nesse sentido, o Rutênio (Ru) tem sido considerado como um segundo metal eficiente. Os eletrocatalisadores usados se diferem pela natureza do metal, composição de liga (mono, bi ou ternária), relação atômica (concentração), carga sobre material suporte e ainda sobre a metodologia de preparação desses eletrocatalisadores. Assim, nesse trabalho foram caracterizados preliminarmente eletrocatalisadores PtRu/C, preparados por três métodos de redução química distintos, e analisados através de medidas do potencial e de corrente (Curva de polarização), voltametria e cronoamperometria e comparados com eletrocatalisadores com carga de molibdênio (Mo) e estanho (Sn) como segundo metal.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As células a combustível

As células a combustível são sistemas eletroquímicos que se apresentam como uma tecnologia alternativa de conversão direta de energia química em energia elétrica com grande eficiência. A conversão é uma palavra chave, pois as células a combustível não são fontes diretas de energia, mas conversores eficientes. Seu princípio de funcionamento é a produção de corrente contínua através da reação eletroquímica de um combustível [5], que se utiliza desta como força eletromotriz.

Estes sistemas têm atraído atenção, estando entre aqueles mais promissores para a redução do consumo de energia gerada a partir de combustíveis fósseis. A utilização das células a combustível contribui para diminuição de fatores atmosféricos negativos, ao mesmo tempo em que oferece oportunidades para o desenvolvimento e o crescimento econômico [2, 3, 6].

Do ponto de vista estrutural, uma célula a combustível pode ser descrita como constituída de duas partes importantes, um eletrodo e um eletrólito, e recebe o nome de célula a combustível unitária, onde ocorre a transformação de energia química em energia elétrica através da reação de oxidação de um combustível e redução de um comburente [5, 7].

Numa célula a combustível unitária em funcionamento existe um fluxo contínuo de combustível pelos canais do eletrodo anódico e, do mesmo modo, um fluxo de oxidante (geralmente o oxigênio, em alguns casos obtido do ar) no eletrodo catódico. O combustível é oxidado no ânodo, gerando elétrons e H^+ , sendo ambos transportados para o cátodo por um circuito externo e pelo eletrólito respectivamente. No cátodo, na presença do comburente, ocorre a redução. À medida que eletrodos são suprimidos com os gases reagentes surge uma diferença de potencial entre eles, chegando à ordem de 1 V em circuito aberto [5].

Todas as reações eletroquímicas ocorrem necessariamente sobre os eletrodos, e estes além de serem suficientemente eficientes para a promoção dessas reações, têm a função de promover o transporte eletrônico. O eletrólito possui a função básica de promover o transporte iônico das espécies envolvidas, participando de forma fundamental no processo global, uma vez que transporta as cargas dentro do sistema.

2.2 Breve histórico das células a combustível [8-13]

O primeiro conceito de células a combustível foi dado por Willian R. Grove, em 1839, que durante alguns experimentos de eletrólise da água, usando eletrodos de platina imersos em ácido sulfúrico diluído, observou que quando a corrente aplicada na eletrólise cessava uma corrente na direção contrária era registrada, isso devido à recombinação eletroquímica da platina com o hidrogênio e oxigênio gerados durante a eletrólise. Contudo, somente em 1842 Grove de fato construiu um sistema prático de uma célula a combustível, composta de 50 unidades de H_2/O_2 , o qual recebeu a denominação de bateria voltaica gasosa.

Apesar de Grove ter realizado apenas testes exploratórios, seus trabalhos contribuíram para a observação de três princípios básicos sobre os quais a estrutura de tecnologia das células a combustível tem sido construída: 1) eletrodos de platina atuam não somente como

coletores de corrente, mas também como catalisador para a reação de recombinação gasosa; 2) a reação acontece numa interface tripla sólido/líquido/gás; 3) para produzir uma corrente de certa magnitude é necessário ter uma superfície notável do eletrodo.

Em 1889, o químico Ludwind Mond auxiliado por Carl Langer repetiu os testes feitos anteriormente por Grove e eles perceberam a dificuldade de se trabalhar com eletrólitos líquidos, passando então a adotar um eletrólito sólido. Entretanto, o primeiro desenvolvimento prático com as células a combustível foi realizado somente em 1894 por Friedrich Wilhem Ostwald, sendo o primeiro a expressar as funções dos vários componentes que compõe a célula (eletrodos, eletrólito, agentes oxidantes e redutores) e a detectar uma eficiência maior em comparação as máquinas térmicas.

Na década de 1930, Francis T. Bacon construiu o primeiro maior projeto que consiste de unidade operacional de células a combustível, sendo seu trabalho reconhecido como pioneiro na era moderna. O projeto de Bacon foi empregado no programa espacial Apollo da National Aeronautics and Space Administration (NASA).

Apesar da célula de Bacon apresentar boa energia específica ($\text{kW} \cdot \text{h Kg}^{-1}$), o primeiro desenvolvimento com aplicação comercial foi realizado entre 1960 e 1970. Destinava-se a sistemas estacionários e de transporte e foi desenvolvida pela Ford e General Motors. Na década de 1980 houve um declínio no desenvolvimento dos sistemas das células a combustível, sendo que atualmente elas têm ganhado um espaço muito favorável no quadro energético mundial, impulsionado pela possibilidade de redução de gases poluentes gerados pela queima de combustíveis fósseis.

2.3 Tipos de células a combustível

No estágio atual de desenvolvimento, existem diferentes tipos de células a combustível e podem ser classificadas pelo tipo de eletrólito utilizado, pela temperatura de operação e em relação ao tipo de reação de oxidação, podendo esta ser direta ou indireta. A reação indireta utiliza um reformador de combustível para obtenção de hidrogênio. Na reação direta, livre de etapas intermediárias, o combustível pode ser utilizado na própria célula em operação [10].

Em relação ao eletrólito utilizado, as células a combustível são classificadas como alcalinas, de ácido fosfórico, de carbonato fundido, de óxidos sólidos e de eletrólito polimérico. A Tabela 1 expressa um resumo dessas cinco células, dispondo de suas principais características e aplicações.

2.3.1 Células Alcalinas

As células a combustível alcalinas - AFC (Alkaline Fuel Cell) - utilizam como eletrólito uma solução aquosa de hidróxido de potássio a 30% e operam em temperatura de até 120°C. O combustível utilizado, o hidrogênio, e o agente oxidante devem possuir alta pureza, uma vez que o eletrólito pode reagir com gases ácidos (CO_2 , CO , SO_2 e outros) e formar produtos indesejáveis que são prejudiciais à eficiência das células [14].

Tabela 1. Características dos tipos de células a combustível

Sistemas de células a combustível	Temperatura de operação (°C)	Eficiência da célula (%)	Eletrólito	Área de aplicação	Reações eletroquímicas típicas
Alcalina - AFC	60-90	55	35-40% de KOH	Fontes estacionárias	A: $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ C: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$
Ácido Fosfórico - PAFC	150-220	55	H_3PO_4 concentrado	Fontes móveis, portáteis e estacionárias (50-500kW; 1,5 e 11MW)	A: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ C: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Carbonato Fundido - MCFC	600-700	60-65	Carbonatos (Li, Na, K), numa matriz de LiAlO_2	Fontes estacionárias	A: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ C: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
Óxidos Sólidos - SOFC	800-1000	55-65	Dióxido de zircônio com ítrio estabilizado ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$)	Fontes estacionárias	A: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ C: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Eletrólito Polimérico - PEMFC	50-80	50-60	Membrana polimérica (Nafion/Dow)	Fontes móveis, portáteis e estacionárias	A: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ C: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

A: ânodo C: cátodo
Fonte: referência 7

Um exemplo desses produtos pode ser na utilização de ar em vez de oxigênio puro, no qual poderia resultar de um problema significativo do CO_2 do ar dissolvido no eletrólito, gerando produtos insolúveis, tal como K_2CO_3 , nos poros do eletrodo e prejudicando a adsorção dos reagentes no eletrodo [14]. Essas células são usualmente consideradas como sistemas de baixa temperatura, sendo adequadas para aplicações onde se dispõe hidrogênio puro e se requer alta densidade de potência [5, 15].

2.3.2 Células de Ácido Fosfórico

Estas células, denominadas PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), utilizam ácido fosfórico concentrado (98 %) como eletrólito e operam em temperatura de 200 °C, sendo adequadas para aplicações estacionárias com o calor resultante sendo aproveitado para outras aplicações, sistemas de co-geração. O eletrólito de ácido fosfórico é impregnado a uma matriz porosa inerte, tendo de cada lado eletrodos de difusão de gás. Apresenta em sua constituição carga de metal nobre de cerca de $0,75 \text{ mg cm}^{-1}$, sendo que para o lado do cátodo adições de metal menos nobre como Cr, Mo e Ga são possíveis [5, 10, 14].

Uma característica desta célula é o fato de o eletrólito não ser afetado por CO_2 , CO (<1 %) e outras impurezas, sendo que o agente oxidante e o combustível usados podem ser o ar e o hidrogênio impuros, aquele obtido a partir da reforma de outros combustíveis, como metano, propano, gás natural, etanol e outros combustíveis.

2.3.3 Células de carbonato fundido

As células de carbonato fundido - MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) - utilizam como eletrólito uma mistura de carbonato de lítio e potássio fundidos e operam em

temperaturas a 600 °C, acima do ponto de fusão da mistura desses carbonatos, sendo adequadas em aplicações estacionárias em grande escala [10]. Entretanto, devido a alta temperatura, tecnologicamente exige-se uma maior estabilidade química dos materiais na produção da célula [5], o que torna um fator limitante dessas células.

As vantagens dessas células estão relacionadas com a temperatura de operação, uma vez que nessa temperatura não há necessidade de metais nobres nos eletrodos para a eletrocatalise e a reforma de combustível pode ser realizada dentro da célula. Na operação dessa célula o calor gerado possui uma temperatura média de 500 °C e pode ser aproveitado para alimentar outros sistemas. Além dessas vantagens, outra está relacionada ao uso de CO e CO₂ como combustíveis reagentes, uma vez que na reação total para cada mol de H₂O produzido, um mol de CO₂ é conduzido do cátodo para o ânodo, este CO₂ é reciclado e mantém a eficiência e a composição eletrolítica [14].

2.3.4 Células de óxidos sólidos

Nestas células, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) - o eletrólito utilizado consiste numa cerâmica de zircônio estabilizada com ítrio, matriz refratária, e operam em temperatura da ordem de 1000 °C. Esses sistemas destinam-se para aplicações em grande escala, com centenas de kW [15]. Uma vantagem dessas células está no fato que os eletrodos podem atuar como reformadores de combustíveis no próprio corpo da célula e ainda possuem uma facilidade de gerenciamento do eletrólito [10].

As SOFC, assim como as MCFC que são operadas em altas temperaturas, possuem algumas limitações no que se refere ao material de confecção dessas células, uma vez que essas temperaturas favorecem os processos de corrosão, tensões térmicas, fadiga dos componentes ativos, entre outros [14].

2.3.5 Células de eletrólito polimérico

As células de eletrólito polimérico - PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) utilizam uma membrana trocadora de prótons como eletrólito e possuem características similares as células alcalinas, porém não exigem que o combustível esteja totalmente puro, o hidrogênio utilizado pode conter um pequeno teor de CO até 0,1 % e como agente oxidante pode ser empregado o ar atmosférico. Por outro lado exige metais nobres nos eletrodos [5, 15].

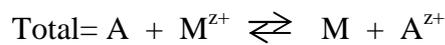
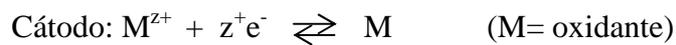
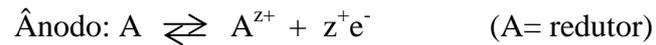
As PEMFC apresentam-se como as mais promissoras dentre as células combustíveis, pois operam em baixas temperaturas ($<120\text{ }^{\circ}\text{C}$) e possuem prévia utilização em aplicações estacionárias, veiculares e em equipamentos portáteis [16, 17]. O principal combustível utilizado é o hidrogênio, embora possam ser usados outros combustíveis como metano, etano, gás natural, mas a reação de oxidação eletroquímica destas espécies é lenta [2].

O hidrogênio apresenta cinética eletrolítica suficientemente satisfatória para dar bons resultados em sistemas práticos [10, 14], uma vez que pode ser oxidado sobre o ânodo com uma cinética significativamente rápida, e com produção de elevada densidade de correntes. Entretanto, por ser um combustível gasoso o seu manuseio e distribuição tornam-se tarefas de difícil de execução, e diante disso, estudos têm sugerido a utilização de combustíveis líquidos em células a combustível [18].

2.4 Eficiência de uma célula a combustível

As células a combustível são mais eficientes na conversão da energia quando comparadas com uma máquina térmica, pois não são dispositivos térmicos que operam segundo o ciclo de Carnot [19]. Nas células a combustível surge uma diferença de potencial à

medida que as reações eletroquímicas acontecem pelo suprimento e do combustível e o oxidante. A relação entre a concentração desses reagentes (ou de forma mais eficaz pelas atividades) pode ser avaliada através da equação de Nernst no equilíbrio, de acordo com as semi-reações (genéricas) que acontece nos dois eletrodos:



$$E_{(\text{equilíbrio})} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{A^{z+}} a_M}{a_A a_{M^{z+}}} \right) \quad (1)$$

Num sistema eletroquímico (como as células a combustível) em operação, os potenciais do eletrodo são diferentes daqueles quando em equilíbrio, e essa diferença é proporcional a corrente que passa pela interface eletrodo/eletrólito, o que inter-relaciona o potencial com a corrente. Os desvios dos valores de potencial em relação ao equilíbrio são denominados polarização eletroquímica e podem ser observado na Figura 1.

Idealmente, o potencial reversível de uma DMFC é igual a 1,18 V, ambos a 25°C. Este valor é um pouco abaixo de uma célula operando com H₂/O₂, que é de 1,23 V [14, 20]. A circuito fechado o eletrodo é subtraído de três tipos de polarizações do eletrodo: polarização por ativação, por queda ôhmica e por transporte de massa

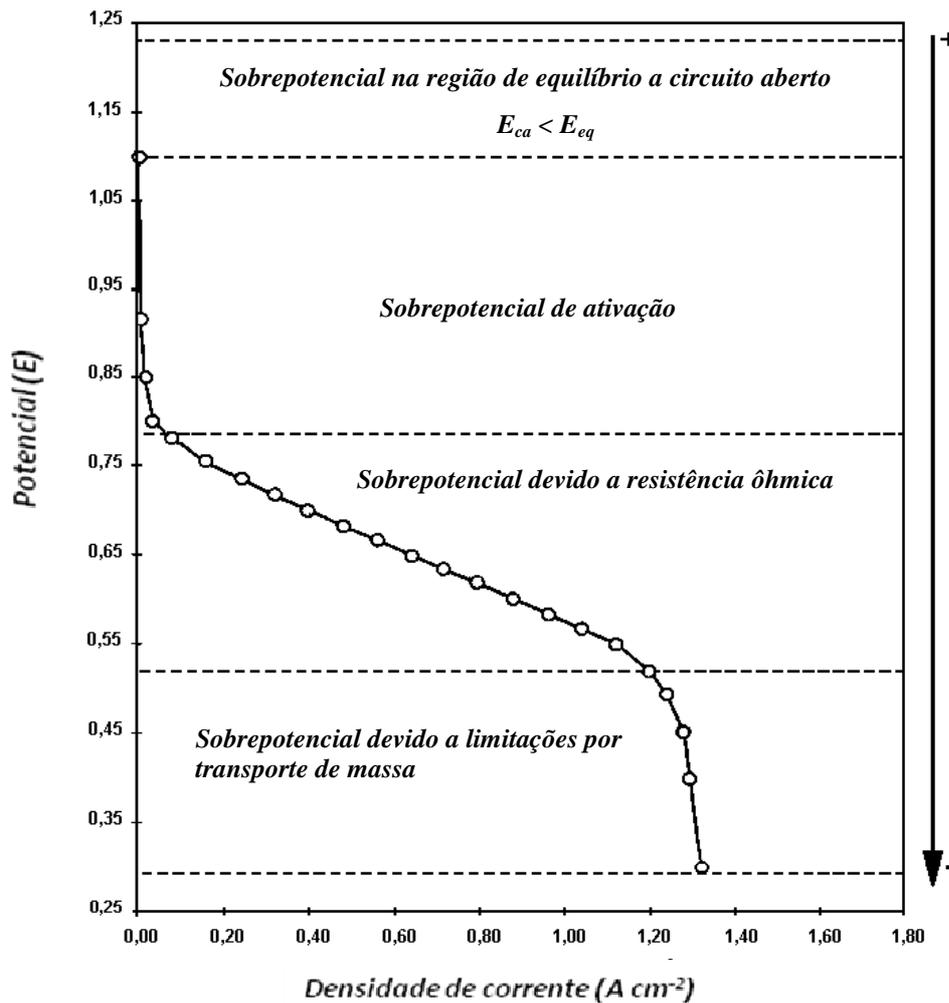


Figura 1. Curva de polarização de E vs. i numa célula a combustível, com suas principais perdas de voltagem

A etapa determinante da velocidade da reação depende exclusivamente da etapa mais lenta, que no caso da reação eletroquímica pode ser qualquer umas etapas da reação que acontece na interface eletrodo/eletrólito, descritas a seguir: 1) existência de uma concentração da espécie reagente perto da interface eletrodo/eletrólito para que a reação ocorra, 2) após adsorção na superfície do eletrodo, ocorre uma reação com transferência de carga, resultando em produto; 3) condução das espécies iônicas até o outro eletrodo [7].

Uma análise da Figura 1 mostra que em correntes baixas e/ou alta concentração dos reagentes a reação de transferência de elétron entre as espécies e o eletrodo é limitada pela

barreira de ativação, podendo ser a etapa determinante, chamada de polarização por ativação. Nessa etapa a perda varia de 0,2-0,3 V. Em correntes elevadas ou quando a concentração das espécies que transportam as cargas for pequena (baixa condutividade do eletrólito) e imperfeições na condução eletrônica do eletrodo, haverá resistências finitas e o sistema é governado pela lei de Ohm, chamada polarização por queda ôhmica, com perdas de 0,1-0,3 V.

Na região onde o potencial tende rapidamente a zero ocorre polarização por transporte de massa. E altas correntes e baixa concentração de reagentes há uma dificuldade da chegada contínua dos reagentes à superfície do eletrodo, levando a perdas significativas, onde o potencial tende a cair rapidamente a zero.

Além da vantagem na conversão de energia com maior eficiência, outras vantagens devem ser lembradas, como por exemplo, a produção de energia limpa, redução da emissão de gases poluentes, tendo como produto água e o calor gerado pela dissipação do sistema pode ser aproveitado.

2.5 Células a combustível de metanol direto

As PEMFC podem operar com a oxidação de metanol sobre o ânodo, o qual possui boa densidade energética e opera sob pressão e temperatura ambiente [4, 21]. O metanol é um dos combustíveis líquidos mais promissores para células a combustível, em especial pelo fato de poder ser oxidado direto a dióxido de carbono em condições de temperatura e pressão ambiente [21] com liberação de seis elétrons enquanto outras substâncias orgânicas como ácido fórmico e formaldeído liberam dois e quatro elétrons, respectivamente.

As células a combustível que utilizam metanol (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell) geram um potencial de circuito aberto muito próximo ao do hidrogênio, podendo até a substituí-lo, além de tornar mais fácil o transporte, o armazenamento e a sua distribuição por ser um combustível líquido [4, 20, 22].

Outra possibilidade de álcool seria a utilização de etanol como combustível, porém há dificuldades em alcançar altas densidades de corrente devido à complexidade da quebra da ligação carbono-hidrogênio e pelos vários intermediários formados em reações paralelas durante a reação de oxidação.

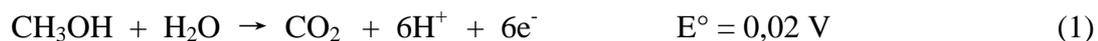
As DMFC fornecem uma energia específica de cerca de 300 W-h Kg^{-1} , o que representa uma eficiência de 50 % desses sistemas com a utilização de metanol puro [23]. Ren e colaboradores (2000) mostraram que não há diferença de potencial significativa entre a célula de hidrogênio/ar e a célula de metanol/ar quando operando em condições próximas às do ambiente [24].

As DMFC funcionam nas mesmas condições que as células que utilizam o hidrogênio como combustível. Porém, na reação de oxidação de metanol há formação de intermediários, tais como ácido fórmico, formaldeído e monóxido de carbono [25], sendo que este último se apresenta como o mais prejudicial ao funcionamento da célula, podendo ser tolerado através de modificações na estrutura do catalisador.

As DMFC convencionais requerem o uso de periféricos para o controle de temperatura [26], que influencia na eficiência da célula, uma vez que a reação eletrolítica e o transporte iônico são dependentes da temperatura, exigindo um maior desempenho das membranas transportadoras de prótons. Essas dificuldades devem ser antes resolvidas para tornar as células a combustível de metanol direto comercialmente viáveis.

2.5.1 Funcionamento das células a combustível de metanol direto

O metanol quando entra na célula, se adsorve sobre a superfície do catalisador e começa a ser oxidado. A oxidação de cada molécula de metanol a CO_2 libera seis elétrons [22] conforme Reação 1.



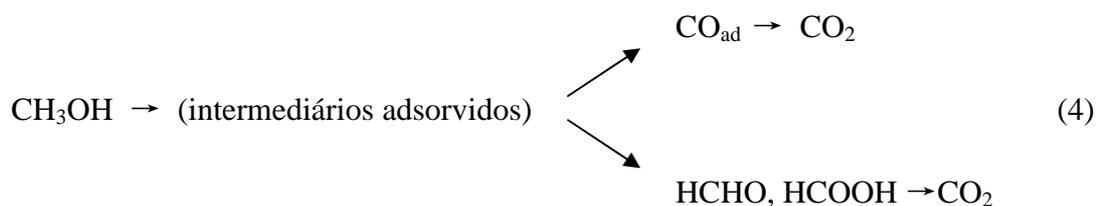
Os prótons gerados no ânodo atravessam o eletrólito e se combinam com o agente oxidante, o qual é reduzido para formar água:



A reação geral nas DMFC consiste na produção de dióxido de carbono e água:



O potencial termodinâmico da oxidação do metanol a CO_2 está bem próximo do potencial de equilíbrio do hidrogênio, porém uma vez comparada com a oxidação do hidrogênio verifica-se uma reação de cinética lenta, o que sugere que a oxidação total do metanol envolve um conjunto de reações paralelas [27], que pode ser demonstrado conforme apresentada no esquema abaixo.



Ambos os caminhos requerem o uso de catalisadores capazes de dissociar a ligação CH e facilitar também a reação dos intermediários formados com as espécies que contenham oxigênio. E diante dessas características, o catalisador de platina tem sido o mais indicado [28]. A dissociação da molécula de metanol gera diferentes espécies, e embora a descrição da natureza dessas espécies adsorvidas seja considerada uma tarefa difícil, sugere-se que as

espécies como CH_2OH e CHOH , que serão descritas posteriormente na reação de catálise sobre a platina, podem gerar o formaldeído e o ácido fórmico, respectivamente [29].

O estabelecimento da natureza das espécies adsorvidas durante a oxidação do metanol não é trivial e a grande maioria dos dados é obtida durante a adsorção do metanol bem como da adsorção das espécies intermediárias, sendo que esses conhecimentos ainda são insuficientes para, de fato, assegurar o entendimento do complexo processo reacional [28]. Para isto, várias técnicas têm sido empregadas tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) [23,25,28], como também combinações em análises de cromatografia de fase gasosa (CG) [27] e voltametria cíclica [30].

Dentre os intermediários identificados, o CO é o que apresenta o maior problema [28], pois este fica fortemente adsorvido sobre a superfície da platina, sendo sua energia de adsorção de aproximadamente 340 kJ mol^{-1} [31]. Uma vez adsorvida, o CO obstrui os sítios ativos do catalisador platina para a oxidação do combustível.

A adsorção do monóxido de carbono sobre a superfície da platina ocorre em três configurações diferentes: a forma linear, onde envolve um átomo de platina por uma molécula de CO; forma de ponte, com dois átomos de platina por molécula de CO e a forma *three-fold* que envolve três átomos de platina por molécula de CO. Além disso, o CO se oxida a CO_2 somente em potenciais elevados [32, 33], 0,8 V vs. ERH sobre a platina, o que sugere a busca de melhor desempenho na eletrocatalise das células a combustível. O desempenho da DMFC é essencialmente dependente da atividade catalítica do catalisador, como platina e ligas de platina sobre carbono.

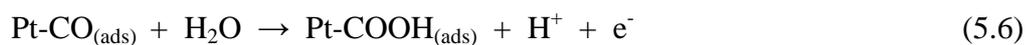
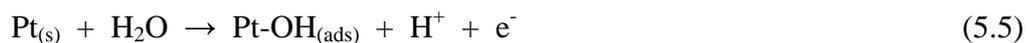
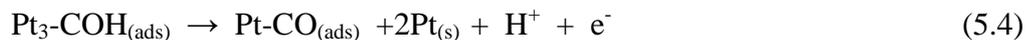
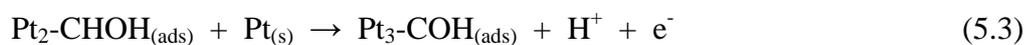
Além disso, outro problema é o cruzamento de metanol pelo eletrólito, pois a membrana de Nafion não é totalmente impermeável ao metanol, o qual atravessa essa

membrana e atinge o cátodo, interferindo na reação de redução do oxigênio, o que promove uma despolarização do sistema, diminuindo sua eficiência [34].

2.5.2 A eletrocatalise sobre platina e ligas de platina

As reações eletroquímicas que ocorrem na região do eletrodo, de uma maneira em geral, representam a quebra das ligações químicas entre os átomos que formam a ligação, geralmente do hidrogênio e oxigênio. Essa quebra necessita de uma energia de ativação da mesma ordem de grandeza da energia de formação, uma vez que as reações são homogêneas e ocorrem em fase gasosa. Para uma célula a combustível, ambas as reações, oxidação e redução, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície do eletrodo [6].

A existência de vários intermediários na oxidação do metanol é consenso na literatura, porém o melhor caminho dessa oxidação ainda não é totalmente esclarecido, pois a reação se processa em várias etapas [35, 36]:



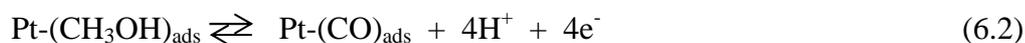
Ou



As reações 5.1 a 5.3 são características de eletrossorção e as demais envolvem transferência de oxigênio para que as espécies intermediárias ligadas à superfície sejam oxidadas. Dessas etapas de reação dois aspectos são relevantes: 1) a adsorção do metanol nos sítios favorecidos energeticamente na superfície da platina; e, 2) a perda dos prótons que dão origem as espécies intermediárias hidrogenadas com ligações múltiplas que se convertem em CO adsorvido linearmente, o que pode ocasionar um envenenamento do catalisador [36].

O desafio das DMFC é melhorar a cinética da eletrocatalise, evitando ou limitando o processo de envenenamento dos eletrodos, por exemplo, pela modificação da estrutura e natureza do eletrodo [28, 37]. Catalisadores binários e ternários têm sido propostos para oxidação de metanol, a maioria Pt com um segundo metal. Este, menos nobre, deve cumprir a exigência de formar óxidos em potenciais menos positivos fornecendo espécies oxigenadas ao CO adsorvido (CO_{ads}) e facilitando sua oxidação à CO_2 .

Tal mecanismo de reação foi proposto por Watanabe e Motoo (1975) [39], conhecido como mecanismo bifuncional, como exemplificado através do mecanismo abaixo, que utiliza o elemento rutênio como segundo metal.



Como resultado da reação de adsorção/oxidação do metanol (reações 6.1 e 6.2) surgem espécies intermediárias que são adsorvidas na superfície do catalisador, como CO_{ads} (reação 6.2), que pode ser oxidado através da presença de espécies OH (reação 6.4), sendo estas

formadas a partir da oxidação parcial de H_2O sobre os sítios ativos da superfície de rutênio (reação 6.3).

Há vários fatores práticos que limitam a escolha de um segundo metal, pois muitos que adsorvem o oxigênio produzem efeitos negativos, bem como a inibição da adsorção do metanol ou não são essencialmente estáveis para utilização em longo prazo. Entre os metais sugeridos estão o Sn, Re, Ru, Ge, W, Os e Mo [4, 28, 36, 39]. Dentre estes, o Ru é reconhecido como o mais eficiente para melhorar a oxidação do metanol sobre a platina [39, 40, 41, 42], pois sua presença aumenta a possibilidade de adsorção de espécies oxigenadas (OH) sobre a superfície do eletrodo a baixos potenciais, o que contribui para a oxidação de espécies intermediárias adsorvidas, como o CO [35, 43].

Os resultados mais promissores da liga PtRu na catálise da oxidação de metanol foram observados variando o método de preparação de eletrocatalisadores PtRu, [44, 45, 46]. Além disso, tem sido observado que é importante a relação entre a Pt e o segundo metal, e tendo sido encontrado para PtRu a proporção atômica de 3:1 e 1:1 (Pt:Ru). Tal relação deve-se ao próprio mecanismo da eletro-oxidação do metanol, porém maiores proporções de Ru comprometem o rendimento da reação, pois a torna completamente inerte à adsorção de metanol nos potenciais de interesse das células a combustível [44, 45, 46].

Jiang e colaboradores (2006) [47] utilizando nanopartículas de Pt sobre cloreto de poli-dialildimetilamônio (PDDA), apresentou resultados de atividade catalítica considerável para a reação da oxidação do metanol em comparação a um catalisador comercial de Pt/C. Do mesmo modo, Wang e colaboradores (1996) [48] usou polímeros básicos (polibenzimidazol e policriamida) impregnados com ácidos inorgânicos, sugerindo uma rota promissora para obtenção de novos caminhos para as DMFC.

Dessa forma os estudos feitos com as DMFC tem objetivado modificações nos catalisadores de platina, através do uso de ligas de Pt que permitam oxidar o CO_{ads} em valores

de potencial menos positivos na presença de outro metal menos nobre e assim proporcionar uma maior eficiência para as células a combustível.

2.5.3 Descrição do eletrólito

O eletrólito utilizado é uma membrana de troca iônica, conhecida como Nafion®. Este polímero é uma cadeia de flúor-carbono hidrofóbica com grupos sulfônicos terminais, os quais formam uma região de aglomerados iônicos (Figura 2). Estas características tornam a membrana altamente condutora, cuja condutividade é uma função linear do seu estado de hidratação [49]. Estas membranas possuem diferentes espessuras, sendo denominadas de Nafion® 112 (80 μm), Nafion® 115 (125 μm) e Nafion® 117 (175 μm). Na literatura há um consenso que a membrana 117 apresenta menor permeabilidade ao metanol, mas apresenta uma maior resistência ôhmica. Entretanto, há divergências sobre qual membrana seria mais eficaz para as DMFC, pois uma maior espessura apresenta menor permeabilidade, em contrapartida maior resistência ôhmica [34].

Obter uma membrana menos permeável ao metanol tem sido alvo de pesquisa de vários grupos, quer pela fabricação de uma nova membrana ou pela modificação da membrana de Nafion® [50].

Deve-se observar ainda que, o Nafion® é também usado na fabricação do conjunto membrana/eletrodo (MEA), especificamente na camada catalisadora para promover o transporte iônico das espécies. A carga de Nafion pode ser um fator limitante do desempenho caso seja muito alta, pois causa efeito resistivo. Entretanto, considerando que a permeabilidade do metanol está relacionada com a espessura da membrana, este pode atuar como uma barreira a difusão do metanol [51].

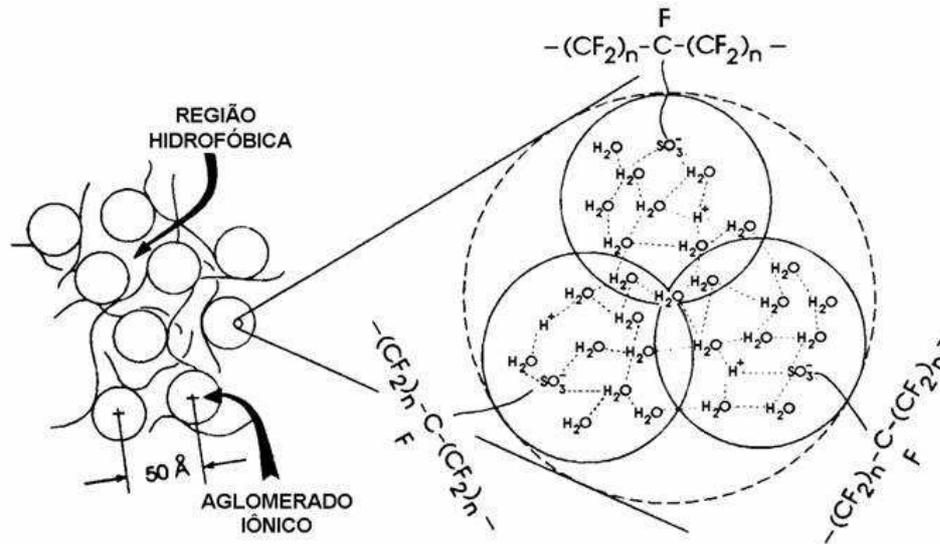


Figura 2. Estrutura da membrana de Nafion na forma H⁺

Uchida e colaboradores (1998) [52] mostraram que o contato entre o eletrólito e o catalisador de Pt tem uma relação direta com tamanho de partícula e com a distribuição dessas partículas no catalisador. Assim, a preparação do MEA pode afetar significativamente o desempenho da atividade electrocatalítica dos catalisadores [53].

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

- Preparar e estudar eletrocatalisadores tendo Platina como metal base para reação de oxidação do metanol em células a combustível.

3.2 Específicos

- Preparar eletrocatalisadores a partir de métodos de impregnação-redução;
- Caracterizar fisicamente os eletrocatalisadores através de técnica de EDX;
- Realizar estudos em meia célula eletroquímica da oxidação do metanol;
- Testar os eletrocatalisadores em células unitárias acoplada a uma estação de testes eletroquímicos;
- Estudar os efeitos operacionais da célula unitária, através de parâmetros como temperatura, fluxo e pressão de entrada dos reagentes.
- Estudar a natureza do catalisador.

4. METODOLOGIA

Catalisadores PtRu e PtM (M= Mo e Sn) suportados sobre carbono de alta área superficial foram preparados por três métodos distintos, a saber: Método do Ácido Fórmico - MAF [54, 55], Método de Redução química por álcool: etilenoglicol -MRE [56, 57] e metanol - MRA [58, 59]. A composição nominal do metal/carbono foi de 40 % de metal suportado, com relação atômica (%M:M, M= metal) de 1:1 para liga PtRu, sendo caracterizado fisicamente por técnica de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX). A caracterização eletroquímica em meia célula de se deu por técnica de voltametria e cronoamperometria, e em célula unitária por análise da curva de polarização (E vs. i). Todas as etapas do estudo dos eletrocatalisadores são descritas a seguir.

4.1 PREPARAÇÃO DE ELETROCATALISADORES

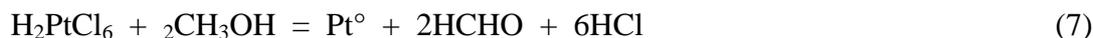
4.1.1 Método do Ácido Fórmico (MAF)

A preparação do catalisador binário foi feita a partir da redução com ácido fórmico pela presença dos metais ativos em uma suspensão contendo pó de carbono. O carbono de alta área superficial (VULCAN XC-72R) foi disperso em uma solução de ácido fórmico (Merk) 0,5 mol L⁻¹ e feito a correção do pH para 14 com adição de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹.

A dispersão resultante foi aquecida a 80 °C, e então foi adicionada partes do volume da solução com os reagentes precursores do catalisador (H_2PtCl_6 , RuCl_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2MoO_4 da Aldrich). Após a adição final, o sistema permaneceu por mais 20 minutos, e o compósito foi seco a 80 °C por 2 h para obtenção dos eletrocatalisadores.

4.1.2 Método de Redução por álcool: metanol (MRA) e etilenoglicol (MRE)

A preparação do catalisador binário foi feita pela presença dos metais ativos em uma suspensão contendo pó de carbono a partir da redução com álcool em refluxo. Nesse método, dois alcoóis foram utilizados com o agente redutor, metanol (Merk) e etilenoglicol (Merk), conforme Reação 7.



A mistura formada pelo pó de carbono (VULCAN XC-72R) e dos sais de metais ativos, dispersos em solução de metanol:água (1:3) ou etilenoglicol:água (3:1) foram mantidos em refluxo por 3h a temperatura de 90°C e 130°C, respectivamente. Após o refluxo, o compósito foi seco a 80°C por 2h, resultando nos eletrocatalisadores.

4.2 Caracterização física dos eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores obtidos pelos métodos acima foram caracterizados por técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios - X (EDX), utilizando um aparelho EDX-700 Kay NY da SHIMADZU, com a metodologia Easy (varredura), utilizando uma voltagem de 50 kV e 100 μA . As amostras sem qualquer tratamento foram colocadas em acessório de propileno.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA (VOLTAMETRIA E CROAMPEROMETRIA)

4.3.1. Eletrodos

O eletrodo de trabalho utilizado foi um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo (CV) com uma área geométrica circular de aproximadamente $0,23 \text{ cm}^2$. Os eletrocatalisadores comerciais PtRu/C 40 % da E-TEK e PtRu/C 40 % preparado pelos métodos MRA, MAF e MRE, e PtSn/C e PtMo/C foram ancorados sobre o eletrodo de carbono vítreo (CV) e os procedimentos adotados seguiram as seguintes etapas [60]:

- a) Preparação de uma suspensão ($2,0 \text{ mg mL}^{-1}$) à base de água (1,4 mL), metanol (1,0 mL), Nafion® (0,1 mL) e pó do catalisador (5,0 mg);
- b) Transferência de $20,0 \mu\text{L}$ da suspensão ($2,0 \text{ mg mL}^{-1}$) para o eletrodo CV;
- c) Evaporação do solvente sobre o eletrodo CV à temperatura ambiente. Um diagrama das etapas relatadas é mostrado na Figura 3.

O suporte do eletrodo de disco rotatório é composto de uma haste de aço inoxidável 304, com uma extremidade fixada em resina epóxi e a outra extremidade adaptada ao eletrodo de disco rotatório. Para evitar o contato com a solução eletrolítica na célula eletroquímica, parte da haste do suporte é recoberta com Teflon®, conforme mostrado na Figura 4.

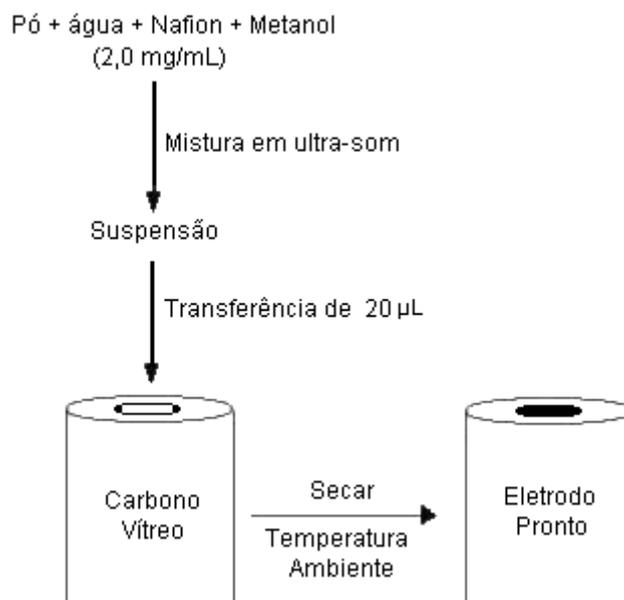


Figura 3. Diagrama de preparação dos eletrodos comerciais e PtRu/C 40 % e PtRu/C 40 % (MAF, MRA e MRE) e PtSn/C e PtMo/C sobre o eletrodo CV.

Um eletrodo de folha de platina (Degussa S.A.), com uma área geométrica de aproximadamente 2 cm^2 , soldada a um fio do mesmo metal e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado com a mesma solução de eletrólito suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente.



Figura 4. Esquema do eletrodo rotatório de Carbono Vítreo (CV): 1) Rosca para encaixe ao sistema rotatório; 2) Corpo de aço inoxidável; 3) Revestimento de teflon; 4) Revestimento do eletrodo em resina epóxi; 5) Eletrodo de trabalho (carbono vítreo).

4.3.2. Equipamentos

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas com o auxílio de um potenciostato digital da Bioanalytical System, modelo BAS CV 50 W, acoplado a um microcomputador. Para o bom funcionamento dos equipamentos eletrônicos utilizados, a tensão da rede elétrica do laboratório foi estabilizada por um conversor de tensão modelo 5000 TR-1 C/I.

4.3.3 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nas realizações das medidas eletroquímicas de voltametria e cronoamperometria em atmosfera de nitrogênio (N_2) é mostrada na Figura 5. Esta célula foi confeccionada totalmente em vidro Pyrex®, e com as seguintes unidades:

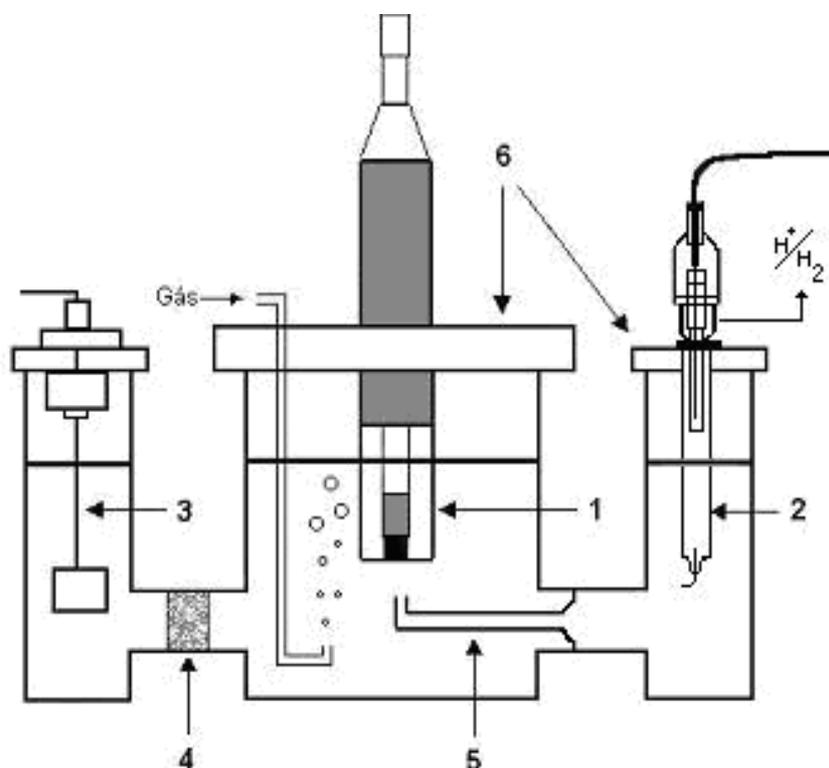


Figura 5. Célula eletroquímica para medidas em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. 1) Eletrodo de trabalho; 2) Eletrodo de referência (ERH); 3) Eletrodo auxiliar (Pt); 4) Placa de vidro sinterizado; 5) Capilar de Luggin; 6) Tampas de Teflon®.

1. Unidade 1, compartimento principal, destinado ao eletrodo de trabalho;
2. Unidade 2, para o eletrodo de referência (Eletrodo Reversível de Hidrogênio - ERH), conectado ao compartimento principal por um capilar do tipo Luggin, cuja função é a de minimizar possíveis quedas ôhmicas entre o eletrodo de trabalho e o de referência.
3. Unidade 3, separado da unidade 1 por uma placa de vidro sinterizado, para acomodação do eletrodo auxiliar.

4.4. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS DE DIFUSÃO DE GÁS - EDG

4.4.1 Tratamento térmico do pó de carbono

O tratamento térmico para a purificação e ativação do pó de carbono (Vulcan XC-72) foi feito em forno tubular com controle de temperatura em atmosfera de argônio a 850 °C por um tempo de 5 h.

4.4.2 Tratamento das membranas

A membrana utilizada foi aquela denominada Nafion® 117 e seu método de tratamento se deu pela permanência por 1 h em H₂O₂ 3 %, depois em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sob aquecimento, e seguida de lavagens sucessivas com água.

4.4.3 Camada difusora

Esta camada foi preparada a partir da mistura de quantidades determinadas de pó de carbono (Vulcan XC-72) e PTFE (PTFE 30, DuPont), na presença de água, em aparelho de ultrassom. Nesta mistura foi feito o controle de pH para posterior filtração em ambos os lados de um tecido de carbono (PWB-3, Stackpole), previamente tratado termicamente a 450 °C seguido de tratamento em HNO₃ (25 %) a 80 °C por 1 h. Após a filtração, o composto

resultante foi levado ao forno a 280 °C por meia hora para remover os agentes dispersante do PTFE e finalmente sinterizado a 330 °C por mais 30 min.

4.4.4 Camada Catalisadora

Para preparar a camada catalisadora, uma suspensão formada com as quantidades desejadas de eletrocatalisador (PtM/C) e de solução de Nafion[®] (forma H⁺) foram depositadas em uma das faces da camada difusora. Nesta etapa, foram utilizados eletrocatalisadores comerciais e aqueles preparados pelos métodos de redução química por Ácido Fórmico e por álcool (etilenoglicol e metanol).

4.5 TESTES EM CÉLULA UNITÁRIA

4.5.1 Montagem do Conjunto Membrana/Eletrodo (MEA)

Os conjuntos membrana/eletrodo foram montados de acordo com a Figura 6. Após a montagem, o conjunto foi colocado numa prensa previamente aquecida a 105°C, com posterior elevação da temperatura até 125 °C, para prensagem com uma pressão de 5 ton (1000 kgf/cm²) por dois minutos.

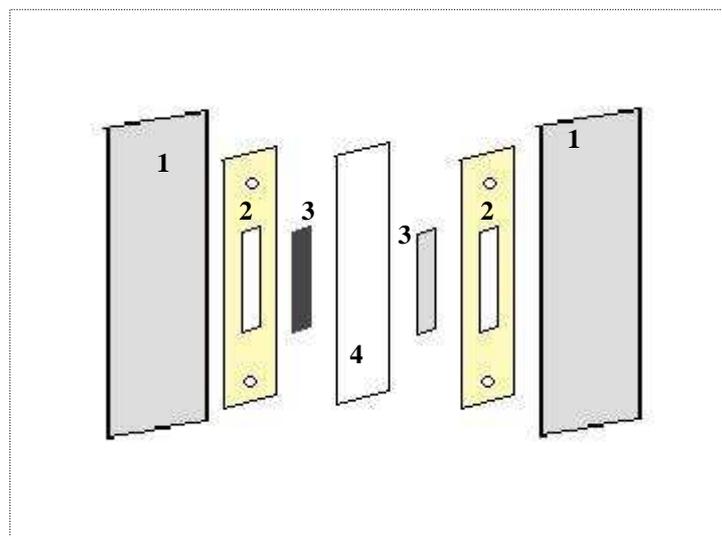


Figura 6. Sistema para prensagem do conjunto eletrodo e membrana. 1) Placas de aço, 2) espaçadores, 3) eletrodos e 4) membrana de Nafion 117.

4.5.2 Montagem da Célula Unitária

Com o MEA montado, o mesmo foi colocado na célula unitária, como mostrado na Figura 7. A célula unitária foi formada por placa de grafites, as quais permitem o contato elétrico e a uniformidade do fluxo de reagentes, e por placas terminais de alumínio, que permitem a coleta da eletricidade e o controle do aquecimento da célula a combustível.

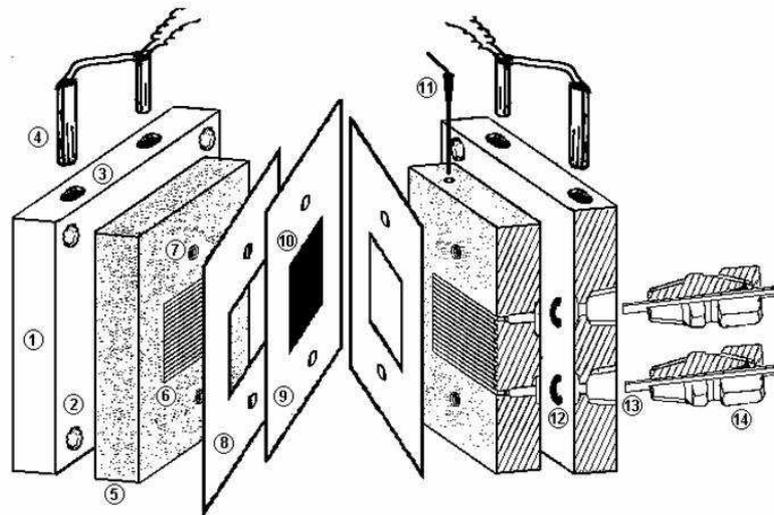


Figura 7. Desenho esquemático da célula unitária de eletrólito polimérico sólido com seus componentes: 1) placa de alumínio; 2) entrada para parafuso; 3) entrada para aquecedores; 4) aquecedores; 5) placa de grafite; 6) distribuidor do fluxo de gás; 7) guia de ajuste; 8) espaçadores; 9) membrana; 10) eletrodo de difusão de gás; 11) termopar; 12) O-ring; 13) tubo de teflon; 14) conectores.

4.5.3 Montagem da célula unitária na estação de testes

A Figura 8 mostra a estação de testes da célula a combustível, modelo ETC-500P da ELETROCELL, composta do sistema de umidificação dos gases reagentes, sistema de aquecimento, sistema de controle de corrente e potencial e sistema de controle de pressão.

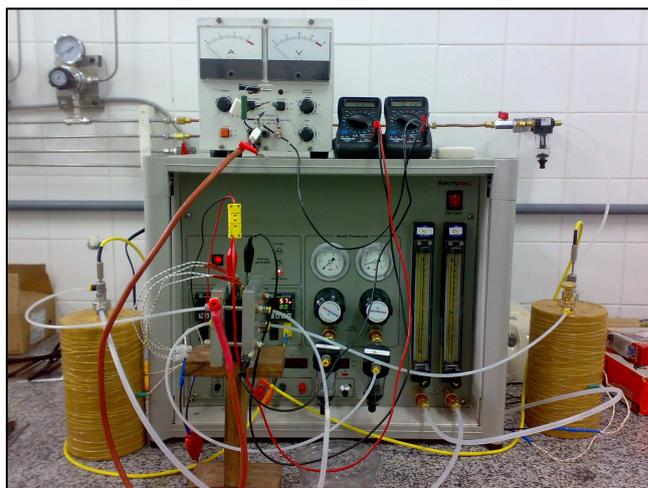


Figura 8. Sistema de uma célula unitária na estação de testes

O fluxo do metanol foi de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e o fluxo de oxigênio de 70 mL min^{-1} , para este último, a pressão sobre o cátodo foi de 1 a 3 atm. O sistema de alimentação do metanol na célula foi realizado com pressão de 5 atm feito por gás nitrogênio. A temperatura de operação da célula e do umidificador de oxigênio variou de 30 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.4 Sistemática de medidas na estação

As medidas foram feitas após a ativação da célula por um período de uma hora em baixas correntes ($I = 150 \text{ mA}$). Uma vez ativada, foi feita um ciclagem na corrente, variando em correntes altas e baixas de modo a simular várias medidas em determinada condição de teste. Em seguida foram plotadas as curvas de polarização através das medidas do potencial em função do aumento da densidade de corrente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de EDX para os eletrocatalisadores preparados pelos métodos MAF, MRE e MRA são mostrados na Tabela 1.

Tabela 2. Composição atômica dos eletrocatalisadores (% Pt:M) Pt:Ru preparados pelos métodos MAF, MRA e MRE

Eletrocatalisador / Método	Relação no EDX
PtRu/C MAF	46,8 : 53,2
PtRu/C MRE	54,3 : 45,7
PtRu/C MRA	54,1 : 45,9
PtRu/C (E-TEK)	47,6 : 52,4
PtMo/C	51,2 : 48,8
PtSn/C	56,3 : 43,7

Os três métodos de preparação, denominados MAF, MRA e MRE são observados na literatura como satisfatórios para síntese de eletrocatalisadores Pt-Ru suportados em carbono de alta área superficial [54, 57, 58].

No método do ácido fórmico (MRE) o ajuste do pH é feito a fim de obter maiores concentrações do segundo metal [55], uma vez que há uma dificuldade na obtenção de partículas de Ru em concentrações acima de 25 % em átomos para o método tradicional com ácido fórmico. Uma possível explicação para esse fato seria a baixa concentração do agente redutor (formiato) que proporciona a redução do Ru, o qual é favorecido em valor de pH muito elevado (~14), onde após adição de álcali na solução proporciona a conversão de RuCl_3 (usado nesse estudo como precursor de rutênio) a $\text{Ru}(\text{OH})_3$, sendo que este pode ser facilmente reduzido na presença do agente redutor.

O método que utilizou como agente redutor o metanol (MRA), mostrou-se eficiente na preparação de eletrocatalisadores PtRu. Nesse método usa-se um surfactante, 3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12), a fim de controlar o tamanho de partículas através do ambiente organizado que esse tensoativo oferece. Já, o método que utiliza o etilenoglicol (MRE), a própria molécula do etilenoglicol oferece estabilidade ao colóide formado pelos metais catalisadores, esse método tem sido bastante utilizado na obtenção de ligas binárias e ternárias para oxidação de metanol e etanol [61, 62].

Os eletrocatalisadores PtSn/C e PtMo/C foram preparados pelo método que utiliza metanol como agente redutor, nas mesmas condições que se preparou os eletrocatalisadores PtRu/C. O método mostrou-se eficiente na obtenção dos catalisadores a partir de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A comparação entre o eletrocatalisador comercial e os eletrocatalisadores preparados pelos métodos acima, mostra que estes métodos fornecem valores muito próximos para a relação (%Pt:M) do eletrocatalisador comercial.

5.1 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS EM MEIA CÉLULA

Os eletrocatalisadores PtRu/C e PtM/C (M: Mo ou Sn) preparados pelos métodos de redução química que utiliza diferentes reagentes redutores como o Ácido Fórmico (MAF), metanol (MRA) e etilenoglicol (MRE) foram avaliados pelas técnicas de voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria.

5.1.1 Voltametria cíclica no eletrólito suporte

O comportamento voltamétrico dos eletrodos PtRu/C 40 % dispersos em carbono de alta área superficial em solução ácida está apresentado nas Figuras 9 e 10. A faixa de potencial varrida está limitada pela estabilidade da molécula de água, que vai de onde se inicia o desprendimento de hidrogênio, a 0,05 V, até o potencial onde começa o desprendimento de oxigênio (~1,0 V).

Na Figura 9, observa-se para o eletrodo Pt/C três regiões bem distintas que é característica da Pt policristalina. No intervalo de potencial 0,05 a 0,35 V vs ERH tem-se um comportamento que é dominado pela adsorção/dessorção de hidrogênio, característico da Pt policristalina em meio ácido. Logo após encontra-se uma região compreendida entre 0,35 a 0,8 V vs ERH onde predominam processos não-faradaicos, característica de uma região de dupla camada elétrica, que é limitada pelo processo de adsorção dissociativa de água, e uma vez que não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, uma corrente constante surge como resposta voltamétrica, formando OH_{ads} em potenciais próximos a 0,8 V, onde se inicia a formação de óxidos de platina [63].

Uma terceira região é então observada em altos potenciais (acima de 0,8 V vs ERH) que está relacionado com oxidação da platina, interação da platina com a água e de adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo [63].

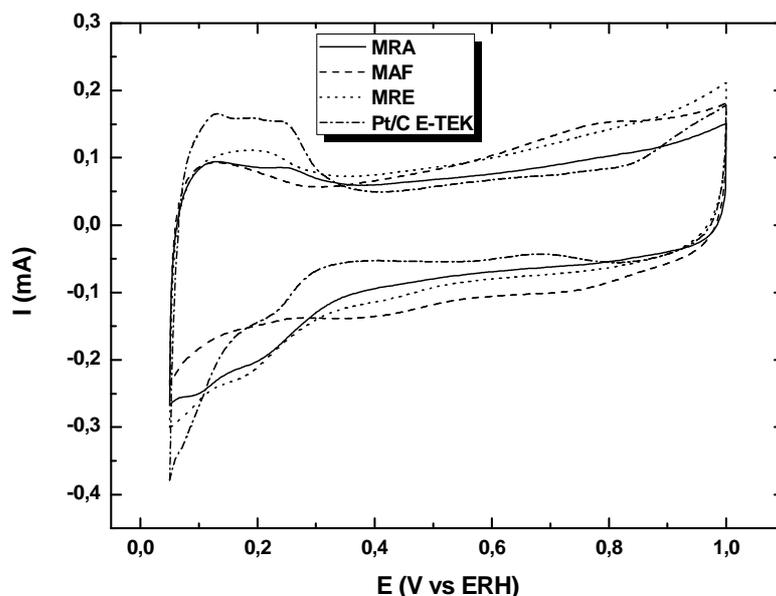


Figura 9. Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtRu/C MAF, MRA e MRE e o comercial Pt/C E-TEK, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 0.5 mol L^{-1}

Nos voltamogramas, observam-se as três regiões pouco definidas, e sem diferenças sensíveis de corrente para os electrocatalisadores preparados num aspecto geral (Figura 10). Por outro lado, observa-se diferença de corrente dos catalisadores preparados quando comparados ao eletrodo de Pt/C (Figura 9), pois electrocatalisadores PtRu apresentam maiores correntes que a platina pura na região da dupla camada, através da contínua formação de óxidos, em especial a baixos potenciais [64].

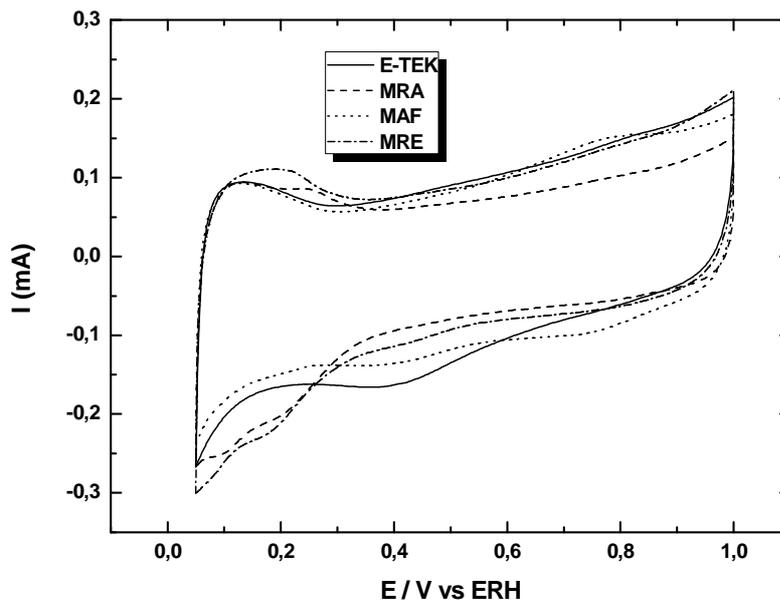


Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores PtRu/C MAF, MRA e MRE e o comercial E-TEK, com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 0.5 mol L^{-1}

Contudo, um aspecto similar da região da dupla camada pode ser observado na comparação com o eletrodo PtRu comercial (Figura 10), o que pode ser explicado pela compensação do tamanho de partícula, como descrito na literatura [61, 64]. Outro aspecto que pode ser mencionado é a influência do oxigênio dissolvido na solução, devido à dificuldade de desoxigenar completamente a solução ou eliminar o oxigênio presentes nos poros do eletrodo.

Eletrocatalisadores com estanho como segundo metal têm sido pouco estudados para oxidação de metanol, sendo mais aplicado, no entanto, para oxidação de etanol, e isso se dá pelo próprio mecanismo da eletrooxidação desses alcoóis sobre electrocatalisadores PtSn suportados ou não em carbono de alta área superficial [62, 65]. Eletrocatalisadores utilizando molibdênio como segundo metal já tem sido uma alternativa para oxidação de metanol, sendo mais eficiente quando é utilizado como terceiro metal ancorado a PtRu suportado ou não em carbono de alta área superficial [66, 67].

A Figura 11 mostra os voltamogramas cíclicos para os electrocatalisadores PtSn/C e PtMo/C preparados por métodos de redução por álcool nos potenciais de 0,05 a 1 V em meio H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a temperatura ambiente.

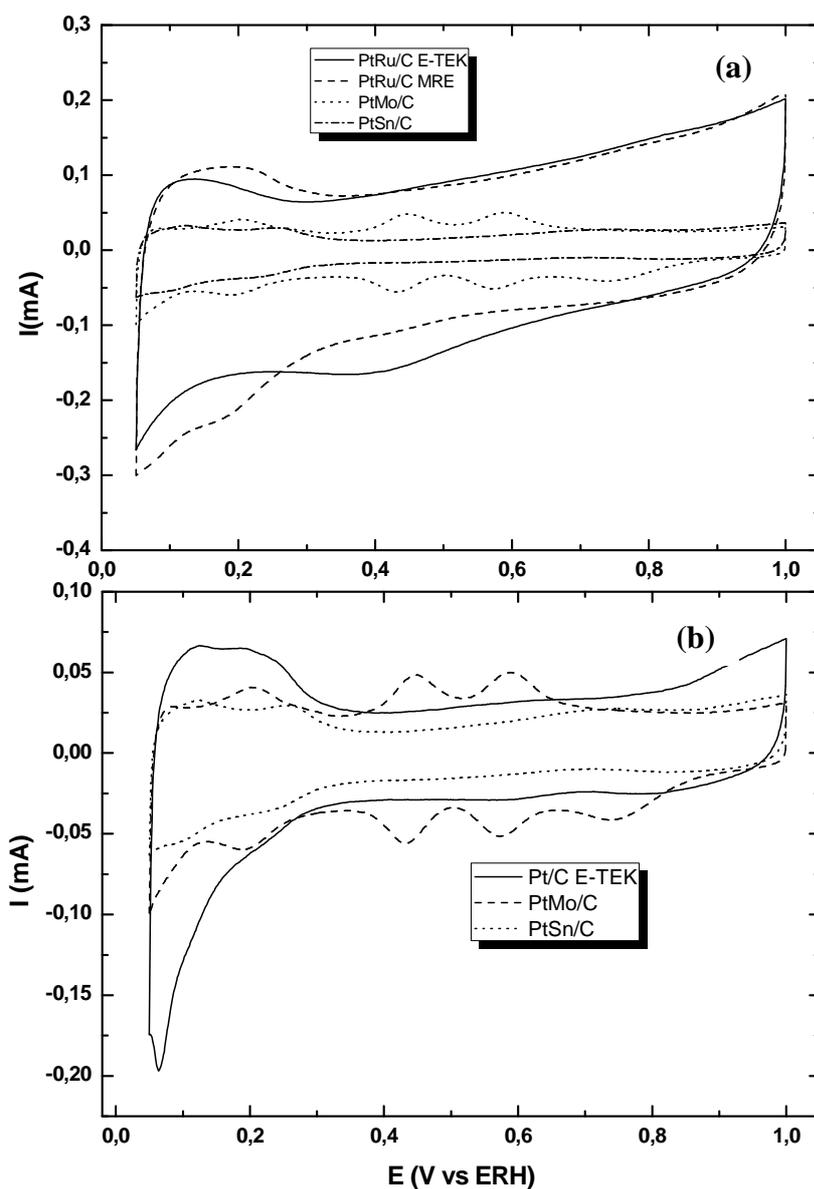


Figura 11. Voltamogramas cíclicos com velocidade de varredura 20 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} dos electrocatalisadores: a) PtRu/C MRE, comercial E-TEK, PtSn/C e PtMo/C e b) PtSn/C e PtMo/C e Pt/C comercial E-TEK, 20 % metal/C.

A região de adsorção-dessorção de hidrogênio é pouco definida (0,05-0,35 V vs. ERH) e as correntes alcançadas são baixas, cerca de 0,1 mA menor quando comparado ao eletrocatalisadores de PtRu MRE e o comercial (Figura 11a). Isso pode estar relacionado à própria característica da estrutura do catalisador, que pode conter degraus na formação da liga [65], o que interfere diretamente na resposta voltamétrica. Contudo, o resultado obtido para a região da dupla camada elétrica (0,35 - 0,8 V vs ERH) do eletrocatalisador PtSn/C possui uma similaridade com a Pt sozinha, Figura 11b, o que se pode concluir que possuem capacitâncias similares, que pode ser devido ao aumento de espécies oxigenadas na superfície do eletrocatalisador.

O voltamograma para o eletrocatalisador PtMo mostrou picos indefinidos ao longo da varredura anódica e catódica até a região da oxidação da platina (acima de 0,8 V vs ERH), umas das possibilidades de tais efeitos pode estar relacionado ao tamanho das partículas ou até mesmo fenômenos eletrônicos. Papageorgopoulos e colaboradores (2002) definiram que o pico simples observado na varredura catódica é particular para esse catalisador, e que poderia estar relacionado aos estados de oxidação do $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{6+}$ [68]. Fato este também citado nos estudos feitos sobre a preparação e a estabilidade de eletrocatalisadores PtMo/C, realizados por Lebedeva e Janssen (2005) [69].

5.1.2 Voltametria na presença do metanol

Nas Figuras 12 e 13 observam-se os voltamogramas da eletro-oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol sobre os eletrodos PtRu preparados pelo MAF, MRA e MRE e sua comparação com Pt/C 20 % E-TEK (Figura 12) e comparação com o catalisador comercial PtRu/C 40 % E-TEK (Figura 13).

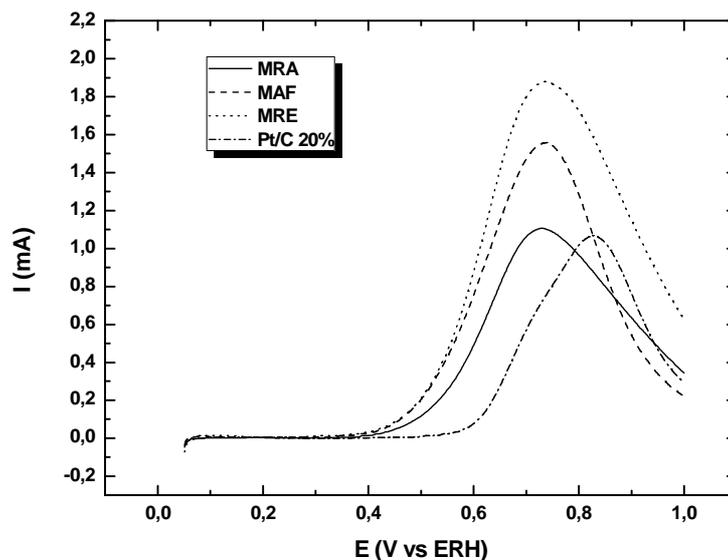


Figura 12. Curva de varredura linear dos eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA, MRE e o comercial Pt/C 20 % E-TEK para oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} em meio $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Na Figura 12 observa-se que entre os potenciais de $0,1 \text{ V}$ a aproximadamente $0,4 \text{ V}$ não há diferença significativa para os catalisadores na eletro-oxidação do metanol, mas um sensível bloqueio na região de hidrogênio ($0,05$ a $0,35 \text{ V vs ERH}$), indicando que a adsorção do metanol se dá em potenciais bem baixos (em torno de $0,05 \text{ V vs ERH}$). O primeiro indício da eletrooxidação do metanol pode ser observado em torno de $0,4 \text{ V}$ e a $0,5 \text{ V vs ERH}$ observa-se uma efetiva eletro-oxidação do metanol. Segundo Wang e colaboradores (2001) e IWASITA (2002), nesse processo surge o principal adsorbato, o monóxido de carbono, como intermediário da oxidação do metanol, e sua oxidação a dióxido de carbono (o que caracteriza a oxidação completa do álcool) se dá pela presença de espécies oxigenadas, geralmente adsorvidas na superfície do segundo metal em baixos potenciais [4, 21].

Os eletrocatalisadores preparados comparados com o comercial Pt/C (E-TEK) mostra uma antecipação de cerca de $0,2 \text{ V}$ na eletrooxidação do metanol, pois a platina sozinha se torna pouco eficiente frente a eletrooxidação do metanol, cuja principal causa se dá pela adsorção de monóxido de carbono, que bloqueia os sítios ativos da platina e

consequentemente bloqueia a oxidação de outras moléculas de metanol. Nesse sistema o desempenho é atribuído à presença do segundo metal, sendo que este deve apresentar baixa energia de ativação da molécula de água, e assim, intermediários, como o CO adsorvido, podem ser facilmente removidos quando oxidados a CO_2 , segundo mecanismo bifuncional [39].

Numa visão geral, o melhor catalisador se caracteriza pela melhor antecipação do potencial na eletrooxidação do metanol. Conforme observado na Figura 12, nenhuma diferença sensível foi observada entre os catalisadores preparados no potencial de eletrooxidação do metanol, porém maiores valores de corrente ao longo da varredura anódica são observados para os eletrocatalisadores preparados pelo método MRE e menores valores de corrente para os eletrocatalisadores PtRu preparados pelo método MRA. Na região de interesse tecnológico (em torno de 0,6 V) observa-se que o material eletródico preparado pelo método MRE apresenta um maior efeito eletrocatalítico e o preparado pelo método MRA um menor efeito eletrocatalítico.

O eletrocatalisador PtRu preparado pelo método MAF apresentou valores de correntes intermediários ao longo do intervalo de potencial. Contudo, pode ser observado que modificações na preparação dos catalisadores, principalmente no processo de redução dos metais e na impregnação sobre o carbono de alta área superficial, valores diferentes de corrente alcançados são observados [46].

Na comparação do eletrocatalisadore preparado com o seu comercial (PtRu/C E-TEK, 40% de metal sobre carbono), mostrado na Figura 13, observa-se que o início da eletrooxidação do metanol começam para ambos os eletrodos em torno de 0,4 V.

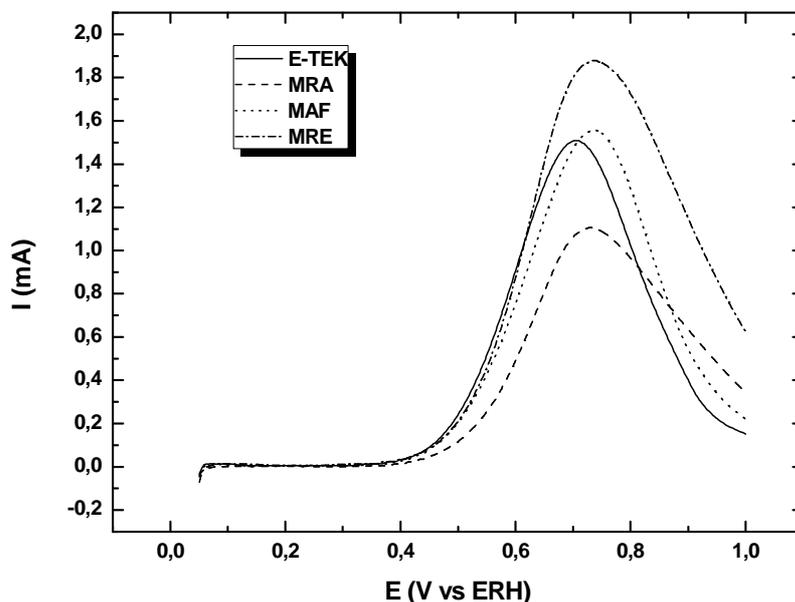


Figura 13. Curva de varredura linear dos eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA, MRE e o comercial PtRu/C E-TEK para oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 13 pode-se observar um pequeno retardo na efetiva eletrooxidação do metanol para o catalisador PtRu MRA quando comparado ao catalisador comercial, ainda que cargas de rutênio sejam consideravelmente semelhantes. Segundo Lizcano-Valbuena e colaboradores (2002 e 2003), a estreita relação entre o desempenho eletroquímico e a morfologia dos electrocatalisadores pode estar relacionada ao tamanho das partículas e aos diferentes métodos de preparação [46,70].

O desempenho eletroquímico também sofre alterações com a natureza do segundo metal, pois a exigência básica de fornecer espécies oxigenadas a potenciais menos positivos em relação à platina é característica particular para cada metal.

A Figura 14 mostra o voltamograma da eletrooxidação de metanol 1 mol L^{-1} , entre os potenciais 0,05 a 1 V, com diferença na natureza do segundo metal. Assim como já observado para o electrocatalisadores PtRu/C, os electrocatalisadores PtSn/C e PtMo/C possuem inibição

de picos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio, o que caracteriza o início da adsorção do metanol sobre a superfície do metal.

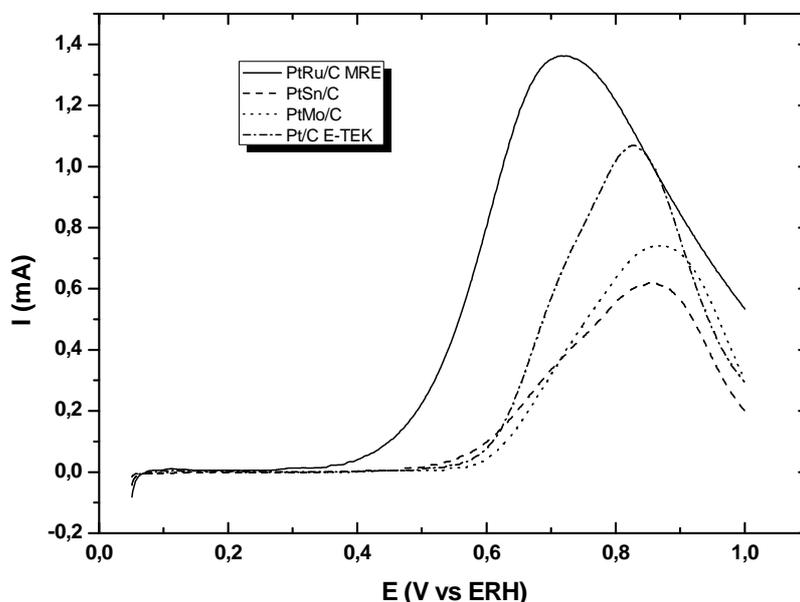


Figura 14. Curva de varredura linear dos eletrodos PtSn/C e PtMo preparados, PtRu/C MRE e Pt/C E-TEK para oxidação de metanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura 2 mV s^{-1} em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A efetiva eletrooxidação do metanol para os eletrocatalisadores contendo estanho e molibdênio é notada em potencial perto de $0,5 \text{ V}$, com atraso de $0,2 \text{ V}$ comparado ao eletrocatalisador PtRu/C preparado. Considerando potenciais acima de $0,6 \text{ V}$, têm-se valores de corrente relativamente maiores para PtMo do que para PtSn. Ambos os eletrocatalisadores apresentaram respostas voltamétricas semelhantes ao longo da varredura anódica. Tais efeitos podem estar relacionados a vários fatores que podem ser decorrentes, por exemplo, do método de preparação, sendo, neste caso, a natureza do catalisador e a dispersão do material eletródico sobre o suporte de carbono variáveis que contribuem para tais efeitos.

A comparação direta da natureza do eletrocatalisador, não visa identificar o catalisador mais eficiente frente à eletrooxidação do metanol, pois análises específicas e condições

semelhantes seriam necessárias, porém a análise prévia de tais eletrocatalisadores é válida, uma vez que a resposta voltamétrica é única para cada eletrocatalisador. Nesse sentido não houve uma melhora no desempenho eletroquímico com a utilização de Sn e Mo, no que se refere à antecipação da eletrooxidação do metanol comparado ao eletrocatalisador PtRu/C e Pt/C E-TEK. Tais resultados precisam ser complementados com estudos de caracterização física, principalmente no aspecto morfológico para identificar quais as possíveis causas desse efeito na utilização desses metais.

Alguns resultados prévios com emprego de PtSn/C como eletrocatalisador geram resposta voltamétrica melhor quando comparados ao eletrocatalisador Pt/C E-TEK ou ao preparado [62, 71], o que é coerente segundo a exigência mais básica do segundo metal.

Kim e colaboradores (2008) identificaram uma contribuição sensível devido a quantidade de estanho presente na liga em relação ao desempenho eletroquímico na curva voltamétrica, ou seja eletrocatalisadores com maior quantidade de estanho, em proporções de Sn:Pt (2:1, 3:1 e 4:1) apresentam uma melhor antecipação no potencial (V vs. Ag/AgCl) para oxidação do metanol, em condições específicas. O efeito do estanho em relação à platina pode estar relacionado a modificações na estrutura geométrica e eletrônica com a adição de estanho à liga [71].

O efeito da quantidade de molibdênio foi verificado em estudo realizado por Neto e colaboradores (2003), em condições semelhantes ao realizado nesse estudo [36]. Estes autores perceberam o efeito contrário ao observado para esse catalisador em relação ao conteúdo de estanho, pois a melhor antecipação da eletrooxidação do metanol se deu em eletrocatalisadores com quantidade de 10% de molibdênio na liga PtMo. O que mostra uma alta atividade catalítica desse material quando comparado a quantidade de molibdênio acima de 10 %, tal efeito pode estar relacionado com a dispersão do eletrocatalisador no suporte.

Contudo em potenciais elevados a sua atividade diminui e passa a ter menores valores de correntes em relação a um conteúdo de 40 % de molibdênio.

5.1.3 Cronoamperometria

O estudo da estabilidade dos eletrodos perto de uma situação estacionária pode ser visualizado na técnica cronoamperométrica. Os resultados obtidos são observados na região de interesse tecnológico (0,6 V) conforme Figura 15.

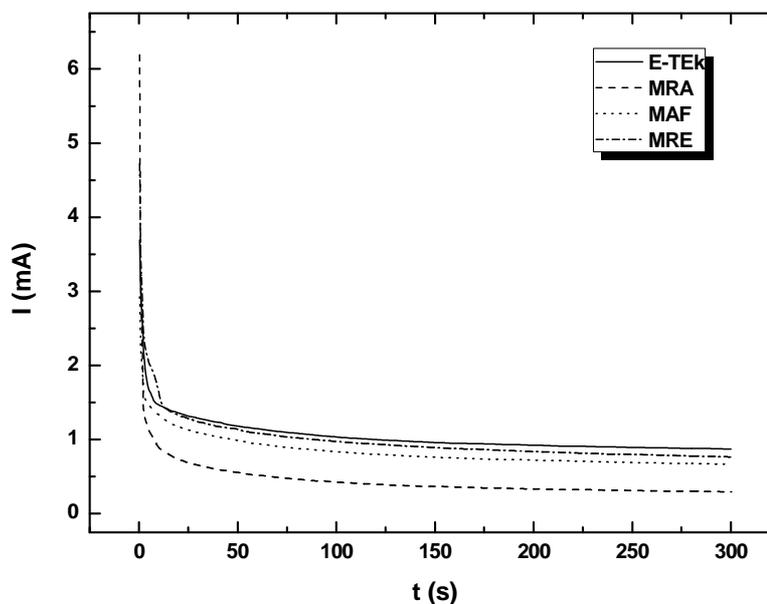


Figura 15. Cronoamperogramas da oxidação do metanol sobre os eletrodos PtRu preparados pelos MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK a 0,6 V vs. ERH em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por tempo de 300 s

No cronoamperograma pode ser observado a influência do método empregado. O comportamento inicial, com a queda rápida da alta corrente, é atribuído ao acúmulo de adsorbatos na superfície do eletrocatalisador, o que dificulta as etapas reacionais da oxidação do metanol. O eletrocatalisador PtRu preparado pelo MRE apresentou um maior valor de

corrente (0,9 mA), bem próximo ao PtRu/C E-TEK e o preparado pelo MRA apresentou um menor valor (0,3 mA). Em tempos acima de 250 s observam-se pequenas variações na corrente, o que caracteriza um comportamento quase-estacionário para os eletrodos, confirmando a estabilidade desses materiais.

O comportamento perto de uma situação estacionária para os eletrocatalisadores de natureza diferente em relação ao segundo metal é observado na Figura 16.

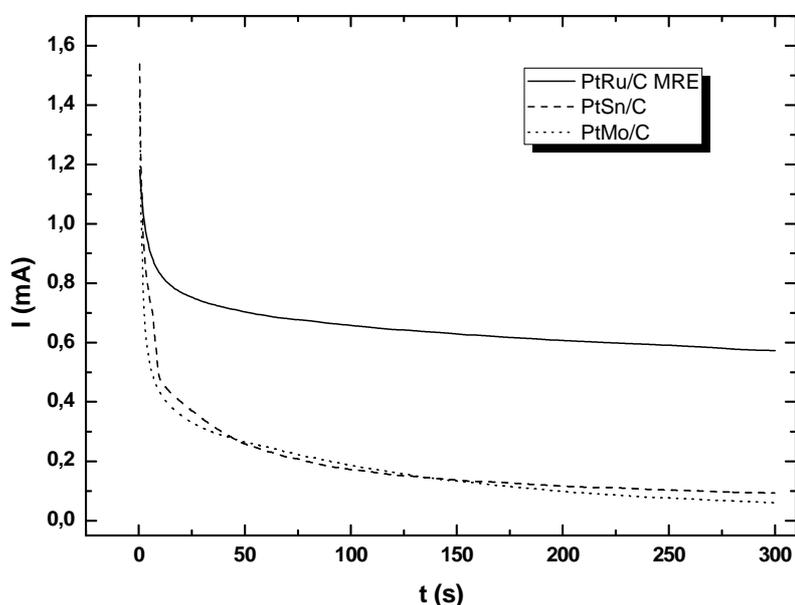


Figura 16. Cronoamperogramas da oxidação do metanol sobre os eletrodos PtMo/C e PtSn/C preparados e PtRu/C MRE 0,6 V vs ERH em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} por tempo de 300 s

A adsorção de espécies sobre a superfície do eletrocatalisador pode ser observado em decorrência da queda no valor da corrente para ambos os ânodos PtSn/C e PtMo/C, e sendo que acima de 200 s é observado uma pequena variação da corrente de ambos os eletrodos, permanecendo estáveis a partir desse tempo. Contudo foram obtidos valores baixos de corrente quando comparado a PtRu MRE, com 0,1 mA e 0,08 mA para PtSn e PtMo respectivamente, mostrando que estes eletrodos são menos eficientes na oxidação do metanol.

5.2 EXPERIMENTOS EM CÉLULA A COMBUSTÍVEL UNITÁRIA

Os experimentos foram conduzidos em célula unitária nas condições operacionais descrito na metodologia. A área dos eletrodos corresponde a $4,62 \text{ cm}^2$, e para todas as medidas realizadas foi utilizado Pt suportada em carbono de alta área superficial, comercial (E-TEK) como eletrocatalisador catódico e para efeito de comparação PtRu suportada em carbono de alta área superficial, comercial (E-TEK) como eletrocatalisador anódico.

5.2.1 Estudo do efeito da temperatura

Estudos em célula a combustível unitária que operam com metanol têm indicado que melhoras no desempenho da célula são observadas com o aumento da temperatura da célula, com uma melhor promoção das reações eletroquímicas. Entretanto, esse desempenho está diretamente relacionado ao catalisador utilizado e as melhores condições operacionais do conjunto membrana/eletrodo (MEA), ou seja, a combinação desses fatores conduz a um melhor desempenho das células a combustível. As medidas foram feitas variando a temperatura da célula de 30 a 90 °C, com a temperatura do umidificador do oxigênio seguindo esta mesma variação. Os eletrocatalisadores usados foram PtRu/C preparados pelos métodos MAF, MRA e MRE e comparados a PtRu/C E-TEK.

A Figura 17 mostra o efeito da temperatura no desempenho da célula a combustível alimentadas com metanol na concentração de 2 mol L^{-1} , com os eletrocatalisadores preparados pelos diferentes métodos.

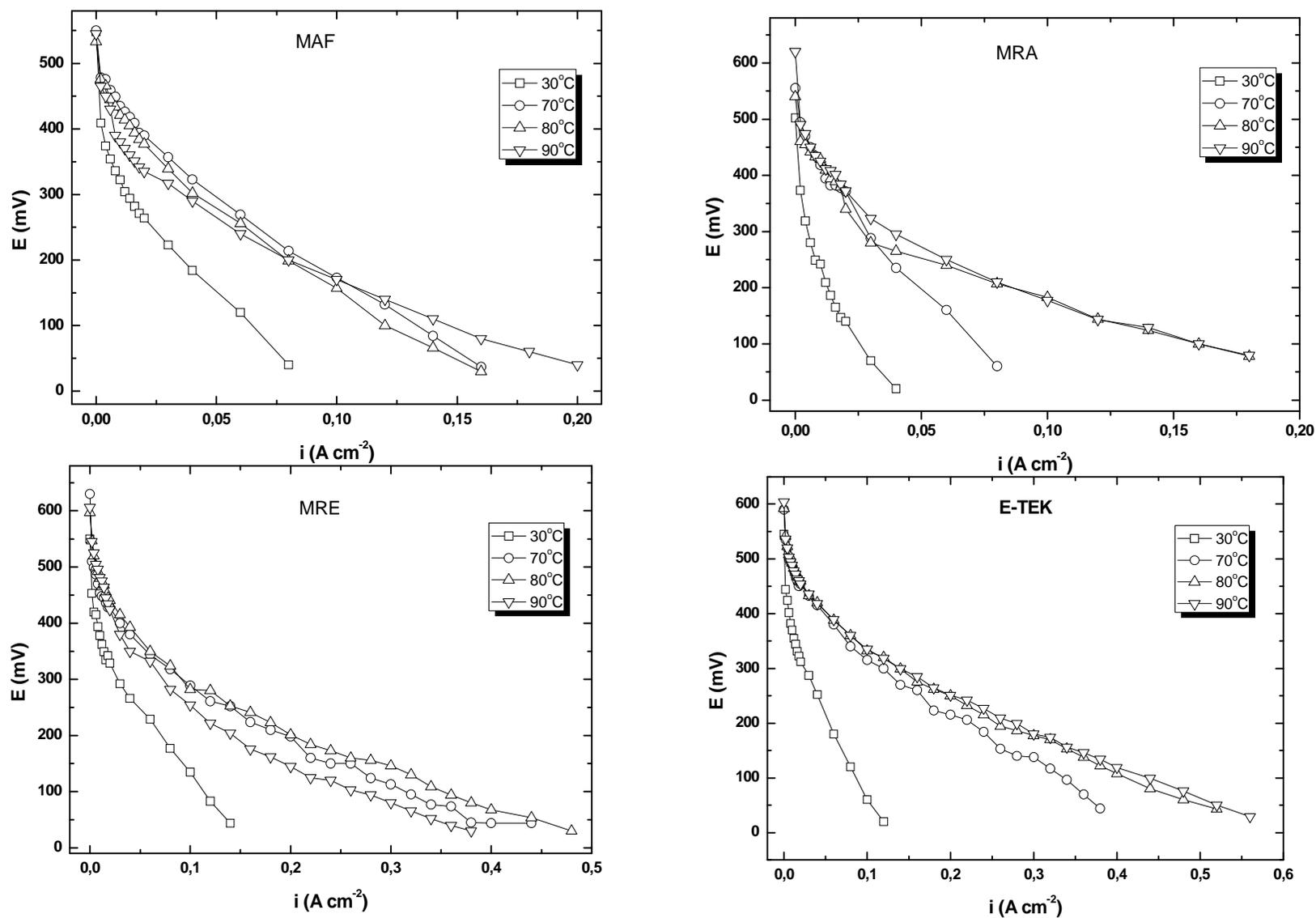


Figura 17. Curva de potencial vs. densidade de corrente com eletrodos PtRu /C preparados pelos métodos MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com $1\ mgPtcm^{-2}$, 15% Nafion® e 40% metal/C. Camada difusora 15% PTFE

De um modo geral, todos os eletrocatalisadores preparados (MAF, MRA e MRE) apresentaram uma atividade catalítica crescente com o aumento da temperatura e que são análogas ao PtRu/C E-TEK, principalmente nas temperaturas de 70-90 °C. Nestas temperaturas, não são observadas diferenças significativas para maiores densidades de corrente, mas bastante significativas quando comparadas à temperatura próxima a ambiente.

Na região de baixas densidades de correntes, onde perdas por ativação ocorrem em função da própria promoção (cinética) dos elétrons na interface eletrólito/catalisador é característico um maior desempenho quando a reação ocorre em temperaturas elevadas, podendo-se esperar um desempenho maior na temperatura de 90 °C por parte dos eletrocatalisadores. Contudo, sabe-se que o aumento da temperatura contribui para o processo de cruzamento do metanol (*crossover*) através da membrana, uma vez que esta não é totalmente impermeável, interferindo na reação de redução do oxigênio (RRO), o que provoca uma perda maior no potencial da célula, uma vez que faz competição com a RRO [34].

Na região de densidade de corrente próxima a $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, conforme Figura 17, onde perdas por resistência ôhmica acontecem, observa-se que o efeito da temperatura se torna bastante significativo, influenciando diretamente no potencial medido na célula. Todos potenciais obtidos na temperatura de 80 °C foram como segue: PtRu/C (MRE), $E = 282 \text{ mV}$; PtRu/C (MRA), $E = 183 \text{ mV}$; PtRu/C (MAF), $E = 282 \text{ mV}$. Tais potenciais são menores quando comparados ao comercial PtRu/C E-TEK, $E = 332 \text{ mV}$ na mesma temperatura.

Em densidade de corrente de $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$, os potenciais obtidos na temperatura de 90°C foram iguais ou menores àqueles obtidos a 80°C, o que evidencia ainda mais o processo do *crossover* favorecido pelo aumento da temperatura. Vale lembrar que na temperatura de 90°C considera-se também que a membrana começa a secar, o que interfere na sua atividade de condução protônica, com isso um aumento no fluxo de metanol em direção ao cátodo é observado, competindo com o arraste eletrosmótico promovido pelos prótons [72].

Na Figura 18 observa-se que na região de densidade de corrente menor que $0,03 \text{ A cm}^{-2}$ são observadas diferenças no potencial da célula entre os electrocatalisadores preparados à medida que se aumenta a densidade de corrente. O electrocatalisador PtRu/C MRE apresentou o melhor desempenho em toda variação da corrente e especificamente em densidades de corrente maiores que $0,03 \text{ A cm}^{-2}$ seu desempenho foi superior comparado ao comercial E-TEK, alcançando densidade de potência máxima em torno de $14,5 \text{ mW cm}^{-2}$ e estando acima de todos os outros electrocatalisadores.

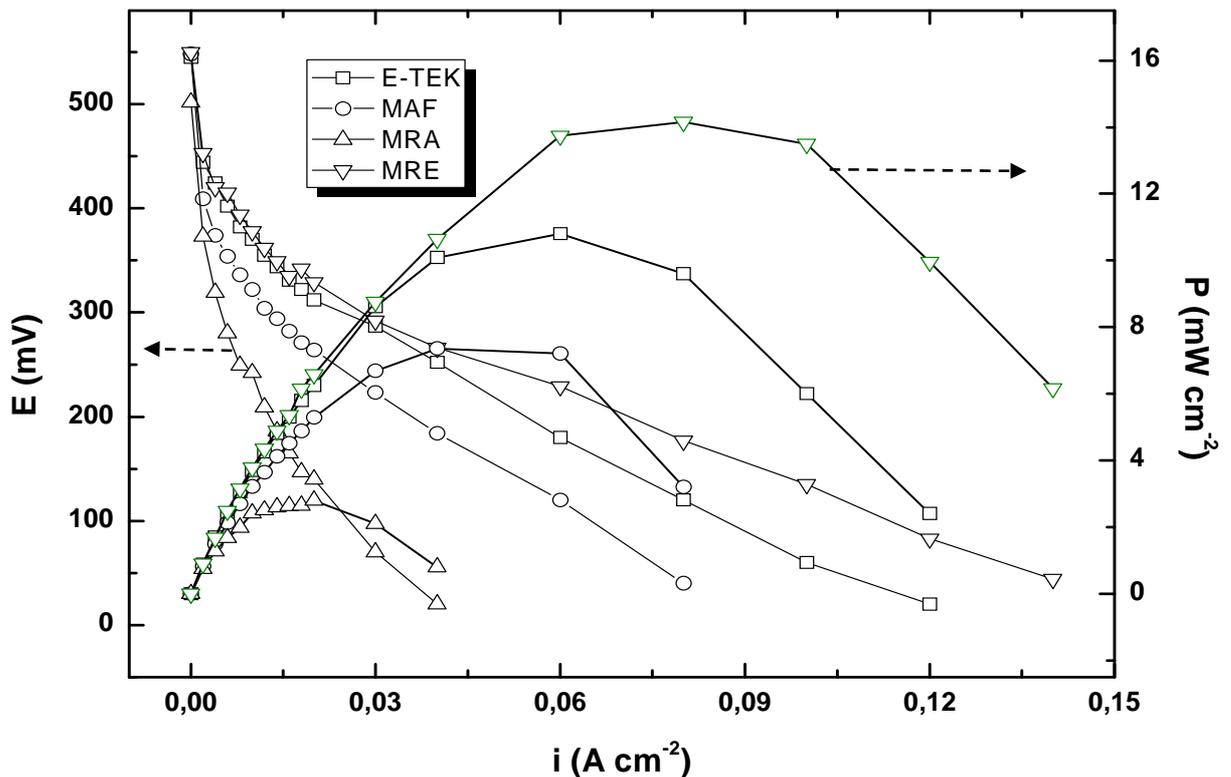


Figura 18. Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com eletrodos PtRu preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm^{-2} , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

Nesse sentido, tem-se em ordem decrescente de densidade de potência: PtRu MRE > PtRu E-TEK > PtRu MAF > MRA, mostrando que o MRE é mais eficiente na preparação dos electrocatalisadores. Estudos mais detalhados podem ser feitos, por exemplo com relação a forma estrutural do catalisador, possibilitando ter uma compreensão mais clara de como o método influencia.

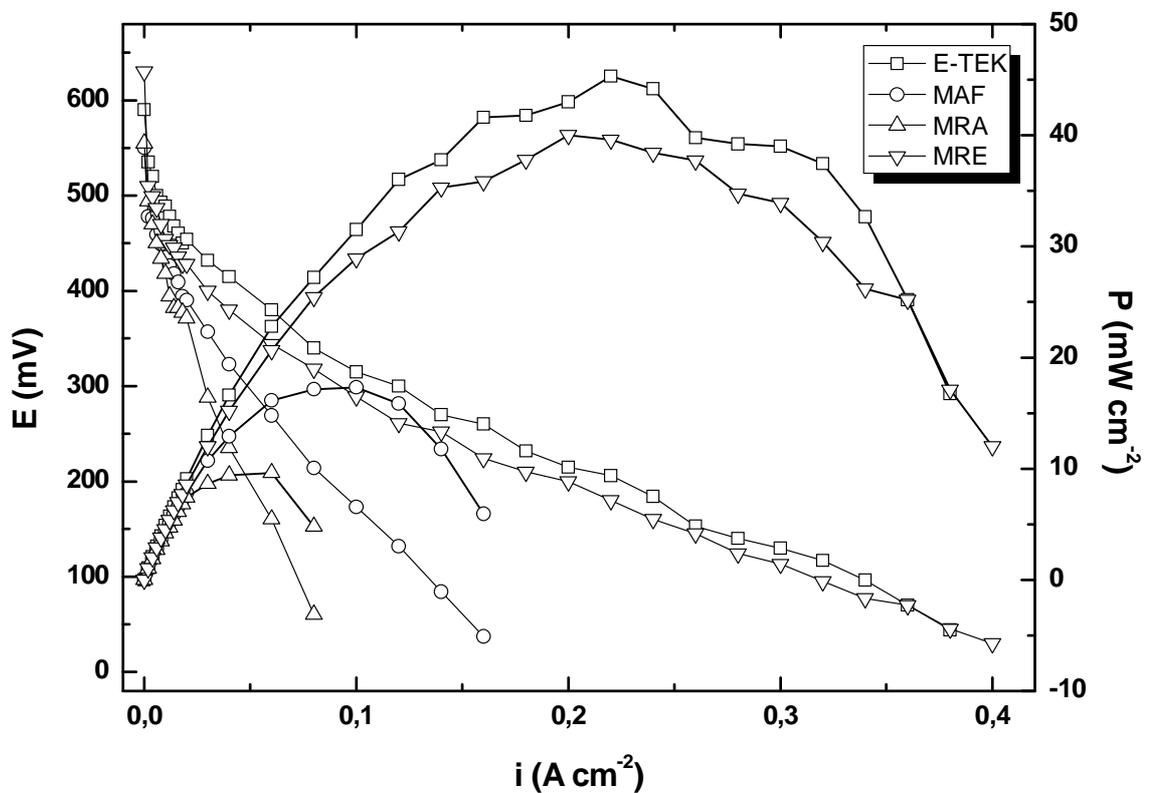


Figura 19. Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a 70 °C com eletrodos PtRu preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm⁻², 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

A 70 °C (Figura 19), a tendência observada para desempenho dos electrocatalisadores PtRu/C MAF e PtRu/C MRA permanece como descrito anteriormente, embora haja aumento em suas potências máximas adquiridas. Uma inversão de desempenho é observado entre os

eletrocatalisadores PtRu/C MRE e o comercial E-TEK, porém ainda pouco significativo, mostrando que somente para temperaturas mais elevadas o PtRu/C MRE é mais ativo.

Na Figura 20 são apresentadas as curvas de E vs i e P vs i para temperaturas da célula de 80 e 90 °C. Observa-se um desempenho eletroquímico semelhante para os eletrocatalisadores PtRu/C MRA e PtRu/C MAF, com densidades de potências máximas de 18,30 mW cm⁻² a 80 °C e 18,06 mW cm⁻² a 90 °C para PtRu/C MRA e 15,92 mW cm⁻² e 16,8 mW cm⁻² a 80 e 90°C, respectivamente, para PtRu MAF. Porém, foi observado uma maior diferença entre os eletrocatalisadores PtRu/C MRE e o PtRu/C E-TEK à medida que se aumentou a temperatura, sendo a diferença a 90 °C de aproximadamente 26 mW cm⁻², conforme Figura 20. Não existe uma definição clara da metodologia de preparação dos eletrocatalisadores comerciais, portanto análises morfológicas em relação ao desempenho seriam necessárias para melhor caracterização desses eletrocatalisadores, pois segundo Lizcano-Valbuena e colaboradores (2003) tal relação é verdadeira [46].

Os desempenhos eletroquímicos principalmente em temperaturas elevadas são próximas daqueles encontrados por Lizcano-Valbuena e colaboradores (2002, 2003) [46, 70], utilizando somente eletrocatalisadores PtRu/C preparados pelo método do Ácido Fórmico ou com modificação no mesmo e também dos estudos de PtRu realizado por Coutanceau e colaboradores (2008) [73].

Surampundi e colaboradores (1994) estudaram a influência da concentração de metanol principalmente em temperaturas de 60-90 °C, onde a alimentação do metanol se deu em fase líquida, e mostrou que os melhores resultados estão na faixa de 80 a 90 °C e com metanol a 2 mol L⁻¹ [74].

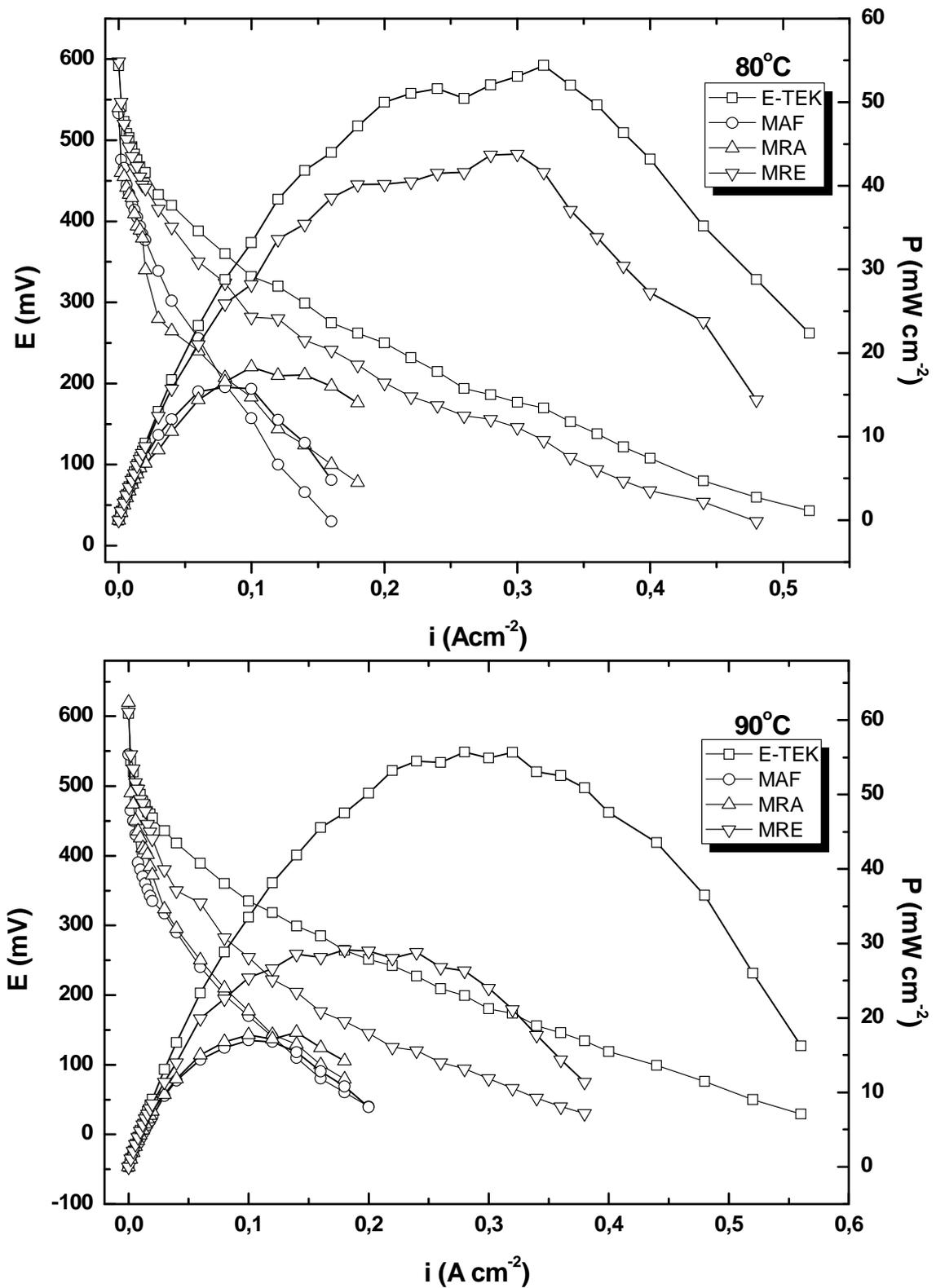


FIGURA 20. Curva de potencial vs densidade de corrente e densidade de potência vs densidade de corrente a 80 e 90 °C com eletrodos PtRu preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm^{-2} , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

A alimentação do metanol na fase gasosa também pode ser verificada em outros estudos [75], sendo os melhores resultados obtidos em temperatura de 130 °C e com oxigênio pressurizado. Entretanto, há limitações quando se trabalha em temperaturas elevadas como a própria secagem da membrana e utilização de maiores pressões (5 atm) no lado do cátodo, além da impossibilidade de aplicação em equipamentos portáteis, onde as temperaturas ficam em torno 70 °C e pressões próximas a ambiente.

Dos dados obtidos para o efeito da temperatura em relação ao desempenho eletroquímico observa-se efeito contrastante no potencial, principalmente em temperaturas elevadas (80-90 °C), conforme as figuras acima, verificando-se que o potencial a 90 °C ao longo da curva de polarização é menor que o apresentado para 80 °C. Este efeito pode ser explicado pela maior permeabilidade do metanol em temperaturas mais altas, provocando uma competição do metanol com a redução do oxigênio.

5.2.2 Estudo do efeito da pressão parcial do oxigênio

Diante desse quadro, muitos trabalhos utilizam sistemas de pressurização no compartimento do cátodo, favorecendo a RRO. As medidas realizadas nessa etapa utilizam variação de pressão do lado do cátodo, utilizando eletrocatalisadores preparados PtRu/C MAF/C, PtRu/C MRA, PtRu/C MRE e PtRu/C E-TEK como ânodo e Pt/C como cátodo e solução de metanol a 2 mol L⁻¹, em temperaturas elevadas.

A Figura 21 mostra o efeito da pressão do oxigênio no lado do cátodo em relação ao desempenho eletroquímico em células unitárias variando a temperatura da célula, que é sempre igual ao do umidificador de oxigênio, de 70, 80 e 90 °C, para o eletrocatalisador PtRu MRE. Em baixas densidades de corrente, observa-se que o comportamento das curvas são muitas próximas entre si, exceto para a temperatura de 90 °C, onde o potencial inicial é

superior aos demais. Para altas correntes, segue o mesmo comportamento, a não ser para o caso em que a temperatura está a 80 °C e 3 atm. Neste caso, pode-se considerar que existe uma compensação da pressão que diminui a permeabilidade do metanol. Além disso, nesta temperatura o eletrólito está em condições de boa hidratação, levando a processos de transporte mais eficientes no interior da membrana.

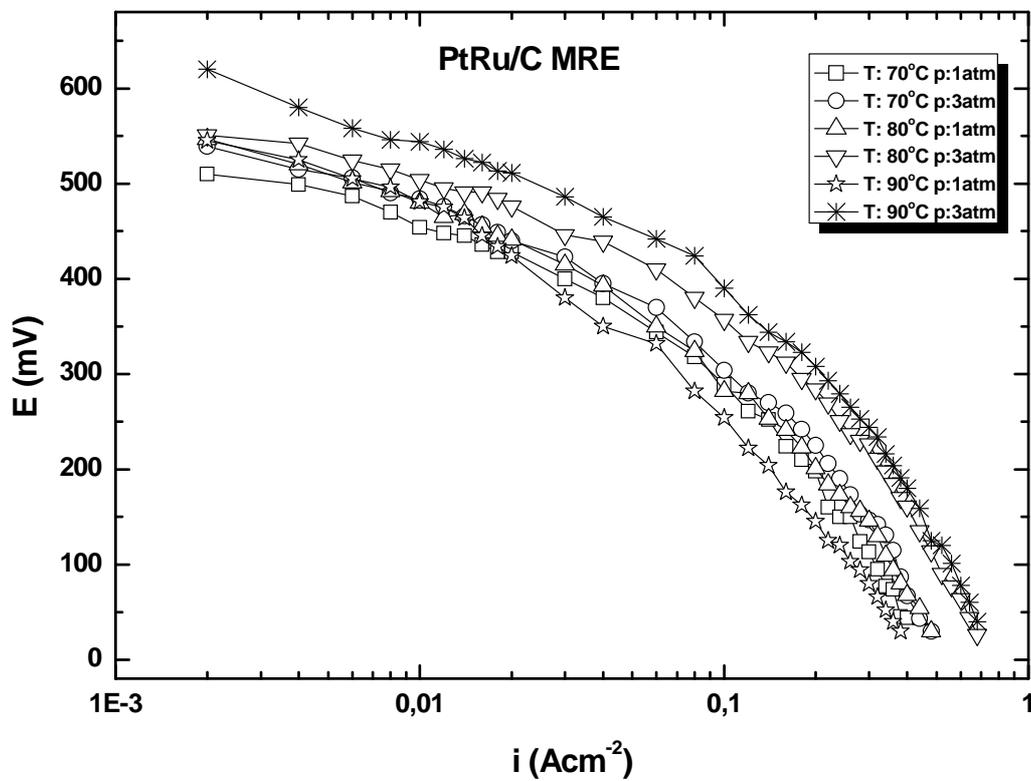


Figura 21. Curva de potencial vs densidade de corrente a 70, 80 e 90 °C com variação de pressão de 1 e 3 atm no lado do cátodo, com eletrodos PtRu preparado MRE. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm⁻², 15 % Nafion® e 40% metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

Assim, como observado na Figura 21, existe uma melhora no desempenho eletroquímico quando se pressuriza o oxigênio no lado do cátodo, concomitante ao aumento da temperatura, principalmente em maiores densidades de corrente. Além disso, em elevadas densidades de corrente os efeitos por transporte de massa são mais evidentes, necessitando de mais reagente na interface eletrodo/eletrólito, o que é melhorado quando se pressuriza a entrada do oxidante fazendo com que atinja mais facilmente os sítios ativos da platina [7].

Considerando a situação em que *crossover* de metanol é mais efetivo, ou seja, nas temperaturas de 80 e 90 °C, a Figura 22 mostra o comportamento entre os catalisadores preparados pelos métodos MAF, MRA e o PtRu/C E-TEK.

Verifica-se uma melhora no desempenho em toda variação de corrente para a temperatura de 90 °C quando se pressuriza o oxigênio em 3 atm, principalmente para maiores densidades de corrente. Uma exceção é verificada para o eletrocatalisador preparado MRA, que apresentou o pior desempenho. A curva de polarização para temperatura de 80 °C com pressão parcial do oxigênio de 3 atm apresentou pouca diferença da 90°C, com mesma pressão, em baixas densidades de corrente, porém a diferença aumentou com o aumento da densidade de corrente nos eletrocatalisadores PtRu MRE e o PtRu/C E-TEK, passando a curva obtida em 80 °C apresentar desempenho inferior a de 90 °C.

Exceto para PtRu/C MRA, todos os catalisadores apresentaram melhor desempenho quando a pressão de O₂ foi aumentada. Isto se deve ao fato, de que em altas pressões, o efeito provocado pela pressão é mais importante que o *crossover* do metanol, mesmo que nesta temperatura o eletrólito possa secar mais rápido.

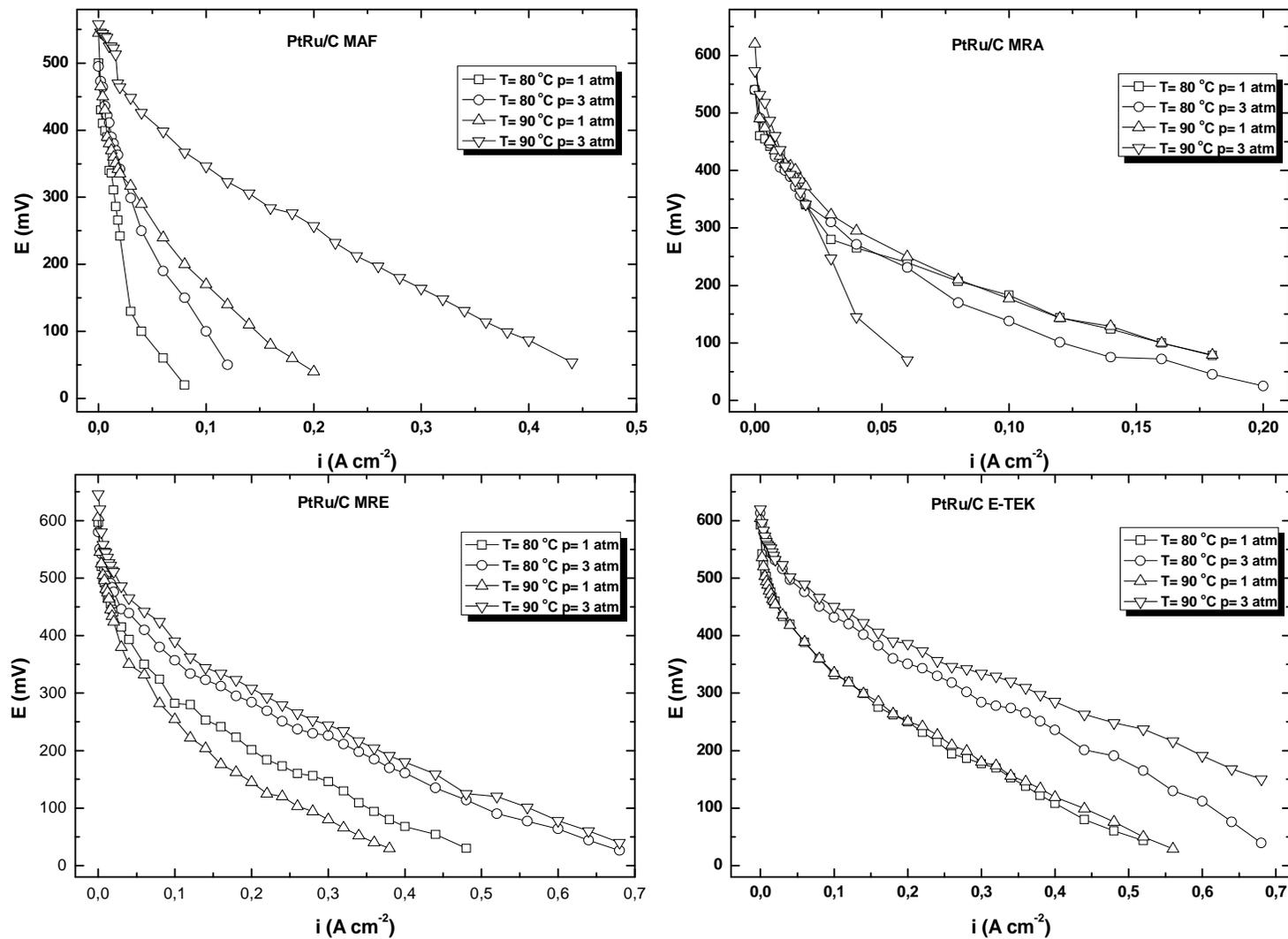


Figura 22. Curva de potencial vs densidade de corrente com eletrodos PtRu /C preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK, com pressão 1 e 3 atm no cátodo. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com $1\ mgPt\ cm^{-2}$, 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

Além disso, com o aumento da pressão o potencial do cátodo deve ser maior como consequência do aumento do potencial reversível da reação de redução de oxigênio (RRO), como predito pela equação de Nernst [76], combinado com um aumento da densidade de corrente de troca (i_o da equação $E^o = E^r + b \log i_o$) devido ao aumento da solubilidade do gás.

Dessa forma, o potencial da célula com a pressão a uma dada densidade de corrente é devido a uma melhora da cinética da RRO, que é esperada de acordo com a equação:

$$\Delta E = b \log (p_2/p_1)$$

onde, p_2 e p_1 são as pressões parciais maior e menor do gás oxidante, respectivamente e b é a inclinação de Tafel da RRO. Em altas pressões ocorre também um melhor fornecimento de reagentes, o que permite atingir sítios ativos próximos à superfície frontal do eletrodo, que é a zona de predominância da reação em mais altas densidades de corrente [77].

Por outro lado, em densidades de corrente mais baixas verifica-se que não ocorre uma melhora significativa no desempenho do sistema, como era esperado por uma melhora na cinética das reações devido ao aumento da temperatura, o que pode ser devido ao maior cruzamento do metanol do ânodo para o cátodo. Em maiores densidades de corrente este efeito é menos pronunciado devido ao consumo mais rápido do reagente na interface com a membrana.

A Figura 23 mostra as curvas de densidade de potência vs. densidade de corrente a 80 e 90 °C com pressão de 3 atm no lado do cátodo para os diferentes eletrocatalisadores PtRu preparados e o PtRu/C E-TEK.

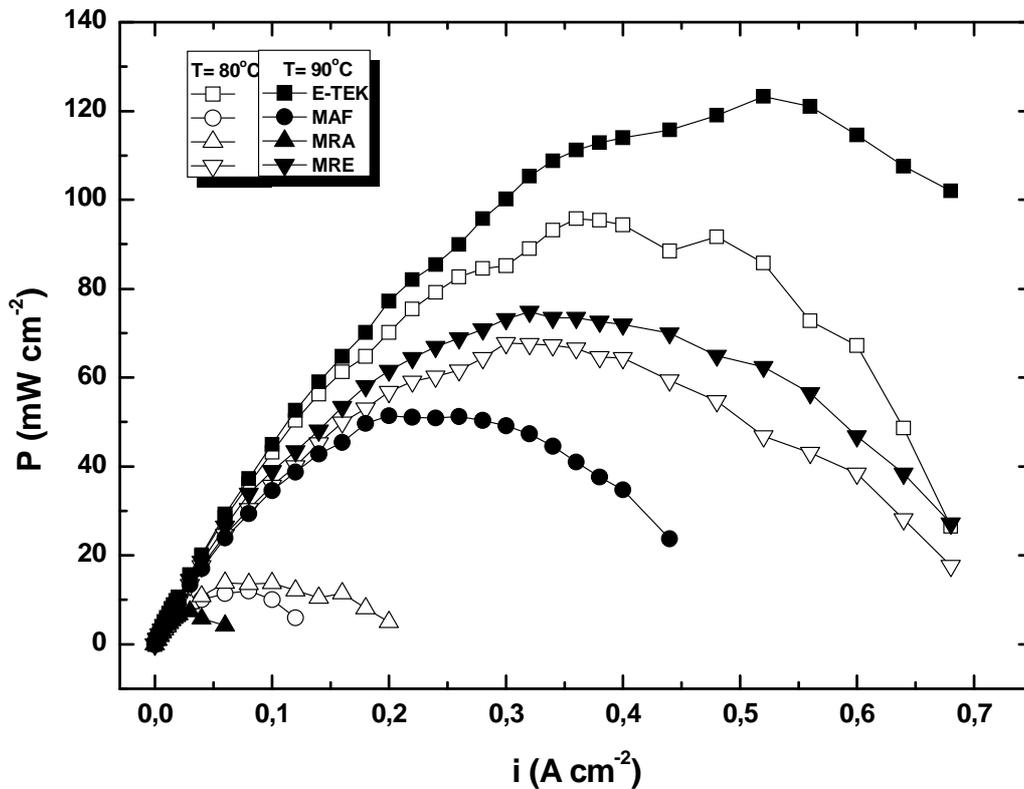


Figura 23. Densidade de potência vs. densidade de corrente a 80 e 90 °C com eletrodos PtRu/C preparados MAF, MRA e MRE e o comercial PtRu/C E-TEK com pressão 3 atm do lado do cátodo. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm⁻², 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

As maiores densidades de potência foram alcançadas com pressão de 3 atm do lado do cátodo na temperatura a 90 °C, com exceção para PtRu/C MRA, que de acordo com a Figura 22 apresentou um comportamento diferente, sendo que para este electrocatalisador a potência máxima alcançada foi de 13,86 mW cm⁻² a 80 °C. Os electrocatalisadores PtRu MAF, MRE e o potencial E-TEK apresentaram potências máxima de 51,22, 74,88 e 123,24 mW cm⁻² a 90 °C, respectivamente.

5.2.3 Estudo do efeito da natureza do eletrocatalisador

A região eletroquimicamente ativa no eletrodo é uma zona trifásica, caracterizada pela presença do eletrólito, de partículas de catalisador e do gás reagente (Figura 16). Somente esta zona trifásica é eletroquimicamente ativa. Assim, tem sido observado que a natureza do catalisador é um fator importante ao ser considerado.

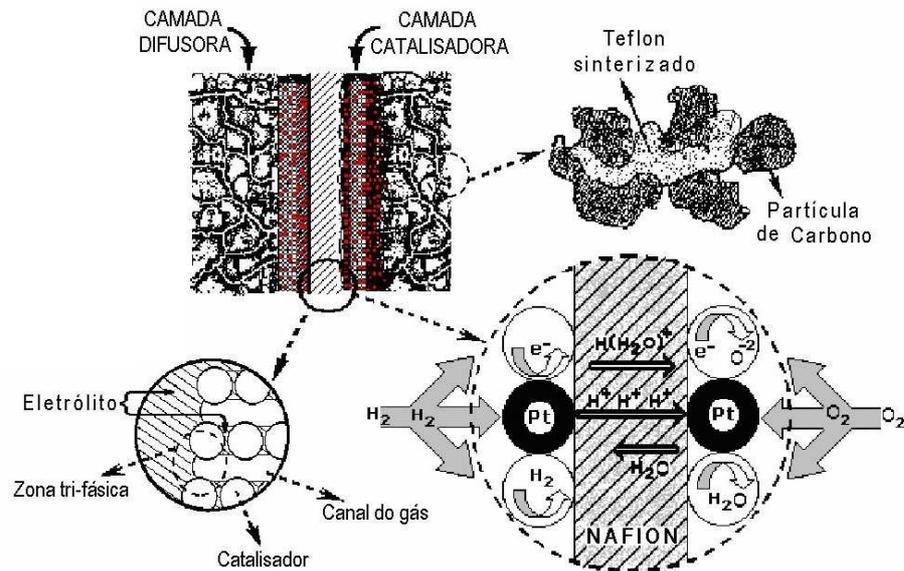


Figura 24. Conjunto membrana/eletrodo (MEA)

Embora na literatura seja apontado o eletrocatalisador PtRu como o mais eficiente, outros metais também têm sido estudados, dentre eles o estanho e molibdênio tendo platina como metal base ou ainda os mesmos metais ancorados na liga PtRu, tendo a função de um terceiro metal [62, 65-67].

As características da natureza do eletrocatalisador com condições operacionais semelhantes, são observadas na Figura 25, a partir do comportamento das curvas de polarização e densidade de potência vs densidade de corrente, operando em temperaturas de 80 e 90°C com pressão parcial do oxigênio de 3 atm.

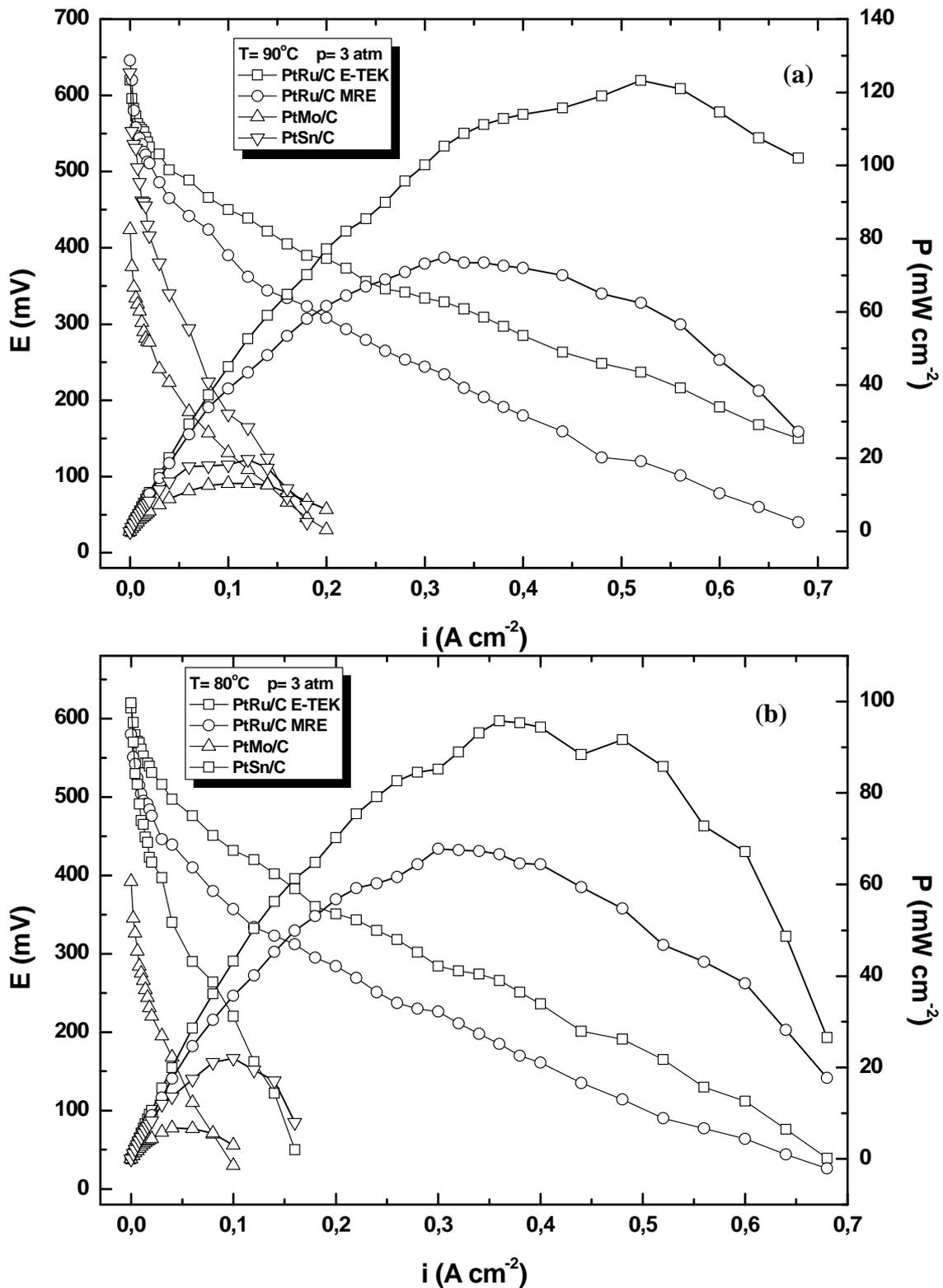


Figura 25. (a) Curva de potencial vs. densidade de corrente e (b) densidade de potência vs densidade de corrente a 80 e 90 °C com pressão de 3 atm no cátodo. Eletrodos PtRu MRE e o comercial PtRu/C E-TEK e PtMo/C e PtSn/C. Nafion® 117 como eletrólito, eletrodos com 1 mgPt cm^{-2} , 15 % Nafion® e 40 % metal/C. Camada difusora 15 % PTFE

O comportamento da curva de polarização é específico para cada eletrocatalisador, tendo potenciais de início (circuito aberto) entre os metais Sn e Mo mostrados na Tabela 2. O eletrodo de PtSn/C mostrou um comportamento semelhante a PtRu MRE em baixas densidade de corrente, porém quando em elevadas densidades de corrente o desempenho não é tão satisfatório.

Tabela 3. Potenciais de início de PtMo/C e PtSn/C a 80 e 90°C.

Eletrocatalisador	Potencial de início (mV)	
	80 °C	90 °C
PtMo/C	400	424
PtSn/C	620	630

Uma possível explicação pode estar relacionada com o efeito da adsorção e desidrogenação do metanol compensada pela presença do estanho em baixas densidades de corrente, conforme Figura 25.

Colmati e colaboradores (2005) em estudo com eletrocatalisadores PtSn suportados em carbono em célula DMFC, verificaram um melhor desempenho desse eletrocatalisador com conteúdo de 25 % de estanho, preparado pelo método MAF como resposta positiva para oxidação do CO adsorvido e efeito negativo para adsorção e desidrogenação da molécula de metanol [65]. Neste último caso, este efeito pode ser compensado com a célula operando em baixa densidade de corrente.

O eletrocatalisador PtMo/C apresentou um desempenho inferior a PtSn/C ao longo da curva de polarização, caracterizando efeito insatisfatório tanto em baixas como em altas densidades de corrente, o que contraria os resultados obtidos na análise voltamétrica, onde comportamentos semelhantes eram observados para os eletrocatalisadores PtSn/C e PtMo/C.

Portanto, os processos limitantes da reação de oxidação do metanol, que envolvem a adsorção desse combustível na superfície do eletrocatalisador e a oxidação de espécies intermediárias são dependentes da natureza do eletrocatalisador por apresentarem cinéticas diferentes.

As densidades de potência máximas para os eletrocatalisadores são mostrados na Tabela 3, sendo as maiores densidades de potência obtidas na temperatura de 90 °C com pressão parcial do oxigênio de 3 atm.

Tabela 4. Densidades de potência máxima para os eletrocatalisadores em célula unitária com pressão de 3 atm no lado cátodo na temperatura de 80 e 90°C.

Eletrocatalisador	Densidade de potência (mW cm ⁻²)	
	80 °C	90 °C
PtMo/C	6,60	13,08
PtSn/C	22,10	19,68
PtRu/C MRE	67,8	74,88
PtRu/C E-TEK	95,76	123,24

6. CONCLUSÃO

Os métodos de preparação dos eletrocatalisadores analisados foram observados como simples e eficientes na síntese dos eletrocatalisadores suportados em carbono de alta área superficial. Os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução alcoólica usando etilenoglicol como agente redutor (MRE) mostrou-se mais eficiente quando comparado aos eletrocatalisadores preparados pelo MRA e MAF, principalmente na região de interesse tecnológico.

As condições de operação da célula que apresentaram o melhor desempenho eletroquímico em função da variação de temperatura e pressão foi para 80 °C sem pressurização no lado do cátodo e 90 °C com pressão parcial do oxigênio de 3 atm.

O efeito da natureza do eletrocatalisador revelou que a liga PtRu/C foi mais eficiente na promoção da reação de oxidação do metanol, quando comparados a eletrocatalisadores com conteúdo de estanho e molibdênio. Entre estes dois últimos, a liga PtSn/C apresentou um melhor desempenho, principalmente em regiões de baixas densidade de corrente.

O método de preparação contribui para certa atividade catalítica do eletrodo, contudo análises morfológicas são necessárias para melhor caracterização dos eletrocatalisadores.

REFERÊNCIAS

- [1] KADOSHIN, S.; NISHIYAMA, T.; ITO, T. The trend in current and near future energy consumption from a statistical perspective. *Applied Energy*, v. 67, p. 407-417, 2000.
- [2] GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química Nova*, v. 23, p. 262-266, 2000.
- [3] SARON, C. Mudanças climáticas globais e o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.2, p. 16-28, 2007.
- [4] IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- [5] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. *Química Nova*, v. 12, p. 268-271, 1989.
- [6] WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias. *Química Nova*, v. 25, p. 470-476, 2002.
- [7] TICIANELLI, E. A. GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicação*, São Paulo, Edusp, 2ª ed. 2005. 224 p.
- [8] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologias de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538-546, 2000.
- [9] FULLER, T.F. Is a fuel cell in your future? *Interface*, v. 6, p. 26-32, 1997.
- [10] KORDESH, K; SIMADER, G. *Fuel Cells and Their Applications*. VCH, Weinheim 1996, 361 p.
- [11] KORDESH, K. V. 25 years of fuel cell development (1951-1976). *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 125, p. 77c, 1978.
- [12] APPLEBY, A. J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. *Journal of Power Sources*, v. 29, p. 3-11, 1990.
- [13] BACON, F.T. Fuel cells, past, present and future. *Electrochimica Acta*, v. 14, p. 569-585, 1969.
- [14] HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTISH, W. *Electrochemistry*, VCH, Weinheim, 1998, 423p.
- [15] TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, p. 664-669, 2005.

- [16] JUNG, D. J.; LEE, C. H.; KIM, C. S.; SHIM D. R. Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, v. 71, p. 169-173, 1998.
- [17] SCHMIDT, V. M.; OETJEN, H. F.; DEVISEK J. Performance improvement of a PEMFC using fuels with CO by addition of oxygen-evolving compounds. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 144, p. 237-238, 1997.
- [18] HOGARTH, M.; CHRISTENSEN, P.; HAMNETT, A.; SHUKLA, A. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems. *Journal of Power Sources*, v. 69, p. 113-124, 1997.
- [19] VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. *Química Nova na Escola*, n. 15, p. 28-33, 2002.
- [20] HOGARTH, M. P.; RALPH, T. R. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell. *Platinum Metals Review*, v. 46, p. 146-164, 2002.
- [21] LEGER, J. M. Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 767-771. 2001.
- [22] BURSTEIN, G. T.; BARNETT, C. J.; KUCERNAK, A. R.; WILLIAMS, K. R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today*, v. 38, p. 425-437, 1997.
- [23] HOCKADAY, R. G.; DEJOHN, M.; NAVAS, C.; TUMER, P. S.; VAZ, H. L.; VAZUL L. L.; "A better power supply for portable electronics microfuel cells". In *FUEL CELL SEMINAR Portland 2000*. Abstracts, Oregon, Oregon Convection Center, 2000, 791.
- [24] REN, X.; ZELENAY, P.; THOMAS, S.; DAVEY, J.; GOTTESFELD, S. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. *Journal of Power Sources*, v. 86, p. 111-116, 2000.
- [25] WANG, H.; WINGENDER, C.; BALTRUSCHAT, H.; LOPEZ, M.; REETZ, M.T. Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts a DEMS study of product formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 509, p. 163-169, 2001.
- [26] COLMATI, F.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of operational parameters of mini-direct methanol fuel cells operating at ambient temperature. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, p 17-23, 2006.
- [27] BREITER, M. On the nature of reduced carbon dioxide. *Electrochimica Acta*, v.12, p. 1213-1218, 1967.
- [28] IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, v. 13, p. 401-409, 2002.

- [29] BAGOTZKI, V. S.; VASSILIEV Y. B.; KAZOVA, O. A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 81, p. 229-238, 1977.
- [30] XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 711-718, 1996.
- [31] ERTL, G.; NEUMANN, M.; STREIT, K.M. Chemisorption of CO on the Pt (111) surface. *Surface Science*, v. 64, p. 393-410, 1977.
- [32] GASTEIGER, H.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E.J. Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 12020-12029, 1993.
- [33] CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A.; TROUGHTON; G. L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 362, p. 207-218, 1993.
- [34] HEINZEL, A.; BARRAGÁN, V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, v.84, p. 70-74 1999.
- [35] HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, v. 38, p. 445-457, 1997.
- [36] NETO, A. O.; LINARD, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportados em carbono de alta área superficial. *Eclética Química*, v. 28, p. 55-62, 2003.
- [37] POZIO, A.; GIORGI, L.; ANTOLINI, E.; PASSALACQUA, E. Electrooxidation for H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta* v. 46, p. 555-561, 2000.
- [38] WASMUS, S. K. Electrooxidation for H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 461, p. 14-31 1999.
- [39] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 60, p. 275-283, 1975.
- [40] GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, N. P. Jr.; CAIRNS E. J. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 617-625, 1994.

- [41] GASTEIGER, H. A.; MARKOVIĆ, N. M.; ROSS, N. P. Jr. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 8290-8301, 1995.
- [42] GASTEIGER, H.A.; MARKOVIĆ, N.M.; ROSS, N.P.Jr. H₂ and CO Electrooxidation on well-characterized Pt, Ru and Pt-Ru. 2 Rotating Disk Electrode Studies of CO/H₂ mixtures at 62 °C. *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 16757-16767, 1995.
- [43] WANG, K.; GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS Jr., P.N. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochimica Acta*, v. 41, p. 2587-2593, 1996.
- [44] LIU, L.; CONG, P.; VISWANATHAN, R.; FAN, Q.; LIU, R.; SMOTKIN E.S. Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 43, p. 3657-3663, 1998.
- [45] LEE, C. E.; BERGENS, S. H Deposition of Ru adatoms on Pt using organometallic chemistry: catalysts for electrooxidation of MeOH na adsorbed carbon monoxide. *Journal of Physical Chemistry, B* v.102, p. 193-199, 1998.
- [46] LIZCANO-VALBUENA, W.H.; SOUZA, A.; PAGANIN, V.A.; LEITE, C.A.P.; GALEMBECK, F.; GONZALEZ, E.R.; Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance. *Electrochimica Acta*. v. 48, p. 3869-3878, 2003.
- [47] JIANG, S.P.; LIU, Z.; TANG, H.L.; PAN, M. Synthesis and characterization of PDDA-stabilized Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 5721-5730, 2006.
- [48] WANG, J.-T.; WAINRIGHT, J.S.; SAVINELL, R.F.; LITT, M. A direct methanol fuel cell using acid-doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.26, p. 751-756, 1996.
- [49] ZAWODZINSKI Jr., T.A.; SPRINGER, T.E.; URIBE, F.; GOTTESFELD, S. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. *Solid State Ionics*, v. 60, p. 199-221, 1993.
- [50] ANTONUCCI, P.L.; ARICÒ, A.S.; CRETI, P.; RAMUNNI, E.; ANTONUCCI, V. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation. *Solid State Ionics*, v. 125, p. 431-437, 1999.
- [51] SASIKUMAR, G.; IHM, J. W.; RYU, H. Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. *Journal of Power Sources*, v. 132, p. 11-17, 2004.
- [52] UCHIDA, M.; FUKUOKA, Y.; SUGAWARA, Y.; OHARA, H.; OHTA, A. Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemistry Society*, v.145, p. 3708-3713, 1998.

- [53] LIU, Z.; TIAN, Z.Q., JIANG, S.P. Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 1213-1220, 2006.
- [54] GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A.; PINHEIRO, A.L.N.; PEREZ, J. Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido. Patente Bras. 1997, INPI-SP nº 00321.
- [55] DOS SANTOS, L.; COLMATI, F., GONZALEZ, E.R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content. *Journal of Power Sources*, v. 159, p. 869–877, 2006.
- [56] ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUNA, G.; TSIKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, p. 273–285, 2003.
- [57] BOCK, C.; PAQUET, C.; COUILLARD, M.; BOTTON, G.A.; MACDOUGALL, B.R. Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism. *Journal of American Chemical Society*, v. 126, p. 8028-8037, 2004.
- [58] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- [59] WANG, X.; HSING, I-M. Surfactant stabilized Pt and Pt alloy electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 47, 2981-2987, 2002.
- [60] VARELA JÚNIOR, J. J. G., Desempenho de eletrodos Pt/C, Pt₃Cr/C e PtCr/C para aplicações em cátodos células a combustível de metanol direto. 2006. Dissertação (Mestrado em Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís/MA.
- [61] SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O.; VASCONCELOS T.R.R.; LINARDI, M. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 137, p. 17-23, 2004.
- [62] NETO, A.O.; DIAS, R.R., TUSI, M.M.; LINARDI, M., SPINACÉ, E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, v. 166, p. 87-91, 2007.
- [63] DOS SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100)e Pt (110). *Química Nova*, v. 24, p. 856-863, 2001.
- [64] COLMATI, F.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts

- supported on high surface Area carbon. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 13, n. 4, p. 474-482, 2002.
- [65] COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E.R. Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 5496–5503, 2005.
- [66] ANTOLINI, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 74, p. 324–336, 2007.
- [67] NETO, A.O.; FRANCO, E.G.; ARICÓ, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bonnemant's method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2987–2992, 2003.
- [68] PAPAGEORGOPOULOS, D.C.; KEIJZER, M.; BRUIJN, F.A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported 3 electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC Anodes. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 197-204, 2002.
- [69] LEBEDEVA, N.P.; JANSSEN, G.J.M. On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 29-40, 2005.
- [70] LIZCANO-VALBUENA W.H., PAGANIN, V.A.; GONZALEZ, E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
- [71] KIM, J.H.; CHOI, S. M.; NAM, S.H.; SEO, M.H.; CHOI, S.H.; Kim, W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p.89-102, 2008.
- [72] WENG, D.; WAINRIGHT, J. S.; LANDAU, U.; SAVINELL, R. F. Electro-osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 143, p. 1260-1263, 1996.
- [73] COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; Lamy, C., LÉGER, J.-M.; DUBAU L.; Rousseau, S.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochimica Acta*, v. 53, 6865–6880, 2008.
- [74] SURAMPUDI, S.; NARAYANAM, S.R.; VAMOS, E.; FRANK; H; HALPERT G.; LACONTI, A.; KOSEK, J.; PRAKASH, G.K.S.; OLAH, G.A. Advances in direct oxidation methanol fuel-cells. *Journal of Power Sources*, v. 47, p. 377-385, 1994.

- [75] REN, X.; WILSON, M.S.; GOTTFELD, S. High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochemistry Society*, v. 143, p. L12-L15, 1996.
- [76] APPLEBY, A. J. Fuel-cell electrolytes - evolution, properties and future-prospects *Journal of Power Sources*, v. 49, p. 15-34, 1994.
- [77] TICIANELLI, E. A.; DEROUIN, C. R.; REDONDO, A.; SRINIVASAN, S. Methods to advance technology of proton-exchange membrane fuel-cells. *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 135, p. 2209-2214, 1988.